

METODOLOGIA PARA A CONSTRUÇÃO DE CURVAS TRC DE AÇOS ARBL PARA SERVIÇO ÁCIDO COM O USO COMBINADO DE TÉCNICAS DE DILATOMETRIA COM DEFORMAÇÃO E MEV/EBSD *

Cynthia Serra Batista Castro¹
Túlio Cesar Nogueira²
Ronaldo Barbosa³
Diana Perez Escobar¹

Resumo

O comportamento a quente durante resfriamento e as características microestruturais de um aço *High Temperature Processing* (HTP) com baixo teor de Mn e teor de Nb balanceado para atender à API 5L, foi estudado por dilatométrica com deformação visando definir as melhores condições para nucleação de ferrita acicular. A quantificação das fases presentes foi feita por Microscopia Eletrônica de Varredura e *Electron Backscattering Diffraction* (EBSD). Os resultados mostraram o aumento da ferrita acicular com o aumento da taxa de resfriamento de 5°C/s até 10°C/s, mas esta fração se manteve para o resfriamento de 20°C/s, indicando que para estas condições de processamento termomecânico, existe um limite para a fração de ferrita acicular que pode ser nucleada.

Palavras-chave: Aço HTP; ferrita acicular; Nióbio; aço microligado; transformação de resfriamento contínuo.

METHODOLOGY FOR CCT DIAGRAM CONSTRUCTION FOR HSLA SOUR SERVICE STEELS BY USING DEFORMATION DILATOMETRY AND SEM/EBSD

Abstract

The thermomechanical behavior during continuous cooling and the microstructural characteristics of a High Temperature Processing (HTP) steel with low carbon and manganese and high niobium was studied by deformation dilatometry aiming at studying the best conditions for increasing the acicular ferrite fractions. The phase quantification was performed by scanning electron microscopy and Electron Backscattering Diffraction (EBSD). The results showed an increase in the acicular ferrite (AF) fraction with increasing of the cooling rate from 5°C/s to 10°C/s. At 20°C/s the fraction of AF remained unchanged indicating that, for this thermomechanical processing, there is a limit on the acicula ferrite fraction that can be nucleated.

Keywords: HTP steel; acicular ferrite; niobium; microalloyed steel; continuous cooling transformation.

¹ Engenharia Metalúrgica, Doutor, Pesquisador em Tecnologia, Instituto SENAI de Inovação em Metalurgia e Ligas Especiais, Belo Horizonte, MG Brasil.

² Engenharia Metalúrgica, Mestrando, Analista em Tecnologia, Instituto SENAI de Inovação em Metalurgia e Ligas Especiais, Belo Horizonte, MG Brasil.

³ Engenharia Mecânica, Doutor, Consultor Técnico da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração CBMM, Araxá, MG, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Aços microligados requerem uma boa resistência e tenacidade, propriedades que são principalmente influenciadas pela microestrutura obtida por processamento termomecânico [1]. Igualmente, para diminuir a fragilização por hidrogênio, se faz necessário a redução da segregação central diminuindo o teor de Manganês, carbono e fósforo no aço [2].

Na busca de melhores características e desempenho de gasodutos e oleodutos para a indústria de Óleo & Gás, a fabricação de tubos API 5L, com costura SAW, para serviço ácido tem como alvo uma microestrutura contendo uma fração volumétrica mais elevada de microconstituente Ferrita Acicular, balanceada com bainita fina. Esta maior fração volumétrica de ferrita acicular no aço melhora sua tenacidade [3] e susceptibilidade a corrosão [4] devido à inibição de propagação de trincas pelo arranjo caótico de placas de ferrita alinhadas em direções aleatórias.

Entretanto, com a redução do teor de manganês na liga, como recomendado anteriormente, é esperado que o limite de resistência sofra uma queda devido a diminuição do endurecimento por solução sólida e pela redução da temperabilidade da liga. Este último é especialmente relevante quando se depende do processo TMCP com resfriamento acelerado para atingir desempenho satisfatório. Uma compensação para a temperabilidade com a redução do teor de Mn foi proposta pelo conceito de liga HTP Sour Service com microadições de Nb. Para este tipo de estratégia, uma das alternativas seria a elevação da fração volumétrica de ferrita acicular através do aumento do encruamento da austenita para criar mais sítios para nucleação deste microconstituente [5].

