



Igor Miguel da Cunha Santos

Licenciado em Engenharia de Materiais

Elaboração de um Diagrama TAC para um Aço de Alta Tenacidade API X-70

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Doutora Rosa Miranda
Professora Associada com Agregação do DEMI, FCT-UNL

Co-orientador: Prof. Doutor Rui Silva
Professor Auxiliar do DCM, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Alexandre José da Costa Velhinho
Arguente: Prof. Doutor Manuel António Real Gomes
Vogais: Prof. Doutora Rosa Maria Mendes Miranda
Prof. Doutor Rui Jorge Cordeiro Silva



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Dezembro, 2013

Elaboração de um Diagrama TAC para um Aço de Alta Tenacidade API X-70

Copyright © Igor Miguel da Cunha Santos, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Documento escrito em Português, ao abrigo do Acordo Ortográfico aprovado pelo Decreto n.º 35 228, de 8 de Dezembro de 1945, e alterado pelo Decreto-Lei n.º 32/73, de 6 de Fevereiro.

*Aos meus pais, Fernanda e Ney,
à minha namorada Andreia e ao meu sobrinho Rafael*

Agradecimentos

Aos meus orientadores Professora Rosa Miranda e Professor Rui Silva, pela oportunidade que me concederam em trabalhar neste projecto, pelo entusiasmo, empenho e disponibilidade, com que se entregaram à orientação deste trabalho. Este trabalho também é deles.

Ao Professor Alexandre Velhinho, pela ajuda no microscópio óptico, micro-durometro e pelo tempo despendido na explicação de alguns conceitos como o programa *Image J*.

Ao Sr Paulo Magalhães pela ajuda prestada na montagem dos provetes dilatométricos em resina epóxi. À Dona Augusta pela ajuda disponibilizada no laboratório do DCM.

Ao Professor João Paulo Borges na qualidade de coordenador de curso e amigo, pelo apoio e motivação.

À Andreia Lopes, namorada e colega de trabalho, pelo apoio incondicional e ajuda na revisão deste documento.

Ao Pablo Vigarinho, companheiro de laboratório, pela ajuda prestada nos nossos *brain storming*. Ao Edgar pela ajuda na pesquisa de normas europeias sobre o aço em estudo e pela ajuda na tradução para a língua inglesa, para além do seu apoio como amigo.

Aos meus amigos pelo apoio, motivação e compreensão que me deram ao longo deste trabalho de investigação.

E finalmente a todos os meus familiares em particular aos meus pais, manos e sobrinho pelo apoio emocional e por acreditarem sempre no meu sucesso.

A todos os que me ajudaram directa ou indirectamente neste trabalho, o meu muito obrigado.

Resumo

Os diagramas TTT-TAC são muito utilizados em soldadura, porque através destes diagramas é possível estimar a presença de uma dada fase e determinar a microestrutura de uma liga soldada, antecipando possíveis problemas de soldabilidade e fases indesejáveis, permitindo seleccionar os parâmetros de soldadura de modo a controlar a velocidade de arrefecimento.

O aço em estudo (HSLA API X-70 microligado com nióbio) é essencialmente utilizado para as indústrias de petróleo e gás natural (oleodutos e gasodutos). É um aço de baixa liga, baixo teor em Carbono (para aumentar a sua soldabilidade), com adição de pequenas quantidades de alguns elementos de liga como o manganês, o nióbio e o molibdénio (para lhe conferir resistência mecânica). É caracterizado por uma boa soldabilidade, alta resistência mecânica, resistência à corrosão e alta tenacidade.

Este trabalho teve como objectivo a elaboração do diagrama TAC a partir dos dados dilatométricos efectuados na Universidade Tecnológica de Graz na Áustria. Os provetes ensaiados foram estudados para identificação de estruturas com diferentes contrastantes para identificar as fases presentes e microdureza Vickers.

A construção do diagrama TAC experimental resultou do relacionamento da informação recolhida durante este trabalho experimental: análise das curvas dilatométricas, identificação das fases presentes das micrografias, microdurezas e das temperaturas de transformação teóricas calculadas.

Palavras-chave: diagrama TAC, aço baixo carbono, API X-70, dilatometria

Abstract

CCT diagrams are widely used in welding, because through these diagrams it is possible to estimate the presence of a certain phase and determinate the microstructure of a welded alloy, anticipating possible weldability problems and unwanted phases, thereby allowing to select appropriate welding parameters to control the cooling rates.

The case steel (HSLA API X-70 niobium microalloyed) is essentially used in the oil and gas industry (pipelines). It is a low alloy steel, low carbon content (to increase its weldability), with addition of small quantities of certain alloying elements such as manganese, niobium and molybdenum (for strength), characterized by its good weldability, high mechanical strength, high corrosion resistance and toughness.

This work aimed at establishing a CCT diagram for this steel. Thus, dilatometric data provided by the Technological University Graz in Austria was analyzed and the samples were prepared for a metallography with different etchants to identify the phases present. Finally, hardness Vickers was measured.

The construction of the experimental CCT diagram was the result of the relationship between the information collected during this experimental work: analysis of dilatometric curves, phases identification in the micrographs, micro hardness and the calculated theoretical transformation temperatures.

Keywords: CCT diagram, low carbon steel, HSLA, API X-70, dilatometry

Lista de Símbolos e Abreviaturas

- A_0 - temperatura de Curie da cementite
- A_2 - temperatura de Curie da ferrite
- A_{C1} - temperatura de início da transformação austenítica durante o aquecimento
- A_{C3} - temperatura de fim da transformação austenítica durante o aquecimento
- API - Instituto Americano do Petróleo
- A_{r1} - temperatura de início da transformação ferrítica ou perlítica
- A_{r3} - temperatura de fim da transformação ferrítica ou perlítica
- ASM - Sociedade Americana de Materiais
- ASTM - Sociedade Americana de Ensaios e Materiais
- B_s - temperatura de início da transformação bainítica
- B_f - temperatura de fim da transformação bainítica
- ccc - fase cúbica de corpo centrado
- CCT - diagrama de transformação com arrefecimento contínuo (TAC)
- C_E - carbono equivalente
- cfc - fase cúbica de fases centradas
- CHT - diagrama de transformação com aquecimento contínuo
- CR - taxa de arrefecimento
- DRX - difracção de raios-X
- h - espessura
- HSLA - designação para aços com alta resistência e baixa liga
- HV - microdureza Vickers
- HV_B - microdureza Vickers para a bainíte
- HV_{FP} - microdureza Vickers para a ferrite ou perlite
- HV_M - microdureza Vickers para a martensite
- IIW - Instituto Internacional de Soldadura
- IT - diagrama TTT com transformação isotérmica que descreve a decomposição da austenite
- ITh - diagramas de transformação isotérmica que descreve a formação da austenite

L - comprimento
L₀ - comprimento inicial
MOC - microscópio óptico composto
M_s - temperatura de início da transformação martensítica
M_f - temperatura de fim da transformação martensítica
SEM - microscópio electrónico de varrimento
TAC - diagrama de transformação com arrefecimento contínuo
tcc - fase tetragonal de corpo centrado
T_{CG} - temperatura de coalescimento de grão
T_{nr} - temperatura de não-recristalização
TEM - microscópio electrónico de transmissão
TTT - tempo temperatura transformação
V - volume
V₀ - volume inicial
v - velocidade
α - designação da fase ferrítica das ligas Fe-C
γ - designação da fase austenite das ligas de Fe-C

Índice Geral

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	CONTEXTO E MOTIVAÇÃO	1
1.2	OBJECTIVOS	2
1.3	ESTRUTURA	2
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1	DIAGRAMAS DE TRANSFORMAÇÃO-TEMPERATURA-TEMPO (TTT)	3
2.1.1	DIAGRAMAS TAC	5
2.2	AÇO DE ALTA RESISTÊNCIA E BAIXA LIGA	7
2.2.1	CLASSIFICAÇÃO	8
2.2.2	AÇO MICROLIGADO FERRÍTICO-PERLÍTICO	9
2.2.3	EFEITO DO CARBONO E DOS ELEMENTOS DE LIGA	13
2.2.4	MICROESTRUTURAS RESULTANTES DA DECOMPOSIÇÃO DA AUSTENITE	15
2.2.5	SOLDABILIDADE DOS AÇOS HSLA	21
2.2.6	APLICAÇÃO DE AÇOS HSLA	22
3	MATERIAIS, MÉTODOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	23
3.1	AÇO API X 70	23
3.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	24
3.3	TRATAMENTO DADOS DILATOMÉTRICOS	27
3.3.1	DETERMINAÇÃO DAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO	28
3.3.2	DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO VOLÚMICA DE TRANSFORMAÇÃO	30
3.4	DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DE GRÃO AUSTENÍTICO	32
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO AÇO API X 70	33
4.1.1	CARBONO EQUIVALENTE (CE)	33
4.1.2	CARBONETOS E NITRETOS PRESENTES NO AÇO	33
4.1.3	MICRODUREZA DO AÇO	35
4.1.4	CALCULO EMPÍRICO DAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO	36
4.2	ANÁLISE DILATOMÉTRICA E MICROGRÁFICA	40
4.2.1	MATERIAL BASE	40
4.2.2	PROVETE 14 - 1°C/s	41
4.2.3	PROVETE 13 - 2,3°C/s	43
4.2.4	PROVETE 12 - AO AR	45
4.2.5	PROVETE 11 - 5°C/s	46
4.2.6	PROVETE 10 - 10°C/s	48
4.2.7	PROVETE 9 - 20°C/s	49
4.2.8	PROVETE 8 - 30°C/s	51

4.2.9	PROVETE 7 - 40°C/s	52
4.2.10	PROVETE 6 - 60°C/s	53
4.2.11	PROVETE 5 - 70°C/s	54
4.2.12	PROVETE 4 - 94°C/s	55
4.2.13	PROVETE 3 - 110°C/s	57
4.2.14	PROVETE 2 - 130°C/s	58
4.2.15	PROVETE 1 - 400°C/s	60
4.3	ANÁLISE DAS MICRODUREZAS	62
4.4	VARIAÇÕES VOLÚMICAS DA TRANSFORMAÇÃO	63
4.5	TAMANHO DE GRÃO DA AUSTENITE	64
4.6	TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO	65
4.7	DIAGRAMA TAC DO AÇO API X-70	70
5	CONCLUSÕES	71
5.1	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	71
	BIBLIOGRAFIA	73
	ANEXOS	79
A.1	CONTRASTANTES PARA AÇOS DE BAIXO CARBONO	79
A.2	DETERMINAÇÃO DAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO NAS CURVAS DILATOMÉTRICAS DURANTE O ARREFECIMENTO	80
A.3	DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DE GRÃO DA AUSTENITE	87
A.4	DETERMINAÇÃO DAS VARIAÇÕES VOLUMÉTRICAS DE TRANSFORMAÇÃO	94

Índice Figuras

Figura 1.1 - Desenvolvimento dos aços HSLA [1]	2
Figura 2.1 - Esquema de parte de três diagramas Fe-C: diagrama de fases metaestável e diagramas TTT(CHT e CCT) [6], estes últimos para uma aço ao carbono com 0,1 wt.% C	5
Figura 2.2 - Diagrama TAC de uma liga de aço HSLA, CR indica a taxa de arrefecimento e as linhas a tracejado das curvas de transição mostram a influência que a composição química tem sobre estas [2]	6
Figura 2.3 - À esquerda: Evolução da precipitação e dissolução de carbonetos e vanádio e nióbio na austenite. À direita: Curva de solubilidade do NbC num aço com 0.15%C 1.14%Mn 0.04%Nb. [8,23]	11
Figura 2.4 - Produtos de solubilidade em função da temperatura para oito carbonetos e nitretos na fase austenítica [20]	12
Figura 2.5 - Efeito de vários microligantes no crescimento de grão austenítico [24].	12
Figura 2.6 - Efeito da adição de elementos microligantes na temperatura de não-recristalização da austenite [24]	13
Figura 2.7 - a) Esquema ilustrativo dos mecanismos de transformação não-conservativa e conservativa [26]. b) Esquema de uma transformação conservativa [8]. c) Esquema de uma transformação não conservativa [8]. d) Fases resultantes da decomposição da austenite (adaptado de Yamaguchi e Wang, 1985) [26].	16
Figura 2.8 - Representação esquemática do mecanismo de transformação da perlite [27].	17
Figura 2.9 - a) Pormenor de ferrite alotriomórfica (marcado pela seta) numa micrografia óptica de um aço Fe-Si-C-Mn. b) Grão de ferrite alotriomórfica (marcado pela seta) no limite de grão de dois grãos austeníticos (γ_1 e γ_2), micrografia obtida por SEM. c) Microestrutura com ferrite de Widmanstätten secundária que cresce a partir da ferrite alotriomórfica, de um aço Fe-C-Mn. d) Esquema da microestrutura da micrografia anterior. [6]	17
Figura 2.10 - Representação esquemática do mecanismo de transformação da bainite superior e inferior. (Adaptado de Takahashi e Bhadeshia, 1990) [8].	18
Figura 2.11 - a) Matriz bainítica de um aço Fe-Cr-C. b) Imagem SEM de um aço Fe-C-Si-Mn evidenciando a estrutura característica da bainite. c) Pormenor de blocos de ferrite e finas camadas de carbonetos/austenite característicos da estrutura bainítica de um aço Fe-C, imagem obtida por SEM. d) Esquema de formação da bainite num grão austenítico. (Adaptado de Bhadeshia, Bainite in Steels) [6]	19
Figura 2.12 - Em cima: ilustração do mecanismo de formação da ferrite acicular e da bainite. Em baixo: micrografia obtida por TEM de ripas de ferrite acicular numa matriz martensítica. [6,8]	19
Figura 2.13 - Esquema da transformação da martensite (tcc) a partir de grãos de austenite (cfc) [6].	20
Figura 2.14 - a) Microestrutura martensítica de um aço de baixo teor em carbono, observação feita através de MOC. b) Micrografia TEM da mesma microestrutura, aqui é possível ver os planos de deformação que esta fase sofre. [6]	20
Figura 2.15 - Soldabilidade de várias famílias de aços em função do carbono equivalente [4].	22
Figura 3.1 - Exemplo de 2 provetes que sofreram um ensaio dilatométrico. À esquerda: provete sólido, à direita: provete oco	24
Figura 3.2 - Ciclos térmicos utilizados no dilatómetro para cada amostra	24
Figura 3.3 - Esquemas de curvas de arrefecimento dilatométricas. a) Com uma transformação, martensítica. b) Com duas transformações, bainítica e martensítica, B_f está coincidente com a transformação martensítica. c) Com três transformações, ferrítica, bainítica e martensítica. d) Com três transformações, ferrítica, perlítica e bainítica, F_f está coincidente com na transformação perlítica. Adaptado de Eldis, 1978 [35]	28
Figura 3.4 - Representação dilatométrica do desdobraimento da transformação martensítica [33]	29
Figura 3.5 - Representação da curva dilatométrica ($dL/L_0=f(\theta)$) e da primeira derivada ($d(dL/L_0)/d\theta=f'(\theta)$) para a determinação das temperaturas de transformação [35]	29
Figura 3.6 - Extensão de transformação em função do teor de carbono	31
Figura 3.7 - Extensão de transformação em função do teor de carbono, com os valores extrapolados	31
Figura 4.1 - Entalpia de formação de carbonetos, nitretos e boretos [8]	34

Figura 4.2 - Dureza em função do teor em carbono para várias microestruturas de aços. Na microestrutura martensítica a área a sombreado representa o efeito da austenite retida [25]	36
Figura 4.3 – Micrografias ópticas do material base: a) e b) contrastadas com Reagente de Marshall. c) contrastada com picral. Observadas com uma objectiva de 20x a) e c), e com uma objectiva de 50x b)	41
Figura 4.4 - Curva dilatométrica para o provete 14 (1°C/s)	42
Figura 4.5 - Curva de arrefecimento para o provete 14, com temperaturas de transformação assinaladas	42
Figura 4.6 – Micrografias ópticas da amostra retirada do provete 14, contrastadas com reagente de Marshall: a) objectiva de 20x e b) objectiva de 50x	43
Figura 4.7 - Curva dilatométrica para o provete 13 (2,3°C/s)	44
Figura 4.8 - Micrografias ópticas da amostra retirada do provete 13, contrastadas com reagente de Marshall: a) objectiva de 20x e b) objectiva de 50x.	44
Figura 4.9 - Curva dilatométrica do provete 12 (3,14°C/s)	45
Figura 4.10 - Micrografias ópticas da amostra do provete 12, contrastadas com reagente de Marshall: a) objectiva de 20x e b) objectiva de 50x	46
Figura 4.11 - Curva dilatométrica do provete 11 (5°C/s)	46
Figura 4.12 - Pormenor da curva de arrefecimento do provete 11	47
Figura 4.13 - Micrografias ópticas da amostra retirada do provete 11, contrastadas com reagente de Marshall: a) objectiva de 20x e b) objectiva de 50x	47
Figura 4.14 - Curva dilatométrica do provete 10 (10°C/s)	48
Figura 4.15 - Micrografias ópticas da amostra retirada do provete 10, contrastadas com reagente de Marshall: a) objectiva de 20x e b) objectiva de 50x	48
Figura 4.16 - Curva dilatométrica do provete 9 (20°C/s)	49
Figura 4.17 - Micrografias ópticas da amostra retirada do provete 9, contrastadas com reagente de Marshall, a) e b) e com picral c) e d). Observadas com uma objectiva de 20x a) e c) e com uma objectiva de 50x b) e d)	50
Figura 4.18 - Curva dilatométrica do provete 8 (30°C/s)	51
Figura 4.19 - Pormenor da curva de arrefecimento do provete 8, evidenciando uma “dupla” transformação	51
Figura 4.20 - Micrografias ópticas da amostra 8, contrastadas com reagente de Marshall: a) objectiva de 20x e b) objectiva de 50x	52
Figura 4.21 - Curva dilatométrica do provete 7 (40°C/s)	52
Figura 4.22 - Micrografias ópticas da amostra retirada do provete 7, contrastadas com reagente de Marshall: a) objectiva de 20x e b) objectiva de 50x	53
Figura 4.23 - Curva dilatométrica para o provete 6 (60°C/s)	53
Figura 4.24 - Micrografias ópticas da amostra retirada do provete 6, contrastadas com reagente de Marshall: a) objectiva de 20x e b) objectiva de 50x	54
Figura 4.25 - Curva dilatométrica do provete 5 (70°C/s)	54
Figura 4.26 - Micrografias ópticas da amostra retirada do provete 5, contrastadas com reagente de Marshall, a) e b) e com picral c) e d). Observadas com uma objectiva de 20x a) e c) e com uma objectiva de 50x b) e d)	55
Figura 4.27 - Curva dilatométrica do provete 4 (94°C/s)	56
Figura 4.28 - Micrografias ópticas da amostra retirada do provete 4, contrastadas com reagente de Marshall: a) objectiva de 20x e b) objectiva de 50x	56
Figura 4.29 - Curva dilatométrica do provete 3 (110°C/s)	57
Figura 4.30 - Micrografias ópticas da amostra retirada do provete 3, contrastadas com reagente de Marshall: a) objectiva de 50x e b) objectiva de 100x	57
Figura 4.31 - Curva dilatométrica do provete 2 (130°C/s)	58
Figura 4.32 - Curvas dilatométricas referente ao arrefecimento dos provetes 4, 3, 2 e 1	59
Figura 4.33 - Micrografias ópticas da amostra retirada do provete 3, contrastadas com reagente de Marshall: a) objectiva de 50x e b) objectiva de 100x	59
Figura 4.34 - Curva dilatométrica para o provete 1 (400°C/s)	60
Figura 4.35 – Pormenor da curva de arrefecimento do provete 1	60
Figura 4.36 - Micrografias ópticas da amostra retirada do provete 1, contrastadas com reagente de Marshall, a) e a) e com picral c) e d). Observadas com uma objectiva de 50x a) e c) e com uma objectiva de 100x b) e d)	61

Figura 4.37 – Microdurezas (e desvio padrão) em função da velocidade de arrefecimento	62
Figura 4.38 – Relacionamento das microdurezas obtidas com as fórmulas empíricas de dureza	62
Figura 4.39 – Relacionamento das microdurezas obtidas com as fases metalográficas do aço	62
Figura 4.40 – Percentagem de volume transformado durante o arrefecimento em função da velocidade de arrefecimento	63
Figura 4.41 – Tamanho de grão austenítico expresso em μm . A representação do desvio padrão indica a dispersão de tamanhos de grão por amostra	64
Figura 4.42 – Tamanho de grão austenítico expresso em tamanho de grão ASTM.	65
Figura 4.43 – Efeito da velocidade de aquecimento nas curvas dilatométricas do aço em estudo	67
Figura 4.44 – Efeito da velocidade de arrefecimento nas curvas dilatométricas do aço em estudo	68
Figura 4.45 – Linhas contínuas: curvas reais de arrefecimento, tempo-temperatura, das amostras. Linhas a tracejado: curvas tempo-temperatura pretendidas (velocidade de arrefecimento constante)	69
Figura 4.46 - Proposta para o Diagrama TAC do aço API X-70	70
Figura 5.1 - Esboço do Diagrama TAC do aço API X-70.	72
Figura 0.1 - Curva dilatométrica e respectiva derivada do provete 14, depois de eliminado o ruído	80
Figura 0.2 - Curva dilatométrica e respectiva derivada do provete 13, depois de eliminado o ruído	80
Figura 0.3 - Curva dilatométrica e respectiva derivada do provete 12, depois de eliminado o ruído	81
Figura 0.4 - Curva dilatométrica e respectiva derivada do provete 11, depois de eliminado o ruído	81
Figura 0.5 - Curva dilatométrica e respectiva derivada do provete 10, depois de eliminado o ruído	82
Figura 0.6 - Curva dilatométrica e respectiva derivada do provete 9, depois de eliminado o ruído	82
Figura 0.7 - Curva dilatométrica e respectiva derivada do provete 8, depois de eliminado o ruído	83
Figura 0.8 - Curva dilatométrica e respectiva derivada do provete 7, depois de eliminado o ruído	83
Figura 0.9 - Curva dilatométrica e respectiva derivada do provete 6, depois de eliminado o ruído	84
Figura 0.10 - Curva dilatométrica e respectiva derivada do provete 5, depois de eliminado o ruído	84
Figura 0.11 - Curva dilatométrica e respectiva derivada do provete 4, depois de eliminado o ruído	85
Figura 0.12 - Curva dilatométrica e respectiva derivada do provete 3, depois de eliminado o ruído	85
Figura 0.13 - Curva dilatométrica e respectiva derivada do provete 2, depois de eliminado o ruído	86
Figura 0.14 - Curva dilatométrica e respectiva derivada do provete 1, depois de eliminado o ruído	86
Figura 0.15 – Histograma do tamanho de grão ASTM da austenite, para a amostra 13	87
Figura 0.16 – Histograma do tamanho de grão ASTM da austenite, para a amostra 12	87
Figura 0.17 – Histograma do tamanho de grão ASTM da austenite, para a amostra 11	88
Figura 0.18 – Histograma do tamanho de grão ASTM da austenite, para a amostra 10	88
Figura 0.19 – Histograma do tamanho de grão ASTM da austenite, para a amostra 9	89
Figura 0.20 – Histograma do tamanho de grão ASTM da austenite, para a amostra 8	89
Figura 0.21 – Histograma do tamanho de grão ASTM da austenite, para a amostra 7	90
Figura 0.22 – Histograma do tamanho de grão ASTM da austenite, para a amostra 6	90
Figura 0.23 – Histograma do tamanho de grão ASTM da austenite, para a amostra 5	91
Figura 0.24 – Histograma do tamanho de grão ASTM da austenite, para a amostra 4	91
Figura 0.25 – Histograma do tamanho de grão ASTM da austenite, para a amostra 3	92
Figura 0.26 – Histograma do tamanho de grão ASTM da austenite, para a amostra 2	92
Figura 0.27 – Histograma do tamanho de grão ASTM da austenite, para a amostra 1	93
Figura 0.28- Determinação da extensão de transformação martensítica a 25°C do provete 1 (400°C/s) durante o arrefecimento.	94
Figura 0.29 - Determinação da extensão de transformação austenítica a 25°C do provete 1 durante o aquecimento.	94
Figura 0.30 - Determinação da extensão de transformação ferrítica a 25°C do provete 14 (1°C/s) durante o arrefecimento.	95
Figura 0.31 - Determinação da extensão de transformação austenítica a 25°C do provete 14 durante o aquecimento.	95

Índice de Tabelas

<i>Tabela 2.1 - Efeito dos microligantes num aço HSLA [23]</i>	9
<i>Tabela 3.1 - Requisitos químicos máximos de alguns elementos presentes na liga API X 70, segundo a norma API 5L</i>	23
<i>Tabela 3.2 - Composição química do aço em estudo, os elementos analisados são os elementos exigidos pelo ponto 6.1.2 da norma API 5L</i>	23
<i>Tabela 3.3 - Composição e definição dos contrastantes utilizados, informação retirada de [31,30]</i>	25
<i>Tabela 3.4 - Valores da extensão da transformação em função do teor em carbono [36]</i>	30
<i>Tabela 3.5 - Percentagem volúmica de transformação para as fases resultantes da decomposição da austenite</i>	30
<i>Tabela 4.1 – Lista de carbonetos e nitretos de nióbio, molibdénio e crómio</i>	34
<i>Tabela 4.2 - Temperaturas de transformação teóricas</i>	66

Introdução

1 Introdução

1.1 Contexto e motivação

Na maioria dos aços microligados, categoria em que se situa o aço que se pretende estudar, destaca-se as adições de nióbio pelo seu efeito nas propriedades mecânicas do material. Por exemplo, o nióbio é o elemento mais utilizado como microligante em aços para tubagens de oleodutos [1]. Este microligante foi patenteado como elemento que confere um aumento de resistência em aços carbono-mangânês para fim de tubagens de oleodutos em 1938-39 e a sua primeira aplicação comercial foi em 1960-61 [1]. Desde a década de 60 do século XX até aos dias de hoje os aços de alta resistência e baixa liga (HSLA¹) evoluíram muito tecnologicamente [1]. Essa evolução passou por combinar melhores propriedades mecânicas, boa soldabilidade, resistência à corrosão de fluidos como o gás natural e a preços mais acessíveis [1,2].

A melhoria das propriedades dos aços de baixo carbono microligados com nióbio passou pela redução do teor em carbono para aumentar a tenacidade e a soldabilidade, a adição de manganês e outros elementos de liga (como o molibdénio, crómio, cobre e níquel) para compensar a perda de resistência através do refinamento e o retardamento da recristalização da austenite quando laminados a quente.

O nióbio é de tal forma importante para a indústria do petróleo, que actualmente 1/3 da sua produção tem como destino as aciarias que produzem aço para tubagens de oleodutos [1]. A importância do nióbio advém ainda da escassez do molibdénio (que era amplamente usado na década de 70 do século XX), e do elevado custo do vanádio a partir de finais da década de 80 do século XX [1]. Graças a isso descobriram-se as potencialidades do nióbio, permitindo a rápida evolução dos aços HSLA.

Na Figura 1.1 é possível observar-se a rápida evolução dos aços HSLA. Para o aço em estudo, API X-70, verifica-se que este ainda continua em permanente desenvolvimento.

¹ Do inglês: High-Strength Low-Alloy

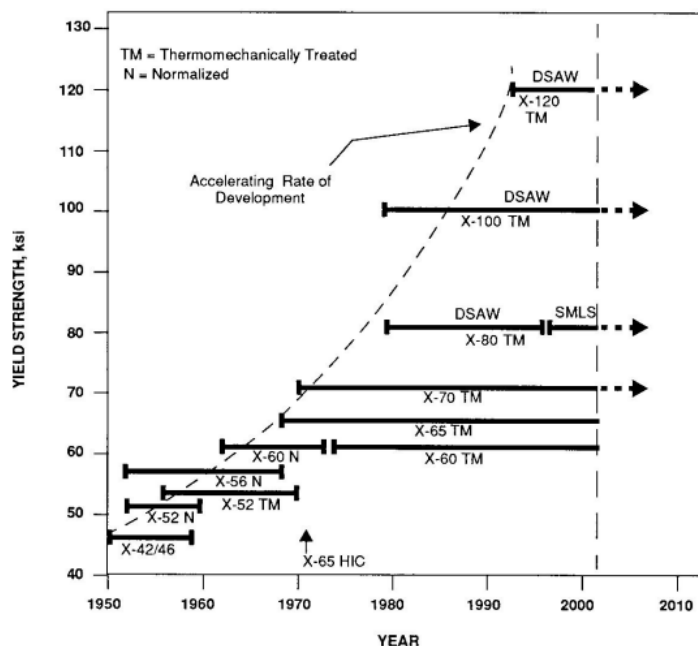


Figura 1.1 - Desenvolvimento dos aços HSLA [1]

1.2 Objectivos

O presente trabalho foi desenvolvido na Faculdade de Ciências e tecnologia da Universidade Nova de Lisboa (FCT/UNL) e tem como objectivo principal estudar o aço API X 70, para a elaboração de um diagrama tempo-temperatura-transformação (TTT) com transformação em arrefecimento contínuo (TAC). Para a elaboração deste diagrama TAC, foi necessário realizar ensaios dilatométricos, ensaios esses praticados na Universidade Tecnológica de Graz, na Áustria. Os provetes resultantes dos ensaios dilatométricos foram alvo de caracterização micrográfica e de medições da microdureza Vickers na FCT/UNL.

1.3 Estrutura

A presente tese está dividida em cinco capítulos. Na Introdução procedeu-se a um pequeno enquadramento do aço em estudo, para a indústria petrolífera. Na Revisão Bibliográfica abordaram-se alguns conceitos úteis para a compreensão deste trabalho de investigação. O terceiro capítulo, corresponde à caracterização do aço investigado, descrevendo-se as técnicas utilizadas e o procedimento experimental adoptado. No quarto capítulo são exibidos e discutidos os resultados obtidos. Finalmente apresentam-se as conclusões principais no último capítulo.

Revisão Bibliográfica

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Diagramas de Transformação-Temperatura-Tempo (TTT)

Os diagramas de fases são extremamente importantes para prever quais as fases presentes em condições de equilíbrio, estável ou metaestável, a uma dada temperatura. De igual forma os diagramas de tempo-temperatura-transformação permitem o estudo da cinética de transformação de fases obtidas em função do par tempo-temperatura, incluindo a formação de fases não previstas nos diagramas de equilíbrio, como é o caso da bainite e da martensite nos aços [3]. Estes diagramas têm, essencialmente, aplicações em tratamentos térmicos [3] e em soldadura [4], ou seja quando um ciclo térmico é praticado sobre o material. Os primeiros diagramas de transformações foram desenvolvidos através do estudo da transformação isotérmica (TI) da austenite [5]. E. Davenport e E. Bain deram um grande contributo, na década 20-30 do século XX, enfatizando o uso dos diagramas TTT-TI para resumir a informação sobre a evolução das transformações em função do tempo em estudos isotérmicos [5].

Para a construção de diagramas de transformação, é necessário ter em conta algumas temperaturas importantes. Às quais ocorrem mudanças de fase, e que são denominadas temperaturas de transformação [3]. Das temperaturas de transformação existentes, as utilizadas para a construção de diagramas de transformação nos aços hipo-eutectóides são as seguintes [3]:

- A_{c1} – temperatura de início de formação da austenite durante o aquecimento, a letra “c” indica aquecimento e deriva do francês *chauffage*. Abaixo desta temperatura não existe fase γ transformada no aquecimento.
- A_{c3} – temperatura de fim de transformação da austenite durante o aquecimento, acima desta temperaturas só existe fase γ e alguns elementos que ainda não foram totalmente solubilizados (caso de alguns carbonetos e nitretos),
- A_{r1} – temperatura de início da transformação da austenite para a ferrite ($\gamma \rightarrow \alpha$) ou da transformação da austenite para a ferrite mais cementite ($\gamma \rightarrow \alpha + Fe_3C$), durante o arrefecimento. A letra “r” indica arrefecimento e deriva do francês *refroidissement*,
- A_{r3} – temperatura de fim de transformação $\gamma \rightarrow \alpha$ ou $\gamma \rightarrow \alpha + Fe_3C$ (mistura com arranjo lamelar de ferrite + cementite, denominada perlite), durante o arrefecimento,
- B_s – temperatura de início da transformação da austenite em bainite durante o arrefecimento,

- B_f – temperatura de fim da transformação da austenite em bainite, durante o arrefecimento,
- M_s – temperatura de início da transformação da austenite em martensite, durante o arrefecimento,
- M_f – temperatura de fim da transformação da austenite em martensite, durante o arrefecimento.

Convém acrescentar que as designações A_1 e A_3 são reservadas para as temperaturas que delimitam o equilíbrio bifásico metaestável (austenite e ferrite) em condições de equilíbrio. A_3 será também coincidente com a temperatura do equilíbrio trifásico (austenite, ferrite e cementite). Para além destas temperaturas de transformação, existem outras temperaturas de transformação que podem ser importantes para a construção e/ou estudo de um diagrama de transformação, como as temperaturas de Curie da cementite e da ferrite (A_0 e A_2 , respectivamente), temperaturas de transformação da austenite em ferrite de Widmanstätten ou em ferrite acicular, entre outros.

Quanto aos diagramas TTT, para o arrefecimento, existem duas grandes categorias de diagramas de transformação [3]:

- IT² – diagrama TTT com transformação isotérmica para a decomposição da austenite;
- CCT³ – diagrama de transformação em arrefecimento contínuo (TAC), por defeito, determinado para velocidades de arrefecimento lineares. Frequentemente no texto, iremos preferir para a designação abreviada destes diagramas a usada em língua portuguesa, ou seja, TAC.

A Figura 2.1 relaciona um diagrama metaestável, com um diagrama de transformação em aquecimento contínuo e com um diagrama de transformação em arrefecimento contínuo. Nesta esta figura é possível perceber o efeito da temperatura, do teor de carbono e do tempo num aço genérico.

Neste trabalho apenas se vão abordar os diagramas TAC e a forma como se obtêm.

² Do inglês: Isothermal Transformation.

³ Do inglês: Continuous Cooling Transformation.

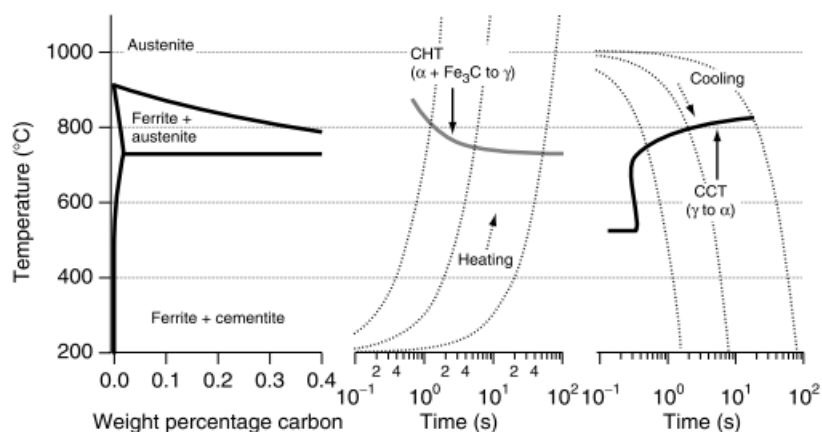


Figura 2.1 - Esquema de parte de três diagramas Fe-C: diagrama de fases metaestável e diagramas TTT (CHT e CCT) [6], estes últimos para uma aço ao carbono com 0,1 wt.% C

2.1.1 Diagramas TAC

Segundo a ASM um diagrama de arrefecimento contínuo é um conjunto de curvas desenhadas que usam o tempo como abcissa (em escala logarítmica), e a ordenada a temperatura (em escala linear), e que definem para cada curva de arrefecimento de uma liga, o início e o fim da transformação da fase inicial [7].

Ou seja, estes diagramas são formados por dois conjuntos de curvas: as curvas com a percentagem de cada fase e as curvas de arrefecimento [4]. A intersecção destes dois grupos determina a microestrutura nesse instante para cada velocidade de arrefecimento [4].

Nestes diagramas é importante indicar o tipo de curva de arrefecimento que lhe deu origem, experimentalmente usam-se tipicamente velocidades de arrefecimento constantes, contudo numa situação prática esse tipo de curva não ocorre [3]. A composição química da liga também é muito importante, pois esta vai influenciar tanto a temperatura como o tempo a que ocorrem as transformações [3]. Outros factores que também influenciam os diagramas TAC são: o tamanho de grão da austenite, a temperatura e o tempo de austenitização [3]. Por isso só se devem utilizar diagramas TAC para prever uma dada transformação de um aço com composição idêntica e com condições de austenitização semelhantes às usadas na elaboração do diagrama [3]. Outros factores importantes na construção e análise de diagramas TAC são como a geometria da peça afecta as velocidades de arrefecimento, por exemplo à superfície e no centro [3].

Para construir os diagramas TAC é necessário um grande número de experiências, pelo menos uma para cada velocidade de arrefecimento. Essas experiências consistem em austenitizar pequenos provetes cilíndricos, seguido de um arrefecimento a uma velocidade pré-determinada, para cada provete. O avanço da transformação ocorrida no arrefecimento pode ser medido por alguma técnica instrumental sensível à transformação (dilatometria, permeabilidade magnética ou outra técnica física) e complementado por análise metalográfica e medições de dureza [8]. O ensaio de dilatometria regista a variação do comprimento do provete em

função da temperatura. Dado muitas das transformações de fase estarem associadas a variações volúmicas mesuráveis a ocorrência de uma transformação de fase far-se-á notar no registo dilatométrico [9].

Devido aos processos acima mencionados, construir estes diagramas experimentais torna-se dispendioso, em alternativa, tendem a aparecer modelos computacionais [3] e modelos baseados em redes neurais [10]. Contudo, estes modelos baseiam-se em princípios empíricos e necessitam de ser validados, além disso têm outras restrições, como o intervalo de teores aceitáveis para cada elemento na composição química [10].

2.1.1.1 Diagramas TAC em Soldadura

Os diagramas TAC são importantes em soldadura, pois através destes é possível estimar a presença de uma dada fase e prever as microestruturas em uma junta soldada e assim antecipar possíveis problemas de soldabilidade e fases indesejadas. A Figura 2.2 indica, como a presença de elementos de liga que conferem maior temperabilidade, e elementos que favorecem o aparecimento de inclusões, deslocam as curvas de transformação dos diagramas TAC. É o caso do carbono, manganês, crómio e molibdénio, que impedem o início da decomposição da austenite a altas temperaturas, deslocando as curvas de transformação para o lado direito do diagrama, originando uma microestrutura refinada. Por outro lado, formadores de inclusões tais como o oxigénio e o enxofre, proporcionam mais pontos de nucleação, que vão acelerar a transformação da austenite em ferrite ($\gamma \rightarrow \alpha$). Esta irá ocorrer mais cedo, ou seja, a temperaturas mais altas para um dado ponto na junta soldada. Em termos de diagrama este efeito traduz-se por uma deslocação das curvas de transformação para a esquerda do diagrama. [4]

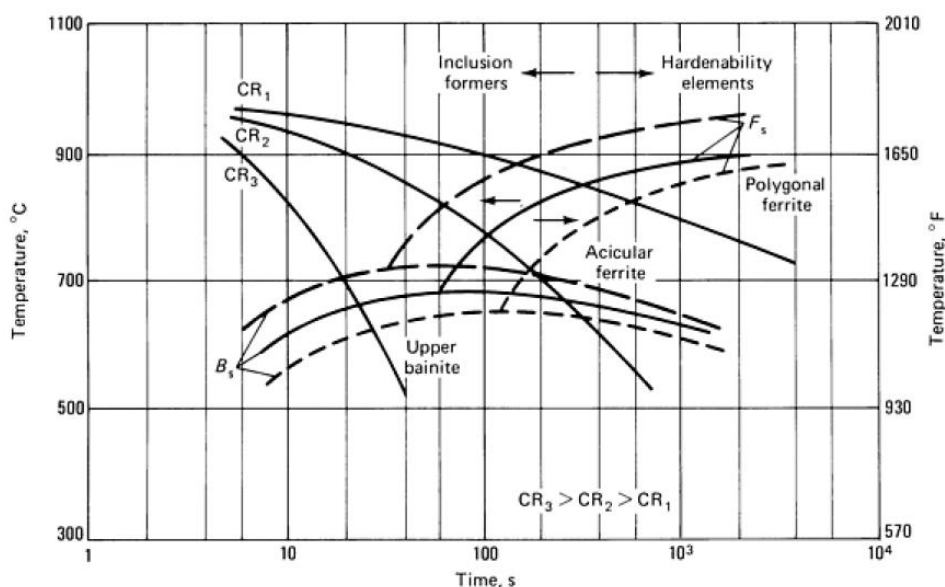


Figura 2.2 -Diagrama TAC de uma liga de aço HSLA, CR indica a taxa de arrefecimento e as linhas a tracejado das curvas de transição mostram a influência que a composição química tem sobre estas [2]

Quase todas as ligas de aço já foram caracterizados cineticamente, muitas delas já se encontram representadas em diagramas TAC. No entanto em meados dos anos 70, houve uma crescente procura de ligas soldáveis de alta tenacidade, caso dos aços HSLA, que levou a um estudo mais aprofundado devido à adição de novos elementos de liga que alteram a cinética das transformações e as propriedades mecânicas das ligas. Estes diagramas ajudam a compreender a influência do ciclo térmico da soldadura na microestrutura, de modo a controlar os parâmetros de soldadura para evitar as estruturas de têmpera duras e frágeis. Estes diagramas têm por isso aplicação prática na área da soldadura e aplicação científica, no auxílio do estudo de ligas mais recentes. [11]

Como foi referido acima, os diagramas TAC são muito importantes quer para a soldadura, quer para tratamentos térmicos [12]. Contudo as condições utilizadas para tratamentos térmicos requerem temperaturas de austenitização mais baixas (850-900°C) originando um tamanho de grão austenítico fino [12]. Estas condições não podem ser aplicadas a diagramas TAC para prever a zona termicamente afectada numa soldadura [12]. Para elaborar um diagrama TAC para fins de soldadura são necessárias temperaturas de re-austenitização mais elevadas (1200-1400°C) originando tamanhos de grão austeníticos maiores [12]. Para construir diagramas TAC para simular a zona fundida de uma soldadura é necessário outro diagrama com a composição do material de adição, este é fundido para registar as alterações nas transformações austeníticas devido aos elementos de liga desoxidantes que são adicionados à liga [12].

A maioria dos diagramas TAC de aços comerciais, são usados para descrever o comportamento dos aços quando submetidos a diferentes tratamentos térmicos, para a produção e processos de transformação de aços [12], as seguintes referências são alguns exemplos desse tipo de diagramas TAC para tubagens de oleodutos e indústria automóvel [13-19].

2.2 Aço de Alta Resistência e Baixa Liga

Os aços de alta resistência caracterizam-se por terem tensões de cedência superiores a 275 MPa. São aços com baixo teor em carbono e dividem-se em [20]:

- Aços laminados de carbono-manganês,
- Aços laminados de alta resistência e baixa liga (HSLA) (também conhecidos como aços microligados),
- Aços carbono tratados termicamente,
- Aços de baixa liga tratados termicamente.

Os aços HSLA são projectados para proporcionar maior resistência que o aço carbono [21,22]. Além do manganês (até cerca de 1,5%) e do silício (até cerca de 0,7%), os aços HSLA contêm muito frequentemente pequenas quantidades de nióbio (até cerca de 0,05%), vanádio (até cerca de 0,1%) e titânio (até cerca de 0,07%), para assegurar tanto o refinamento de grão, como o endurecimento por precipitação [21,22]. Como tal, também são designados por aços microligados. Tipicamente,

o teor máximo de carbono é inferior a 0,2% e o somatório do teor em elementos de liga não excede 2% [21,22].

Geralmente estes aços têm como pré-requisito a maximização de determinadas propriedades (mecânicas e/ou resistência à corrosão atmosférica), por esse motivo as normas que cobrem estes tipos de aços, apresentam uma gama alargada da percentagem de cada elemento da composição química. Cabe ao fabricante, em conjunto com o cliente, acertar a composição química (incluindo adição de microligantes), para cumprir as propriedades mecânicas especificadas, podendo a composição química da liga variar entre lotes de um mesmo aço. [20]

2.2.1 Classificação

Os aços HSLA podem ser classificados da seguinte forma [6,20]:

- *Weathering steels* - aços que apresentam boa resistência à corrosão atmosférica,
- *Control-rolled steels* - aços laminados a quente de forma a desenvolver uma estrutura austenítica que origina ferrite equiaxial,
- *Pearlite-reduced steels* - aços caracterizados por serem fortalecidos por um tamanho de grão da ferrite muito fino, possuem endurecimento por precipitação e como o teor em carbono é muito reduzido, a microestrutura está livre de perlite,
- *Aços microligados ferrítico-perlíticos* - caracterizados pela adição de pequenas quantidades (inferior a 0,1%) de elementos de liga, como o nióbio, vanádio e o titânio, formando fortes carbonetos e/ou nitretos,
- *Aços de ferrite acicular* - aços de muito baixo teor em carbono, com temperabilidade suficiente para transformar, no arrefecimento, uma estrutura ferrítica muito fina mas com alta resistência,
- *Aços de baixo carbono bainíticos* - aços reforçados com uma microestrutura bainítica fina e precipitações de microligantes, que confere ao aço uma boa tensão de cedência e tenacidade,
- *Aços de baixo carbono martensíticos* - aços reforçados com uma microestrutura martensítica e precipitados de microligantes, que conferem ao aço uma boa tensão de cedência e resistência à fadiga,
- *Aços duplex* - a sua microestrutura ferrítica contém pequenas regiões martensíticas (com grande concentração de carbono), dispostas uniformemente, que origina uma liga com baixa tensão de cedência e alta taxa de trabalho e alta resistência.

2.2.2 Aço Microligado Ferrítico-Perlítico

2.2.2.1 Elementos Microligantes

A resistência nestes aços é conseguida essencialmente graças ao refinamento de grão ferrítico e por precipitação de carbonetos e nitretos. Também ocorrem fenômenos de solução-sólida, mas não são tão importantes para o aumento da resistência do aço. Destes dois mecanismos que aumentam a resistência do aço, o refinamento de grão é o mais desejado pois para além de conferir resistência, também melhora a sua tenacidade. [20]

Todos os aços microligados contêm pequenas concentrações de um ou mais elementos que são fortes formadores de carbonetos e nitretos [23]. O vanádio, nióbio e o titânio têm mais afinidade para se ligar ao carbono e/ou ao azoto, formando uma dispersão fina de precipitados dispostos na matriz do aço [23]. A tabela seguinte resume o efeito dos elementos [23].

Tabela 2.1 - Efeito dos microligantes num aço HSLA [23]

Elemento	Fortalecimento por precipitação	Refinamento grão ferrítico	Fixador de azoto	Modificador da estrutura
Vanádio	Forte	Fraco	Forte	Moderado
Nióbio	Moderado	Forte	Fraco	Nada
Molibdénio	Fraco	Nada	Nada	Forte
Titânio	Nada (<0,02%)	Forte	Forte	Nada

-**Vanádio** – é o elemento mais usado nos aços microligados, devido ao aumento da resistência mecânica que os seus precipitados induzem no aço, a sua gama de adição vai dos 0,03 – 0,1%. Também melhora a tenacidade do aço pela estabilização do azoto dissolvido [23].

-**Nióbio** – também pode conferir resistência mecânica por precipitação, desde que seja mantido em solução tanto no reaquecimento como durante o forjamento. Contudo a maior contribuição do nióbio como microligante é formar precipitados (carbonetos e nitretos) acima da temperatura de transformação para retardar a recristalização da austenite, promovendo a formação de grãos mais finos, e conferindo maior resistência e tenacidade. A sua gama de adição vai dos 0.02 – 0.1% [23].

-**Molibdénio** – é importante porque simplifica o processo de controlo do fabrico dos aços microligados, não é um elemento microligante puro [23].

-**Titânio** – pode ser usado como refinador de grão e conferir resistência mecânica através de precipitação de carbonetos. Para teores superiores a 0,05%, promove a formação de carbonetos de titânio, aumentando a resistência do aço. Para

teores de 0,01 a 0,02% actua como refinador de grão da austenite, retardando o seu crescimento e melhorando a tenacidade do aço [23].

2.2.2.2 Aços Microligados com Nióbio

Os aços microligados com nióbio, vêem aumentada a sua tensão de cedência, devido ao endurecimento por precipitação de carbonetos e nitretos de nióbio (Nb(C,N)) e do efeito que estes precipitados provocam, quer na temperatura de transformação $\gamma \rightarrow \alpha$, quer na recristalização da austenite, refinando o grão [20].

Tanto o nióbio como o vanádio aumentam a tensão de cedência do aço por precipitação, sendo o vanádio mais eficaz. Contudo o nióbio é um refinador de grão austenítico mais eficaz do que o vanádio. Assim o efeito combinado do nióbio torna-o mais eficaz que o vanádio, pois necessita apenas de um terço (0,02-0,04%) do teor óptimo de vanádio. [20]

A adição de 0,01% de nióbio, reforça o aço em 35 a 40 MPa, contudo há uma significativa perda de tenacidade que é compensada no processo de laminagem do aço, aí o grão refinado da austenite e o baixo teor de carbono, evitam a formação de bainite superior ou ferrite de Widmanstätten, recuperando a sua tenacidade [20].

Outra vantagem do nióbio, é que este, ao contrário do vanádio não necessita da presença de titânio no processo de laminagem para esta ser eficaz [20].

2.2.2.3 Formadores de Carbonetos e nitretos e Refinamento de Grão

A Figura 2.4 mostra a solubilidade dos principais carbonetos e nitretos que afectam a microestrutura de um aço. Na formação do aço, o carboneto de nióbio começa a precipitar por volta dos 1200 °C (Figura 2.3), se o aço não for trabalhado a quente os precipitados continuam a formar-se e a coalescer até aos 925 °C. Com os trabalhos a quente (laminagem) por volta dos 900 °C, os carbonetos de nióbio retardam a recristalização da austenite, originando a formação de um grão austenítico mais fino. [23]

A solubilidade do carboneto de nióbio na austenite só depende da temperatura e do teor em carbono [23]. O limite de solubilidade do nióbio na austenite é facilmente excedido a temperaturas de forjamento [23].

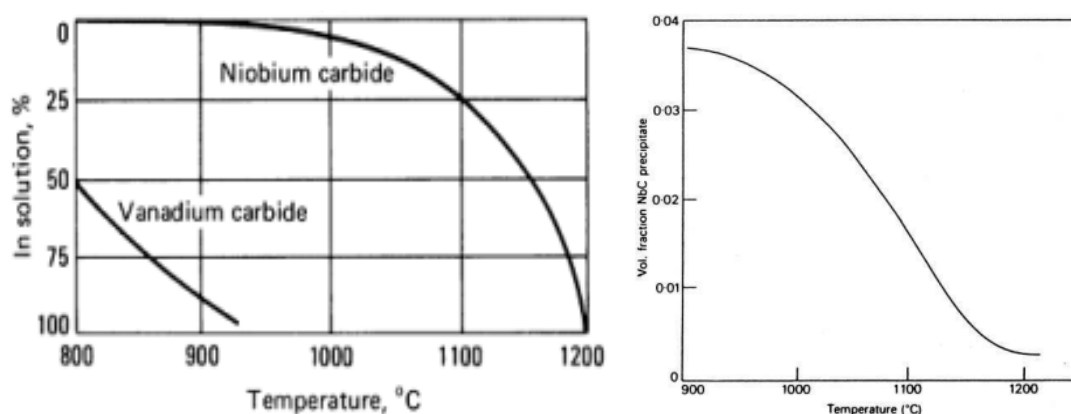


Figura 2.3 - À esquerda: Evolução da precipitação e dissolução de carbonetos e vanádio e nióbio na austenite. À direita: Curva de solubilidade do NbC num aço com 0.15%C 1.14%Mn 0.04%Nb. [8,23]

O refinamento de grão ocorre antes e durante o processo de laminagem a quente, que compreende 3 etapas: reaquecimento, laminagem a quente e arrefecimento. Nestas etapas são usados os seguintes métodos para refinar o grão de aços HSLA [20]:

-adição de titânio para retardar o crescimento de grão de austenite, no reaquecimento para posterior laminagem,

-laminagem controlada de aços microligados para controlar o tamanho de grão da austenite e originar grãos de ferrite mais pequenos, na ordem dos 5-10 μm (tamanho grão ASTM nº 10 a 12),

-uso de elementos de liga e/ou velocidades de arrefecimento mais altas, com o objectivo de diminuir a temperatura de transformação austenite-ferrite. Contudo, ao usar velocidades de arrefecimento mais elevadas, corre-se o risco de formar produtos de transformação indesejados como bainite ou martensite.

Os elementos microligantes e seus carbonetos e nitretos influenciam as temperaturas críticas da fase austenítica que são a temperatura de [24]:

- coalescência de grão T_{CG} ,
- não-recristalização T_{nr} ,
- transformação Ar_3 ou B_s .

A temperatura de coalescência de grão é a temperatura acima da qual já não se formam novos grãos, mas dá-se a coalescência dos existentes e aniquilação dos mais pequenos [24]. Acima desta temperatura, os carbonetos e nitretos que ainda não se dissolveram, já não têm qualquer efeito no refinamento de grão, através do atraso do seu crescimento [24]. Como se pode observar na Figura 2.5, o nióbio atrasa muito o crescimento de grão austenítico (até cerca de 1150°C), proporcio-

nando uma boa gama de temperaturas para o processo de laminagem controlada [24]. Estudos feitos mostram que reaquecimentos feitos a temperaturas 100°C acima de T_{CG} não são suficientes para dissolver todos os carbonetos e nitretos de nióbio dada a sua grande estabilidade [24].

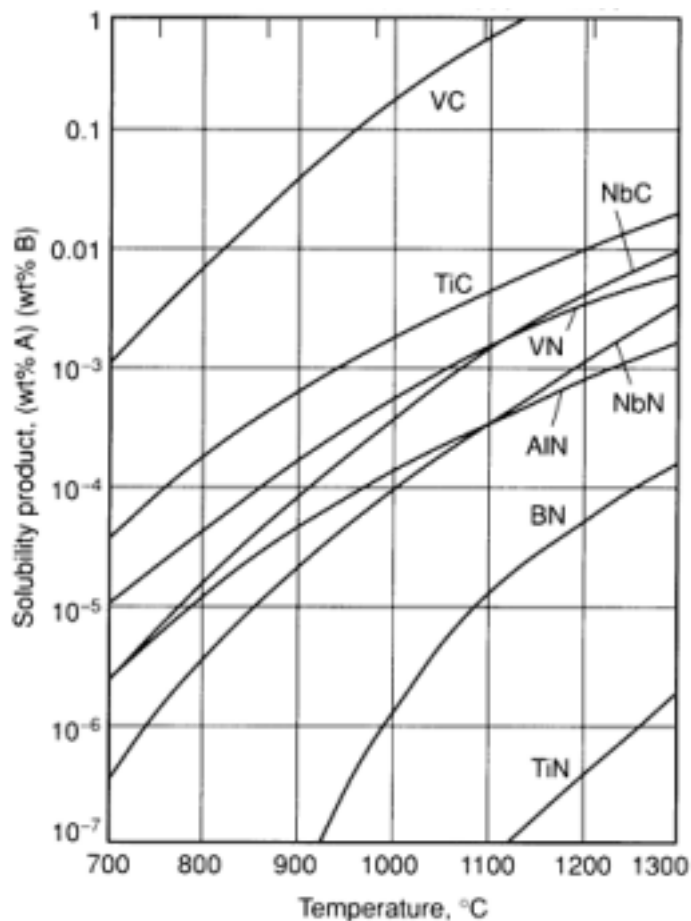


Figura 2.4 - Produtos de solubilidade em função da temperatura para oito carbonetos e nitretos na fase austenítica [20]

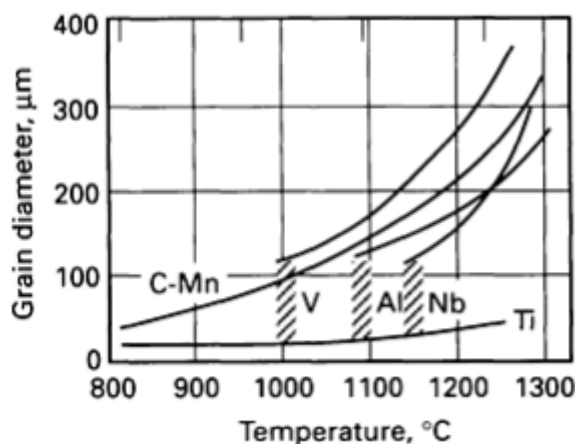


Figura 2.5 - Efeito de vários microligantes no crescimento de grão austenítico [24].

A temperatura de não-recristalização é a temperatura abaixo da qual já não ocorre recristalização da austenite devido à precipitação de carbonetos e nitretos de elementos microligantes [24]. Na Figura 2.6 é visível a influência dos elementos microligantes no aumento da T_{nr} , principalmente o nióbio [24]. Por esta razão o nióbio é o elemento mais utilizado nos aços HSLA como microligante [24].

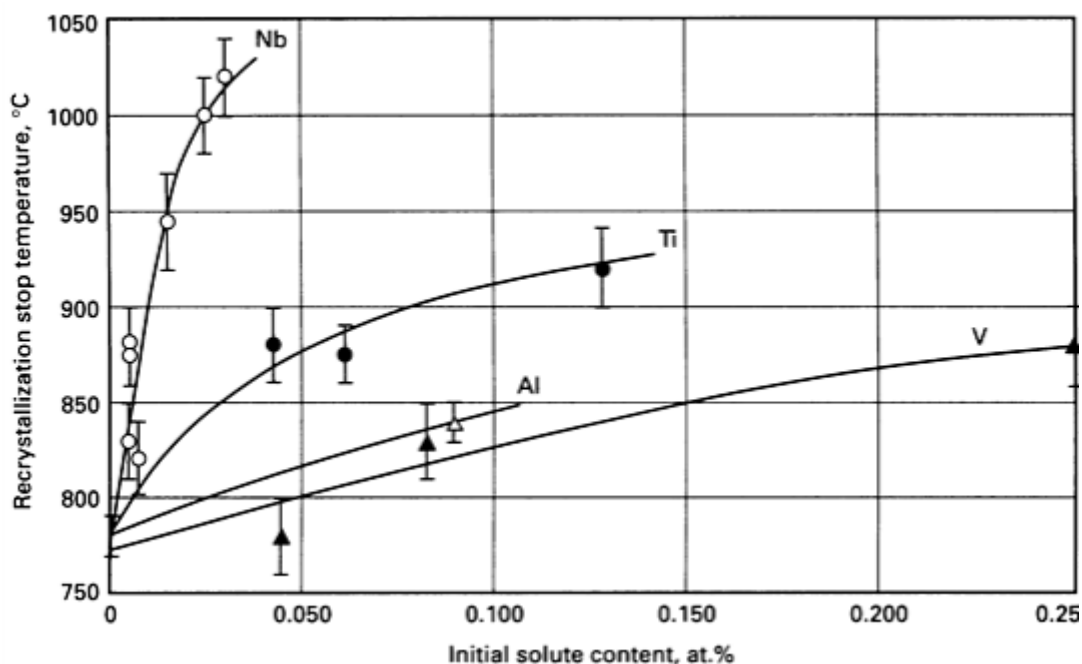


Figura 2.6 - Efeito da adição de elementos microligantes na temperatura de não-recristalização da austenite [24]

As temperaturas de transformação A_{r3} e B_s também são influenciadas pela adição de elementos microligantes. Os elementos microligantes reduzem as temperaturas de transformação, que originam mais pontos de nucleação diminuindo o tamanho de grão da ferrite [24].

2.2.3 Efeito do Carbono e dos Elementos de Liga

Alguns elementos quando são adicionados em certas quantidades, alteram a microestrutura de uma liga. Esses elementos são chamados de elementos de liga. Em rigor é deveras complicado apresentar um estudo detalhado com o efeito dos elementos de liga num dado aço, pois tem que ter-se em conta as interações e quantidades dos elementos de liga. Segue-se uma breve descrição do efeito de cada elemento [6,23,25]:

-Carbono -A quantidade de carbono determina se um dado aço é hipo, hípico ou eutectoide. É o principal elemento que contribui para o endurecimento de um aço, contudo a ductilidade e a soldabilidade diminuem com o aumento do teor em carbono.

-**Manganês** – também contribui para a resistência e dureza à semelhança do carbono, contudo tem um menor peso. Não se consegue determinar o aumento da dureza e da resistência mecânica, só pelo aumento do teor em manganês, tem que se ter em conta também a quantidade de carbono. O aumento do teor em manganês diminui a ductilidade e a soldabilidade do aço, mas não tão acentuado como no caso do carbono. Nos aços HSLA o manganês é o principal elemento que confere resistência, quando os teores de Mn são superiores a 1% e os de C inferiores a 0,06%. Este elemento aumenta a resistência da ferrite na forma de solução-sólida, e ajuda a diminuir a temperatura de transformação $\gamma \rightarrow \alpha$.

-**Fosforo** – com o aumento do teor em fosforo aumenta a dureza e a resistência do aço e diminui a ductilidade e tenacidade ao impacto (propriedade importante para processos de laminagem).

-**Enxofre** – é um elemento bastante prejudicial para a qualidade do aço, reduz a ductilidade e a soldabilidade. O enxofre tem tendência a segregar e aparece no aço em forma de inclusões de sulfeto. Por estes motivos é fixado um limite máximo do teor em enxofre nas ligas de aço.

-**Silício** – é um forte desoxidante e é muito usado nas ligas de aço para esse fim. A sua contribuição para o aumento da dureza e resistência é menor que o manganês.

-**Cobre** – para teores de 0,2% cobre confere resistência à corrosão. Pode afectar a soldabilidade, mas quer para soldaduras por arco eléctrico quer por oxiacetileno, não tem qualquer efeito nocivo. Em ambientes aquosos ou na presença de sulfeto de hidrogénio (H_2S), a adição de 0,25 – 0,35% de cobre melhora a resistência à fissuração por hidrogénio.

-**Boro** – quando adicionado na gama de 5 a 3 ppm melhora a temperabilidade do aço.

-**Crómio** – é geralmente adicionado para aumentar a resistência à corrosão (em maiores quantidades), e para aumentar a dureza. É um forte formador de carbonetos.

-**Níquel** – ao contrário do crómio, o níquel é um formador da fase austenítica, pois não forma qualquer tipo de carbonetos.

-**Molibdénio** – em pequenas quantidades, o molibdénio apenas contribui para o aumento da dureza do aço. Nos aços HSLA o molibdénio é usado para melhorar a temperabilidade. Para teores na ordem dos 0,15-0,3% o molibdénio aumenta a solubilidade do nióbio na austenite, promovendo a formação carboneto de nióbio (NbC) na ferrite.

-**Nióbio** – pequenas adições de nióbio aumentam a tensão de cedência e tem menor efeito no aumento da resistência à tracção de um aço. Este aumento da resistência do aço prejudica a sua ductilidade. Para evitar a perda de ductilidade refina-se o grão no processo de laminagem.

-**Alumínio** - é um forte desoxidante e é também usado para controlo do tamanho de grão. Quando adicionado em certas quantidades bem definidas, este controla o crescimento de grão austenítico.

-**Azoto** - quando usado em teores na ordem dos 0,02% aumenta a resistência do aço, contudo esse aumento é acompanhado de uma queda abrupta da ductilidade. Por esse motivo nos aços HSLA microligados o teor de azoto está limitado a 5 ppm, apenas para promover a formação de nitretos (vanádio e/ou nióbio)

2.2.3.1 Elementos Alfacéneos e Gamagéneos

Os elementos de liga caracterizados no ponto 2.2.3, podem dividir-se em dois grupos [6,8]:

- Elementos alfacéneos- são elementos que favorecem o crescimento do domínio da ferrite, ou seja, estes elementos têm mais afinidade para se dissolver na fase α , promovendo a sua formação. Exemplos destes elementos são: crómio, molibdénio, vanádio, silício.

-Elementos gamagéneos- são elementos que favorecem o crescimento do domínio da austenite. Estes elementos têm mais afinidade para se dissolverem na fase γ , promovendo a sua formação. Exemplos destes elementos são: níquel, manganês, azoto, carbono, cobre.

2.2.4 Microestruturas Resultantes da Decomposição da Austenite

Uma das razões da variedade de microestruturas resultantes da decomposição da austenite é porque uma dada transição de fase pode ocorrer por dois fenómenos, são eles a transformação não conservativa e a transformação conservativa (Figura 2.7 a)) [8]. Na Figura 2.7 b) encontra-se esquematizada a transformação conservativa, na imagem é possível ver que a transformação ocorre à custa da distorção de planos e não há um rearranjo atómico [8,26]. Enquanto na Figura 2.7 c) encontra-se esquematizada a transformação reconstrutiva ou não-conservativa, nesta transformação já há um arranjo atómico, ocorrem fenómenos de difusão, e não há alteração nos planos da microestrutura [8,26]. O diagrama da Figura 2.7 d) agrupa as microestruturas resultantes da decomposição da austenite, segundo o mecanismo de transformação.

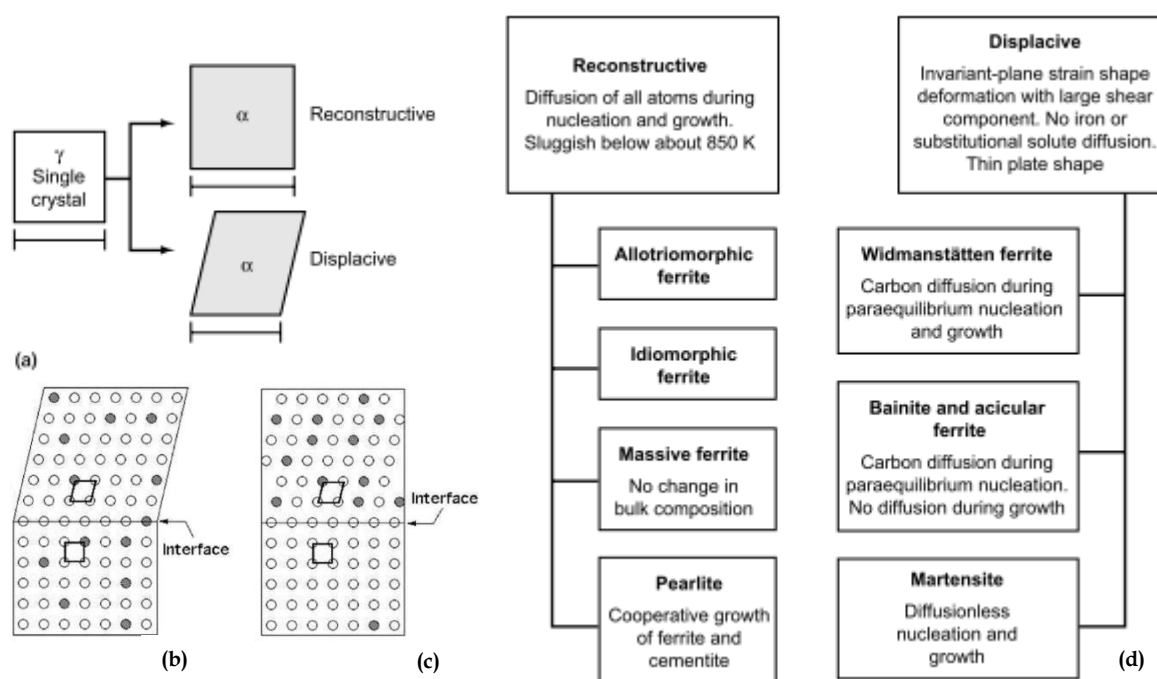


Figura 2.7 - a) Esquema ilustrativo dos mecanismos de transformação não-conservativa e conservativa [26]. b) Esquema de uma transformação conservativa [8]. c) Esquema de uma transformação não conservativa [8]. d) Fases resultantes da decomposição da austenite (adaptado de Yamaguchi e Wang, 1985) [26].

Ferrite Alotriomórfica- é a primeira ferrite a formar-se, e por esse motivo forma-se entre dois grãos austeníticos, nos seus limites de grão (Figura 2.9 a) e b)), pois é nessa região que a energia livre é maior dada a desorientação entre grãos, sendo o diferencial de energia para a nucleação de um novo grão muito pequena. Por esse motivo o grão ferrítico não apresenta orientação cristalográfica preferencial. [6,8]

Ferrite idiomórfica - forma-se no interior dos grãos austeníticos, são cristais equiaxiais que nucleiam no interior do grão austenítico [8].

Pearlite - é uma estrutura que se forma a baixas velocidades de arrefecimento, semelhantes às condições de equilíbrio, e a transformação $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ dá-se com difusão. Como a fase α não consegue solubilizar tanto carbono como a fase γ , a formação de ferrite leva à formação de cementite (Fe_3C) mesmo justaposta à fase α , formando uma estrutura lamelar (Figura 2.8). Sendo que a espessura das lamelas depende da velocidade de arrefecimento. [6,8]

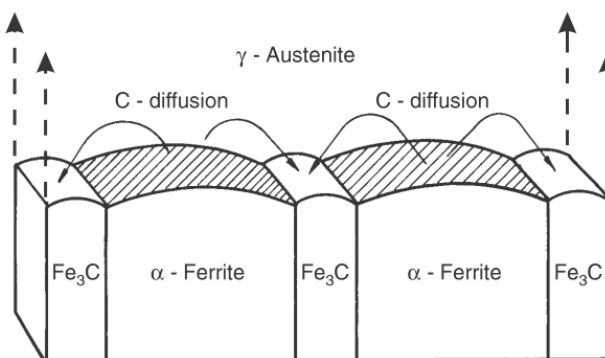


Figura 2.8 - Representação esquemática do mecanismo de transformação da perlite [27].

Ferrite de Widmanstätten - tem a forma de ripas e o seu crescimento parte do limite de grão da austenite, se for primária, se o crescimento partir da ferrite alotriomórfica é chamada de secundária (Figura 2.9 c) e d)). O crescimento das ripas não ultrapassa os limites de grão da austenite. [6,8]

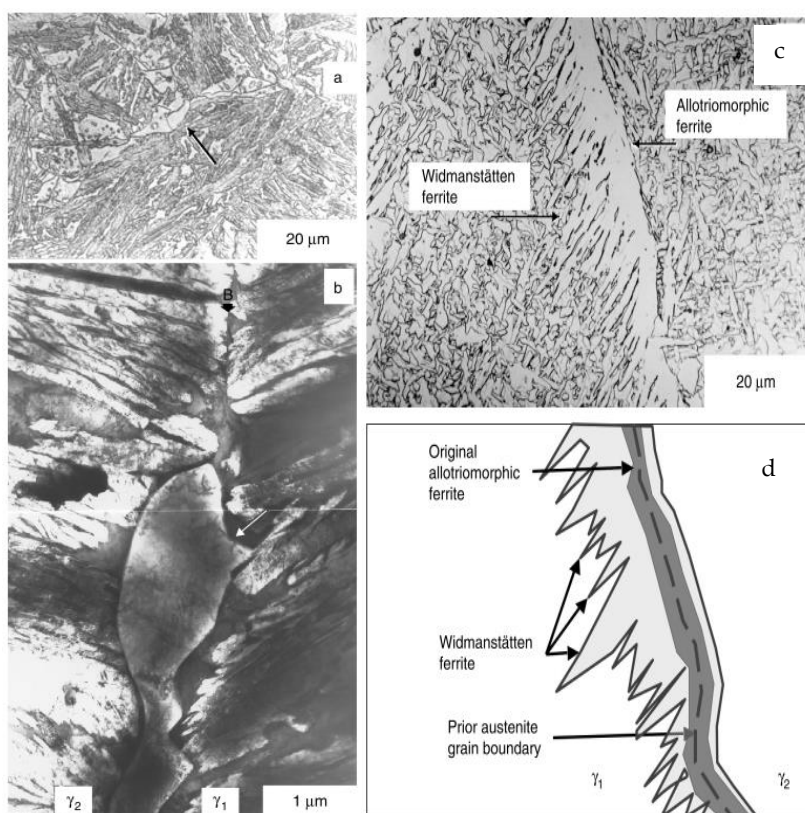


Figura 2.9 - a) Pormenor de ferrite alotriomófica (marcado pela seta) numa micrografia óptica de um aço Fe-Si-C-Mn. b) Grão de ferrite alotriomórfica (marcado pela seta) no limite de grão de dois grãos austeníticos (γ_1 e γ_2), micrografia obtida por SEM. c) Microestrutura com ferrite de Widmanstätten secundária que cresce a partir da ferrite alotriomórfica, de um aço Fe-C-Mn. d) Esquema da microestrutura da micrografia anterior. [6]

Bainite – esta fase forma-se tanto por transformações com difusão como por transformações com distorção [6]. A microestrutura bainítica é constituída por blocos de ferrite separados por finas camadas de austenite, martensite ou cementite (Figura 2.11). É uma fase intermédia das fases estáveis, ferrite + perlite, e a martensite (forma-se acima de M_s). Como se pode observar na Figura 2.10, existem duas formas de se obter bainite: a bainite superior, que se forma a altas temperaturas e a bainite inferior, que forma a temperaturas mais baixas. [6,8]

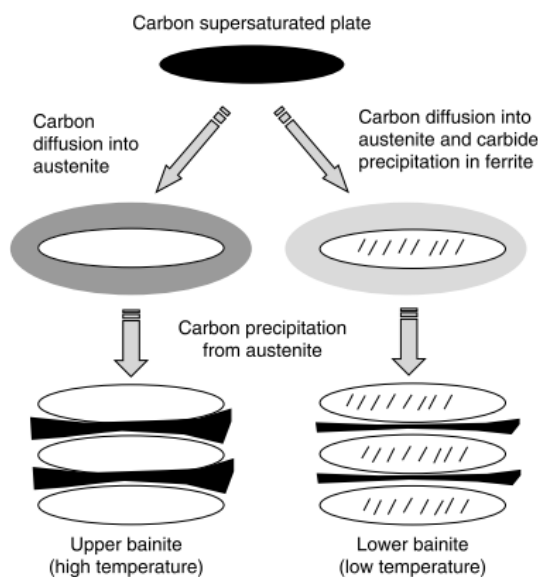


Figura 2.10 - Representação esquemática do mecanismo de transformação da bainite superior e inferior. (Adaptado de Takahashi e Bhadeshia, 1990) [8].