O presente trabalho propôs o uso de uma metodologia para confirmar as transformações de fase detectadas através de técnica de dilatometria com deformação para a caracterização da microestrutura produto da decomposição da austenita em condições de diferentes taxas de resfriamento. Esta metodologia faz uso de microscopia eletrônica de varredura e EBSD (*Electron Backscattering Diffraction*) para identificar e quantificar os diferentes microconstituintes presentes. Utilizou-se amostras de aço HTP projetado para serviço ácido, o qual gera microestruturas de elevado grau de complexidade, compostas por microconstituintes de difícil identificação por microscopia ótica.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Materiais e Métodos

Foram utilizadas amostras de chapa grossa de um aço HTP Sour Service, cujo conceito de liga foi originalmente desenvolvido pela CBMM, mas que sofreu ajustes de composição química para atender aos requisitos da API 5L. Este material está sendo referenciado como “HTP Sour Service Ajustado”. Sua composição química é mostrada na Tabela 1..

Tabela 1. Composição química do aço HTP Sour Service ajustado (% em massa)

C	Mn	Si	Cr+Cu+Ni	Nb	Outros Elementos
0,050	0,70	0,20	0,58	0,068	Al, Ca, N, Ti, P, S

A dilatometria com deformação foi realizada para a construção do diagrama TRC com deformação, no centro da chapa para o aço HTP Sour Service ajustado. A simulação do ciclo térmico é mostrada na Figura 1.

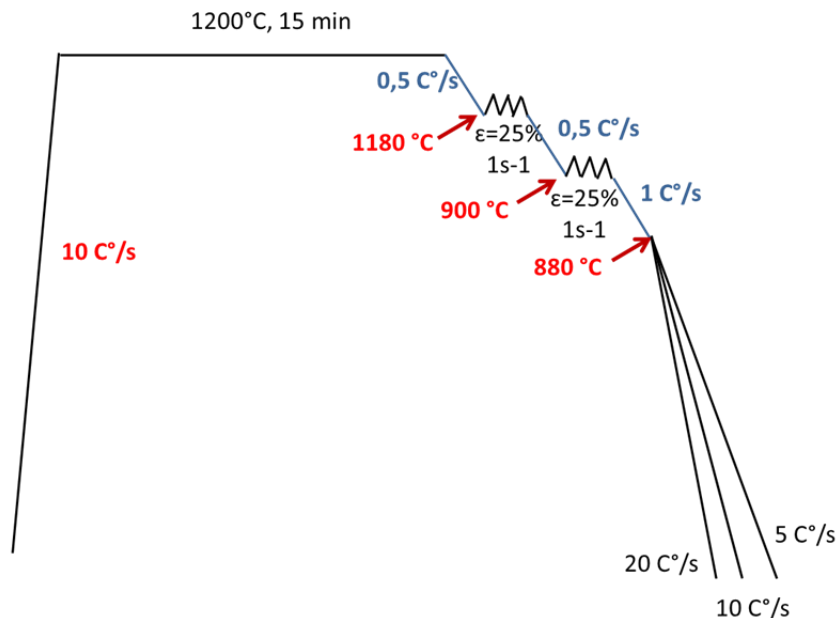


Figura 1. Ciclo térmico com deformação para diferentes velocidades de resfriamento. Aço HTP Sour Service ajustado.

A partir dos ensaios de dilatometria, foram obtidas as temperaturas de início e fim da transformação da austenita. Estas temperaturas foram determinadas pelo método das tangentes e também pelo método das derivadas, como auxílio na visualização das transformações.

Com a finalidade de confirmar os resultados previstos pelas curvas de dilatometria e também para complementar estes ensaios, uma vez que as transformações de fases que ocorrem em pequenas frações volumétricas podem não ser detectadas pelo dilatômetro foi feita uma caracterização microestrutural por microscopia eletrônica de varredura nas amostras obtidas para as diferentes taxas de resfriamento.

Determinadas as temperaturas por ensaios dilatométricos, complementado por análise metalográfica, o diagrama TRC para o aço HTP Sour Service ajustado foi construído.

Devido à dificuldade de diferenciar e quantificar a ferrita acicular da bainita foram feitas análises de *Electron Backscattering diffraction* (EBSD) em todas as amostras para definir parâmetros que permitam a identificação e subsequente quantificação das fases. Foram feitos dos mapas com magnificação de 200X para cada amostra, usando uma voltagem de 25 kV e um *step* de 1,0 μm .

As amostras para caracterização microestrutural por microscopia eletrônica de varredura foram lixadas e depois polidas com pasta de diamante com granulometria de até 1 μm . Em seguida, foram atacadas com reativo nital 2%. Para análise por EBSD as amostras foram preparadas utilizando o mesmo procedimento feito para

caracterização microestrutural. Entretanto, estas não foram atacadas quimicamente e foi feito um polimento adicional utilizando sílica coloidal por 30 minutos.

Após as medições de EBSD e antes de definir os parâmetros é necessário indicar qual é a desorientação que irá definir o grão. Mesmo existindo controvérsias com relação à desorientação para definição de contorno de grão [6-9], foram feitas as análises usando valor de 5° devido a resultados obtidos recentemente [11,12]. A identificação e quantificação das fases foi feita utilizando a metodologia desenvolvida por Fialho Tomaz *et al.* [11] na qual se utiliza as características internas do grão (GOS - *Grain Orientation Spread*) e tamanho de grão.

2.2 Resultados

Na tabela 2 são apresentados os valores das temperaturas de início e fim das transformações.

Tabela 2. Temperaturas de início e fim da transformação das fases determinadas para o aço HTP Sour Service ajustado na região central

Taxa de resfriamento (°C/s)	T de início da transformação $\gamma \rightarrow \text{FP}$ (°C)	T de início da transformação $\gamma \rightarrow \text{FA}$ (°C)	T de início da transformação $\gamma \rightarrow \text{Bainita}$ (°C)	T de final da transformação de γ (°C)
5	783	726	680	547
10	-	728	670	525
20	-	700	655	512

A Figura 2 mostra o diagrama TRC para o aço HTP Sour Service ajustado.

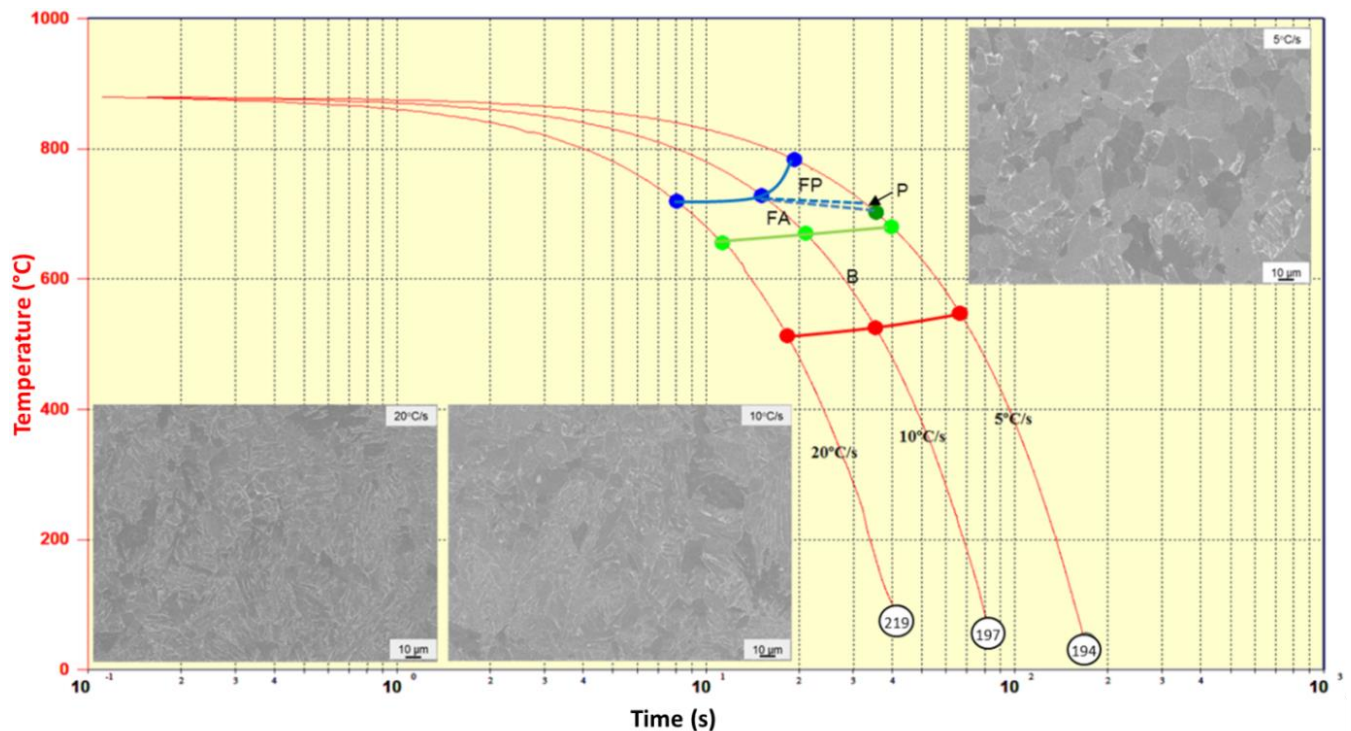
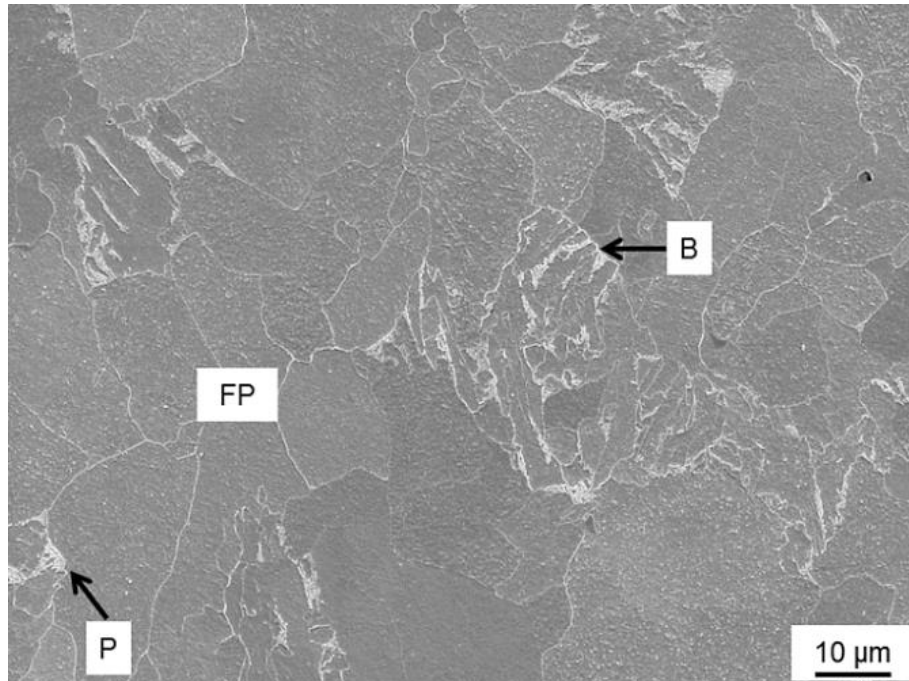