Ferrite Acicular – apresenta uma microestrutura desorganizada (não possui orientação preferencial) o que é vantajoso, pois evita a propagação de fissuras. A ferrite acicular nucleia em pequenas inclusões heterogéneas dispersas pela matriz. Cada inclusão é o ponto de partida de vários grãos que crescem em orientações diferentes (Figura 2.12). Como foi referido a microestrutura da ferrite acicular evita a propagação de fendas, logo esta microestrutura é muito apreciada, pois aumenta a tenacidade do aço. O mecanismo de formação da ferrite acicular é muito semelhante ao da bainite, a transformação é basicamente a mesma, a única diferença é que a bainite cresce na forma de placas paralelas e a ferrite acicular nucleia num dado ponto e diverge em várias direcções. A ferrite acicular não se forma antes de B_s , em sentido lacto, a ferrite acicular é uma forma de bainite, pois sem a presença de inclusões que promovam a nucleação de ferrite acicular a microestrutura formada é a bainítica. [8]

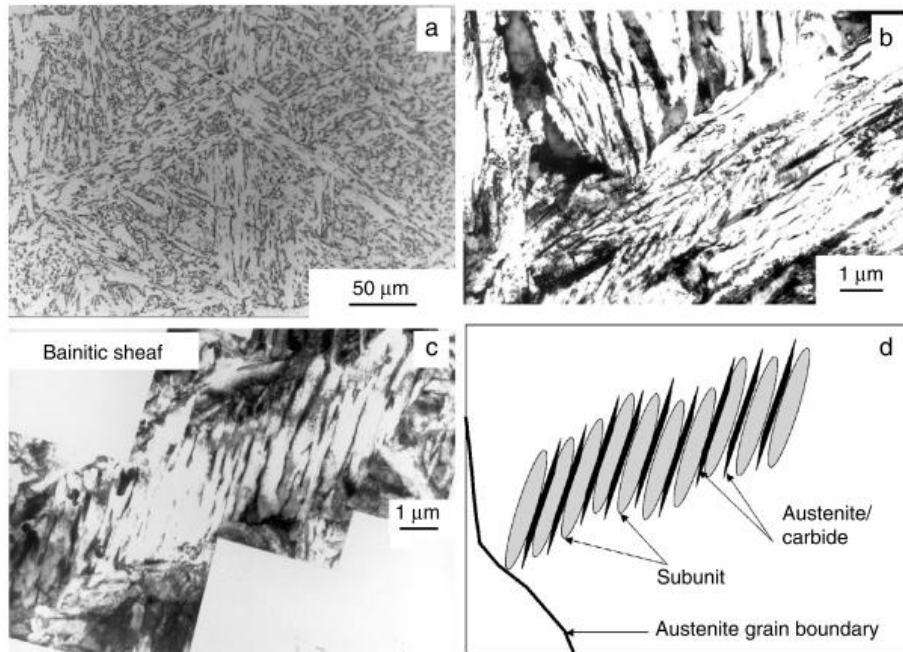


Figura 2.11 - a) Matriz bainítica de um aço Fe-Cr-C. b) Imagem SEM de um aço Fe-C-Si-Mn evidenciando a estrutura característica da bainite. c) Promenor de blocos de ferrite e finas camadas de carbonetos/austenite característicos da estrutura bainítica de um aço Fe-C, imagem obtida por SEM. d) Esquema de formação da bainite num grão austenítico. (Adaptado de Bhadeshia, Bainite in Steels) [6]

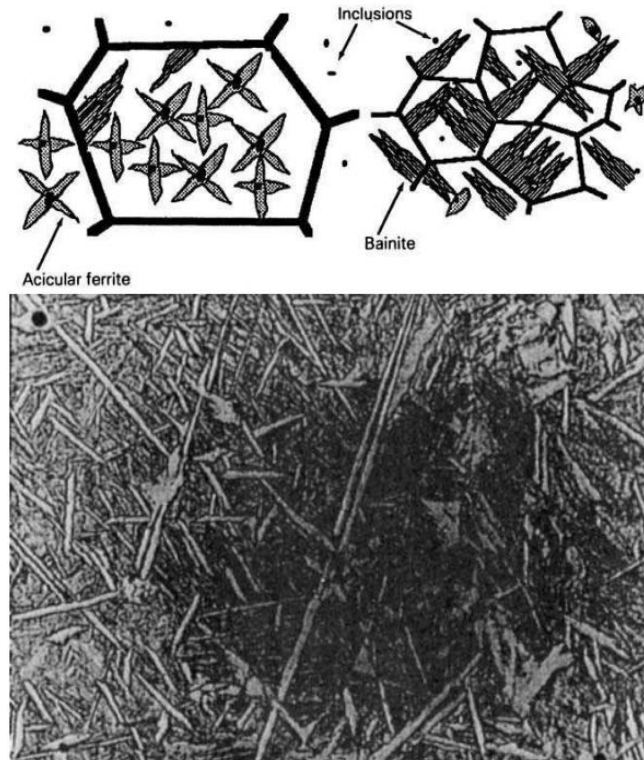


Figura 2.12 - Em cima: ilustração do mecanismo de formação da ferrite acicular e da bainite. Em baixo: micrografia obtida por TEM de ripas de ferrite acicular numa matriz martensítica. [6,8]

Martensite - forma-se sem difusão por distorção (transformação conservativa), e a estrutura cristalina é tetragonal de corpo centrado (tcc) - Figura 2.13. A sua microestrutura é caracterizada por ripas ou agulhas muito finas (Figura 2.14). Devido à cinética de transformação da martensite, esta dissolve mais carbono do que a ferrite, daí a estrutura tcc, que aumenta com o teor em carbono [6]. Quando o teor de carbono num aço é muito pequeno, caso dos aços HSLA, é difícil distinguir as duas microestruturas, pois são ambas maioritariamente ferríticas a única diferença é a forma como se transformaram, uma por difusão - ferrite, outra por distorção - martensite.

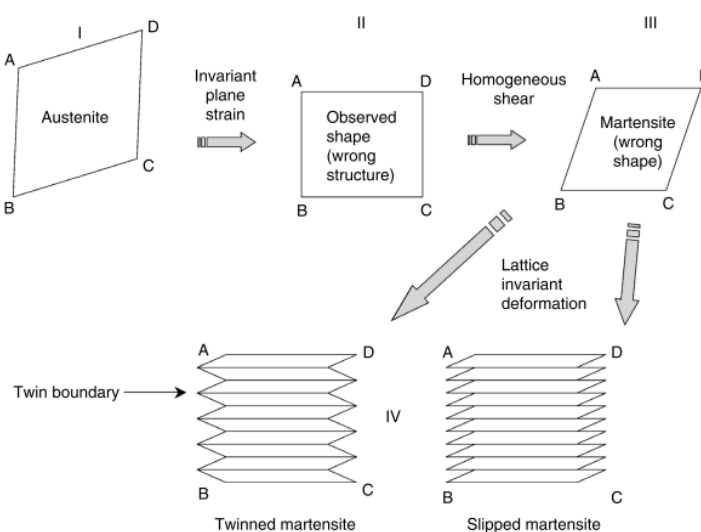


Figura 2.13 - Esquema da transformação da martensite (tcc) a partir de grãos de austenite (cfc) [6].

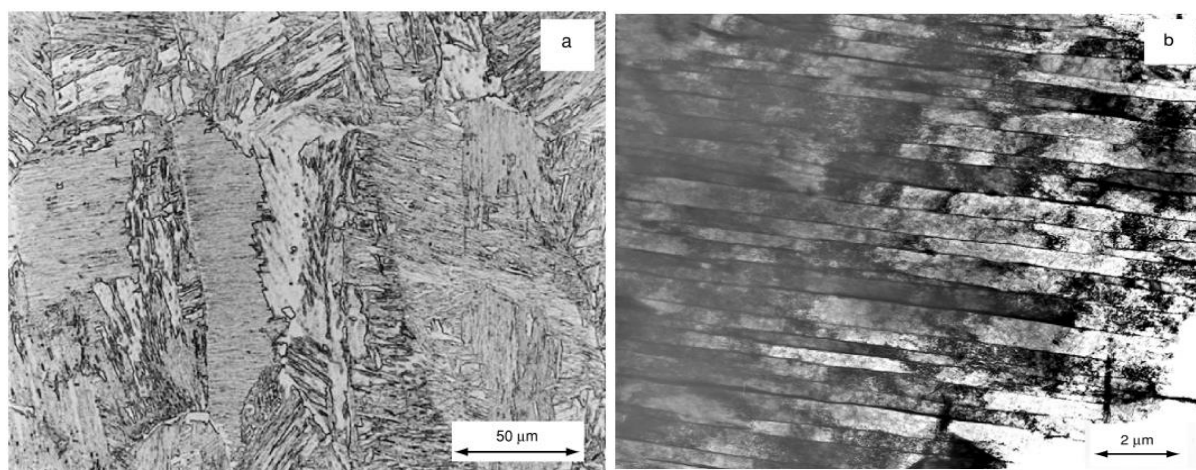


Figura 2.14 - a) Microestrutura martensítica de um aço de baixo teor em carbono, observação feita através de MOC. b) Micrografia TEM da mesma microestrutura, aqui é possível ver os planos de deformação que esta fase sofre. [6]

A correcta identificação destas microestruturas: perlite, bainite e martensite, requer técnicas de análise específicas. A bainite superior pode ser confundida com uma perlite fina, e a bainite inferior pode ser confundida com martensite [28]. Nos aços HSLA a dificuldade aumenta devido aos baixos teores de carbono, que aumenta a semelhança entre as fases.

2.2.5 Soldabilidade dos Aços HSLA

Um aço possui uma determinada composição química e foi obtido por um dado processo, neste caso, laminagem a quente, resultando numa dada microestrutura (mais ou menos fina dependendo da composição química e do processo de obtenção). Quando este é soldado, sofre um ciclo de aquecimento e arrefecimento, conferindo-lhe uma nova microestrutura. Sendo essa microestrutura responsável pelas propriedades mecânicas do aço soldado.

Por isso, os aços HSLA são projectados já a pensar nas propriedades mecânicas finais do aço, mesmo que para isso, sejam necessárias várias composições químicas para a mesma classe de um aço HSLA [4].

Geralmente para alcançar as melhores propriedades mecânicas, aumento da tensão de cedência, diminui-se a soldabilidade do aço [4]. Este fenómeno deve-se à adição de elementos de liga que para aumentarem a resistência mecânica do aço diminuam a sua tenacidade e soldabilidade [4]. No entanto, com a redução do teor em carbono, melhora-se a tenacidade do aço e a sua soldabilidade [23].

As expressões empíricas do carbono equivalente são usadas para avaliar a soldabilidade de um dado aço. Os principais factores analisados por estas expressões são a susceptibilidade à fissuração durante a soldadura e determinar a necessidade de algum tratamento térmico pré ou pós soldadura, para evitar a fissuração. [4]

Existem diversas expressões para calcular o carbono equivalente de um aço, as duas expressões mais utilizadas são a do Instituto Internacional de Soldadura (IIW) [4]:

$$C_E(IIW) = C + \frac{Mn}{6} + \frac{Cr + Mo + V}{5} + \frac{Ni + Cu}{15} \quad (2.1)$$

e a formula de Ito-Bessyo, para aços de baixo teor em carbono [29]:

$$C_E(Pcm) = C + \frac{Si}{30} + \frac{Mn}{20} + \frac{Cu}{20} + \frac{Ni}{60} + \frac{Cr}{20} + \frac{Mo}{15} + \frac{V}{10} + 5B \quad (2.2)$$

As quantidades dos elementos químicos das equações 2.1 e 2.2 são em percentagem ponderal.

A Figura 2.15 relaciona o carbono equivalente (do IIW) com a soldabilidade e a resistência à fractura por ruptura de alguns aços. Contudo estas equações poderão ser demasiado simplistas. [4]

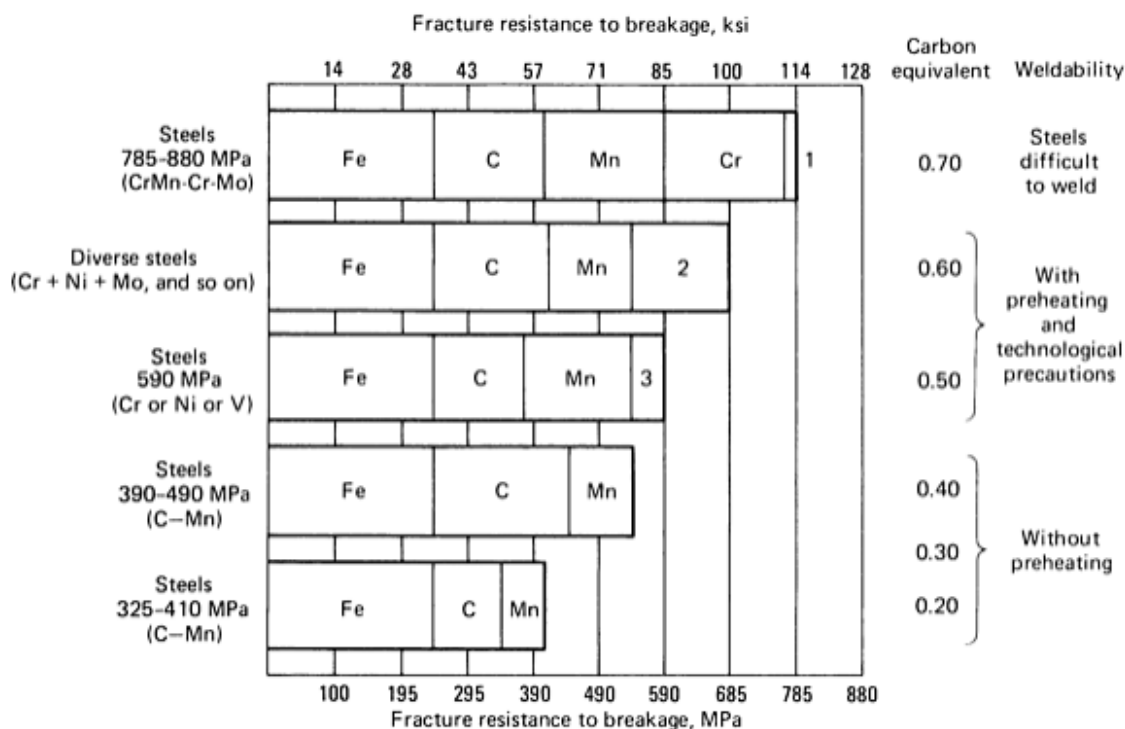


Figura 2.15 - Soldabilidade de várias famílias de aços em função do carbono equivalente [4].

Como mostra a Figura 2.15 nos aços HSLA o pré-aquecimento poderá ser necessário, contudo o pós-aquecimento nunca é necessário [4].

2.2.6 Aplicação de Aços HSLA

Os aços HSLA apresentam variadas aplicações, desde a indústria automóvel à indústria petrolífera. O desenvolvimento de aços de alta resistência para tubagens permite o uso de tubagens com maior diâmetro, menores espessuras e operando a maiores pressões. Outras propriedades mecânicas apreciadas por estes aços para tubagens são a boa soldabilidade, tenacidade à fractura, resistência à propagação de fracturas dúcteis e resistência a ambientes corrosivos. [20]

Materiais, Métodos e Técnicas Experimentais

3 Materiais, Métodos e Técnicas Experimentais

3.1 Aço API X 70

O aço em estudo é um HSLA microligado com nióbio, API X-70. Segundo a norma API 5L, este tipo de aço é usado para tubos de transporte de gás, água, crude e derivados (oleodutos e gasodutos) para a indústria do petróleo e gás natural. Este aço combina uma boa resistência mecânica, boa tenacidade e boa soldabilidade, isto para resistirem às solicitações extremas a que estão sujeitos, devido aos fluidos e pressões que transportam, nas condições ambientais em que operam [2].

Segundo a norma API 5L a composição química deste aço não deve exceder os seguintes valores, em percentagens ponderais:

Tabela 3.1 - Requisitos químicos máximos de alguns elementos presentes na liga API X 70, segundo a norma API 5L

Elemento	C (max)	Mn (max)	P (max)	S (max)	Nb+V+Ti (max)
%	0,22	1,65	0,025	0,015	0,15

A composição química apresentada na tabela seguinte, corresponde à composição química especificada pelo fabricante do aço em estudo, em percentagens ponderais:

Tabela 3.2 - Composição química do aço em estudo, os elementos analisados são os elementos exigidos pelo ponto 6.1.2 da norma API 5L

Elemento	C	Mn	P	S	Cr	Nb	Cu	Mo	Ni	Si	B	N	Al
%	0,04	1,54	0,013	0,001	0,04	0,037	0,238	0,014	0,253	0,29	0,0003	0,0048	0,03

3.2 Procedimento Experimental

A composição química da liga seleccionada para este estudo, como já foi referido, encontra-se resumida Tabela 3.2. As amostras foram recebidos sob a forma de provetes sólidos e provetes ocos, com 10 mm de comprimento e 4 mm de diâmetro (Figura 3.1). Os provetes são provenientes dos ensaios dilatométricos efectuados na Universidade Tecnológica de Graz na Áustria.

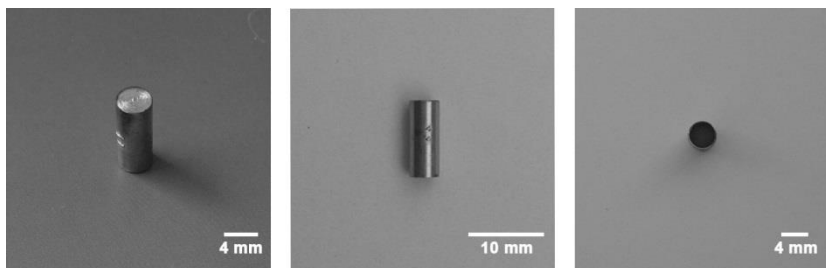


Figura 3.1 - Exemplo de 2 provetes que sofreram um ensaio dilatométrico. À esquerda: provete sólido, à direita: provete oco

As medições dilatométricas foram realizadas utilizando um dilatómetro *Bähr Dilatometer*. As amostras dilatométricas foram aquecidas até 1350°C a uma velocidade de 266°C/s e mantidas a essa temperatura durante 2s, seguido por arrefecimento até à temperatura ambiente a diferentes velocidades de arrefecimento. O ciclo térmico utilizado no ensaio dilatométrico para cada amostra encontra-se esquematizado na Figura 3.2.

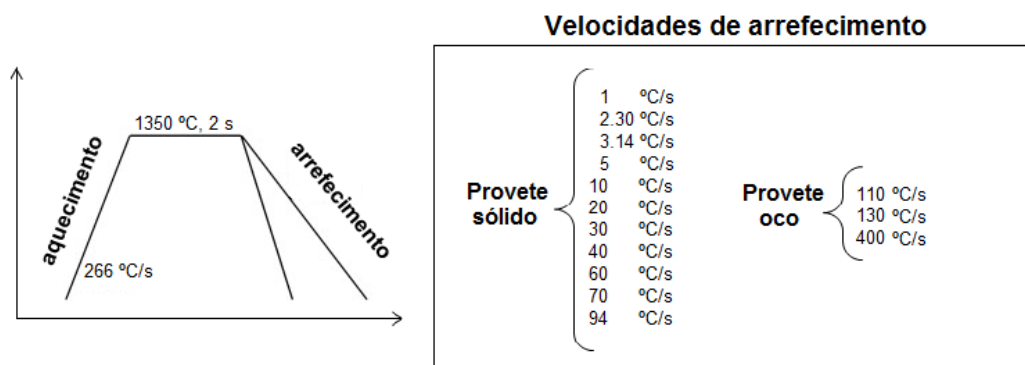


Figura 3.2 - Ciclos térmicos utilizados no dilatómetro para cada amostra

De seguida procedeu-se à análise das microestruturas de cada provete. Para tal foi necessário montar as amostras em resina epóxi, para melhorar o seu manuseamento. A microestrutura depois do ciclo térmico, nos diferentes provetes, foi observada no microscópio óptico, mas para tal as amostras necessitaram de uma preparação.

Preparação das amostras

A preparação das amostras consistiu em dois passos. Inicialmente as amostras foram desbastadas e polidas, primeiramente com lixas de carboneto de silício (na seguinte sequência: P -220, P - 320, P - 600, P - 1000 e P - 4000). O polimento final foi feito com pasta de diamante de 1 e $\frac{1}{4}$ μm com lubrificante neutro à base de água.

Imediatamente a seguir ao polimento final, procedeu-se ao ataque químico. As amostras são contrastadas com reagentes químicos para revelar a sua microestrutura. Para se conseguir destacar metalograficamente os diferentes constituintes procedeu-se a uma pequena selecção do melhor contrastante a utilizar nas amostras.

Existe uma grande variedade de contrastantes para aços [30], neste trabalho apenas foram estudados três: Nital (5% de volume), reagente de Marshall e Picral (4% de volume). No Anexo A.1 encontra-se uma breve descrição de alguns contrastantes, que poderiam ser incluídos neste estudo. Na tabela 2 encontra-se descrita a composição dos três diferentes contrastantes.

Tabela 3.3 - Composição e definição dos contrastantes utilizados, informação retirada de [31,30]

Contrastante	Composição	Observações
Nital	Consiste numa mistura de ácido nítrico com um álcool (geralmente o etanol). Para melhores resultados pode acrescentar-se 4 gotas de ácido fluorídrico à solução.	É o contrastante mais usado devido à sua antiguidade. A principal utilização do nital é para revelar limites de grão da ferrite e martensite, também consegue contrastar bainite (principalmente bainite inferior). Não contrasta austenite residual.
Reagente de Marshall	Consiste numa mistura em partes iguais de duas soluções: solução A - 5ml ácido sulfúrico, 8g ácido oxálico e 100ml água solução B - peróxido de sódio a 30%. Para melhores resultados pode combinar-se o reagente de Marshall com nital ou picral, e/ou adicionando 4 gotas de ácido fluorídrico.	Este reagente ataca melhor as fronteiras de grão da ferrite que o nital, revelando todos os limites de grão e de forma mais uniforme. Sendo por isso uma vantagem o uso deste contrastante quando se pretende fazer a análise quantitativa da microestrutura. Ao contrário do nital, o reagente de Marshall dá uma tonalidade abronzeada à cementite e evidência antigos grãos austeníticos, também evidencia martensite, perlite e outros carbonetos. Deve ser usada fresca e o tempo de ataque deve ser curto, cerca de 3 segundos, imergindo a amostra na vertical (para evitar o aparecimento de corrosão por picada).

Picral	Associação de ácido pícrico com um álcool (geralmente o etanol). Para melhores resultados é usual juntar 5 gotas de ácido fluorídrico e/ou 5 gotas de cloreto zephiran (cloreto de benzalcónio). Pode ser usado em conjunto com nital ou reagente de Marshall.	Este contrastante quando preparado é difícil controlar o tempo de ataque, mas com o envelhecimento melhora as suas propriedades e torna-se mais previsível, contudo, o tempo de ataque ronda os 20 segundos. O picral ataca carbonetos e não ataca a ferrite, sendo bom para diferenciar perlite, bainite e martensite.
--------	--	---

Avaliação das microestruturas

A avaliação da microestrutura das diferentes amostras foi realizada por microscopia óptica, recorrendo ao microscópio óptico *Leica DMI 5000 M*, com as seguintes objectivas: 20x, 50x e 100x. As análises foram realizadas na secção transversal da amostra.

Medição de dureza

Apenas foram realizados ensaios de microdureza Vickers, para tal foi utilizado o microdurómetro Zwick Roell Indent-tec ZHV 2M. A microdureza foi medida na secção transversal da amostra e o ensaio foi realizado de acordo com as normas ASTM E 384 e E 92:

- Para as amostras sólidas a carga aplicada foi de 1 kgf, para as amostras ocas aplicaram-se cargas de 0,3 kgf,

- A espessura da amostra era superior uma vez e meia o comprimento da diagonal,

- Apesar de não se seguir o ponto 7.1 da norma ASTM E 384 (os ensaios devem ser feitos, sempre que possível, com a amostra polida sem contrastação), o polimento e a contrastação não influenciaram as medidas,

- Teve-se sempre o cuidado de ter a amostra no eixo normal ao penetrador e todas as medições cuja metade de uma diagonal era maior em 5% do que a outra metade, esta medição era rejeitada. Assim, como era rejeitada qualquer medição cujos cantos da indentação não estivessem no mesmo plano de focagem,

- Foi usado um tempo de indentação de 15 segundos,

- Teve-se o cuidado de distanciar as indentações umas das outras e das extremidades da amostra em duas vezes e meia o comprimento da diagonal da indentação a contar do centro da indentação,

- Fizeram-se para cada amostra entre 5 a 10 ensaios, como recomendado pelos pontos 16.1.3 e 22.1 da norma ASTM E 92.

3.3 Tratamento Dados Dilatométricos

A dilatométrica é uma técnica que tem como princípio a análise da expansão térmica de um material durante um ciclo térmico [32]. A medição é feita pela variação do comprimento de um provete normalizado, em função da temperatura ou do tempo se a temperatura for constante [32,33]. Existem dois métodos de medição dilatométrica: dilatométrica directa – mede a dilatação ou contracção total do provete, e dilatométrica diferencial – mede a diferença da dilatação de um provete em estudo com um provete padrão que apresenta um coeficiente de dilatação semelhante [32].

O coeficiente de dilatação térmica de um material é linear e é característico desse material. O objectivo da análise dilatométrica é apurar o coeficiente de dilatação de um material e registar diferenças de dilatação ou contracção anómalas provocadas por [32]:

- Variações da estrutura cristalina – transformações de fase (de elementos puros e ligas),
- Alterações de textura e densidade – caso dos materiais anisotrópicos e porosos,
- Transformações magnéticas – exemplo das transformações ferromagnéticas-paramagnéticas da fase α (temperatura A_2) e da cementite (temperatura A_0).

A taxa de aquecimento e arrefecimento do ciclo térmico do ensaio dilatométrico influencia os resultados obtidos. A velocidade de aquecimento afecta a morfologia da curva dilatométrica na região da transformação $\alpha + \text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \gamma$ e as temperaturas A_{c1} e A_{c3} [32]. Quanto maior a velocidade de aquecimento, menor a amplitude da transformação [32]. As velocidades de aquecimento rápidas também influenciam o comportamento da curva dilatométrica, uma vez que, quanto maior for a velocidade de aquecimento, mais difícil será dissolver os carbonetos presentes no aço [32]. A velocidade de arrefecimento dita o tipo de transformação da decomposição da austenite, para velocidades de arrefecimento elevadas formam-se microestruturas de transformação sem difusão e para velocidades mais lentas formam-se microestruturas com difusão [32].

Como irá ser abordado no ponto 4.1.4, os elementos de liga e as condições de austenitização (tempo e temperatura) alteram as temperaturas de transformação. Por esse motivo a morfologia das curvas dilatométricas também são afectadas por esses factores [32].

3.3.1 Determinação das Temperaturas de Transformação

Uma transformação de fase ocorre quando $\Delta L/L_0$ se desvia da linearidade (Figura 3.3). A determinação das temperaturas de transformação pode ser feita por dois processos [32,33,34]:

- método directo: faz-se uma extrapolação da parte linear da curva dilatométrica e projecta-se o ponto de não-linearidade no eixo das temperaturas,

- método da derivada: calcula-se a primeira derivada da curva dilatométrica, os picos correspondem a uma transformação de fase e a base dos picos às temperaturas de início e fim de transformação, projectados no eixo das temperaturas (Figura 3.5).

Por vezes é difícil identificar claramente o início ou o fim da formação de uma dada fase, isto deve-se ao arranque quase simultâneo dessa reacção com outra reacção [33,34]. É o caso da Figura 3.3 b) c) e d), para uma correcta identificação dessa fase, durante o ensaio dilatométrico, deve interromper-se o arrefecimento controlado por têmpera em várias amostras a diferentes temperaturas para posterior análise metalográfica [33].

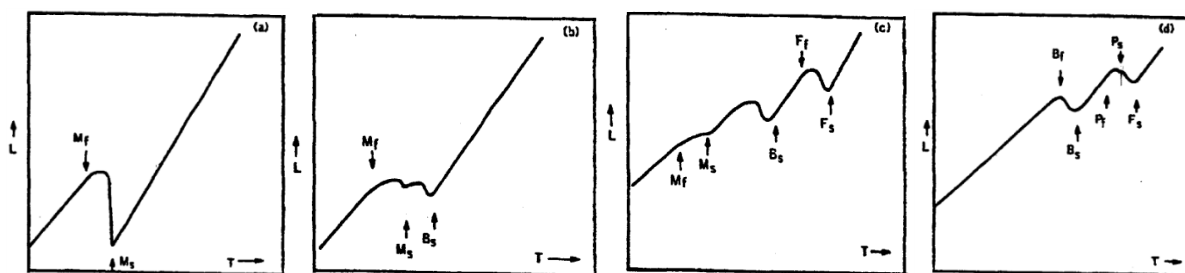


Figura 3.3 -Esquemas de curvas de arrefecimento dilatométricas. a) Com uma transformação, martensítica. b) Com duas transformações, bainítica e martensítica, B_f está coincidente com a transformação martensítica. c) Com três transformações, ferrítica, bainítica e martensítica. d) Com três transformações, ferrítica, perlítica e bainítica, F_f está coincidente com na transformação perlítica. Adaptado de Eldis, 1978 [35]

A transformação martensítica, em alguns casos, pode não ocorrer de forma contínua (Figura 3.4) [33]. A razão para a ocorrência deste fenómeno pode ser explicado pela dissolução incompleta de carbonetos na austenitização (desdobramento da temperatura M_s , em duas temperaturas, M_{s0} e M_{sI}), por gradientes de carbono na austenite, ou seja, existência de zonas mais ricas em carbono que outras, ou precipitação de carbonetos durante o arrefecimento (desdobramento em M_{sI} e M_{sII}) [33].

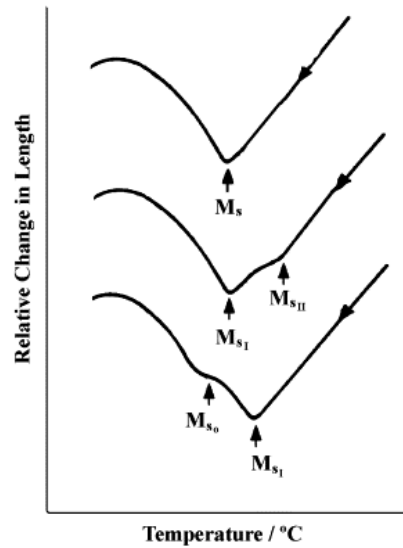


Figura 3.4 - Representação dilatométrica do desdobramento da transformação martensítica [33]

No método da derivada para o cálculo das temperaturas de transformação é necessário eliminar o ruído que existe na curva dilatométrica, caso contrário ao se calcular a derivada esta apresenta um comportamento não linear. Dos filtros e processos existentes [34] o método utilizado foi através de interpolações e extrapolações da curva e só depois se calculou a derivada.

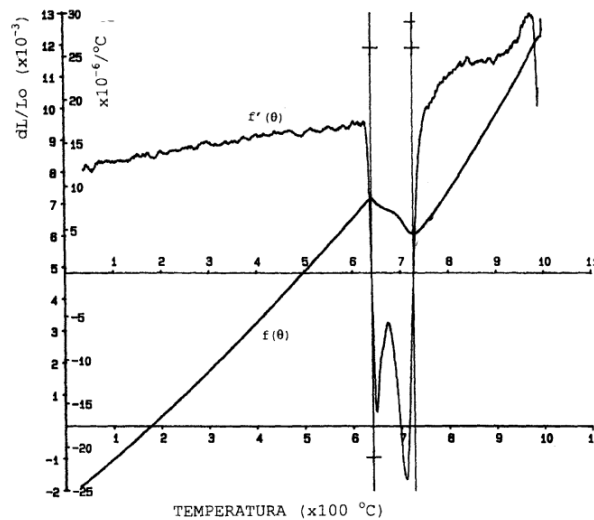


Figura 3.5 - Representação da curva dilatométrica ($dL/L_0=f(\theta)$) e da primeira derivada ($d(dL/L_0)/d\theta=f'(\theta)$) para a determinação das temperaturas de transformação [35]

3.3.2 Determinação da Variação Volúmica de Transformação

Através da variação volúmica é possível determinar a fase responsável por uma dada transformação. Para isso basta conhecer a variação volúmica de transformação e compará-la com a calculada. A tabela seguinte apresenta os valores da extensão das transformações resultantes da decomposição da austenite, em função do teor de carbono. Estes valores resultam de dados experimentais de S. Sjöström [36]:

Tabela 3.4 - Valores da extensão da transformação em função do teor em carbono [36]

%C	Extensão de transformação (dL/L ₀)	
	$\gamma \rightarrow (\alpha, \alpha + \text{Fe}_3\text{C}, \text{B})$	$\gamma \rightarrow \text{M}$
0,18	0,0081	0,0082
0,39	0,0074	0,0086
0,58	0,0072	0,0092
0,74	0,0069	0,0098

Para materiais isotrópicos, a extensão nominal é igual a 1/3 da expansão volúmica nominal [32]:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V_0} \quad (3.1)$$

A percentagem volúmica de transformação foi estimada através da equação (3.1), tendo em conta os dados da Tabela 3.4:

Tabela 3.5 - Percentagem volúmica de transformação para as fases resultantes da decomposição da austenite

%C	Volume de transformação, dV/V ₀ (%)	
	$\gamma \rightarrow (\alpha, \alpha + \text{Fe}_3\text{C}, \text{B})$	$\gamma \rightarrow \text{M}$
0,18	2,43	2,46
0,39	2,22	2,58
0,58	2,16	2,76
0,74	2,07	2,94

Para calcular a percentagem volúmica de transformação do aço em estudo (0,04%C), fez-se uma extrapolação dos dados da Tabela 3.4. Para a transformação martensítica, fez-se também uma regressão polinomial de 2º grau, como se mostra na Figura 3.6.

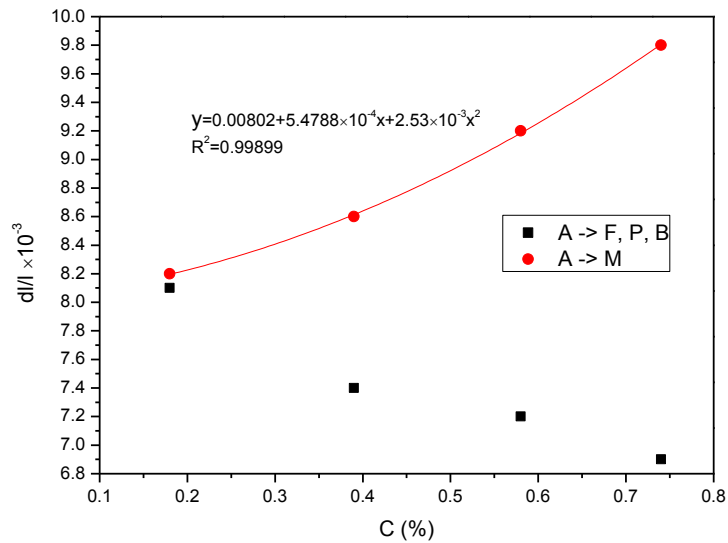


Figura 3.6 - Extensão de transformação em função do teor de carbono

De seguida extrapolou-se até 0% de carbono, porque no ferro puro a extensão de transformação é praticamente igual para todas as fases (Figura 3.7).

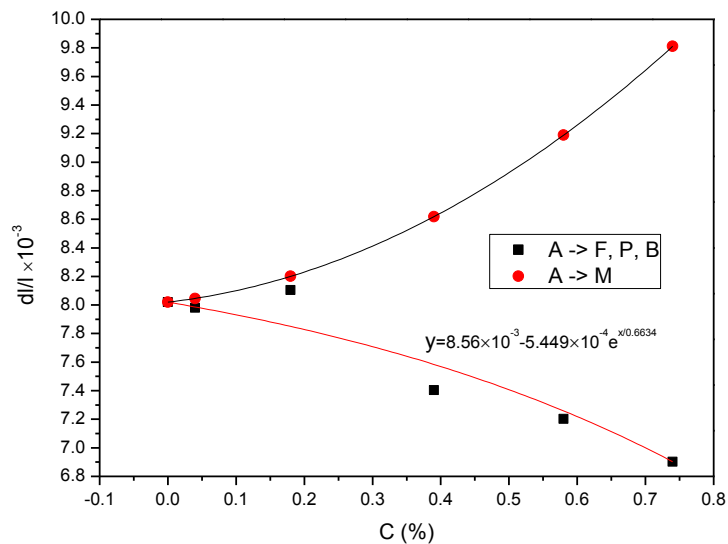


Figura 3.7 - Extensão de transformação em função do teor de carbono, com os valores extrapolados

Para as fases ferrítica, perlítica e bainítica fez-se uma interpolação dos dados experimentais com o calculado para 0% de carbono. A percentagem volúmica da transformação martensítica, para o aço API X 70, foi assim estimada em 2,39% e para as restantes fases é 2,41%.

3.4 Determinação do Tamanho de Grão Austenítico

Para a determinação do tamanho de grão austenítico das microestruturas obtidas, recorreu-se ao programa *ImageJ*. Os grãos medidos formam alvo de duas medições, uma do lado mais comprido e outra do lado mais curto do grão. Com os valores obtidos determinou-se o tamanho de grão médio em micrómetros.

Para a determinação do tamanho de grão ASTM, recorreram-se às normas E 112 e E 1382, e respectivas tabelas 4 e 2 para agrupar os dados obtidos em intervalos correspondentes aos números de grão ASTM.

Resultados e Discussão

4 Resultados e Discussão

Na discussão dos resultados, primeiramente caracterizou-se o aço em estudo, depois analisaram-se os resultados individuais para cada provete dilatométrico e só depois se correlacionou o conjunto.

4.1 Caracterização do Aço API X 70

4.1.1 Carbono Equivalente (CE)

Para o cálculo do teor de carbono equivalente, utilizaram-se as equações (2.1) e (2.2). Segundo a norma API 5L, para teores de carbono igual ou inferior a 0,12% usa-se a fórmula de Ito-Bessyo ($CE(Pcm)$), no qual o valor de $CE(Pcm)$ não deve ser superior a 0,25%:

$$C_E(Pcm) = 0,04 + \frac{0,29}{30} + \frac{1,54}{20} + \frac{0,238}{20} + \frac{0,253}{60} + \frac{0,04}{20} + \frac{0,014}{15} + \frac{0}{10} + 5 \times 0,0003$$

$$C_E(Pcm) = 0,15\%$$

Para teores de carbono maiores que 0,12% a fórmula a utilizar é a do IIW, onde o valor de $CE(IIW)$ não deve ser superior que 0,43%:

$$C_E(IIW) = 0,04 + \frac{1,54}{6} + \frac{0,04 + 0,014 + 0}{5} + \frac{0,253 + 0,238}{15} = 0,34\%$$

Com base nos valores de carbono equivalente calculados e recorrendo à Figura 2.15, conclui-se que este aço, como esperado, apresenta boa soldabilidade.

4.1.2 Carbonetos e nitretos presentes no aço

Os elementos carburígenos são elementos com forte afinidade para se ligarem ao carbono [28,37]. Estes elementos são estabilizadores de ferrite. A lista seguinte indica a ordem crescente de afinidade para o carbono [28,37]:

$$Cr, W, Mo, V, Ti, Nb, Ta, Zr$$

Com base na composição química do aço em estudo, tendo em conta a afinidade dos elementos carburígenos e recorrendo à referência [38], elaborou-se a Tabela 4.1 que corresponde aos carbonetos e nitretos que se podem formar na microestrutura do aço.

Tabela 4.1 - Lista de carbonetos e nitretos de nióbio, molibdênio e crômio

Nióbio	
Carbonetos	Nitretos
NbC	NbN
Nb ₂ C	Nb ₂ N
Nb ₄ C ₃	
Molibdênio	
Carbonetos	Nitretos
Mo ₂ C	-
MoC	
Crômio	
Carbonetos	Nitretos
Cr ₂₃ C ₆	Cr ₂ N
Cr ₇ C ₃	CrN
Cr ₃ C ₂	

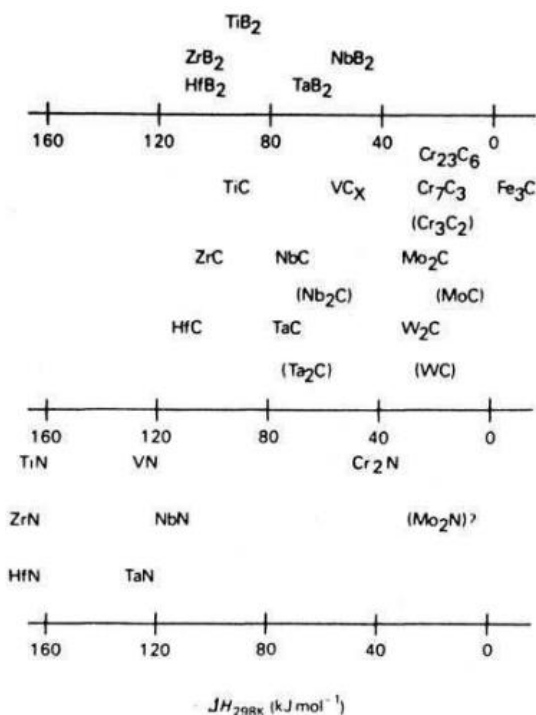


Figura 4.1 - Entalpia de formação de carbonetos, nitretos e boretos [8]

Com base na informação da Tabela 4.1 e da Figura 4.1, verificou-se que os carbonetos e nitretos de nióbio são os primeiros a formarem-se. Como foi abordado no capítulo anterior, os carbonetos e nitretos de nióbio apresentam uma forte contribuição para a microestrutura do aço. Contudo provavelmente também se podem encontrar carbonetos e nitretos de crômio e carbonetos de molibdênio, pa-

ra além de outras estruturas mais complexas envolvendo a cementite. Caso o carbono disponível (0,04%) se ligasse a todo o nióbio, molibdénio e crómio existente no aço, ainda sobriariam cerca de 0,03% de carbono (percentagem ponderal).

4.1.3 Microdureza do aço

Existem fórmulas para prever a microdureza de uma dada fase de um determinado aço. As fórmulas seguintes são exemplo disso, contudo estas fórmulas empíricas podem ser demasiado simplistas e só se aplicam numa dada gama de composições.

Uma das fórmulas para determinar a microdureza Vickers (HV) com estrutura ferrítica-perlítica é a seguinte [39,40]:

$$HV_{FP} = 42 + 223(\%C) + 53(\%Si) + 30(\%Mn) + 13(\%Ni) + 7(\%Cr) + 19(\%Mo) + (10 - 19(\%Si) + 4(\%Ni) + 8(\%Cr) + 130(\%V)) \text{Log}(v) \quad (4.1)$$

para a estrutura bainítica a fórmula da microdureza Vickers é [39,40]:

$$HV_B = -323 + 185(\%C) + 330(\%Si) + 153(\%Mn) + 65(\%Ni) + 144(\%Cr) + 191(\%Mo) + (89 + 53(\%C) - 55(\%Si) - 22(\%Mn) - 10(\%Ni) - 20(\%Cr) - 33(\%Mo)) \text{Log}(v) \quad (4.2)$$

por fim, para a fase martensítica a fórmula da microdureza Vickers é [39,40,41]:

$$HV_M = 127 + 949(\%C) + 27(\%Si) + 11(\%Mn) + 8(\%Ni) + 16(\%Cr) + 21\text{Log}(v) \quad (4.3)$$

onde v é a taxa de arrefecimento em °C/h, e as quantidades dos elementos químicos encontram-se em percentagens ponderais. Estas equações são válidas para temperaturas de austenitização de 800 a 1100°C, para tempos inferiores a 1h, e com a seguinte gama de composições [42]: $0,1 < \%C < 0,5$; $< 1 \%Si$; $< 3 \%Cr$; $Mn \leq 2\%$, $< 4 \%Ni$; $< 1 \%Mo$, $(\%Mn + \%Ni + \%Cr + \%Mo) < 5\%$.

A Figura 4.2, relaciona a dureza de um aço em função do teor em carbono. Como se pode observar, quando o teor em carbono é muito baixo a dureza decresce abruptamente, por esse motivo estas fórmulas apenas podem dar uma ideia do valor da dureza do aço em estudo. Geralmente a dureza é directamente proporcional à resistência do aço e inversamente proporcional à ductilidade e tenacidade [25]. Contudo nos aços HSLA esta relação não se aplica, o reduzido tamanho de grão influencia tanto o aumento da resistência como o aumento da tenacidade.

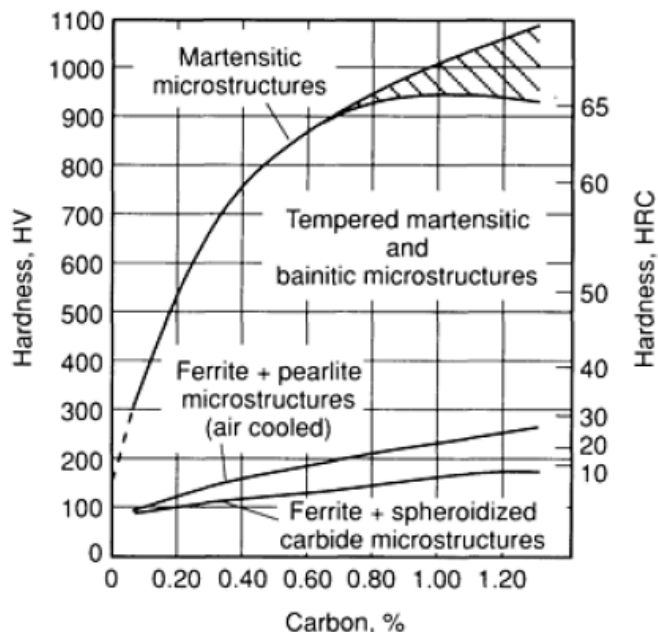


Figura 4.2 - Dureza em função do teor em carbono para várias microestruturas de aços. Na microestrutura martensítica a área a sombreado representa o efeito da austenite retida [25]

4.1.4 Cálculo Empírico das temperaturas de transformação

As fórmulas seguintes são expressas em graus Celsius e os elementos químicos são apresentados em percentagens ponderais.

Temperatura de transformação da austenite: A_{c1} e A_{c3}

Existem várias fórmulas empíricas para o cálculo de A_{c1} e A_{c3} , contudo nem todas se aplicam à composição química do aço em estudo. As fórmulas de Andrews, aplicam-se para aços com teores em carbono inferiores a 0,6% [43]:

$$A_{c1} = 723 - 20,7(\%Mn) - 16,9(\%Ni) + 29,1(\%Si) - 16,9(\%Cr) \quad (4.4)$$

$$\sigma_{A_{c1}} = 11,5 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$A_{c3} = 910 - 203(\%C) - 15,2(\%Ni) + 44,7(\%Si) + 104(\%V) + 31,5(\%Mo) \quad (4.5)$$

$$\sigma_{A_{c3}} = 16,7 \text{ } ^\circ\text{C}$$

As fórmulas de Kasatkin resultaram de um modelo matemático, que teve como base a observação de 810 temperaturas A_{c1} e 850 temperaturas A_{c3} de diferentes aços e tem em conta a influência de alguns elementos de liga conjugados [44]:

$$\begin{aligned}
 A_{c_1} = & 723 - 7,08(\%Mn) + 37,7(\%Si) + 18,1(\%Cr) + 44,2(\%Mo) + 8,95(\%Ni) + \\
 & 50,1(\%V) + 21,7(\%Al) + 3,18(\%W) + 297(\%S) - 830(\%N) - \\
 & 11,5(\%C)(\%Si) - 14(\%Mn)(\%Si) - 3,10(\%Si)(\%Cr) - \\
 & 57,9(\%C)(\%Mo) - 15,5(\%MN)(\%Mo) - 5,28(\%C)(\%Ni) - \\
 & 6(\%Mn)(\%Ni) + 6,77(\%Si)(\%Ni) - 0,8(\%Cr)(\%Ni) - 27,4(\%C)(\%V) + \\
 & 30,8(\%Mo)(\%V) - 0,84(\%Cr)^2 - 3,36(\%Mo)^2 - 0,46(\%Ni)^2 - 28(\%V)^2
 \end{aligned} \tag{4.6}$$

$$\sigma_{Ac_1} = 10,8 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\begin{aligned}
 A_{c_3} = & 912 - 370(\%C) - 27,4(\%Mn) + 27,3(\%Si) - 6,35(\%Cr) - 32,7(\%Ni) + \\
 & 95,2(\%V) + 190(\%Ti) + 72(\%Al) + 64,5(\%Nb) + 5,57(\%W) + \\
 & 332(\%S) + 276(\%P) + 485(\%N) - 900(\%B) + 16,2(\%C)(\%Mn) + \\
 & 32,3(\%C)(\%Si) + 15,4(\%C)(\%Cr) + 48(\%C)(\%Ni) + \\
 & 4,32(\%Si)(\%Cr) - 17,3(\%Si)(\%Mo) - 18,6(\%Si)(\%Ni) + \\
 & 4,8(\%Mn)(\%Ni) + 40,5(\%MO)(\%V) + 174(\%C)^2 + 2,46(\%Mn)^2 - \\
 & 6,86(\%Si)^2 - 0,322(\%Cr)^2 + 9,9(\%Mo)^2 + 1,24(\%Ni)^2 - 60,2(\%V)^2
 \end{aligned} \tag{4.7}$$

$$\sigma_{Ac_3} = 14,5 \text{ } ^\circ\text{C}$$

as equações de Kasatkin são válidas para esta gama de composições: C ≤ 0,83%; Mn ≤ 2,0%; Si ≤ 1,0%; Cr ≤ 2,0%; Mo ≤ 1,0%; Ni ≤ 3,0%; V ≤ 0,5%; W ≤ 1,0%; Ti ≤ 0,15%; Al ≤ 0,2%; Cu ≤ 1,0%; Nb ≤ 0,20%; P ≤ 0,040%; S ≤ 0,040%; N ≤ 0,025%; B ≤ 0,010% [44].

Para o cálculo de Ac₃ a fórmula de Park foi desenvolvida para aços de alta resistência dúcteis e laminados a quente [45]:

$$\begin{aligned}
 A_{c_3} = & 955 - 350(\%C) - 25(\%Mn) + 51(\%Si) + 106(\%Nb) + 100(\%Ti) + \\
 & 68(\%Al) - 11(\%Cr) - 33(\%Ni) - 16(\%Cu) + 67(\%Mo)
 \end{aligned} \tag{4.8}$$

Temperatura de transformação da austenite: Ar₃

Para aços microligados com Nb laminados a quente aplica-se a fórmula de Ouchi [46]:

$$\begin{aligned}
 Ar_3 = & 910 - 310(\%C) - 80(\%Mn) - 20(\%Cu) - 15(\%Cr) - 55(\%Ni) - \\
 & 80(\%Mo) + 0,35(h - 8)
 \end{aligned} \tag{4.9}$$

onde h representa a espessura em mm da chapa laminada. A gama de composições químicas onde se pode aplicar a fórmula de Ouchi é: 0,03-0,16% C; 0,15-0,45% Si; 0,8-2,22% Mn; 0,01-0,022% P; 0,005-0,15% S; 0-1,2% Cu; 0-2,3% Ni; 0-0,8% Cr; 0-0,8% Mo; 0-0,17% Nb; 0-0,3% V; 0,01-0,05% Al [46].

A fórmula de Sekine foi determinada através de dados resultantes de aços laminados a quente [47]:

$$Ar_3 = 868 - 396(\%C) - 68,1(\%Mn) + 24,6(\%Si) - 36,1(\%Ni) - 24,8(\%Cr) - 20,7(\%Cu) \quad (4.10)$$

Enquanto que a fórmula de Shiga foi determinada através de dados obtidos pelo processo de laminagem a quente [48]:

$$Ar_3 = 910 - 273(\%C) - 74(\%Mn) - 56(\%Ni) - 16(\%Cr) - 9(\%Mo) - 5(\%Cu) \quad (4.11)$$

Para aços laminados a quente aplica-se a fórmula de Blás [49]:

$$Ar_3 = 903 - 328(\%C) - 102(\%Mn) + 116(\%Nb) - 0,909 v \quad (4.12)$$

$$\sigma_{Ar_3} = 5 \text{ }^\circ\text{C}$$

onde v representa a velocidade de arrefecimento em $^\circ\text{C}/\text{s}$. Esta fórmula aplica-se a esta gama de composições e para estas velocidades de arrefecimento: 0,024-0,068% C; 0,27-0,39% Mn; 0,004-0,054% Al; 0-0,094% Nb; 0,0019-0,0072% N; 1-35 $^\circ\text{C}/\text{s}$ [42]. O teor de Mn do aço em estudo excede o limite superior do teor em Mn da gama de composições que se aplicam a esta fórmula.

Temperatura de transformação da austenite: B_s

Para o cálculo de B_s uma das fórmulas mais utilizadas é a fórmula de Stevens e Haynes [50]. E serviu de ponto de partida para outros autores como Kunitake e Okada, Kirkaldy e Venugopalan, e Lee [50]. A gama de composições químicas onde se podem aplicar estas fórmulas é: 0,1-0,8% C; 0,2-1,7% Mn; 0,1-0,7% Si; 0-4,5% Ni; 0-4,5% Cr; 0-2,0% Mo [50]. Como o teor em carbono do aço em estudo sai fora dos limites da aplicação destas fórmulas, pode estar-se a induzir um erro na estimativa de B_s . Das fórmulas acima mencionadas a de Kirkaldy e Venugopalan, e a de Lee são as que melhor se adaptam a aços de baixo teor em carbono [50]. Fórmula de Kirkaldy [51]:

$$B_s = 656 - 57,7(\%C) - 75(\%Si) - 35(\%Mn) - 15,3(\%Ni) - 34(\%Cr) - 41,2(\%Mo) \quad (4.13)$$

Fórmula de Lee [50]:

$$B_s = 745 - 110(\%C) - 59(\%Mn) - 39(\%Ni) - 68C(\%Cr) - 106(\%Mo) + 17(\%Mn)(\%Ni) + 6(\%Cr)^2 + 29(\%Mo)^2 \quad (4.14)$$

A fórmula proposta por Suehiro também se aplica a aços de baixo teor em carbono, contudo só tem em conta a contribuição do carbono e do manganês para o cálculo de B_s [52]:

$$B_s = 718 - 425(\%C) - 42,5(\%Mn) \quad (4.15)$$

Temperatura de transformação da austenite: M_s

Para o cálculo de M_s recorreram-se as fórmulas de Andrews [43]:

$$M_s = 539 - 423(\%C) - 30,4(\%Mn) - 17,7(\%Ni) - 12,1(\%Cr) - 11(\%Si) - 7(\%Mo) \quad (4.16)$$

$$M_s = 512 - 453(\%C) - 16,9(\%Ni) + 15(\%Cr) - 9,5(\%Mo) + 217(\%C)^2 - 71,5(\%C)(\%Mn) - 67,6(\%C)(\%Cr) \quad (4.17)$$

as duas fórmulas são válidas para o seguinte limite de composições químicas: $C < 0,6\%$; $Mn < 4,9\%$; $Cr < 5\%$; $Ni < 5\%$; $Mo < 5,4\%$ [42]:

A fórmula de Steven e Haynes para o cálculo de M_s aplica-se a aços de baixo teor em carbono [53]:

$$M_s = 561,1 - 473,9(\%C) - 33(\%Mn) - 16,7(\%Ni) - 16,7(\%Cr) - 21,1(\%Mo) \quad (4.18)$$

O cálculo das temperaturas de transformação teóricas do aço em estudo encontram-se compiladas na Tabela 4.2

4.2 *Análise dilatométrica e micrográfica*

Os resultados dilatométricos obtidos foram tratados recorrendo ao programa *Origin Pro 8*. A identificação dos microconstituintes presentes foi um dos maiores desafios deste trabalho, por esse motivo, nos resultados dilatométricos preferiu usar-se a seguinte notação para assinalar as transformações ocorridas durante o arrefecimento:

- T_{S_0} - temperatura de início de uma transformação que ocorreu antes da transformação com maior expressão dilatométrica;
- T_{S_I} - temperatura de início de uma transformação com maior expressão dilatométrica;
- $T_{S_{II}}$ - temperatura de início de uma transformação que ocorreu depois da transformação com maior expressão;
- T_f - temperatura de final de transformação ou transformações.

Iniciaremos a apresentação de resultados começando pela amostra do material base, continuando esta apresentação com a análise do provete dilatométrico arrefecido mais lentamente (provete 14) e assim sucessivamente, até ao provete sujeito ao arrefecimento mais rápido (provete 1).

4.2.1 **Material Base**

O provete de onde se retirou a amostra para análise metalográfica não foi sujeito a ensaio dilatométrico. Assim a sua microestrutura é comprovadamente característica do aço sujeito a uma laminagem a quente controlada. Na Figura 4.3 pode observar-se uma matriz essencialmente ferrítica, com alguma perlite e outros carbonetos. O grão ferrítico encontra-se bastante alongado devido ao processo de laminagem. A dureza média do material base foi de 198 ± 2 HV1.



Figura 4.3 - Micrografias ópticas do material base: a) e b) contrastadas com Reagente de Marshall. c) contrastada com picral. Observadas com uma objectiva de 20x a) e c), e com uma objectiva de 50x b)

4.2.2 Provetes 14 - 1°C/s

A determinação das temperaturas Ac_1 e Ac_3 foi feita de igual forma para todos os provetes, recorrendo-se ao método directo. A determinação das temperaturas de transformação, durante o arrefecimento, foi feita pelo método da primeira derivada para todas as curvas (Anexo A.2).

Na Figura 4.4 encontra-se representada a curva dilatométrica do provete 14, as setas indicam o sentido do ciclo térmico (aquecimento e arrefecimento), também se encontram indicadas as transformações que ocorreram nesta amostra e na caixa da respectiva figura são indicados os valores obtidos para as temperaturas das transformações.

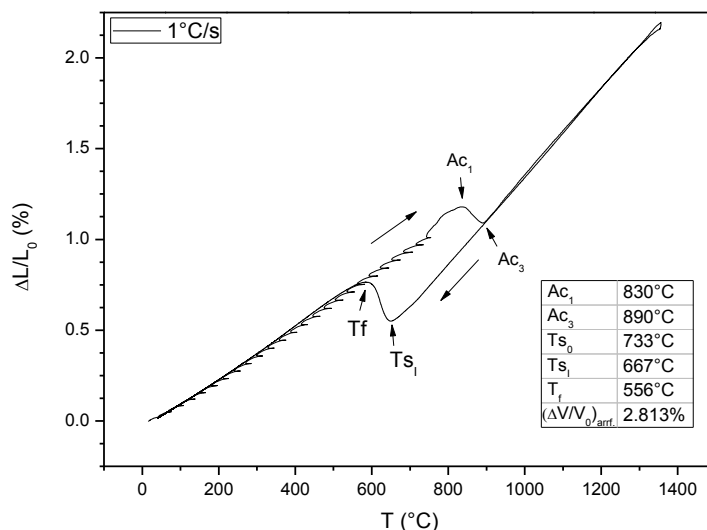


Figura 4.4 - Curva dilatométrica para o provete 14 (1°C/s)

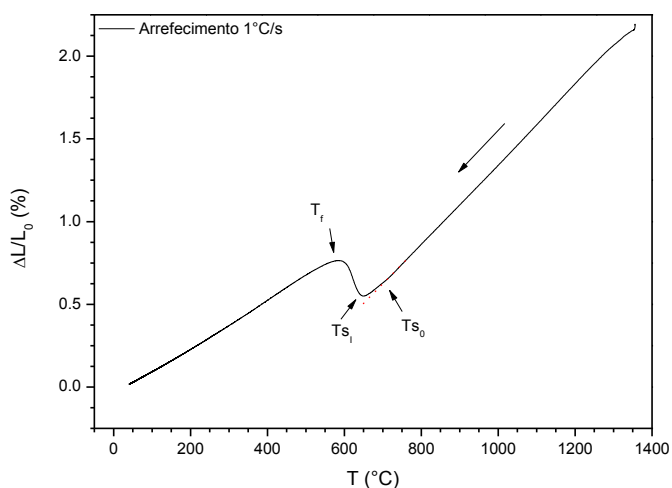


Figura 4.5 - Curva de arrefecimento para o provete 14, com temperaturas de transformação assinaladas

Na Figura 4.5 estão assinaladas as transformações observadas durante o arrefecimento, como se pode observar existe uma perturbação no declive da curva por volta dos 733°C, indicando o arranque de uma transformação (Ts₀), essa transformação é encoberta pela transformação que se inicia pouco depois (Ts₁), por volta dos 667°C e a linearidade da curva retoma depois dos 556°C indicando o fim das transformações (T_f).

A variação volúmica de transformação da austenite no aquecimento (α→γ) foi cerca de 3% (igual em todos os provetes ensaiados, pois as condições de aquecimento impostas foram iguais para todos os provetes). A variação volúmica total

de transformação no arrefecimento, ambas medidas para um valor extrapolado para 20°C, foi de 2,8%.

Na análise micrográfica (Figura 4.6), pode observar-se ferrite quasi-poligonal (esta estrutura forma-se em condições próximas das condições de equilíbrio) e ferrite alotriomórfica, existem carbonetos dispersos pela matriz e alguma perlite.

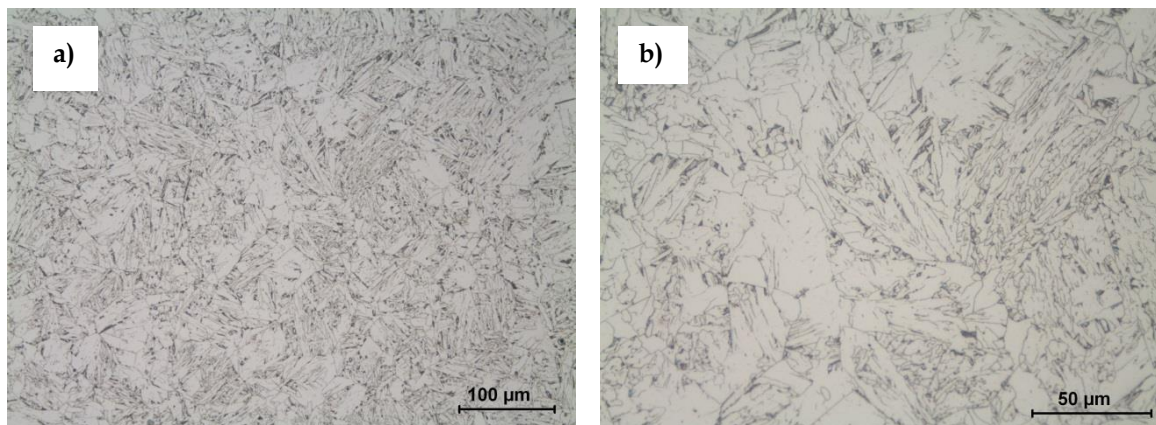


Figura 4.6 - Micrografias ópticas da amostra retirada do provete 14, contrastadas com reagente de Marshall: a) objectiva de 20x e b) objectiva de 50x

Como a microestrutura é essencialmente constituída por ferrite alotriomórfica, e esta cresce nos limites de grão da fase-mãe austenítica, não foi possível determinar o tamanho de grão austenítico.

A dureza média da amostra 14 foi de 181±4 HV1.

4.2.3 Provete 13 - 2,3°C/s

Na Figura 4.7 encontra-se representada a curva dilatométrica para o provete 13. A curva dilatométrica correspondente ao aquecimento e à semelhança do que acontece em todos os provetes ensaiados, apresenta um comportamento anormal. Nos provetes 14 a 4 regista-se um comportamento não linear até ao início da transformação austenítica, apresentando uma “bossa” aos 770-790°C. Do provete 3 ao provete 1 o seu comportamento nunca é linear sendo impossível determinar Ac_1 e Ac_3 . Uma possível explicação, para este comportamento nada característico de uma curva dilatométrica, pode ser devido às elevadas velocidades de aquecimento aplicadas: a etapa de aquecimento durou apenas 5 segundos, e o equipamento dilatométrico pode não responder às elevadas velocidades de aquisição exigidas. A “bossa” que aparece por volta dos 770-790°C baliza o valor de A_2 da ferrite.

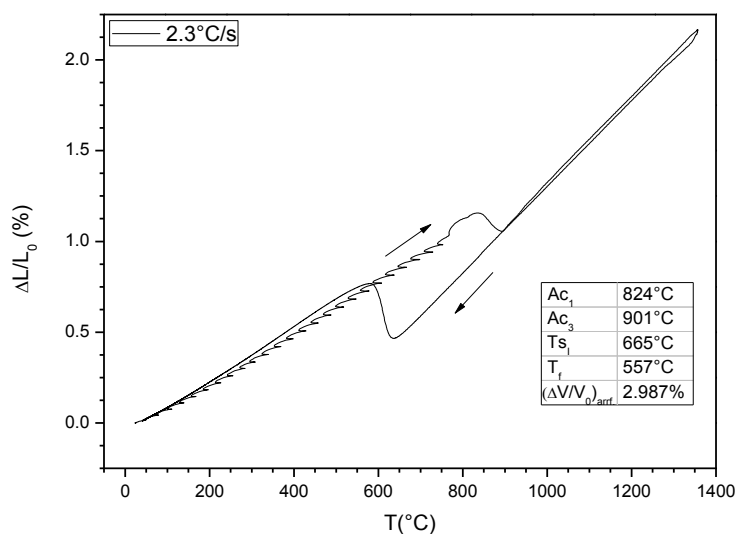


Figura 4.7 - Curva dilatométrica para o provete 13 (2,3°C/s)

Neste provete, ao contrário do que ocorreu no provete anterior, já não se observa o início da transformação que ocorreu antes de Ts₁. Isto pode dever-se ao facto da primeira fase que apareceu no provete 14, já não apareça neste provete; ou por outro lado poderá dever-se com o aumento da velocidade de arrefecimento que poderá fazer com que o início da transformação ocorra mais tarde e esta transformação fique totalmente coincidente com a transformação seguinte.

A variação volúmica de transformação durante a fase de arrefecimento foi de 2,9%.

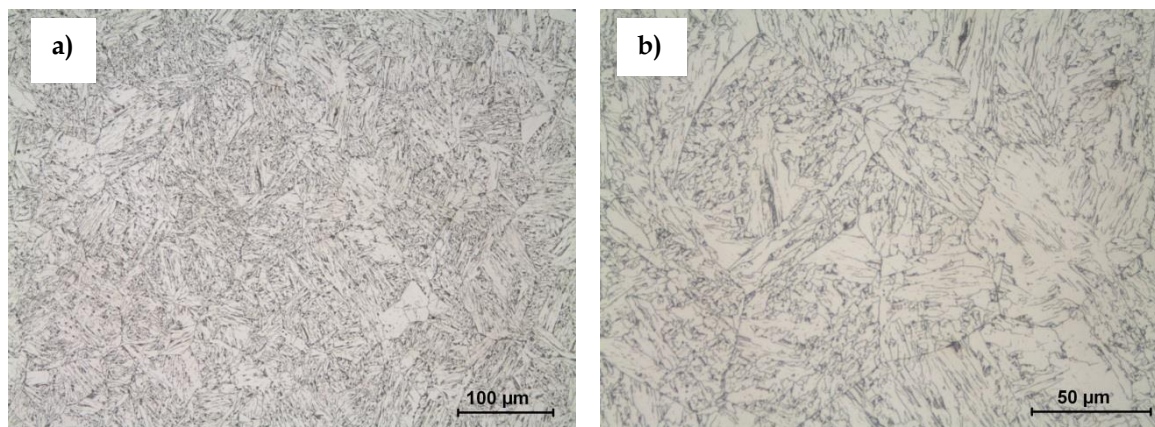


Figura 4.8 - Micrografias ópticas da amostra retirada do provete 13, contrastadas com reagente de Marshall: a) objectiva de 20x e b) objectiva de 50x.

Com base na Figura 4.8, verificam-se alterações entre a microestrutura da amostra anterior. A primeira diferença é a quantidade de ferrite quasi-polinomial existente, quase que desapareceu por completo. Outra diferença é a nível da ferrite alotriomórfica, que é em muito menor número. Nesta microestrutura ao contrário da anterior é possível observar os limites de grão austeníticos. A ferrite tem uma forma mais fina (alongada), existem zonas com ferrite de Widmanstätten e na matriz existem zonas cuja morfologia se assemelha à perlite e carbonetos.

O tamanho de grão médio austenítico para esta amostra é de $53,3 \mu\text{m}$, correspondendo a um tamanho de grão ASTM nº 5, no Anexo A.3 encontram-se os histogramas do tamanho de grão de cada amostra.

A dureza média desta amostra foi de $198 \pm 2\text{HV1}$.

4.2.4 Provetes 12 - ao ar

O arrefecimento deste provete decorreu ao ar (velocidade média de $3,1 \text{ }^\circ\text{C/s}$), não havendo qualquer controlo da temperatura durante o seu arrefecimento. Por essa razão, nem sempre se pode comparar directamente o comportamento deste provete com os restantes, pois este seguiu uma lei de arrefecimento diferente dos outros.