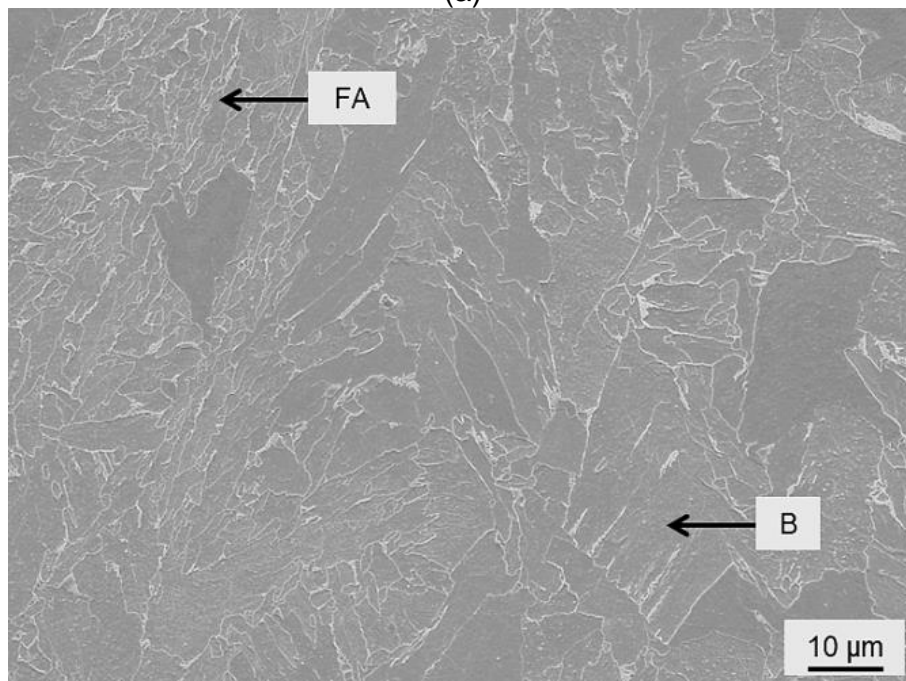
Figura 2. Diagrama de transformação em resfriamento contínuo em função do tempo de resfriamento. Os números dentro dos círculos correspondem à dureza HV5. Nos diagramas, as linhas tracejadas indicam as temperaturas de transformação que não foram detectadas pelas curvas dilatométricas, mas inferidas com o auxílio da análise metalográfica.

Observa-se pelos diagramas TRC que a fração de ferrita poligonal diminui e a ferrita acicular aumenta à medida que a taxa de resfriamento aumenta. Observa-se também a presença de bainita nas três taxas de resfriamento consideradas.