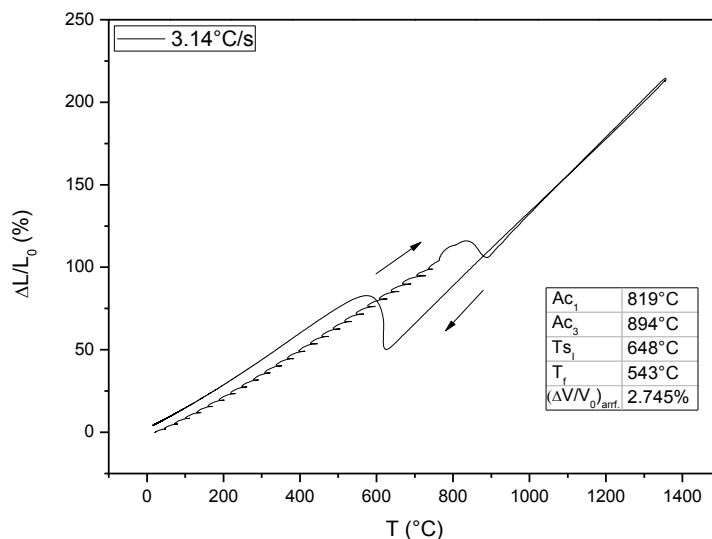


Figura 4.9 - Curva dilatométrica do provete 12 ($3,14^\circ\text{C/s}$)

Na Figura 4.9 encontra-se representada a curva dilatométrica do provete 12 e as respectivas temperaturas de transformação. A variação volúmica de transformação no arrefecimento foi de $2,7\%$.

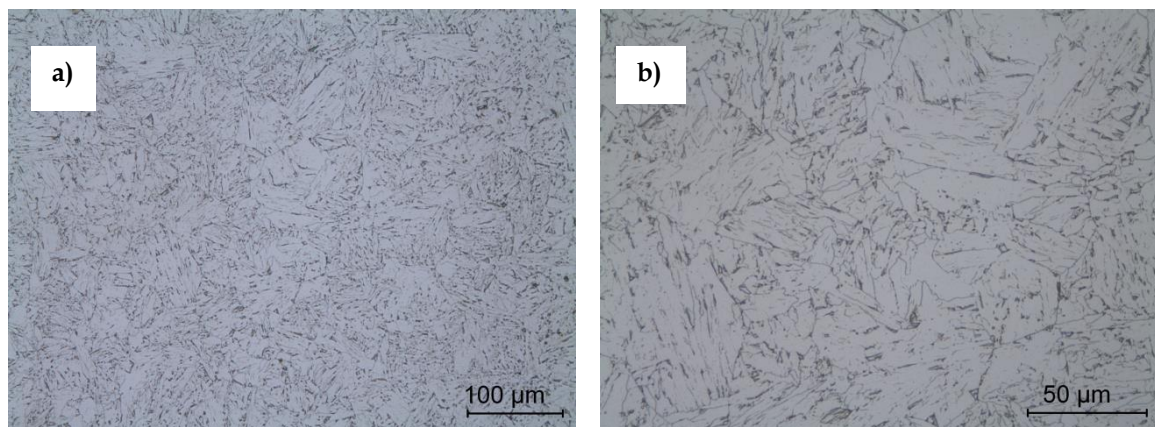


Figura 4.10 - Micrografias ópticas da amostra do provete 12, contrastadas com reagente de Marshall: a) objectiva de 20x e b) objectiva de 50x

A Figura 4.10 apresenta a micrografia da amostra retirada do provete 12, quando comparada com a micrografia da amostra anterior, esta não apresenta uma microestrutura tão fina. A matriz é essencialmente ferrítica (alguma ferrite alotriomórfica) com algumas zonas perlíticas.

O tamanho de grão médio austenítico obtido foi de 56,3 µm, correspondendo a um tamanho de grão ASTM nº 5,5.

A dureza média desta amostra foi de 201±4HV1.

4.2.5 Provette 11 - 5°C/s

A Figura 4.11 e Figura 4.12 apresentam as curvas dilatométricas do provete 11.

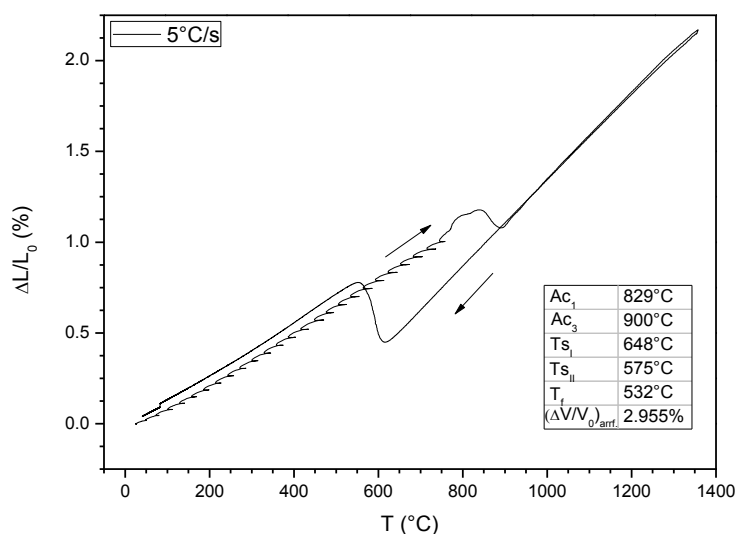


Figura 4.11 - Curva dilatométrica do provete 11 (5°C/s)

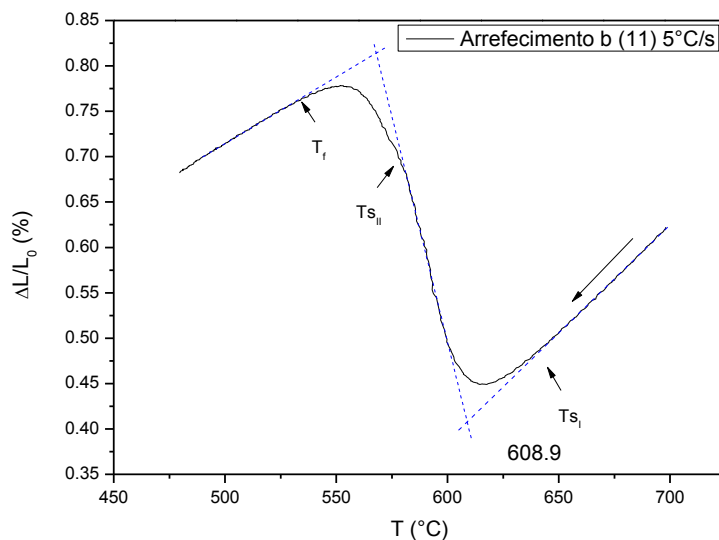


Figura 4.12 - Pormenor da curva de arrefecimento do provete 11

Como se pode observar na Figura 4.12 há um duplo arranque de transformação, ou seja, antes de completa a primeira transformação já se iniciou outra transformação. A variação volúmica de transformação no arrefecimento foi de 3,0%.

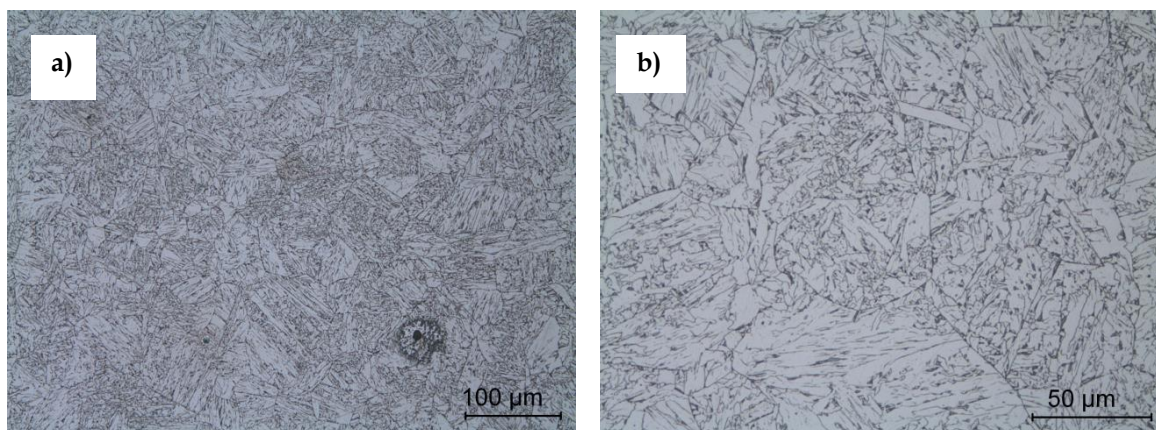


Figura 4.13 - Micrografias ópticas da amostra retirada do provete 11, contrastadas com reagente de Marshall: a) objectiva de 20x e b) objectiva de 50x

Recorrendo à Figura 4.13, pode observar-se uma microestrutura mais fina que as anteriores, há uma grande diferença na morfologia microestrutural das amostras anteriores com esta. A matriz desta amostra é constituída por ferrite fina, começando a sugerir uma estrutura bainítica, e por ferrite Widmanstätten. O tamanho de grão médio austenítico obtido para esta amostra foi de 49,7 μm , correspondendo a um tamanho de grão ASTM nº 5.

A dureza média desta amostra foi de 207 \pm 3HV1.

4.2.6 Provette 10 -10°C/s

Na Figura 4.14 estão representadas as curvas dilatométricas deste provete e as respectivas temperaturas de transformação. A variação volúmica de transformação no arrefecimento foi de 2,7%.

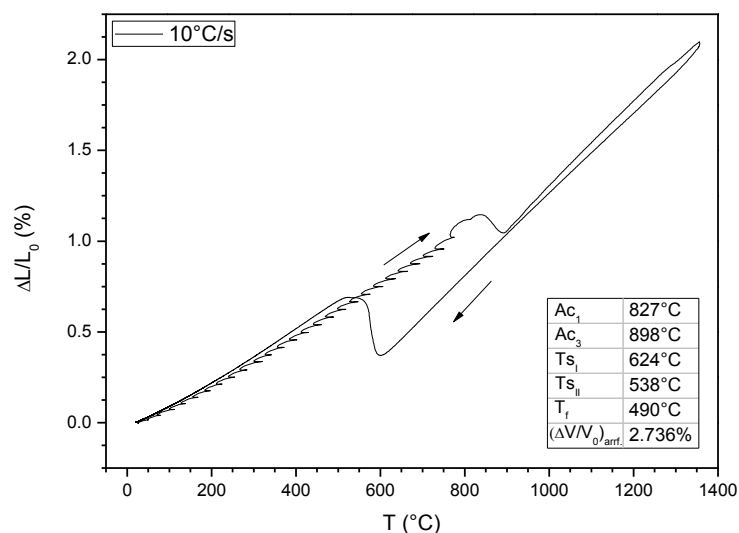


Figura 4.14 - Curva dilatométrica do provete 10 (10°C/s)

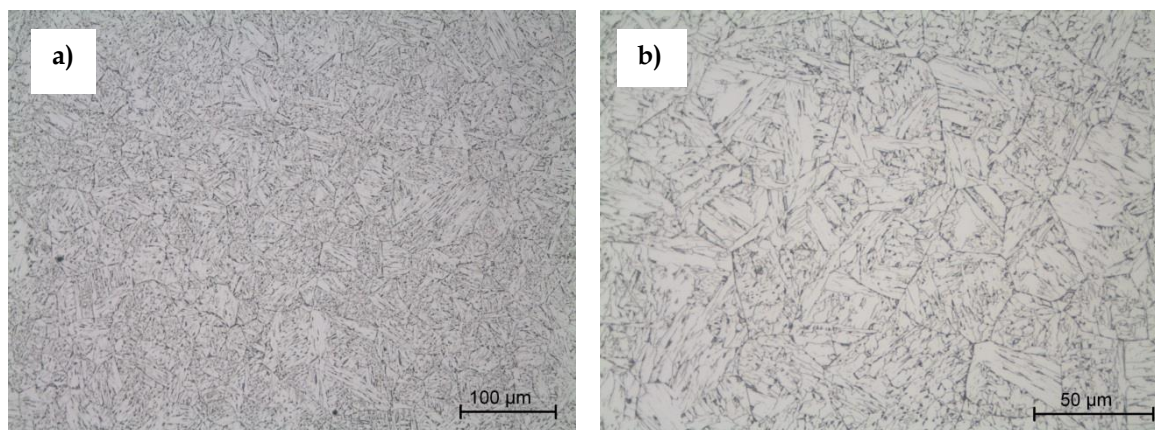


Figura 4.15 - Micrografias ópticas da amostra retirada do provete 10, contrastadas com reagente de Marshall: a) objectiva de 20x e b) objectiva de 50x

A análise desta microestrutura revela uma matriz dominada por uma ferrite bainítica, com grãos alongados e finos, e ferrite de Widmanstätten, esta com tendência a diminuir com o aumento da velocidade de arrefecimento. O tamanho de grão médio austenítico para esta amostra foi de 46,2 μm, correspondendo a um tamanho de grão ASTM nº 5,5.

A dureza média desta amostra foi de 225±7HV1.

4.2.7 Provette 9 - 20°C/s

A Figura 4.16 representa as curvas dilatométricas do provete 9 e as respectivas temperaturas de transformação.

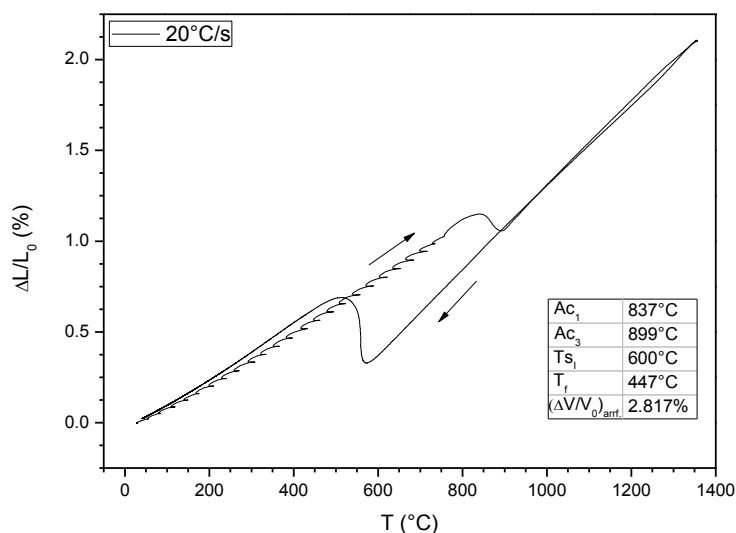


Figura 4.16 - Curva dilatométrica do provete 9 (20°C/s)

Na curva de arrefecimento deste provete só foi possível identificar o arranque de uma transformação. Tanto poderá ser uma única transformação a ocorrer, como poderá haver outras transformações a arrancar com uma diferença de temperaturas pequena. A variação volúmica de transformação no arrefecimento para este provete foi de 2,8%.

Analisando as micrografias da Figura 4.17 e comparando-as com as micrografias da amostra do provete anterior, não se evidenciam muitas diferenças, apenas uma microestrutura ligeiramente mais fina devido ao aumento da velocidade de arrefecimento. O tamanho de grão médio austenítico para a amostra 9 foi de 50,6 μm , correspondendo a um tamanho de grão ASTM n° 5.

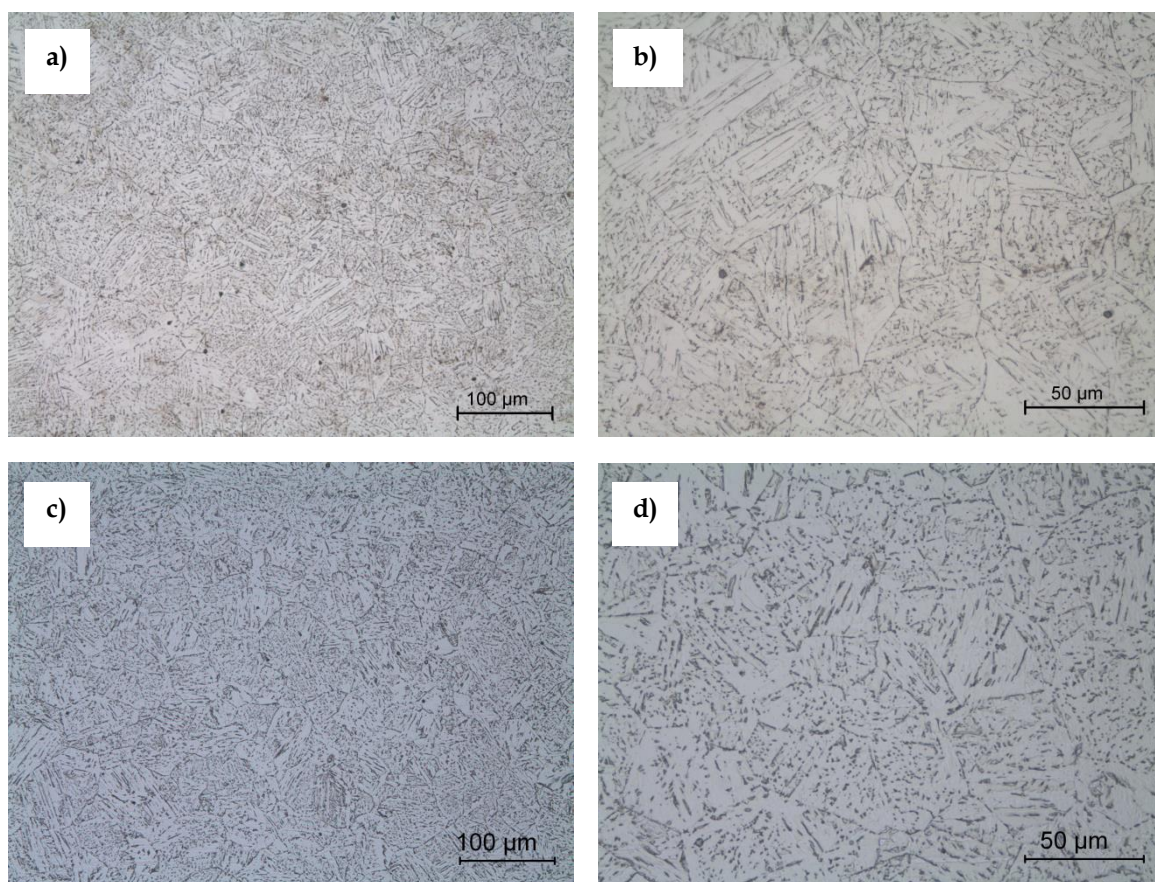


Figura 4.17 - Micrografias ópticas da amostra retirada do provete 9, contrastadas com reagente de Marshall, a) e b) e com picral c) e d). Observadas com uma objectiva de 20x a) e c) e com uma objectiva de 50x b) e d)

A dureza média desta amostra foi de 226 ± 5 HV1. Pela comparação das duas microdurezas verifica-se que as duas microestruturas são muito semelhantes.

4.2.8 Provete 8 - 30°C/s

Na Figura 4.18 estão representadas as curvas dilatométricas e as temperaturas de transformação para o provete 8. A variação volúmica de transformação no arrefecimento para este provete foi de 2,9%.

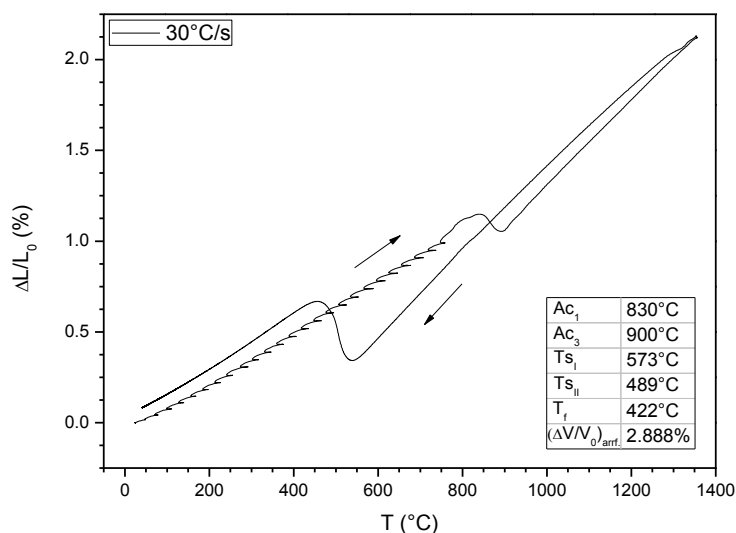


Figura 4.18 - Curva dilatométrica do provete 8 (30°C/s)

Como se pode comprovar pela Figura 4.19, o provete 8 apresenta um duplo arranque na curva de arrefecimento, sugerindo o arranque de duas transformações.

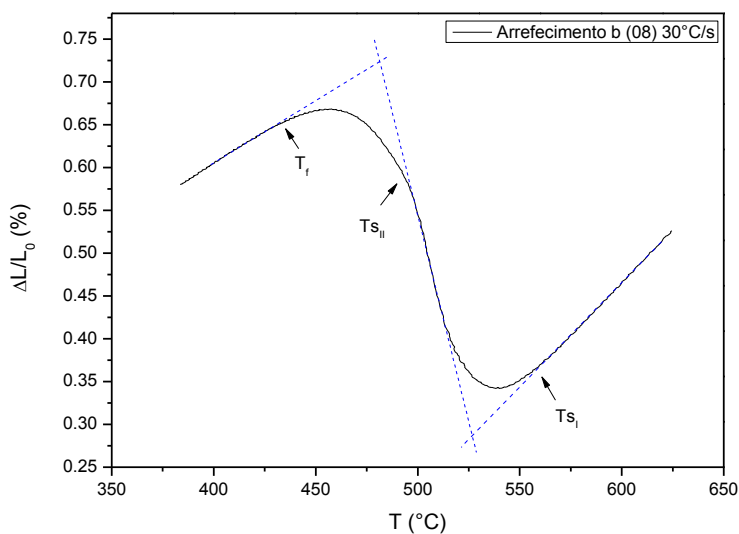


Figura 4.19 - Pormenor da curva de arrefecimento do provete 8, evidenciando uma "dupla" transformação

Analisando as microestruturas obtidas (Figura 4.20) e comparando-as com micrografias anteriores, denota-se uma microestrutura com uma matriz bainítica mais fina e o aparecimento de ferrite acicular. A dureza média desta amostra foi de $245 \pm 6 \text{HV1}$. Este aumento de dureza pode ser explicado pelo aparecimento de ferrite acicular.

O tamanho de grão médio austenítico para a amostra 8 foi de $49,5 \mu\text{m}$, correspondendo a um tamanho de grão ASTM n° 5.

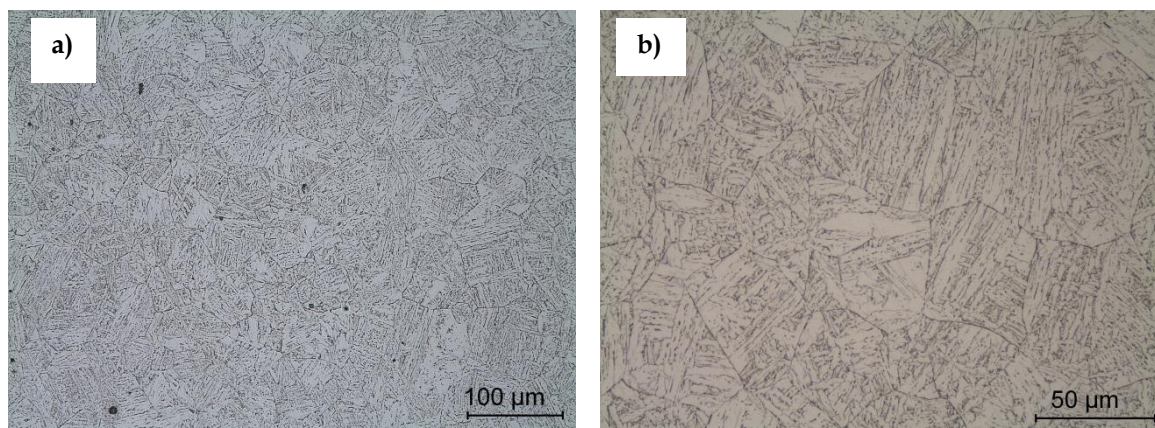


Figura 4.20 - Micrografias ópticas da amostra 8, contrastadas com reagente de Marshall: a) objectiva de 20x e b) objectiva de 50x

4.2.9 Provet 7 - 40°C/s

Na figura seguinte estão representadas as curvas dilatométricas e as temperaturas de transformação, referentes ao provete 7. A variação volúmica de transformação no arrefecimento foi de 2,8%.

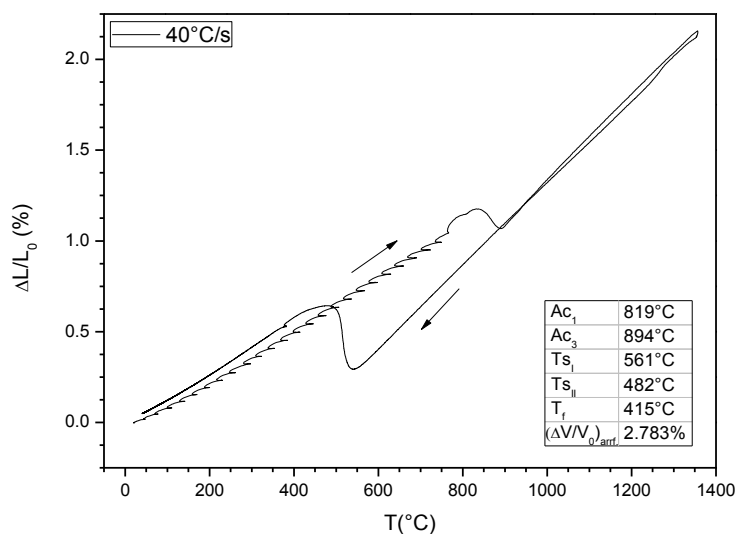


Figura 4.21 - Curva dilatométrica do provete 7 (40°C/s)

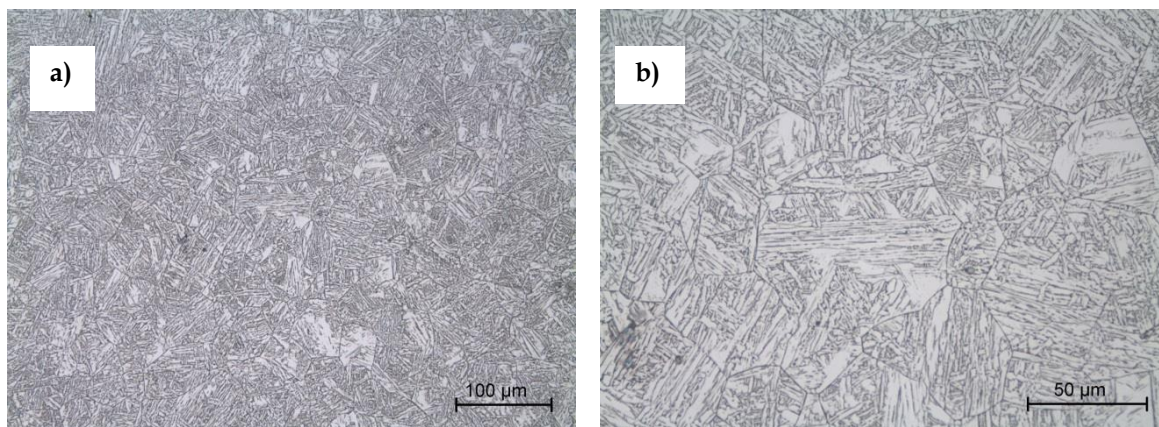


Figura 4.22 - Micrografias ópticas da amostra retirada do provete 7, contrastadas com reagente de Marshall: a) objectiva de 20x e b) objectiva de 50x

As microestruturas da Figura 4.22 são semelhantes às micrografias anteriores, sendo a matriz bainítica cada vez mais refinada. O tamanho de grão médio austenítico para esta amostra foi de 41,7 μm , correspondendo a um tamanho de grão ASTM nº 5,5.

A dureza média desta amostra foi de $237 \pm 3 \text{HV1}$.

4.2.10 Provete 6 - 60°C/s

Na figura seguinte estão representadas as curvas dilatométricas e as temperaturas de transformação, referentes ao provete 6. A variação volúmica de transformação no arrefecimento foi de 2,7%.

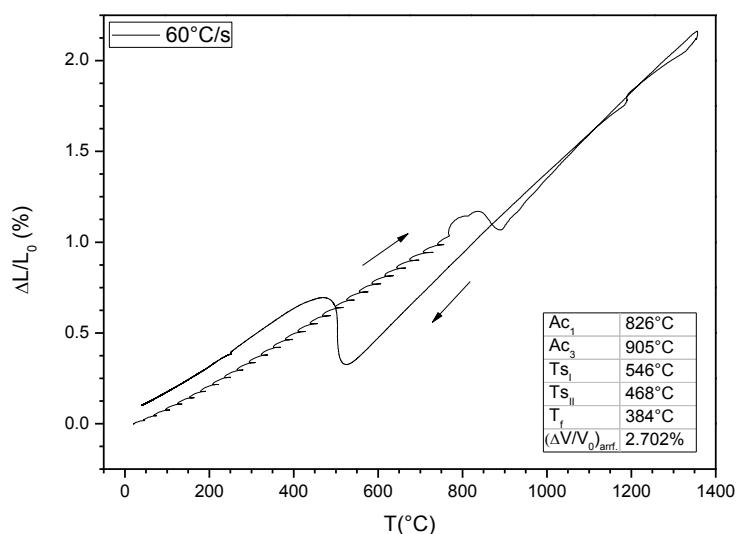


Figura 4.23 - Curva dilatométrica para o provete 6 (60°C/s)

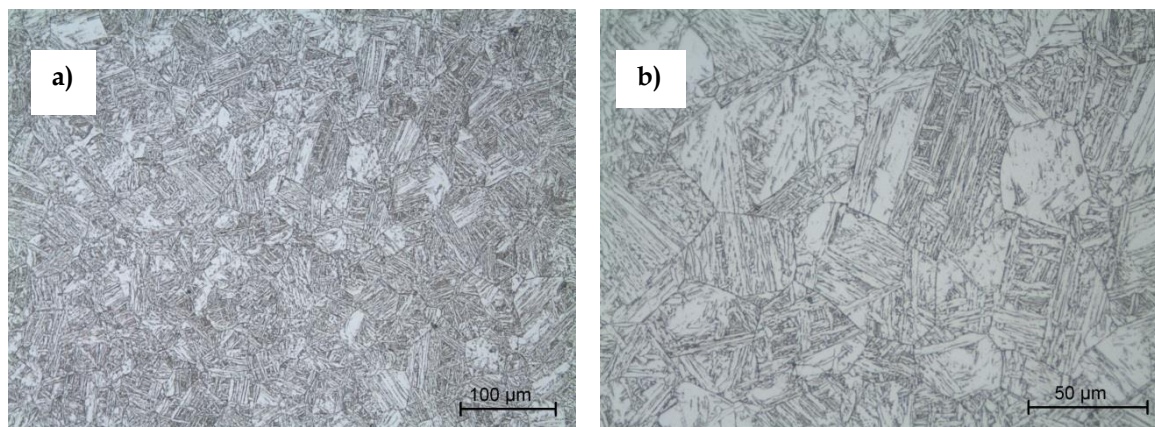


Figura 4.24 - Micrografias ópticas da amostra retirada do provete 6, contrastadas com reagente de Marshall: a) objectiva de 20x e b) objectiva de 50x

As micrografias da figura anterior são semelhantes às da amostra 7, contudo aparecem regiões na microestrutura que apresentam uma morfologia de agulhas finas que sugerem ou uma bainite inferior ou o aparecimento da fase martensítica, observa-se ainda que a ferrite acicular é abundante pela microestrutura. O tamanho médio de grão austenítico para a amostra 6 foi de 40,0 μm , que corresponde a um tamanho de grão ASTM nº 6.

A dureza média desta amostra foi de 255 ± 7 HV1.

4.2.11 Provete 5 - 70°C/s

Na figura seguinte estão representadas as curvas dilatométricas e as temperaturas de transformação, referentes ao provete 5. A variação volúmica de transformação no arrefecimento foi de 2,7%.

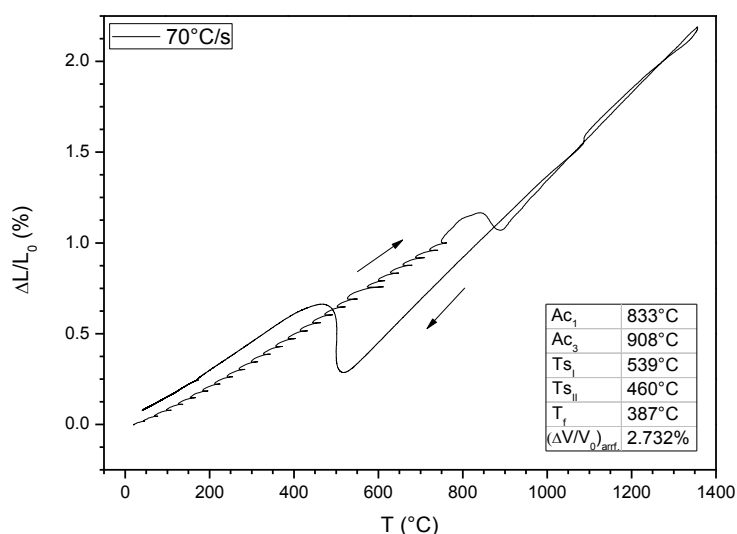


Figura 4.25 - Curva dilatométrica do provete 5 (70°C/s)

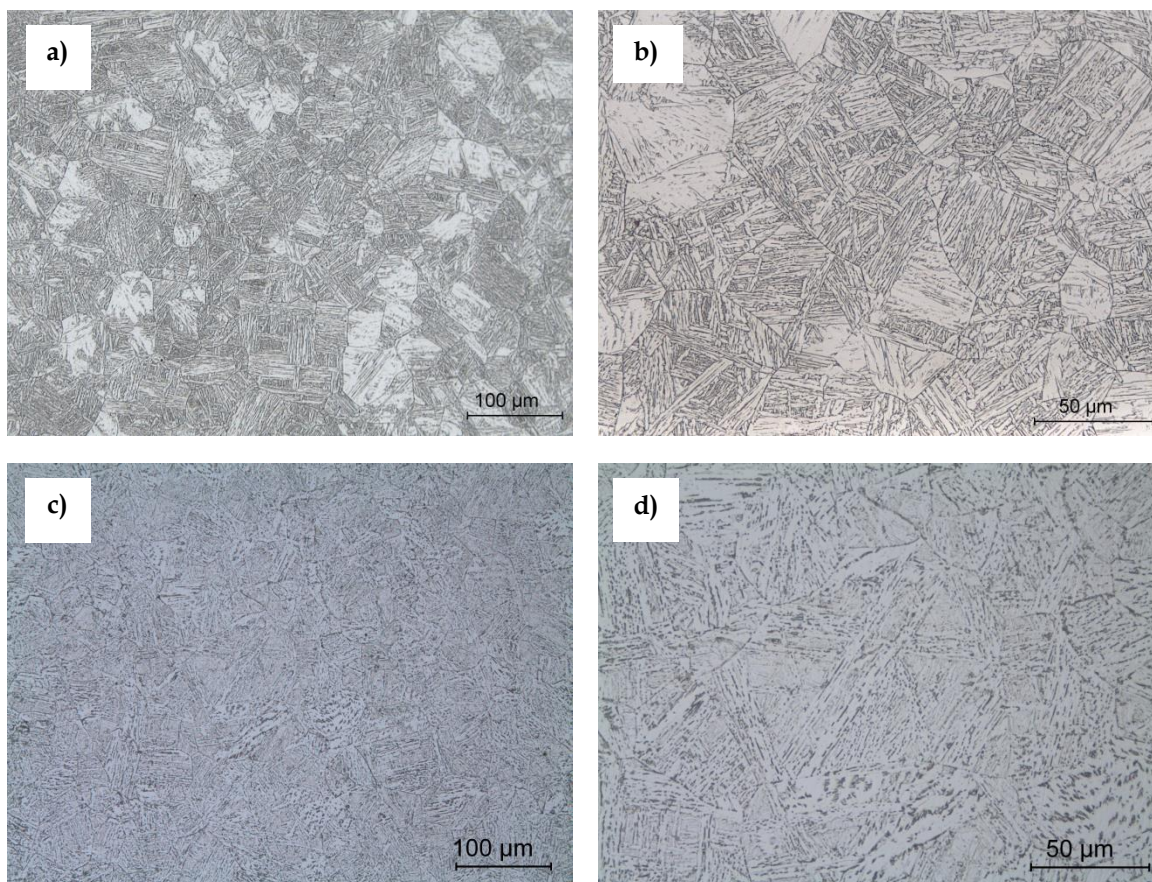


Figura 4.26 - Micrografias ópticas da amostra retirada do provete 5, contrastadas com reagente de Marshall, a) e b) e com picral c) e d). Observadas com uma objectiva de 20x a) e c) e com uma objectiva de 50x b) e d)

As microestruturas apresentadas na Figura 4.26 são semelhantes às anteriores, sendo que a estrutura de agulhas finas se vai evidenciando. O picral apenas revela carbonetos, mas ao analisar as Figura 4.26 c) e d), que foram contrastadas com picral é possível prever bem os grãos ferríticos através da posição dos carbonetos.

O tamanho médio de grão austenítico para esta amostra foi de $44,7 \mu\text{m}$, que corresponde a um tamanho de grão ASTM nº 5,5. A dureza média desta amostra foi de $259 \pm 6 \text{HV1}$.

4.2.12 Provete 4 - 94°C/s

Na figura seguinte estão representadas as curvas dilatométricas e as temperaturas de transformação, referentes ao provete 4. A variação volúmica de transformação no arrefecimento foi de 2,7%.

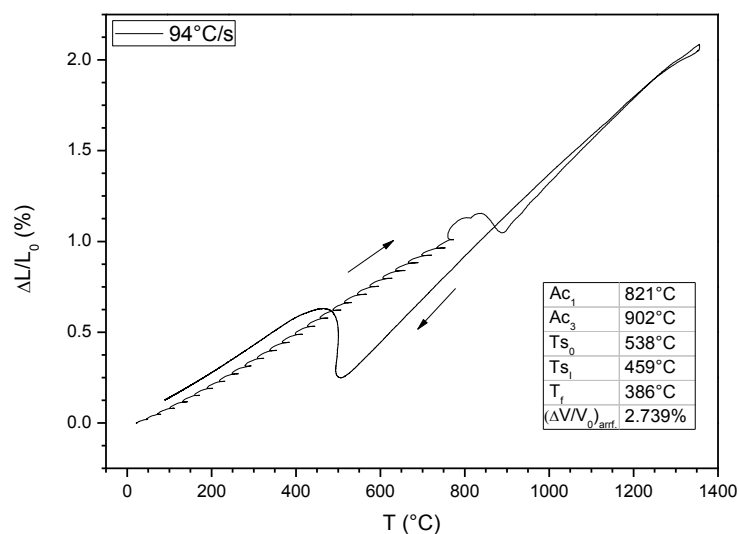


Figura 4.27 - Curva dilatométrica do provete 4 (94°C/s)

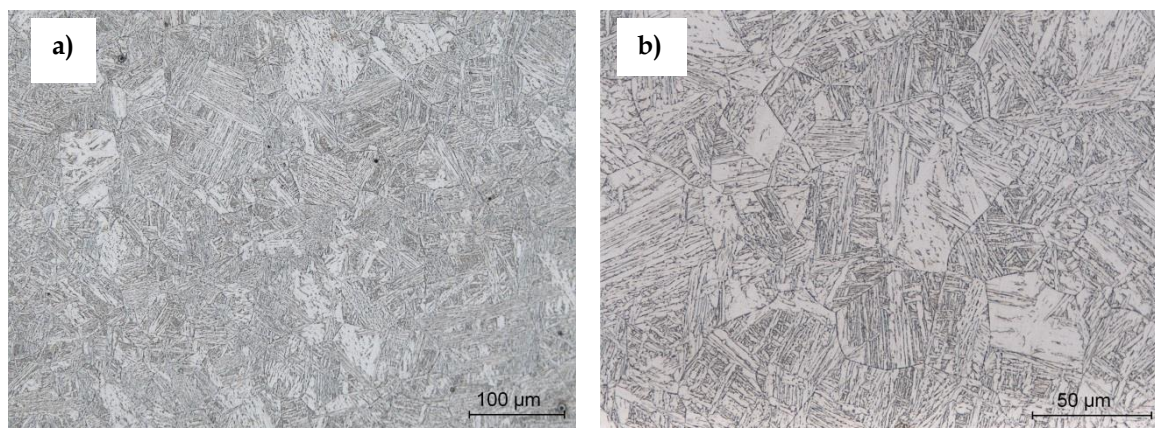


Figura 4.28 - Micrografias ópticas da amostra retirada do provete 4, contrastadas com reagente de Marshall: a) objectiva de 20x e b) objectiva de 50x

As micrografias da amostra 4 já sugerem uma microestrutura mais refinada. Como se pode observar na Figura 4.28 a quantidade de ferrite acicular é menor do que nas amostras anteriores, revelando uma matriz quase 100% bainítica, podendo apresentar pequenas regiões martensíticas como enunciado anteriormente.

O tamanho médio de grão austenítico para a amostra 4 foi de 35,5 μm , que corresponde a um tamanho de grão ASTM nº 6,5. A dureza média desta amostra foi de 251±6 HV1.

4.2.13 Provete 3 - 110°C/s

Como já foi abordado no ponto 4.2.3 a curva de aquecimento dos provetes 3, 2 e 1 apresentam um comportamento pouco característico, mesmo quando comparadas com os provetes 14 a 4. A geometria destes provetes dilatométricos (provetes ocós) poderá ajudar a explicar este comportamento.

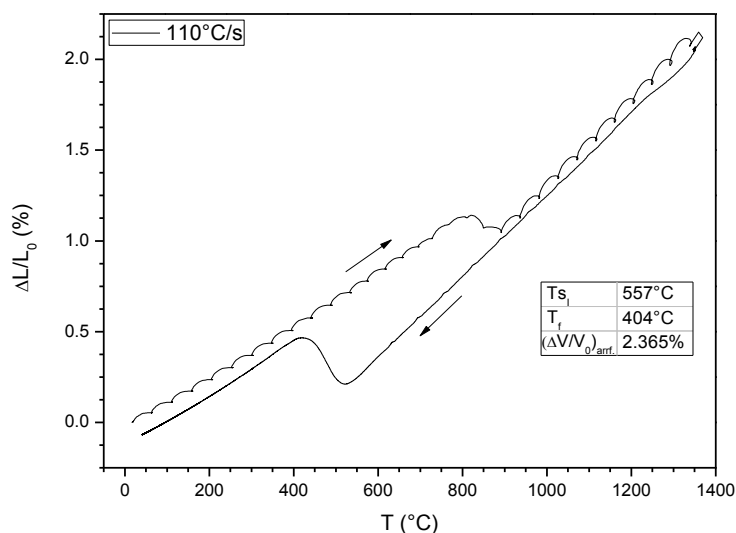


Figura 4.29 - Curva dilatométrica do provete 3 (110°C/s)

A curva de arrefecimento do provete 3 só se conseguiu determinar uma temperatura de transformação (Figura 4.29). A transformação em causa será muito provavelmente a transformação martensítica. No decorrer deste capítulo vai tentar-se apurar se se trata de uma única transformação ($\gamma \rightarrow$ martensite) ou se a transformação bainítica está sobreposta, coincidindo com a transformação martensítica.

A variação volúmica de transformação no arrefecimento para este provete foi de 2,45%.

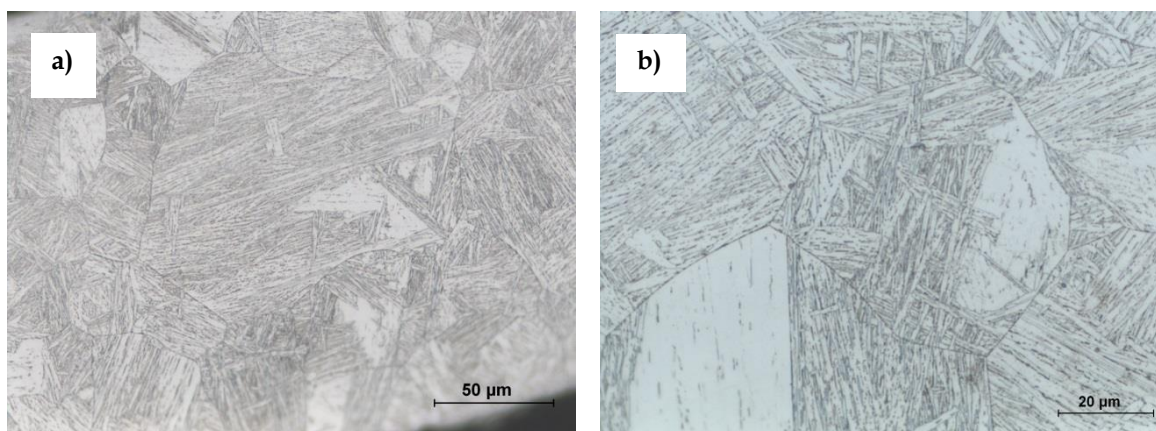


Figura 4.30 - Micrografias ópticas da amostra retirada do provete 3, contrastadas com reagente de Marshall: a) objectiva de 50x e b) objectiva de 100x

As micrografias apresentadas pela Figura 4.30 mostram uma estrutura muito mais fina que as amostras anteriores, sugerindo ou uma matriz constituída por bainite inferior, ou por uma matriz constituída por uma matriz martensítica, ou ambas. Como foi referido no capítulo 2, a identificação da fase martensítica pode ser confundida com bainite inferior.

O tamanho médio de grão austenítico para a amostra 3 foi de $35,9 \mu\text{m}$, que corresponde a um tamanho de grão ASTM nº 6,5. A dureza média desta amostra foi de $282 \pm 8\text{HV}0,3$.

4.2.14 Provet 2 - 130°C/s

Na Figura 4.31 estão representadas as curvas dilatométricas e as temperaturas de transformação, referentes ao provete 2. A variação volúmica de transformação no arrefecimento foi de 2,4%.

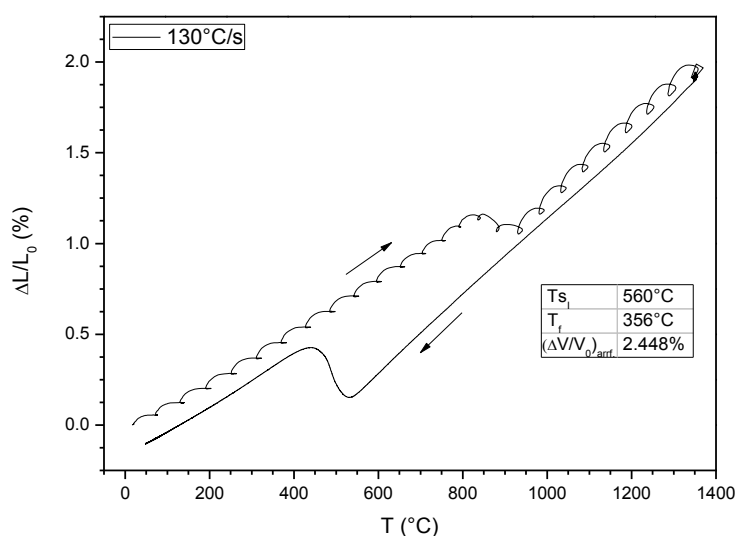


Figura 4.31 - Curva dilatométrica do provete 2 (130°C/s)

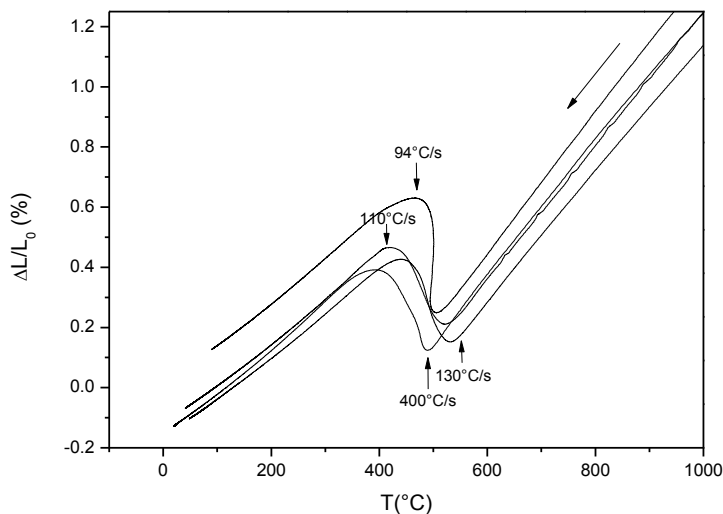


Figura 4.32 - Curvas dilatométricas referente ao arrefecimento dos provetes 4, 3, 2 e 1

As curvas dilatométricas para os provetes 2 e 3 sofreram um desvio em relação às outras amostras, o que levou ao aumento da temperatura do início de transformação (Figura 4.32). Este comportamento não é espetável e este desvio poderá ter ocorrido devido a tensões sofridas pelas amostras.

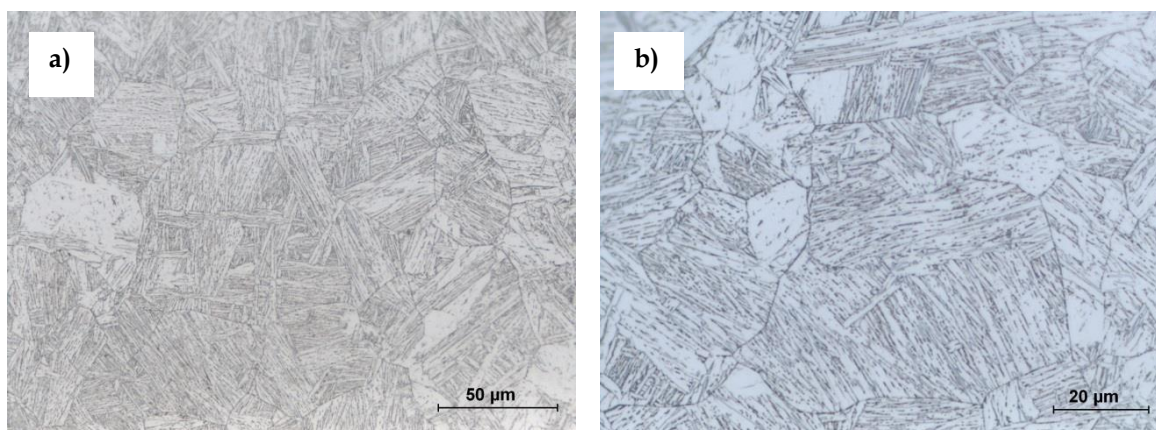


Figura 4.33 - Micrografias ópticas da amostra retirada do provete 3, contrastadas com reagente de Marshall: a) objectiva de 50x e b) objectiva de 100x

As micrografias apresentadas na Figura 4.33 são semelhantes às micrografias da amostra 3. O tamanho médio de grão austenítico para a amostra 2 foi de 35,6 μm , que corresponde a um tamanho de grão ASTM nº 6,5. A dureza média desta amostra foi de $278 \pm 7 \text{HV}0,3$.

4.2.15 Provete 1 - 400°C/s

Na figura seguinte estão representadas as curvas dilatométricas e as temperaturas de transformação, referentes ao provete 1. A variação volúmica de transformação no arrefecimento foi de 2,5%.

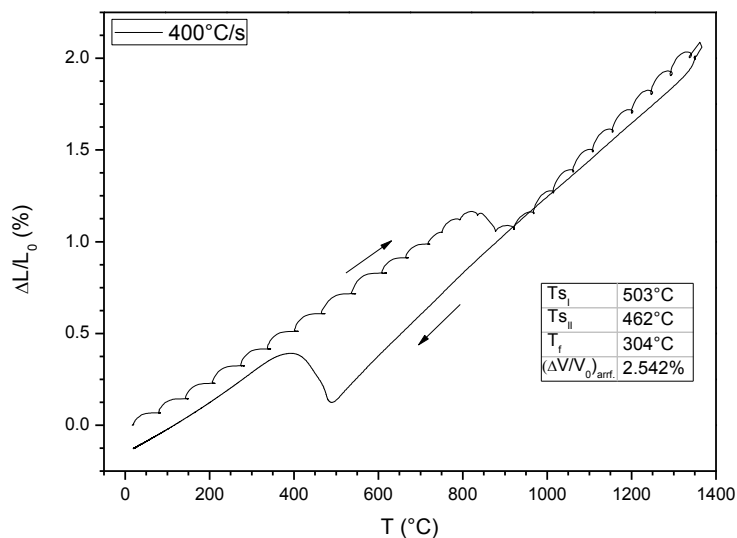


Figura 4.34 - Curva dilatométrica para o provete 1 (400°C/s)

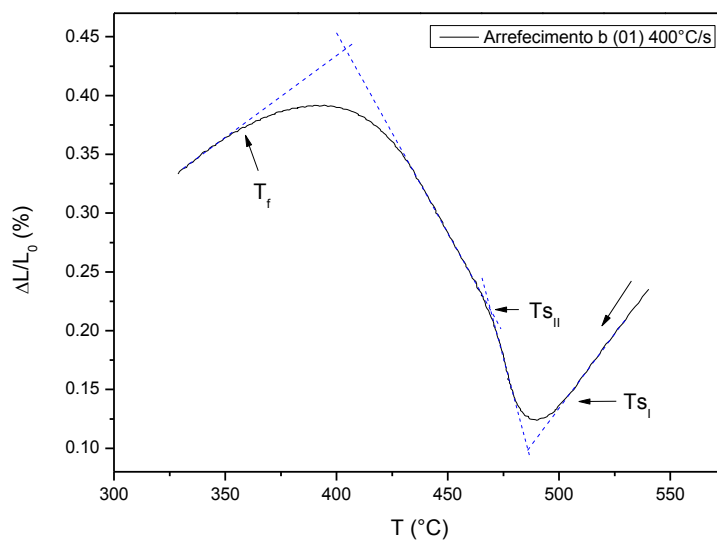


Figura 4.35 - Pormenor da curva de arrefecimento do provete 1

Como se pode observar na Figura 4.35, a transformação martensítica parece não ocorrer de forma contínua, como foi explicado no ponto 3.3.1. A irregularidade na curva dilatométrica (T_{sII}) poderá ter ocorrido devido a carbonetos que não foram completamente solubilizados

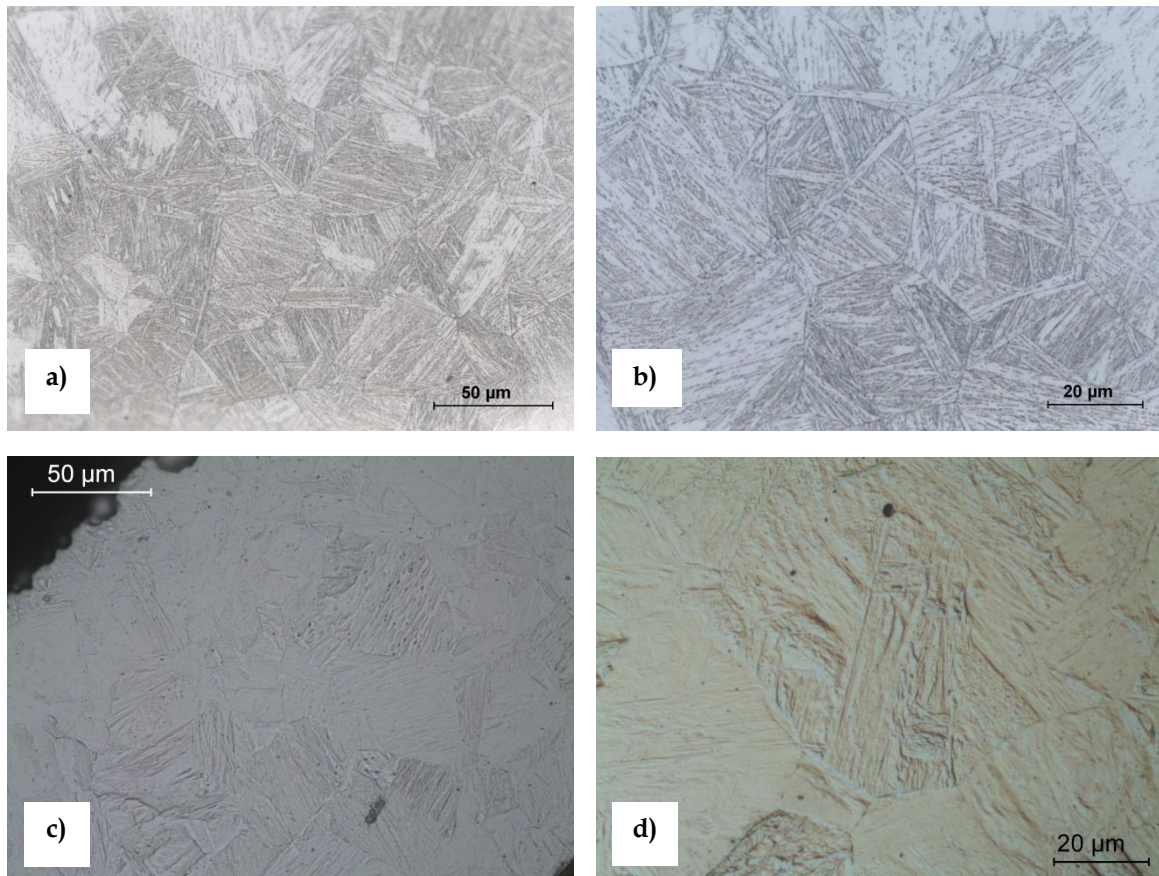


Figura 4.36 - Micrografias ópticas da amostra retirada do provete 1, contrastadas com reagente de Marshall, a) e a) e com picral c) e d). Observadas com uma objectiva de 50x a) e c) e com uma objectiva de 100x b) e d)

As micrografias da Figura 4.36 revelam uma matriz martensítica, onde se podem observar as agulhas finas características desta estrutura. As micrografias das Figura 4.36 c) e d) foram contrastadas com picral, o contrastante, nestas microestruturas, evidenciou a estrutura martensítica, não se observam mais carbonetos porque estes encontram-se dissolvidos na matriz martensítica. A martensite muito provavelmente será auto-revenida, porque formou-se a temperaturas altas, possibilitando um revenido parcial na continuação do arrefecimento.

O tamanho médio de grão austenítico para a amostra 1 foi de $37,4 \mu\text{m}$, que corresponde a um tamanho de grão ASTM nº 6,5. A dureza média desta amostra foi de $302 \pm 7\text{HV}_{0,3}$.

4.3 Análise das Microdurezas

As seguintes figuras representam a microdureza Vickers em função da velocidade de arrefecimento para os provetes em estudo.

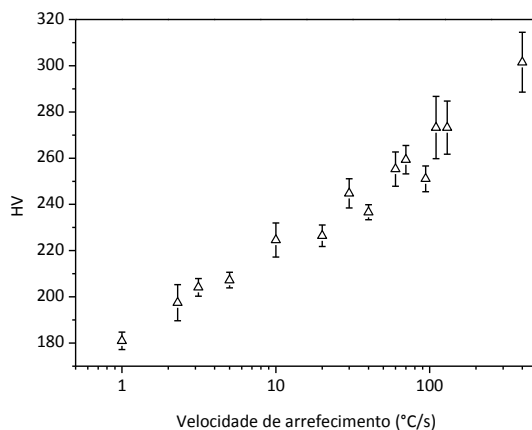


Figura 4.37 - Microdurezas (e desvio padrão) em função da velocidade de arrefecimento

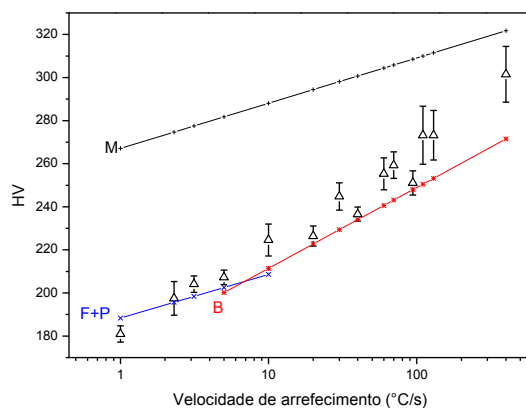


Figura 4.38 - Relacionamento das microdurezas obtidas com as fórmulas empíricas de dureza

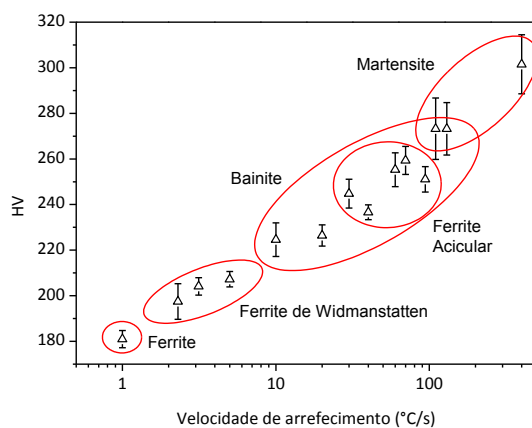


Figura 4.39 - Relacionamento das microdurezas obtidas com as fases metalográficas do aço

A Figura 4.39 relaciona a dureza, medida nas amostras, com a microestrutura observada. Embora não haja intervalos bem demarcados para cada grupo, fruto da evolução contínua das microestruturas com a velocidade de arrefecimento, este relacionamento complementa-se e não se observaram incongruências entre as duas interpretações. A menor dureza observada para a martensite poderá ser devida a uma acção de auto-revenido.

4.4 Variações volúmicas da transformação

A Figura 4.40 apresenta de forma gráfica os valores calculados das variações volúmicas de transformação da austenite em função da velocidade de arrefecimento praticada. No Anexo A.4 encontram-se determinadas as variações volúmicas, tanto para o aquecimento como para o arrefecimento das amostras 14 e 1.

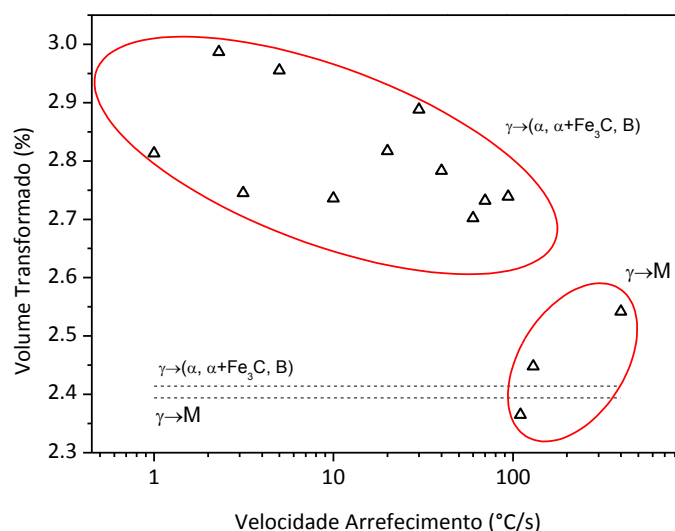


Figura 4.40 - Percentagem de volume transformado durante o arrefecimento em função da velocidade de arrefecimento

Como foi referido no ponto 4.2.2, a variação volúmica de transformação durante o aquecimento, transformação $\alpha \rightarrow \gamma$, foi cerca de 3%, e foi constante em todas as amostras.

As percentagens de volume transformado durante o arrefecimento tendem a diminuir com o aumento da velocidade de arrefecimento. Esta tendência é esperável, e tem a ver com a organização atómica das fases. Na transformação $\alpha \rightarrow \gamma$ há um rearranjo da rede cristalina, esta passa de ccc para cfc, uma estrutura mais compacta, cerca de 3% mais compacta, como foi calculado. No arrefecimento, quanto maior for a velocidade de arrefecimento, mais esta se afasta da estrutura ccc da ferrite e mais se aproxima das estruturas mais instáveis como a bainite e a martensite, que são mais compactas que a ferrite e, claro, menos compactas que a austenite.

Analisando a percentagem de volume transformado com a velocidade de arrefecimento, denota-se que as amostras 1, 2 e 3 apresentam um andamento diferente das restantes amostras. Esta diferença traduz-se na transformação martensítica. Ou seja, as amostras 1, 2 e 3 são martensíticas (provavelmente auto-revenidas), podendo ainda apresentar pequenas quantidades de bainite inferior. Da mesma forma, as amostras 6, 5 e 4 são bainíticas, contudo poderão apresentar pequenas quantidades de martensite.

4.5 Tamanho de Grão da Austenite

O tamanho de grão austenítico é um parâmetro que deve acompanhar sempre um diagrama TAC, pois é um factor que influencia a cinética das transformações. Por esse motivo fez-se uma quantificação desse tamanho de grão. Os valores obtidos são apresentados na Figura 4.41 e Figura 4.42. A distribuição do tamanho de grãos austenítico por amostra encontra-se expresso em histogramas no Anexo A.3. Para os provetes arrefecidos mais lentamente, a complexidade da microestrutura, que em alguns casos inclui uma ferrite alotriomórfica, poderá ter conduzido a um valor estimado do tamanho de grão por defeito. Assim, o valor mais provável para o tamanho de grão da austenite deverá ser o registado nas amostras dos provetes bainíticos - martensíticos, neste caso, os provetes 1 a 4. Nestes provetes a transformação foi essencialmente conservativa. Sendo assim o tamanho médio de grão austenítico (tendo em conta os provetes 1 a 4) foi de $36 \pm 0,9 \mu\text{m}$, correspondendo a um tamanho de grão ASTM n^o6.

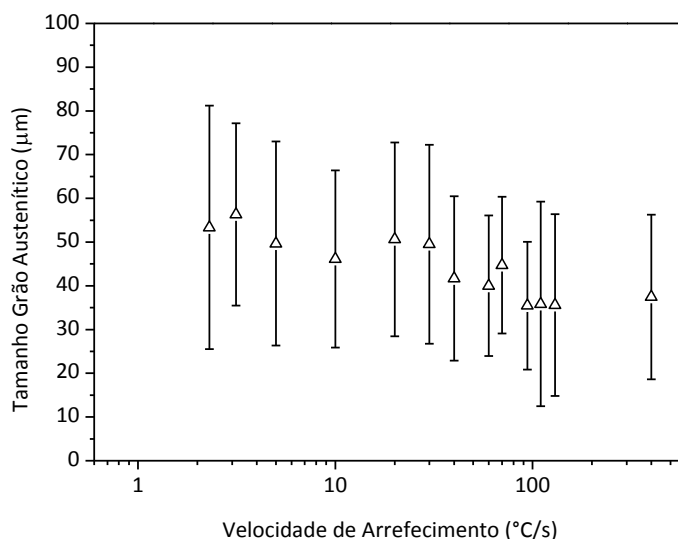


Figura 4.41 - Tamanho de grão austenítico expresso em μm . A representação do desvio padrão indica a dispersão de tamanhos de grão por amostra

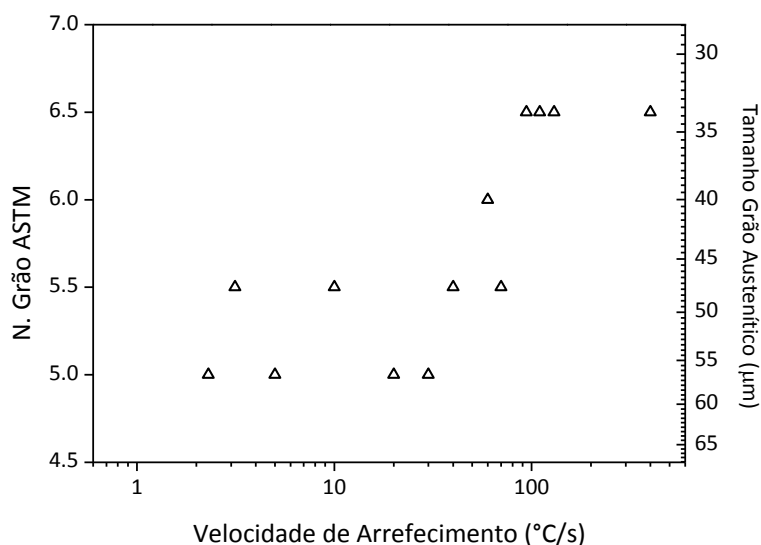


Figura 4.42 - Tamanho de grão austenítico expresso em tamanho de grão ASTM.

4.6 Temperaturas de Transformação

Na Figura 4.43 e Figura 4.44 encontram-se representadas as curvas dilatométricas do aquecimento e arrefecimento, respectivamente, de todos os provetes. Desta forma é mais fácil visualizar o efeito da velocidade de aquecimento e arrefecimento nas temperaturas de transformação e no traçado das curvas.

Relacionando as temperaturas da Tabela 4.2 com as temperaturas de transformação determinadas pela análise dilatométrica, e tendo em conta as microestruturas obtidas pela análise metalográfica, pode-se fazer uma estimativa das temperaturas de transformação para o aço em estudo.

Tabela 4.2 - Temperaturas de transformação teóricas

		Equação	Temperatura em °C
Ac1	Andrews	4.4	695
	Kasatkin	4.6	715
Ac3	Andrews	4.5	911
	Kasatkin	4.7	891
	Park	4.8	912
Ar3	Ouchi	4.9	756
	Bás	4.12	736
	Sekine	4.10	739
	Shiga	4.11	768
WFs ⁴			670 [34]
Bs	Lee	4.14	642
	Suehiro	4.15	636
	Kirkaldy Venugopalan	4.13	572
Ms	Steven Haynes	4.18	486
	Andrews	4.17	486
	Andrews	4.16	470

⁴ Temperatura de início de formação da Ferrite de Widmanstätten

As temperaturas de transformação que ocorreram durante o aquecimento, Ac_1 e Ac_3 , são difíceis de estimar, porque experimentalmente estas temperaturas deveriam ser calculadas a baixas velocidades de aquecimento. Contudo o intervalo entre Ac_1 e Ac_3 deve ser maior que o determinado experimentalmente.