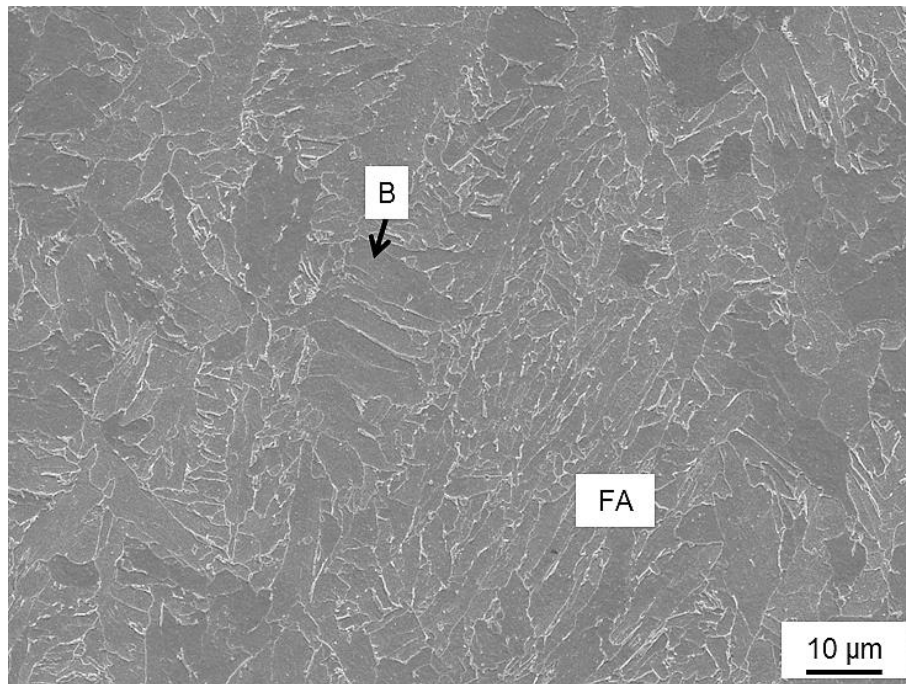
A Figura 3 mostra as imagens obtidas para o aço HTP Sour Service ajustado para taxas de resfriamento de 5, 10 e 20 °C/s, respectivamente.



(a)



(b)

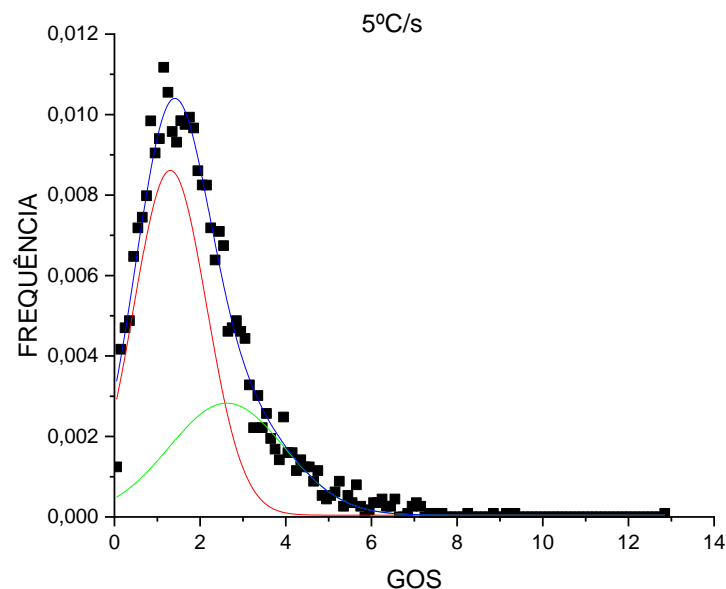


(c)

Figura 3. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra do aço HTP Sour Service ajustado para taxa de resfriamento de (a) 5°C/s, (b) 10°C/s e (c) 20°C/s, respectivamente. Ataque nital 2%.

Nestas figuras observa-se que na amostra resfriada a uma taxa de 5°C/s a microestrutura é constituída de ferrita poligonal, ferrita acicular, perlita e bainita. A partir da taxa de resfriamento de 10 °C/s não se observa mais a presença de ferrita poligonal e perlita. Sendo que para taxas de 10 e 20°C/s a microestrutura é constituída de ferrita acicular e bainita.

Como mencionado anteriormente, a identificação e quantificação das fases foi feita utilizando a metodologia desenvolvida por Fialho Tomaz *et al.* [10] e os resultados dos parâmetros utilizados são apresentados na Figura 4 e Tabela 3.



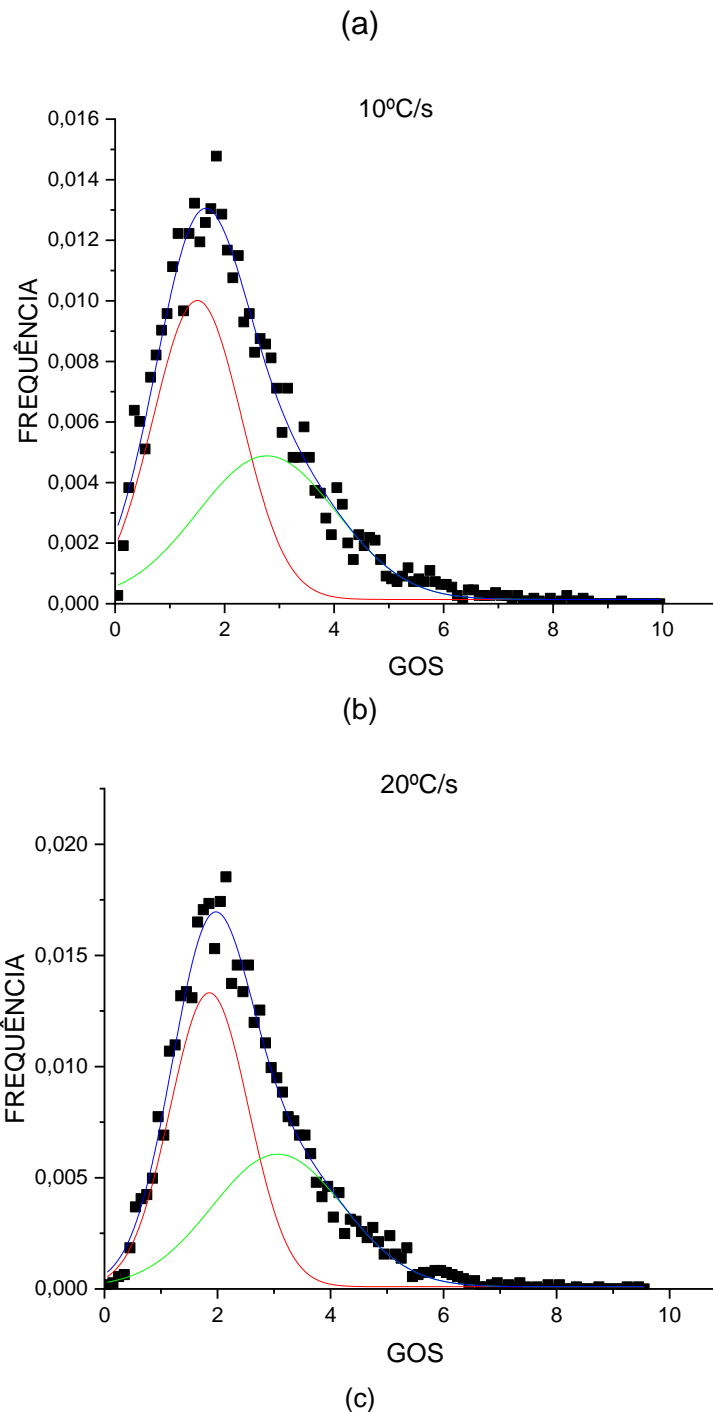


Figura 4. Resultados da Deconvolução do GOS (Grain Average Spread) utilizados para separação da ferrita poligonal da bainita + ferrita acicular. (a) 5°C/s, (b) 10°C/s e (c) 20°C/s, respectivamente

Tabela 3. Parâmetros definidos para as amostras submetidas a diferentes resfriamentos

Amostra	Parâmetro GOS	Parâmetro TG
5° C/s	2,6	80
10° C/s	2,8	100
20° C/s	3	100

Os resultados da quantificação são apresentados na Tabela 4 e as imagens de cada fase, obtidas por EBSD, são apresentadas nas Figuras 5 e 6.

Tabela 4. Resultados da quantificação de fases utilizando a média dos parâmetros das amostras