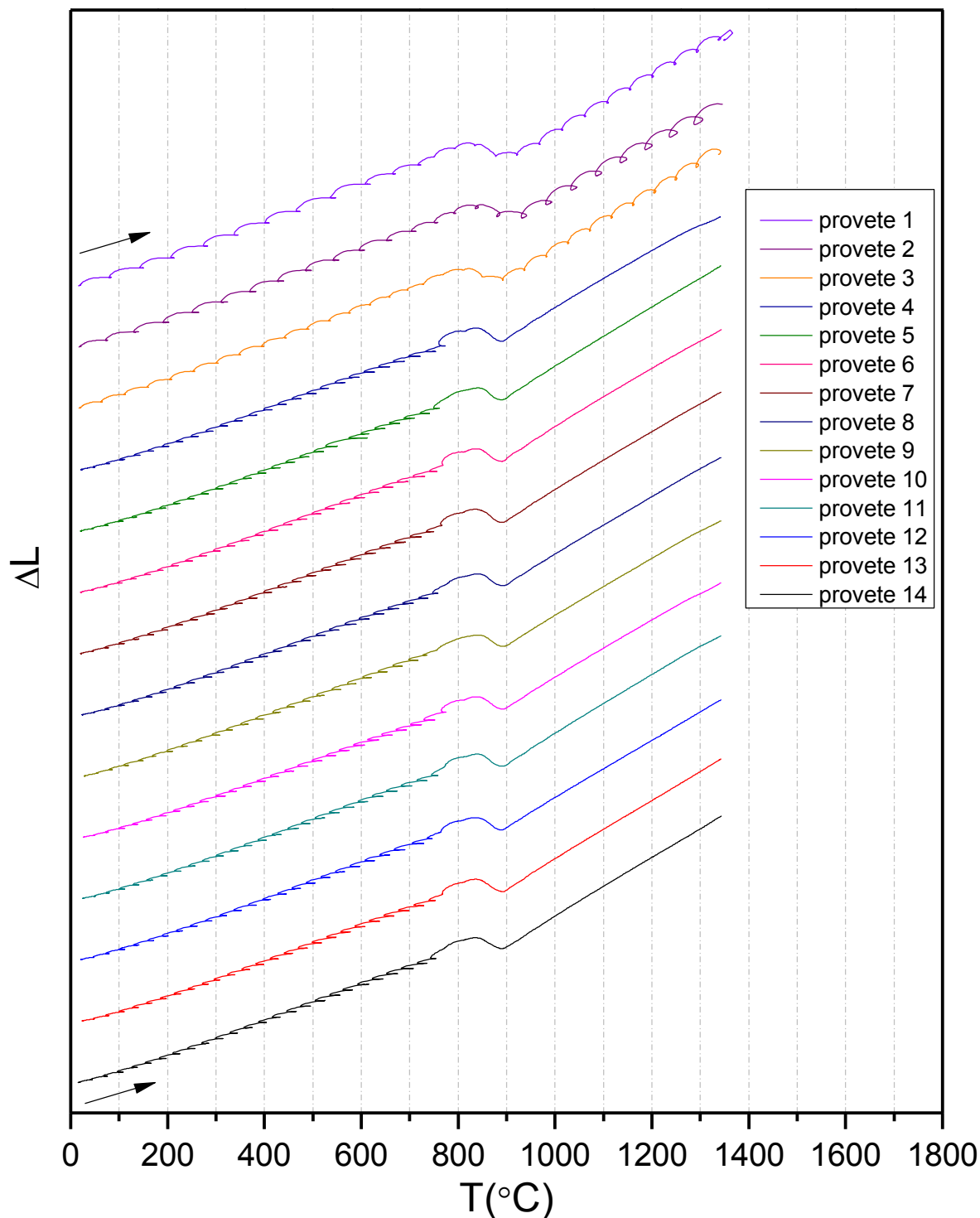


Figura 4.43 - Efeito da velocidade de aquecimento nas curvas dilatométricas do aço em estudo

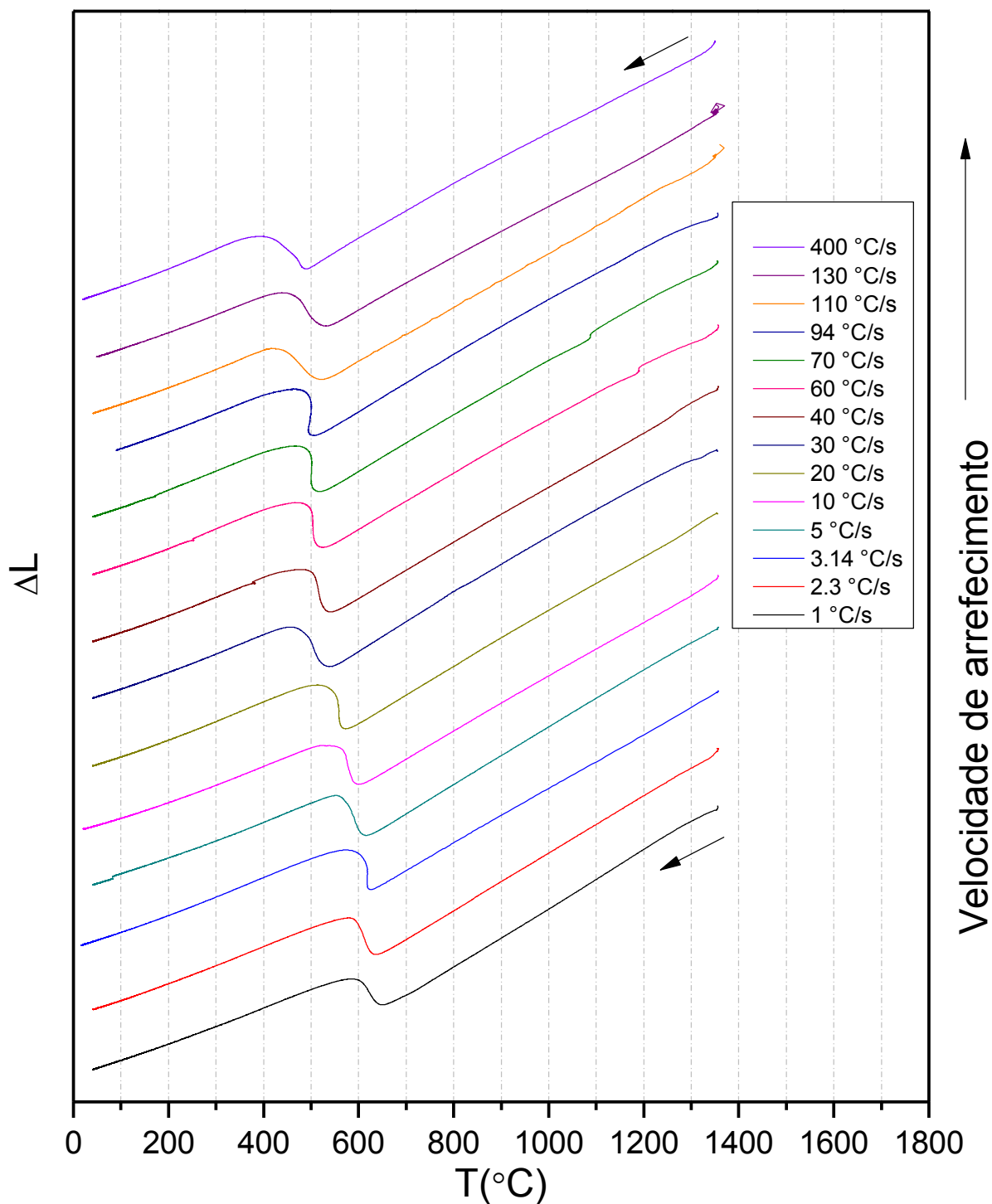


Figura 4.44 - Efeito da velocidade de arrefecimento nas curvas dilatométricas do aço em estudo

As temperaturas de decomposição da austenite são fortemente influenciadas pela velocidade de aquecimento e pelos seus elementos de liga, sendo esse um dos objectivos deste estudo. A temperatura Ar_3 situa-se entre 765 e 733°C. Segundo Park [34], a temperatura de início de formação da ferrite de Widmanstätten para

aços de baixo carbono é de 670°C , para o caso em estudo a ferrite de Widmanstätten iniciou-se a partir dos 667°C , sendo o valor teórico uma excelente aproximação. O início de formação da fase bainítica, B_s , foi por volta dos 570°C , sendo a estimativa de Kirkaldy e Venugopalan a que mais se assemelhou com o aço em estudo. Finalmente a temperatura de início de formação do domínio martensítico, determinada experimentalmente foi de 503°C , sendo que as fórmulas empíricas apontavam para valores na ordem dos 490°C .

Na Figura 4.45 estão representadas graficamente, a linhas contínuas, as curvas de arrefecimento registadas (reais) para os ensaios dilatométricos, e a tracejado, encontram-se as curvas de arrefecimento programadas (velocidade constante) de cada provete. Através desta representação é fácil verificar que o provete 12 ($3,1^{\circ}\text{C/s}$) não segue a mesma lei de arrefecimento dos outros provetes. Também se observa um comportamento muito desviado do provete 3 (110°C/s) em comparação com os outros provetes. Em geral, para todas as situações experimentais, observaram-se desvios significativos, reflectindo a dificuldade do equipamento

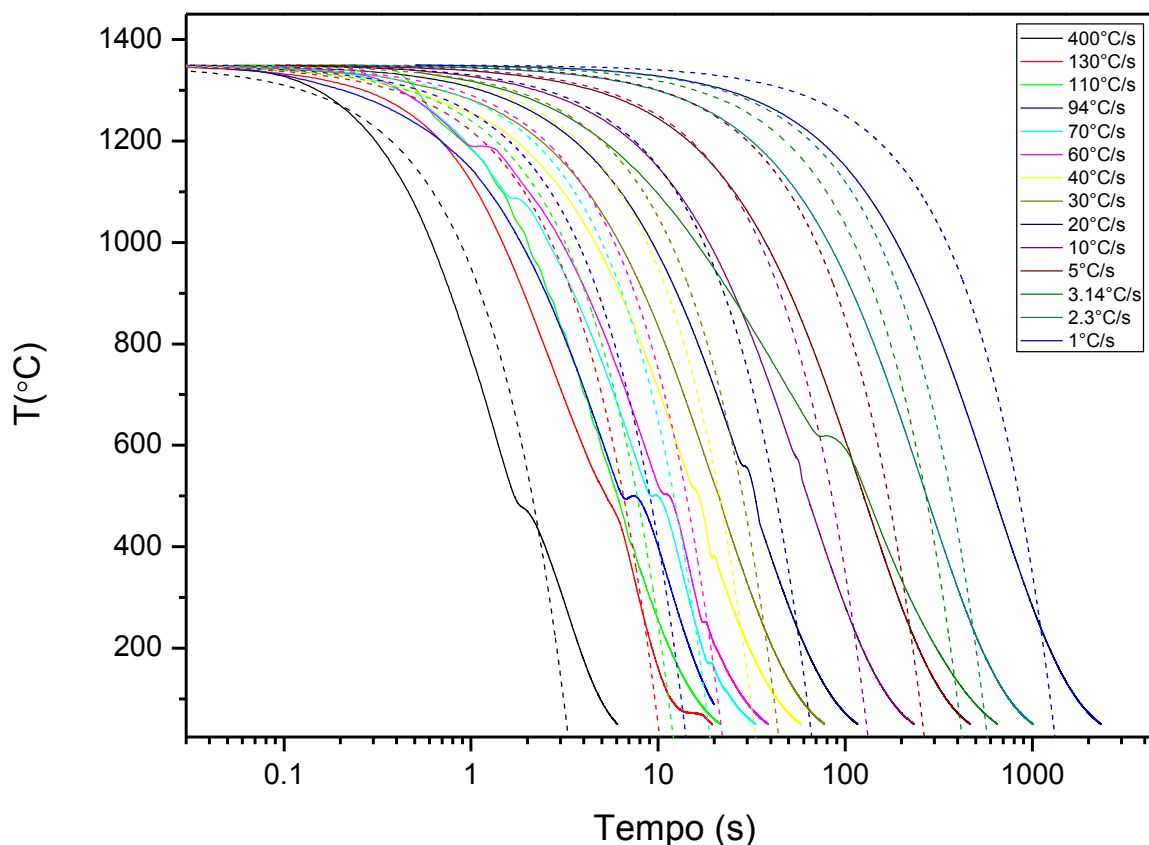


Figura 4.45 - Linhas contínuas: curvas reais de arrefecimento, tempo-temperatura, das amostras. Linhas a tracejado: curvas tempo-temperatura pretendidas (velocidade de arrefecimento constante)

em responder às velocidades lineares pretendidas: às mais altas temperaturas observam-se velocidades de arrefecimento superiores às programadas, enquanto às mais baixas temperaturas, as velocidades conseguidas são inferiores. Em muitas situações o calor latente das transformações acrescentou um maior desvio à linearidade, chegando a observar-se (provete 4) uma recalescência durante o arrefecimento.

4.7 Diagrama TAC do aço API X-70

A partir das curvas traçadas no gráfico da Figura 4.45 e com a informação recolhida, foi possível esboçar o diagrama TAC do aço em estudo, representado na Figura 4.46.

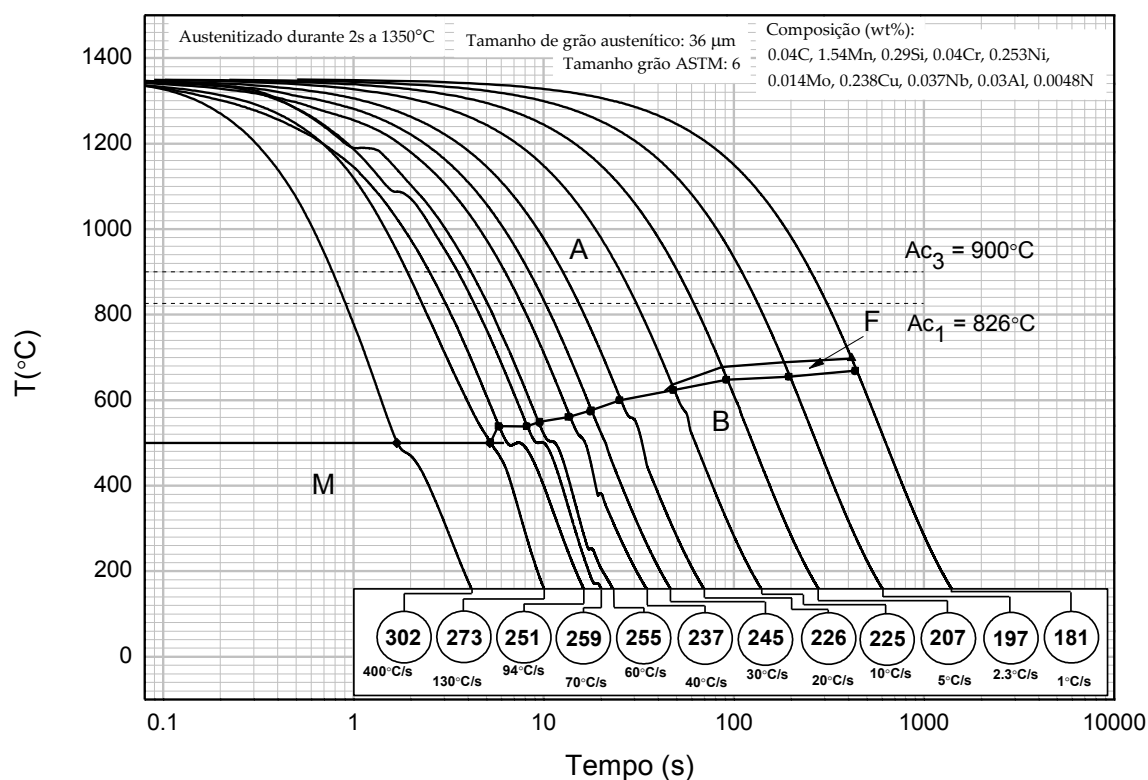


Figura 4.46 - Proposta para o Diagrama TAC do aço API X-70

Conclusões

5 Conclusões

Do trabalho desenvolvido foi possível traçar um esboço do diagrama TTT-TAC para o aço em estudo.

De salientar que este diagrama é particularmente adequado à previsão de microestruturas da zona termicamente afectada de juntas soldadas por fusão, uma vez que os ensaios dilatométricos pretenderam simular condições de aquecimento e arrefecimento características de operações de soldadura.

Assim a temperatura máxima foi muito superior a A_{c3} do aço, o tempo de permanência a alta temperatura foi reduzido a 2 segundos e as velocidades de arrefecimento variam entre 1 e 400 °C/s. Nestas condições as temperaturas A_{c1} e A_{c3} medidas e calculadas teoricamente são distintas, uma vez que o aquecimento não foi feito em condições de equilíbrio.

As transformações da austenite no arrefecimento foram identificadas e caracterizadas por microscopia óptica composta, auxiliada com ensaios de dureza.

As variações volúmicas calculadas para a transformação ferrítica, perlítica, bainítica e martensítica do aço em estudo, diferem dos valores obtidos experimentalmente. No entanto, da comparação dos valores obtidos experimentalmente é possível distinguir as transformações martensíticas das bainítica, perlítica e ferríticas.

5.1 Sugestões para Futuros Trabalhos

A fim de completar este diagrama, sugere-se para futuros trabalhos:

- Realização de um ensaio dilatométrico com ciclos de aquecimento e arrefecimento que simulem condições de equilíbrio, para uma melhor estimativa de A_{c1} e A_{c3} , e das transformações ocorridas em arrefecimento.

- Ensaio complementares de identificação das fases presentes como: SEM-EDS - para melhor identificação das fases presentes (SEM) e possível identificação de elementos presentes (EDS), DRX - para através da difracção de raios-x identificar fases cristalinas presentes e TEM - para identificar planos cristalográficos de microconstituintes mais difíceis de identificar por outras técnicas como a bainite e a martensite.

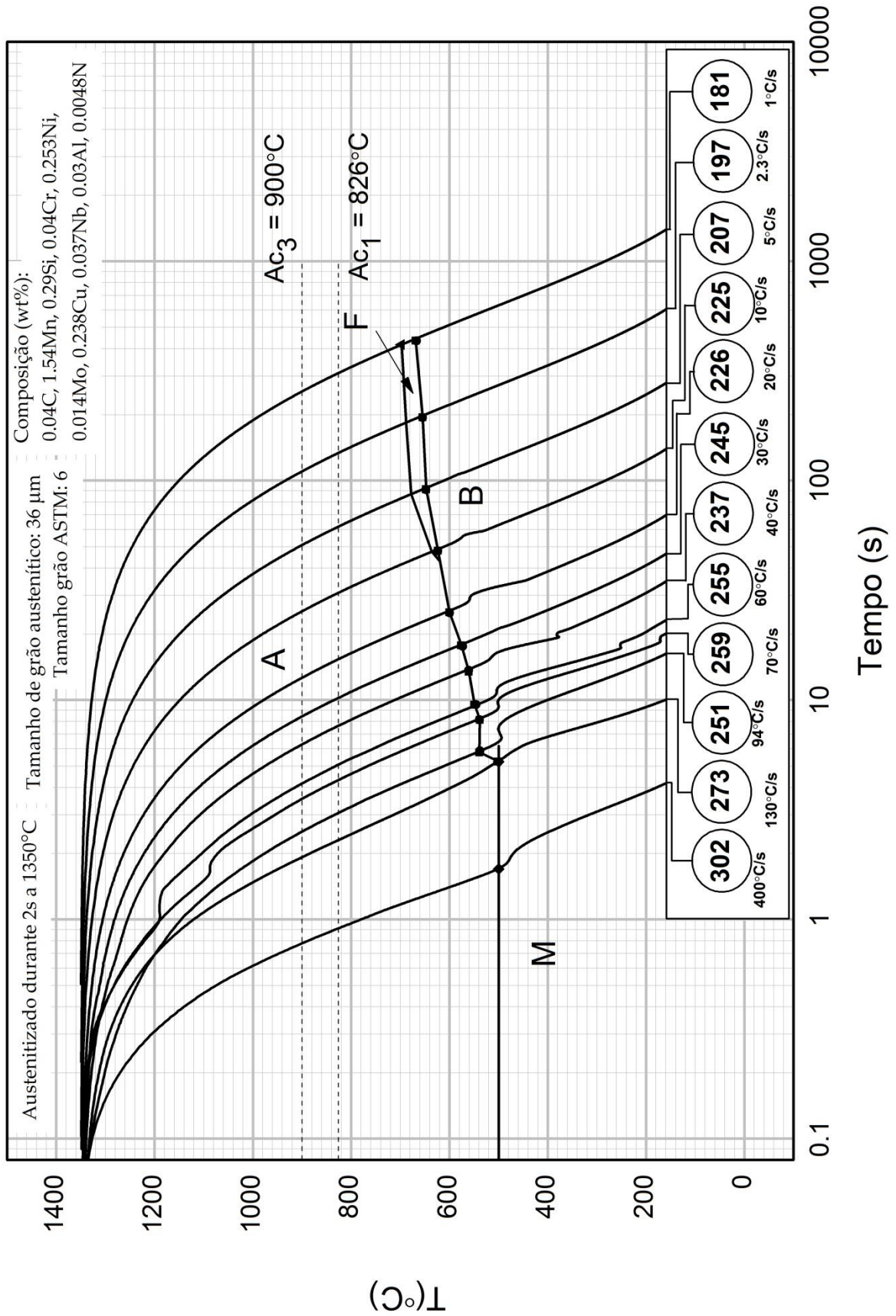


Figura 5.1 - Esboço do Diagrama TAC do aço API X-70.

Bibliografia

Bibliografia

- [1] J. Gray, "Niobium Bearing Steels in Pipeline Projects," Microalloying International, Houston, Texas,.
- [2] A. Batte and P. Boothby, "Understanding the Weldability of Niobium-Bearing HSLA Steels".
- [3] T. Ericsson, "Principles of Heat Treating of Steels," in *ASM Handbook: Heat Treating*. Materials Park, Ohio: ASM International, 2004, vol. 4.
- [4] S. Liu and J. E. Indacochea, "Weldability of Steels," in *ASM Handbook: Properties and Selection Irons Steels and High Performance Alloys*. Materials Park, Ohio: ASM International, 2004, vol. 1.
- [5] M. Hillert, "Discussion of "A Personal Commentary on Transformation of Austenite at Constant Subcritical Temperatures", " *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 42, pp. 541-542, 2011.
- [6] G. E. Totten, *Steel Heat Treatment: Metallurgy and Technologies*, 2nd ed. Portland, Oregon: CRC Press, 2004.
- [7] ASM Handbook, *ASM Desk Edition*. Materials Park, Ohio: ASM International, 2001.
- [8] H. Bhadeshia and R Honeycombe, *Steels Microstructure and Properties*, 3rd ed.: Elsevier, 2006.
- [9] G. Totten, S. Westbrook, and R. Shah, *Fuels and Lubricants Handbook: Technology, Properties, Performance, and Testing*. Materials Park, Ohio: ASM International, 2003.
- [10] L. Dobrzański J. Trzaska, "Modelling of CCT diagrams for engineering and constructional steels," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 192-193, pp. 504-510, October 2007.
- [11] Z. Zhang and R. Farrar, *An Atlas of Continuous Cooling Transformation (CCT) Diagrams Applicable to Low Carbon Low Alloy Weld Metals.*: Maney Publishing, 1995.
- [12] P. Harrison and R. Farrar, "Application of continuous cooling transformation diagrams for welding of steels," *International Materials Reviews*, vol. 34, pp. 35-51, 1989.
- [13] J. Lis and A. Lis, "Phase Transformations in Low-Carbon Manganese Steel 6Mn16," *Metalurgija*, vol. 48, pp. 33-37, 2009.

- [14] M. Zhang and L. Li, "Continuous cooling transformation diagrams and properties of micro-alloyed TRIP steels," *Materials Science and Engineering A*, vol. 438-440, pp. 296-299, 2006.
- [15] A. Cota and P. Modenesi, "Determination of CCT Diagrams by Thermal Analysis of an HSLA Bainitic Steel Submitted to Thermomechanical Treatment," *Scripta Materialia*, vol. 40, pp. 165-169, 1999.
- [16] S. Thompson and D. Colvin, "Austenite Decomposition During Continuous Cooling of an HSLA-80 Plate Steel," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 27 A, pp. 1557-1571, June 1996.
- [17] M. Zhao and K. Yang, "Continuous cooling transformation of undeformed and deformed low carbon pipeline steels," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 355, pp. 126-136, August 2003.
- [18] S. Thompson and D. Colvin, "Continuous Cooling Transformations and Microstructures in a Low-Carbon, High-Strength Low-Alloy Plate Steel," *Metallurgical Transactions A*, vol. 21 A, pp. 1493-1507, June 1990.
- [19] A. Gorni and P. Mei, "Austenite transformation and age hardening of HSLA-80 and ULCB steels," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 155-156, pp. 1513-1518, November 2004.
- [20] J. Davis, "High-Strength Structural and High-Strength Low-Alloy Steels," in *ASM Handbook: Properties and Selection Irons Steels and High Performance Alloys*. Materials Park, Ohio: ASM International, 2004, vol. 1.
- [21] S. Kou, *Welding Metallurgy*, 2nd ed.: John Wiley & Sons, 2003.
- [22] B. Somers, "Introduction to the Selection of Carbon and Low-Alloy Steels," in *ASM Handbook: Welding, Brazing and Soldering*. Materials Park, Ohio: ASM International, 2004, vol. 6.
- [23] P. Wright, "High-Strength Low-Alloy Steel Forgings," in *ASM Handbook: Heat Treating*. Materials Park, Ohio: ASM International, 2004, vol. 1.
- [24] A. DeArdo, "Thermomechanical Processing of Steels," in *ASM Handbook*. Materials Park, Ohio: ASM International, 2004, vol. 4.
- [25] G. Krauss, "Microstructures, Processing and Properties of Steels," in *ASM Handbook: Heat Treating*. Materials Park, Ohio: ASM International, 2004, vol. 1.
- [26] G. Totten, *Handbook of Residual Stress and Deformation of Steel*. Materials Park, Ohio: ASM International, 2002.
- [27] J. Bringas, *The Metals Black Book: Ferrous Metals*.: Casti Pub, 1997.
- [28] E. Lopes and R. Miranda, *Metalurgia da Soldadura*. Lisboa: Edições Técnicas do Instituto de Soldadura e Qualidade, 1993.

- [29] Y. Ito and K. Bessyo, "Weldability Formula of High Strength Steels Related to Heat Affected Zone Cracking," *Journal of Japanese Welding Society*, vol. 37, p. 938, 1968.
- [30] B Bramfitt and A. Benscoter, *Metallographer's Guide: Practices and Procedures for Irons and Steels*. Materials Park, Ohio: ASM International, 2002.
- [31] A. Benscoter and B. Bramfitt, "Metallography and Microstructures of Low-Carbon and Coated Steels," in *ASM Handbook: Metallography and Microstructures*. Materials Park, Ohio: ASM International, 2004, vol. 9.
- [32] R. Miranda, "A Dilatometria," IST, Lisboa, 1987.
- [33] C. Andrés and F. Caballero, "Application of dilatometric analysis to the study of solid-solid phase transformations in steels," *Materials Characterization*, vol. 48, pp. 101-111, February 2002.
- [34] B. Park and J. Choi, "Analysis of phase transformations during continuous cooling by the first derivative of dilatation in low carbon steels," *Materials Characterization*, vol. 64, pp. 8-14, February 2012.
- [35] S. Casarin, "Caracterização da Temperabilidade de um aço C-Mn Microligado ao Boro, Através de Dilatometria e Curvas de Transformação de Fases por Resfriamento Contínuo," Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese 1996.
- [36] S. Sjöström, "The calculation of quench stresses in steel," Linköping University, PhD thesis 1982.
- [37] F. Fernandes, "Apontamentos da cadeira de Tratamentos Térmicos e Mecânicos," Faculdade de Ciências e Tecnologia - UNL, Monte Caparica, 2009.
- [38] W. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*.: Pergamon Press, 1958, vol. 4.
- [39] J. Kirkaldy, "Quantitative Prediction of Transformation Hardening in Steels," in *ASM Handbook: Heat Treating*. Materials Park, Ohio: ASM International, 2004, vol. 4.
- [40] A. Lis and B. Gajda, "Modelling of the DP and TRIP microstructure in the CMnAlSi automotive steel," *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, vol. 15, pp. 127-134, March-April 2006.
- [41] C. Brooks, *Principles of the Heat Treatment of Plain Carbon and Low Alloy Steels*.: ASM International, 1996.
- [42] A. Gorni, *Steel Forming and Heat Treating Handbook*. São Vicente, Brazil, 2013, Version 10 May 2013.
- [43] K Andrews, "Empirical Formulae for the Calculation of Some Transformation Temperatures," *Journal of the Iron and Steel Institute*, vol. 203, pp. 721-727, July

1965.

- [44] O. Kasatkin, "Calculation Models for Determining the Critical Points of Steel," *Metal Science and Heat*, vol. 26, pp. 27-31, January-February 1984.
- [45] S. Park, "Development of Ductile Ultra-High Strength Hot Rolled Steels," *Posco Technical Report*, pp. 50-128, 1996.
- [46] C. Ouchi, "The Effect of Hot Rolling Condition and Chemical Composition on the Onset Temperature of Gamma-Alpha Transformation After Hot Rolling," *Transactions of the ISIJ*, pp. 214-222, March 1982.
- [47] I. Tamura, *Thermomechanical Processing of High Strength Low Alloy Steels*. London: Butterworth-Heinemann, 1988.
- [48] C. Shiga, "Development of Large Diameter High Strength Line Pipes for Low Temperature Use," *Kawasaki Steel Technical Report*, pp. 97-109, December 1981.
- [49] J. Blás, "Influência da Composição Química e da Velocidade de Resfriamento sobre o Ponto Ar₃ em Aços de Baixo C Microligados ao Nb," *44º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metais*, vol. 1, pp. 11-29, Outubro 1989.
- [50] Y. Lee, "Empirical Formula of Isothermal Bainite Start Temperature of Steels," *Journal of Materials Science Letters*, vol. 21, pp. 1253-1255, 2002.
- [51] J. Kirkaldy, "Prediction of Microstructure and Hardenability in Low Alloy Steels," in *Phase Transformations in Ferrous Alloys*. Philadelphia: AIME, 1983, pp. 125-148.
- [52] M. Suehiro, "A Kinetic Model for Phase Transformation of Low C Steels during Continuous Cooling," *Tetsuto-Hagané*, vol. 73, pp. 1026-1033, 1987.
- [53] W. Steven, "The Temperature of Formation of Martensite and Bainite in Low Alloy Steels," *Journal of the Iron and Steel Institute*, vol. 183, pp. 349-359, 1956.
- [54] K. Amar, J. Speer, and D. Matlock, "Color Tint-Etching for Multiphase Steels," *Advanced Materials & Processes*, pp. 27-30, February 2003.

Normas Consultadas

- API 5L (2000) Specification for Line Pipe, American Petroleum Institute, January 2000
- E 92 (2004) Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials, ASTM, 2003
- E 384 (2002) Standard Teste Method for Microindentation Hardness of Materials, ASTM, 2002
- E 112 (2004) Standard Test Methods for Determining Average Grain Size, ASTM, 2004
- E 1382 (1997) Standard Test Methods for Determining Average Grain Size Using Semiautomatic and Automatic Image Analysis, ASTM, 1997

Anexos

Anexos

A.1 *Contrastantes Para Aços de Baixo Carbono*

Além dos contrastantes utilizados neste trabalho, existem mais contrastantes que podem ser utilizados para diferenciar ligas de baixo carbono, como o reagente de Vilella (revela contornos de grão da ex fase austenítica), Solução alcalina de picrato de sódio (escurece a cementite e outros carbonetos) e o reagente de Winstead (revela contornos de grão da ex fase austenítica) [30,31]. Existe ainda uma gama de contrastantes que dão tonalidade às microestruturas, que diferenciam constituintes que os contrastantes acima mencionados não diferenciam:

Metabissulfato de Sódio

Formado pela mistura de 10 a 12 g de metabissulfato de sódio diluído em 100 ml de água, este contrastante revela quase todos os microconstituintes: bainite, bainite granular (martensite + austenite), martensite e austenite retida. É aconselhável usar nital antes do metabissulfato de sódio, para eliminar a possível existência de uma camada de passivação que se forma quando a amostra polida entra em contacto com atmosfera. O tempo de ataque varia dos 10 segundos a 1 minuto [30].

Lepera

Mistura de partes iguais de solução aquosa de metabissulfato de sódio a 1%, com picral a 4%. Com esta mistura consegue-se uma coloração amarelo/azul da ferrite, a bainite fica castanha e tanto a austenite retida como a martensite permanecem brancas [54].

Nital 5% + Solução Aquosa de Metabissulfato de Sódio 10%

Esta mistura colora a perlite, a bainite e a martensite de negro, a ferrite de branco sujo e a austenite residual de branco [54].

A.2 Determinação das Temperaturas de Transformação nas Curvas Dilatométricas Durante o Arrefecimento

Nas Figuras seguintes estão representadas as curvas dilatométricas durante o arrefecimento, na região onde ocorrem as transformações, e a respectiva derivada. As curvas dilatométricas apresentam-se sem ruído, este foi eliminado através de interpolações e extrapolações. As temperaturas de transformação estão assinaladas na curva da primeira derivada.

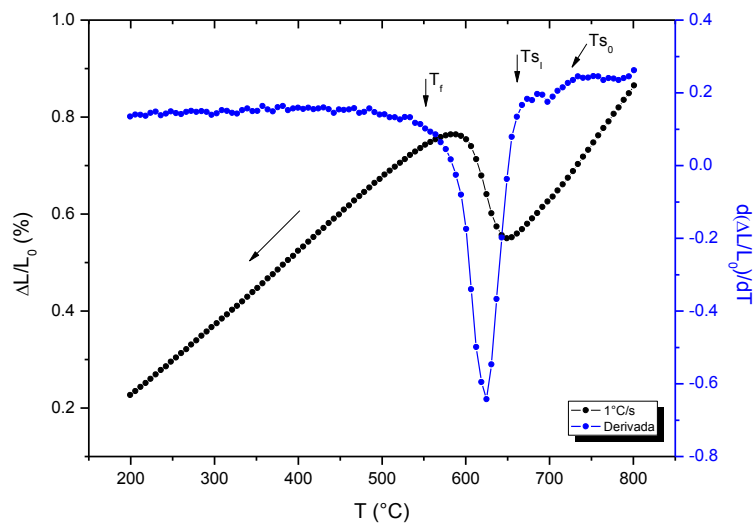


Figura 0.1 - Curva dilatométrica e respectiva derivada do provete 14, depois de eliminado o ruído

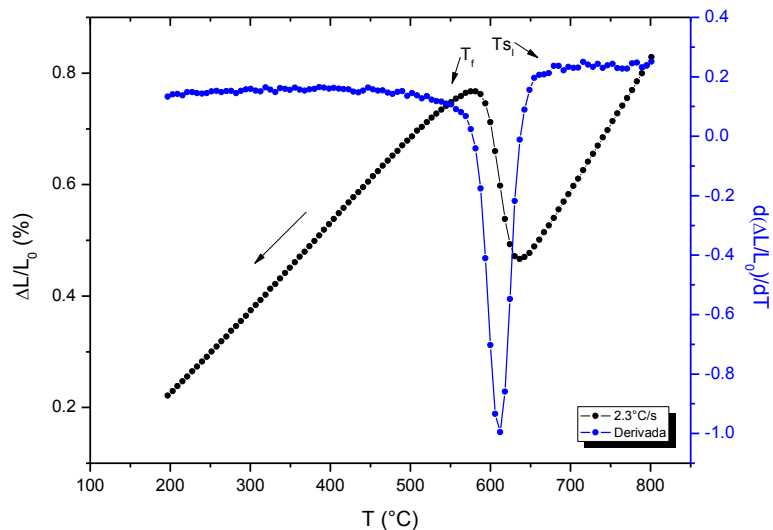


Figura 0.2 - Curva dilatométrica e respectiva derivada do provete 13, depois de eliminado o ruído

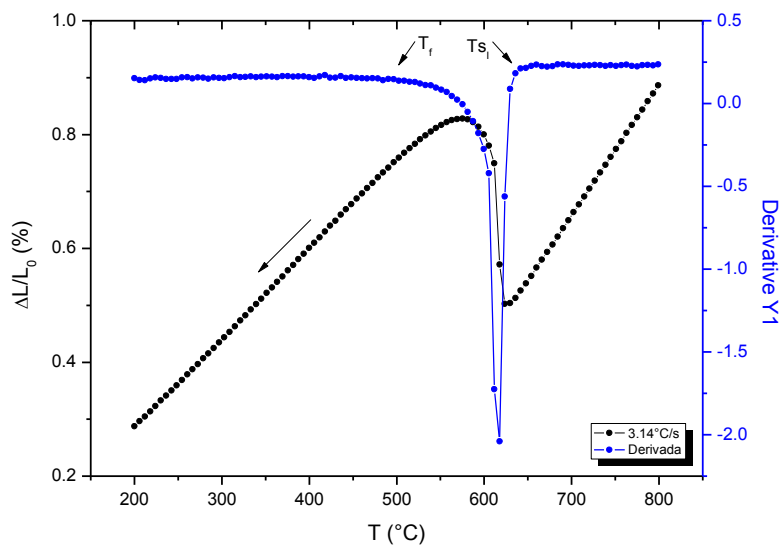


Figura 0.3 - Curva dilatométrica e respectiva derivada do provete 12, depois de eliminado o ruído

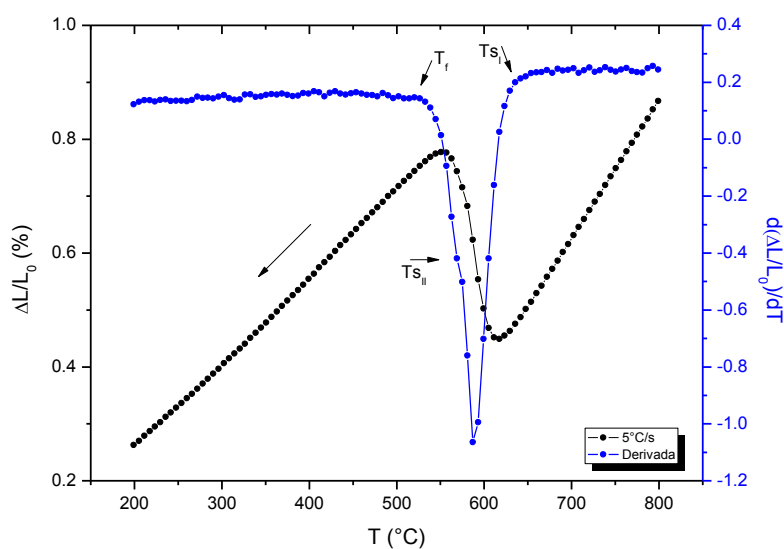


Figura 0.4 - Curva dilatométrica e respectiva derivada do provete 11, depois de eliminado o ruído