GOS 5°			
	FP	FA	Bainita
5° C/s	53	2	45
10° C/s	0	40	60
20° C/s	0	38	62

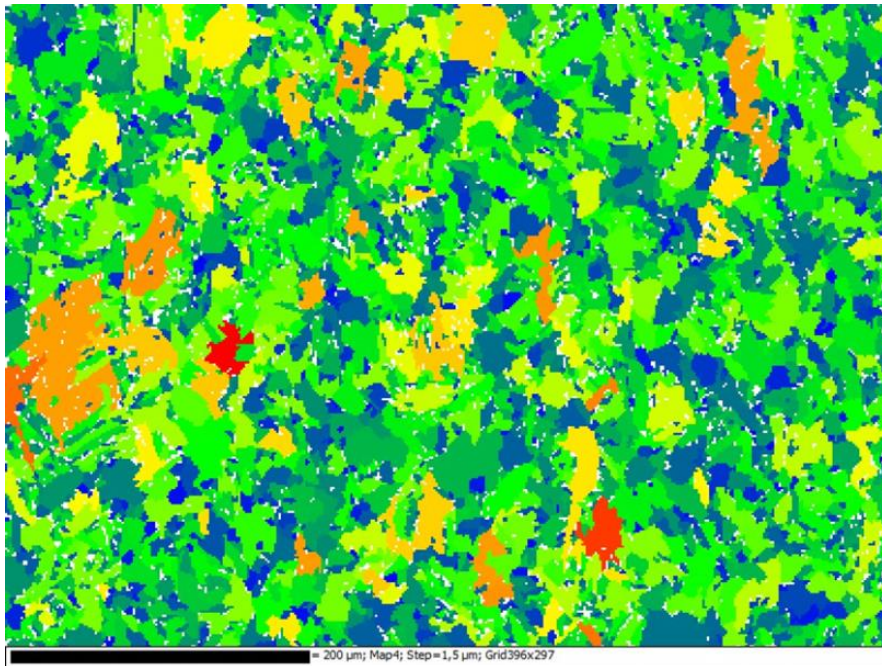
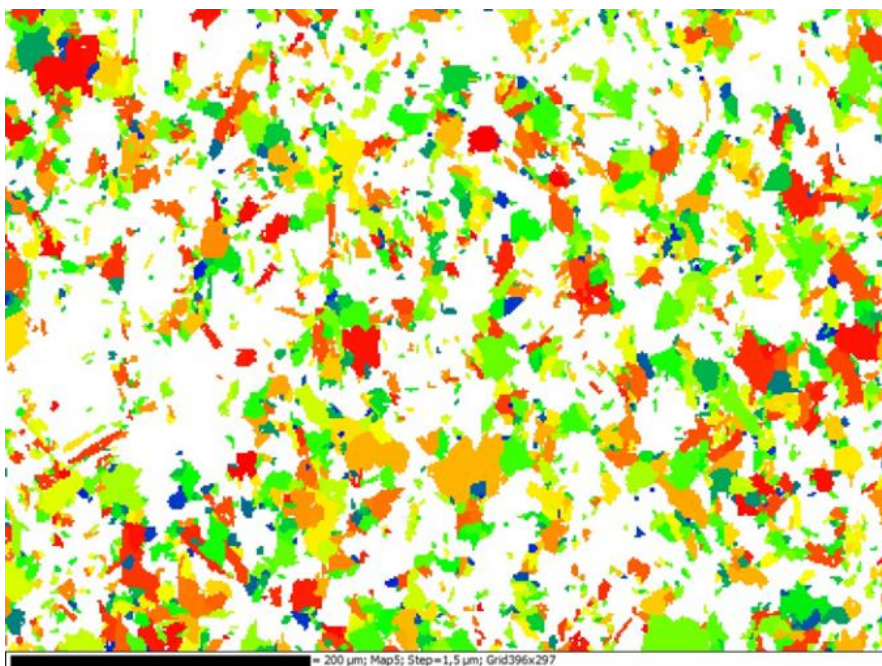
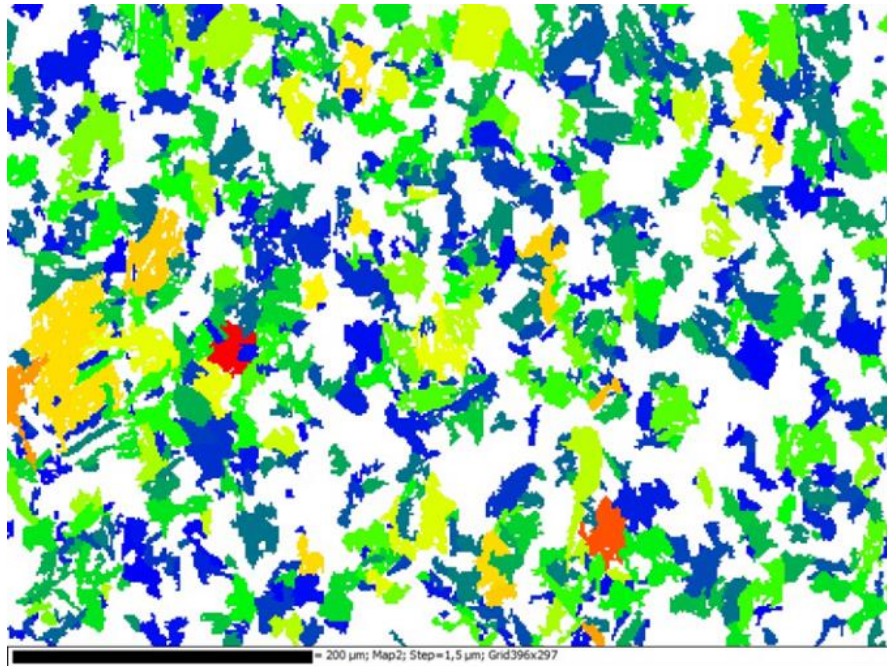