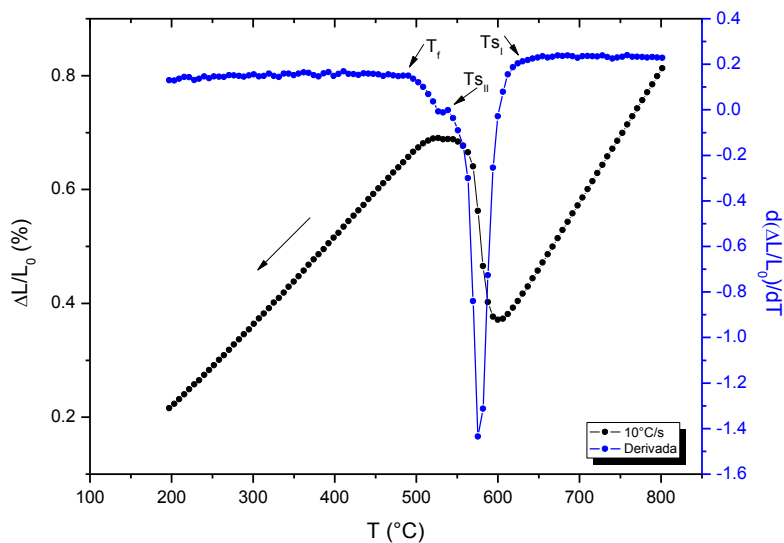


Figura 0.5 - Curva dilatométrica e respectiva derivada do provete 10, depois de eliminado o ruído

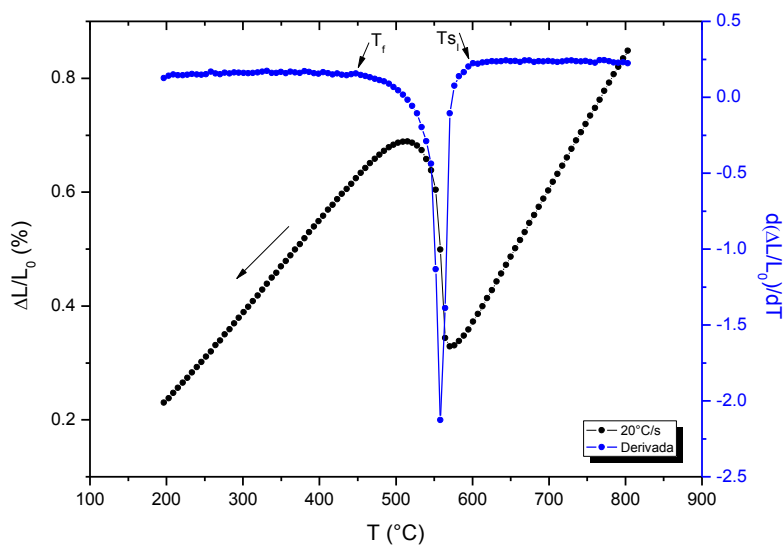


Figura 0.6 - Curva dilatométrica e respectiva derivada do provete 9, depois de eliminado o ruído

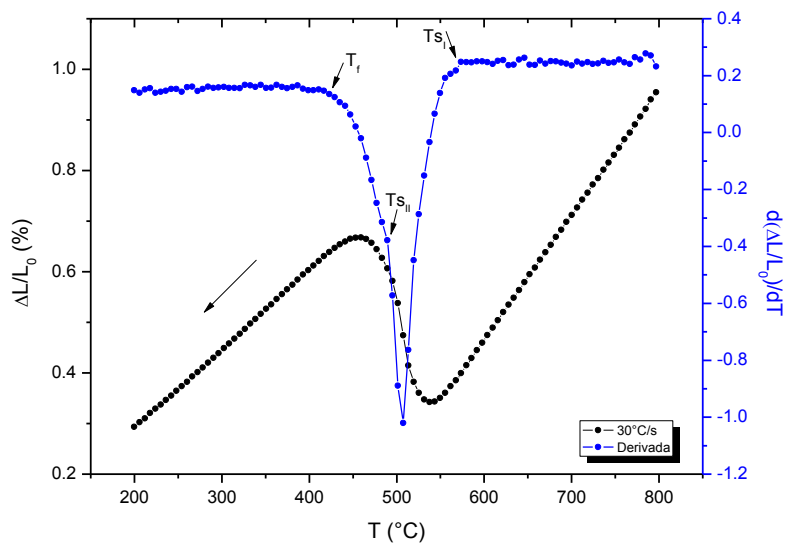


Figura 0.7 - Curva dilatométrica e respectiva derivada do provete 8, depois de eliminado o ruído

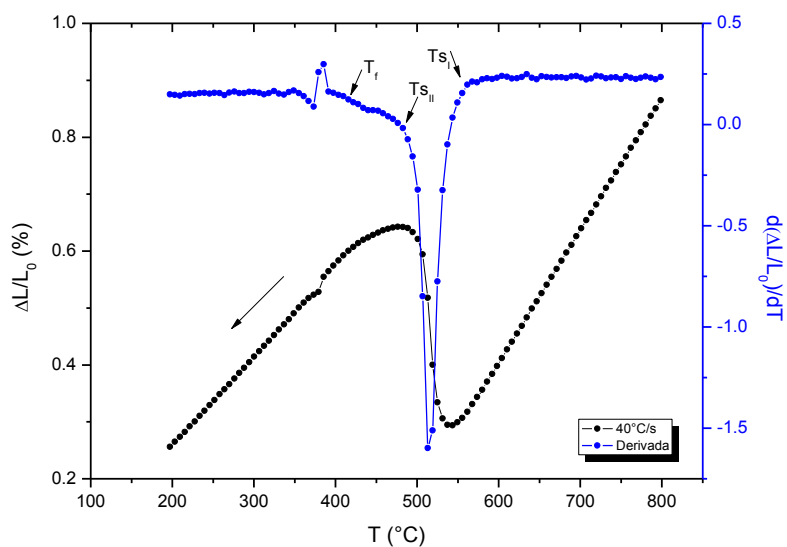


Figura 0.8 - Curva dilatométrica e respectiva derivada do provete 7, depois de eliminado o ruído

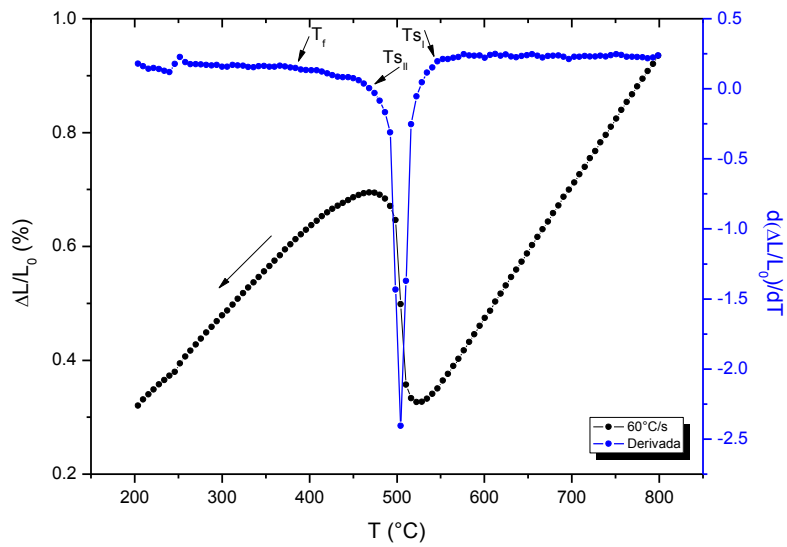


Figura 0.9 - Curva dilatométrica e respectiva derivada do provete 6, depois de eliminado o ruído

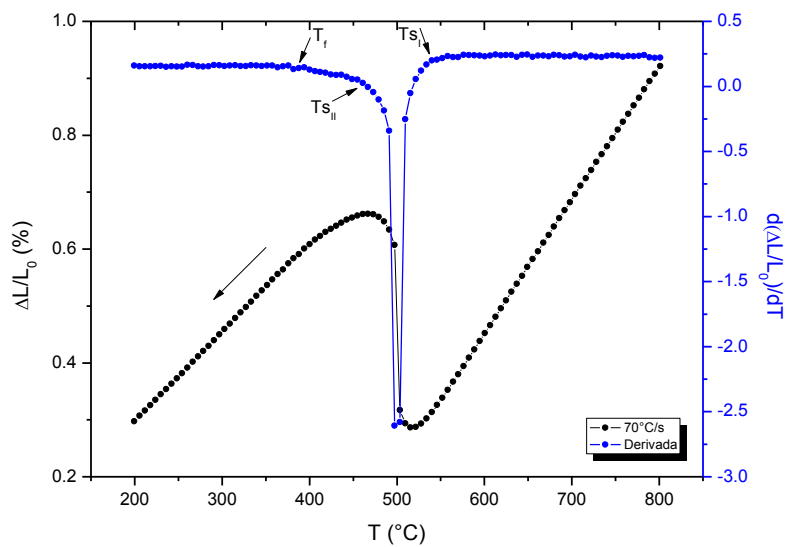


Figura 0.10 - Curva dilatométrica e respectiva derivada do provete 5, depois de eliminado o ruído

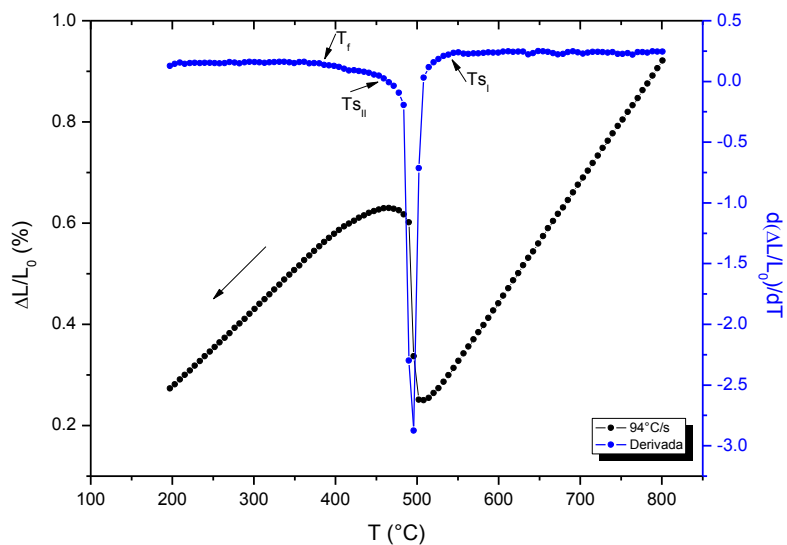


Figura 0.11 - Curva dilatométrica e respectiva derivada do provete 4, depois de eliminado o ruído

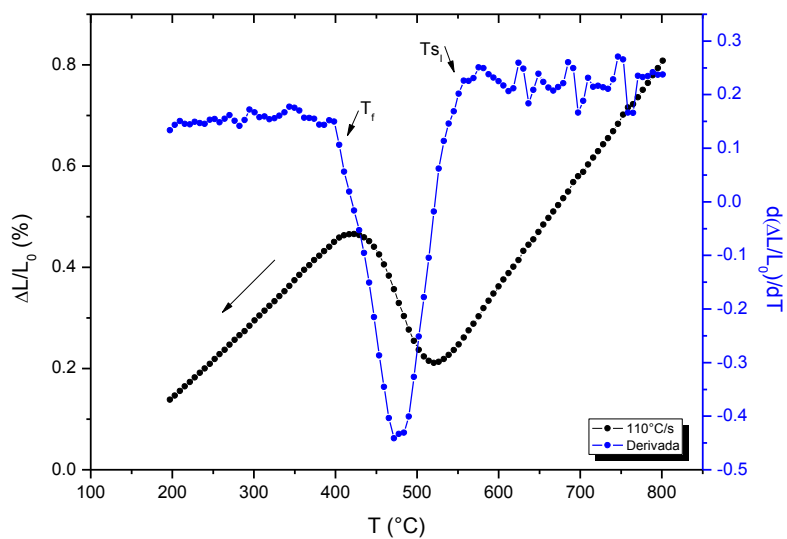


Figura 0.12 - Curva dilatométrica e respectiva derivada do provete 3, depois de eliminado o ruído

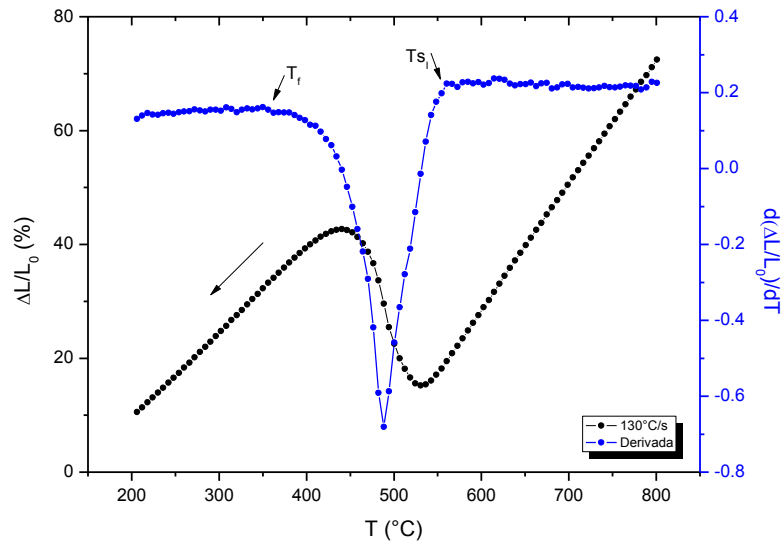


Figura 0.13 - Curva dilatométrica e respectiva derivada do provete 2, depois de eliminado o ruído

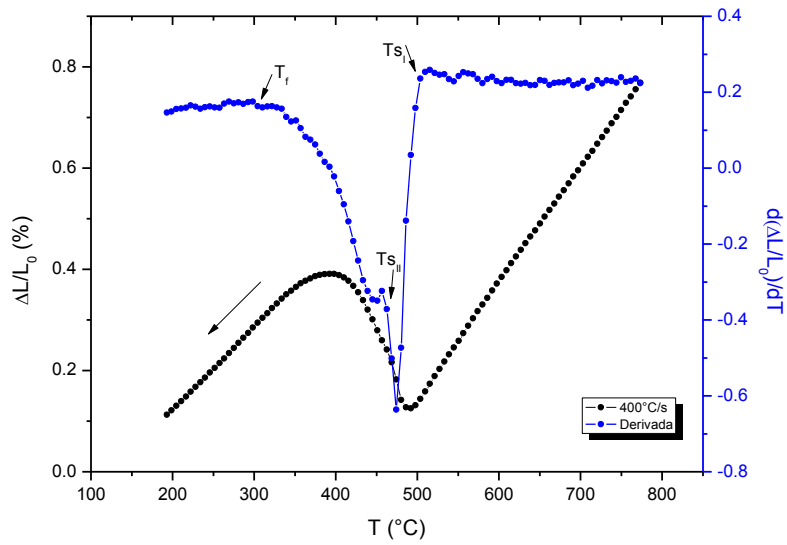


Figura 0.14 - Curva dilatométrica e respectiva derivada do provete 1, depois de eliminado o ruído

A.3 Determinação do Tamanho de Grão da Austenite

Nas Figuras seguintes estão representados os histogramas com a distribuição do tamanho de grão da austenite.

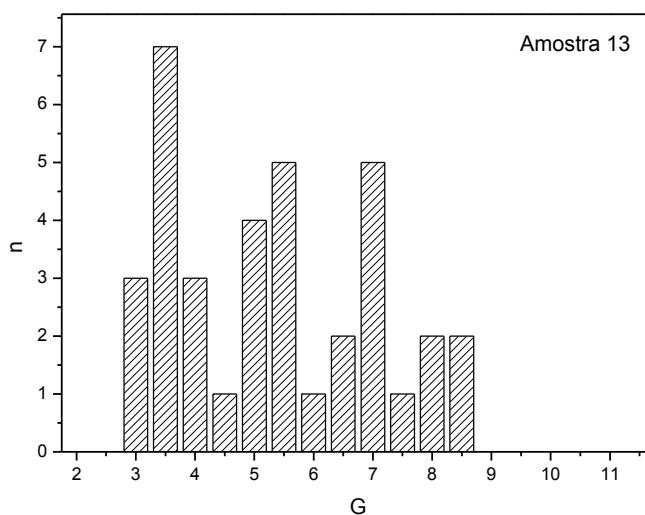


Figura 0.15 - Histograma do tamanho de grão ASTM da austenite, para a amostra 13

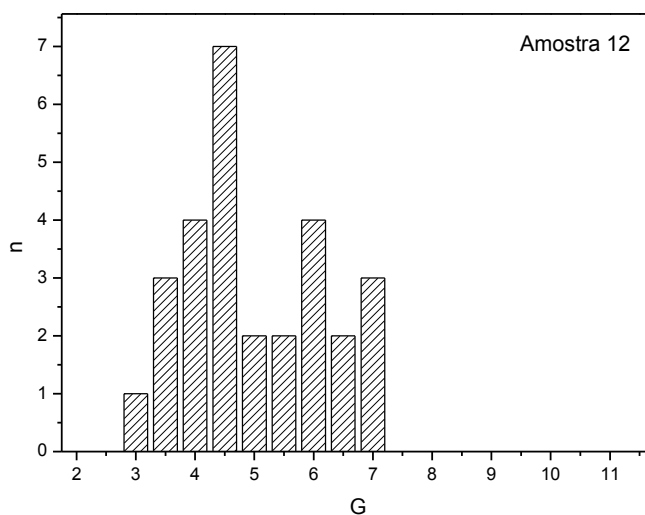


Figura 0.16 - Histograma do tamanho de grão ASTM da austenite, para a amostra 12

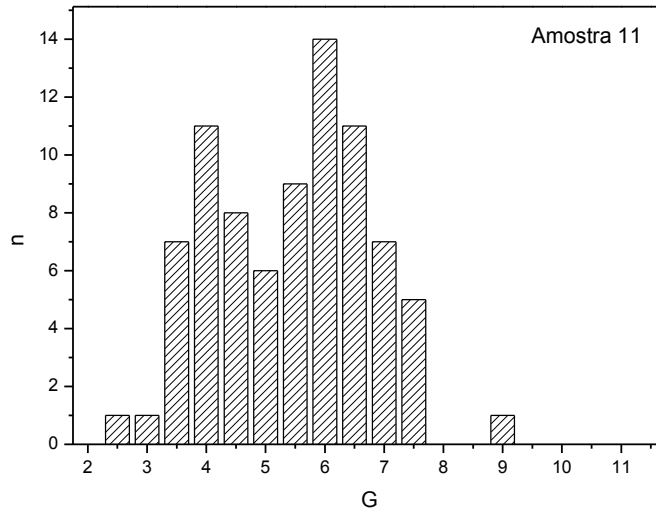


Figura 0.17 - Histograma do tamanho de grão ASTM da austenite, para a amostra 11

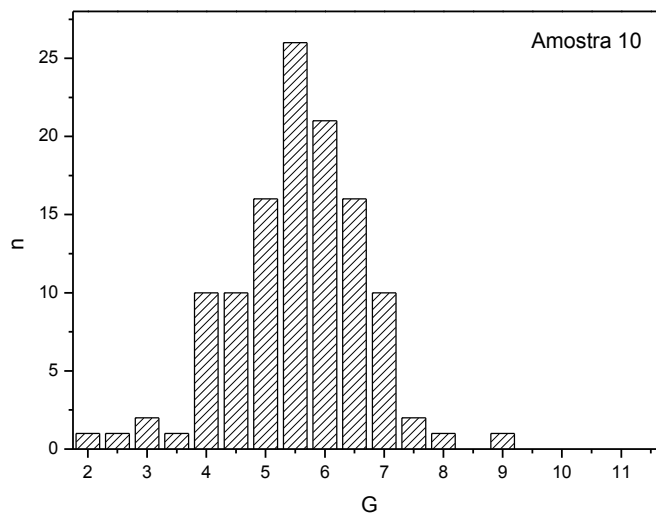


Figura 0.18 - Histograma do tamanho de grão ASTM da austenite, para a amostra 10

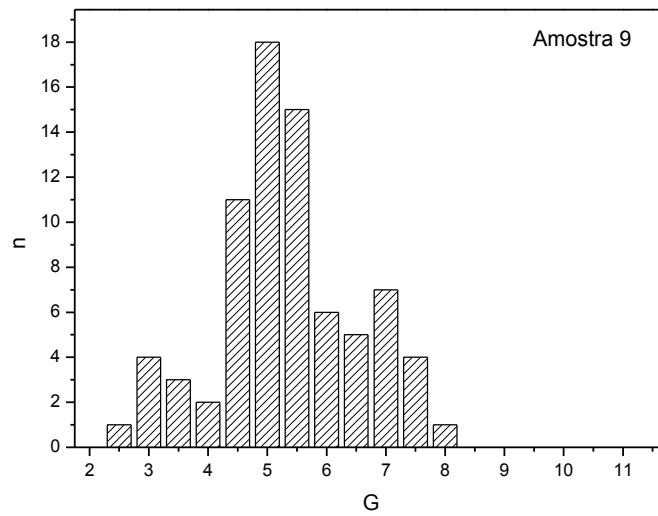


Figura 0.19 - Histograma do tamanho de grão ASTM da austenite, para a amostra 9

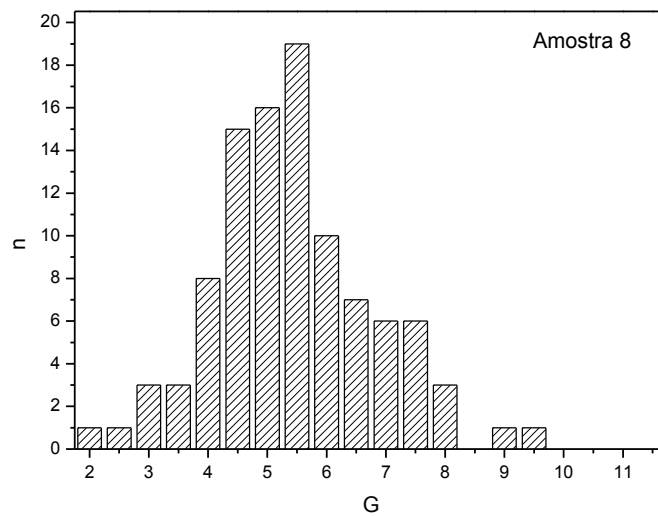


Figura 0.20 - Histograma do tamanho de grão ASTM da austenite, para a amostra 8

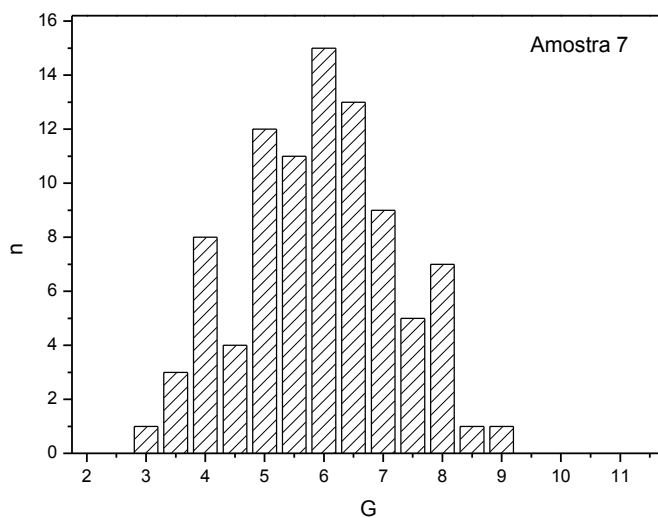


Figura 0.21 - Histograma do tamanho de grão ASTM da austenite, para a amostra 7

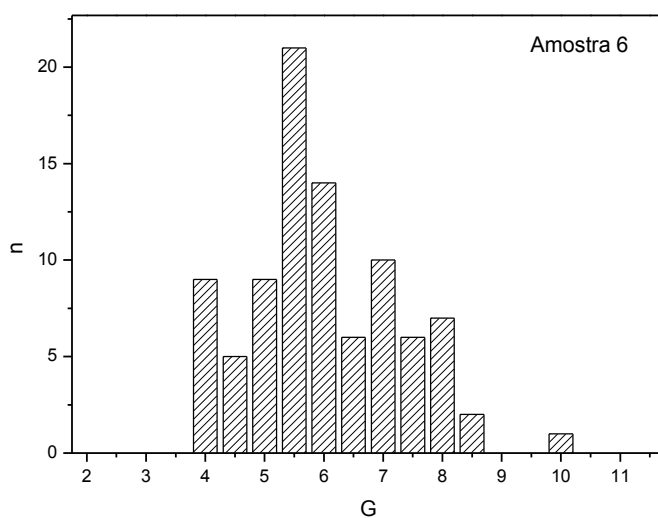


Figura 0.22 - Histograma do tamanho de grão ASTM da austenite, para a amostra 6

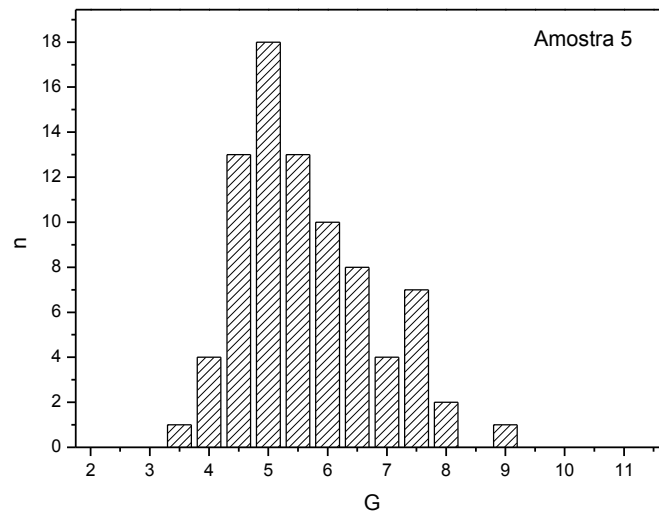


Figura 0.23 - Histograma do tamanho de grão ASTM da austenite, para a amostra 5

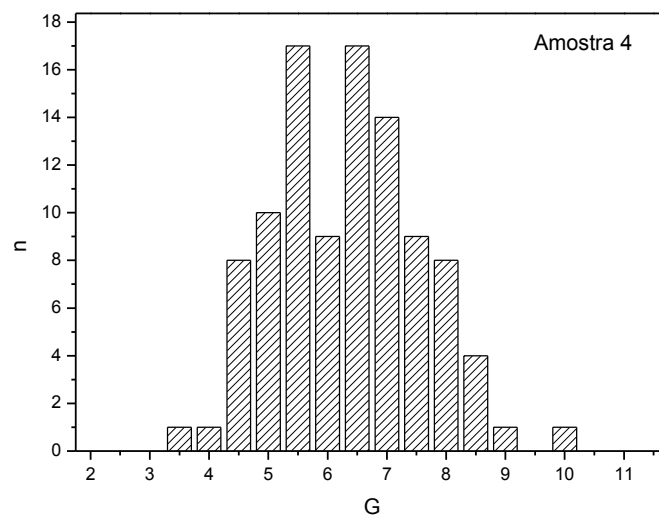


Figura 0.24 - Histograma do tamanho de grão ASTM da austenite, para a amostra 4

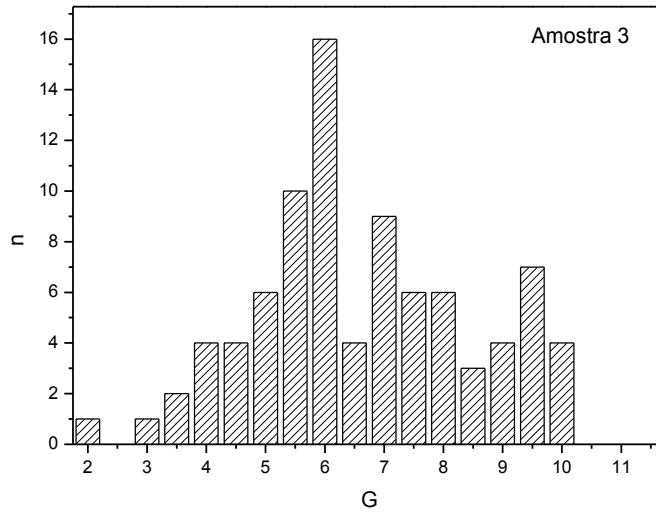


Figura 0.25 - Histograma do tamanho de grão ASTM da austenite, para a amostra 3

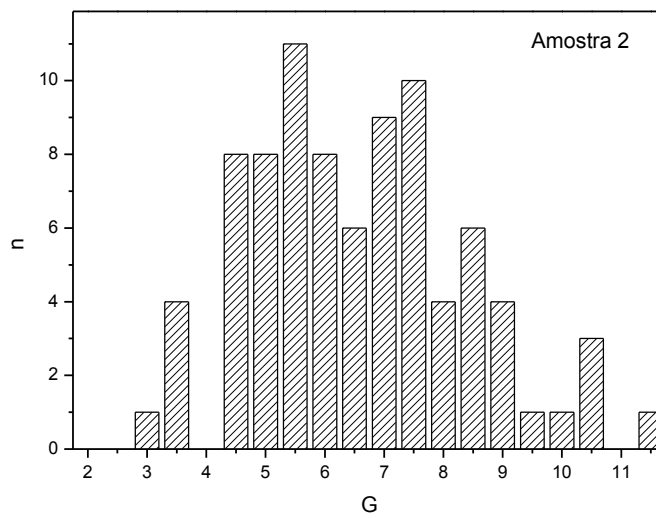


Figura 0.26 - Histograma do tamanho de grão ASTM da austenite, para a amostra 2

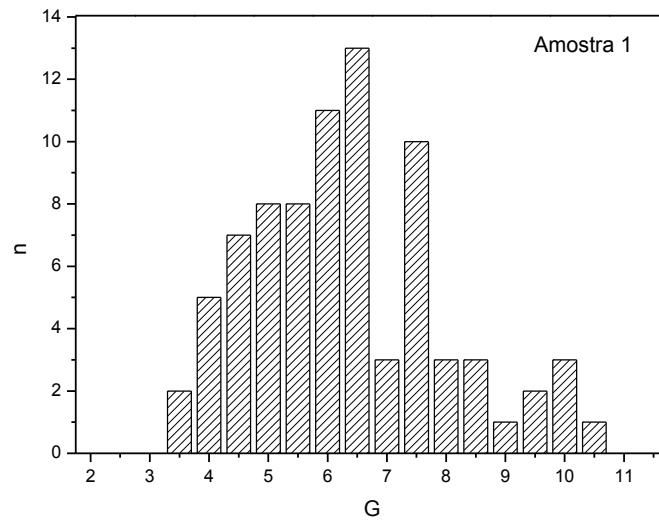


Figura 0.27 - Histograma do tamanho de grão ASTM da austenite, para a amostra 1

A.4 Determinação das Variações Volumétricas de Transformação

Nas figuras seguintes encontram-se determinadas as variações volumétricas de transformação dos provetes 14 e 1.

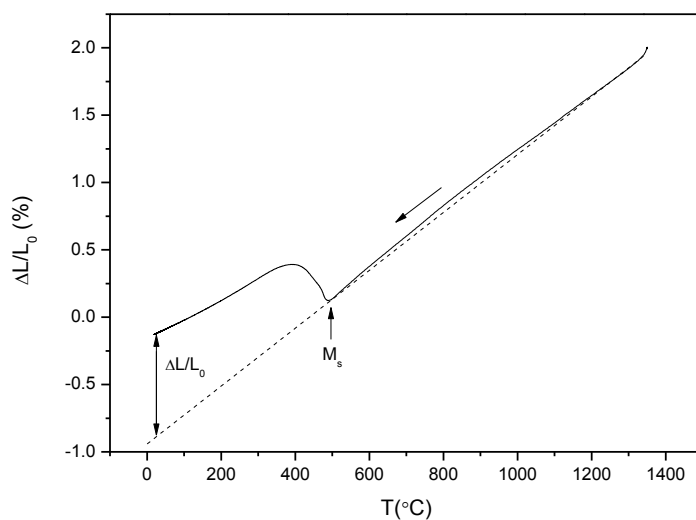


Figura 0.28- Determinação da extensão de transformação martensítica a 25°C do provete 1 (400°C/s) durante o arrefecimento.

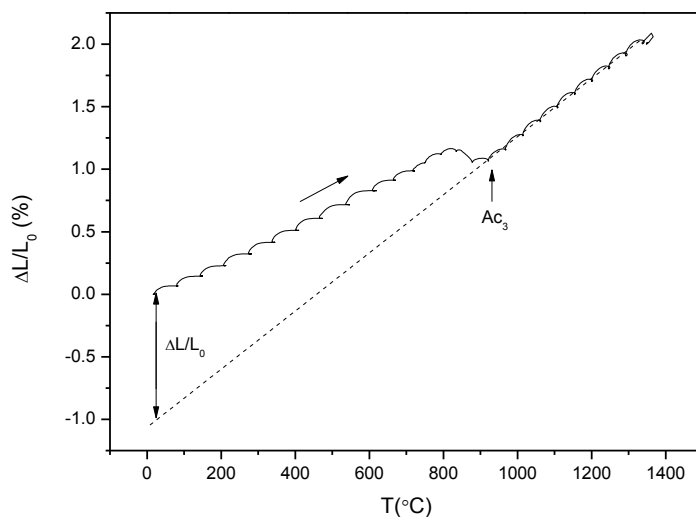


Figura 0.29 - Determinação da extensão de transformação austenítica a 25°C do provete 1 durante o aquecimento.

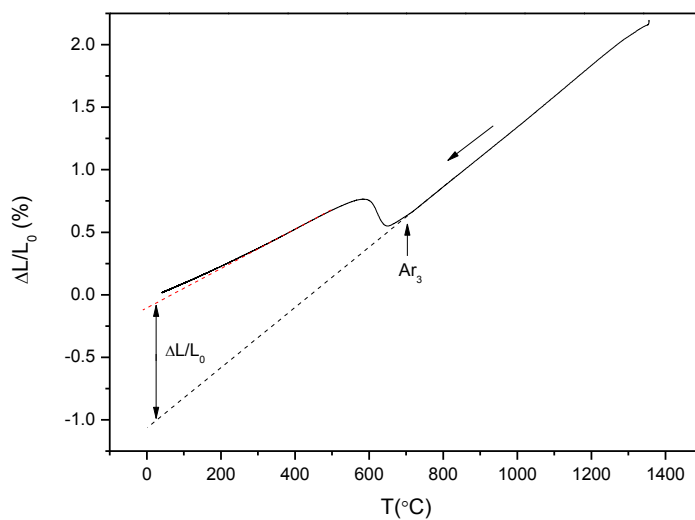


Figura 0.30 - Determinação da extensão de transformação ferrítica a 25°C do provete 14 (1°C/s) durante o arrefecimento.

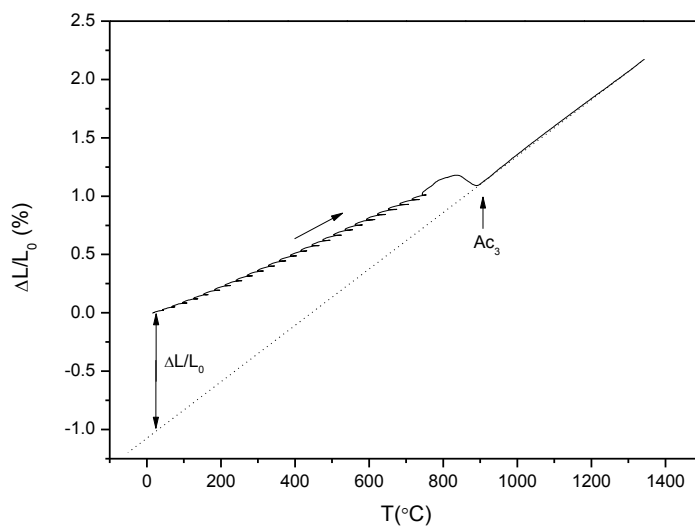


Figura 0.31 - Determinação da extensão de transformação austenítica a 25°C do provete 14 durante o aquecimento.