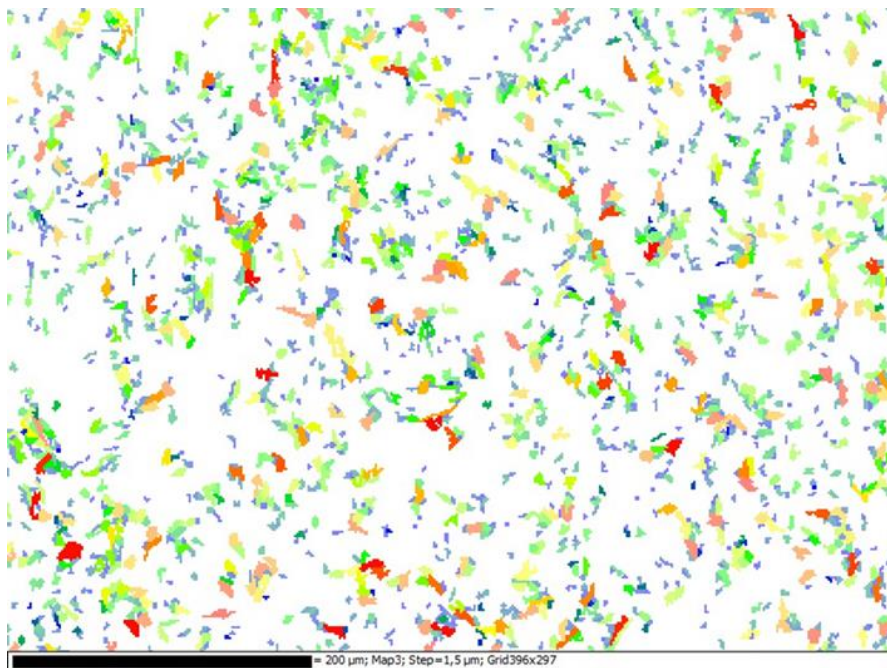
Figura 5. Grain Orientation Spread (GOS) (grão: 5°) da amostra de dilatométrica resfriada a 5°C/s.



(a)



(b)



(c)

Figura 6. Grain Orientation Spread (GOS) (grão: 5°) das fases (a) ferrita poligonal, (b) bainita e (c) ferrita acicular.

2.3 Discussão

Pelas curvas do diagrama observa-se que a fração volumétrica da ferrita acicular e da bainita para as taxas de 10 e 20 °C/s são similares. Entretanto, a dureza para a taxa de 20 °C/s é maior o que pode ser explicado pelo aumento de dureza da bainita com o aumento da taxa de resfriamento.

Os resultados de quantificação obtidos por EBSD estão de acordo com o diagrama TRC, indicando que a técnica de quantificação, utilizando as características do grão, é uma boa ferramenta para determinação de fração de microconstituintes.

Os resultados encontrados estão de acordo com a literatura, que mostra que um aumento na taxa de resfriamento, com a mesma deformação prévia, aumenta a fração de ferrita acicular [11]. Porém, é possível observar que não há aumento da fração deste microconstituente acicular entre 10°C/s e 20°C/s no presente trabalho. Outros autores sugerem que existe um limite para a taxa de resfriamento e deformação para maximizar a nucleação da ferrita acicular, e a partir deste limite a fração deste microconstituente começaria a decrescer [8,11].

3 CONCLUSÃO

- A metodologia desenvolvida para a construção de diagramas TRC utilizando dilatômetro com deformação, com o uso combinado de quantificação de microconstituintes Ferrita Acicular, Bainita e Ferrita Poligonal por EBSD, foi um sucesso para o caso desta liga de elevada complexidade para a caracterização microestrutural, sendo que algumas dúvidas na interpretação das curvas de contração térmica foram resolvidas desta forma, para apontamento mais seguro das transformações de fases.
- A maior segurança na construção de diagramas TRC com o uso da metodologia desenvolvida, mostrou a interessante estabilidade da fração volumétrica de ferrita acicular em relação à de bainita para o caso do projeto de liga HTP Sour Service ajustado utilizado neste estudo, para o intervalo de taxas de resfriamento entre 10 e 20°C/s que foram medidas por dilatorimetria com deformação e confirmadas por EBSD. Isto revela a existência de uma janela de processo significativamente grande, necessária à sua produção em escala industrial.
- O uso de dilatômetro com deformação combinado ao EBSD, mesmo que seja através de diagramas TRC, para estudo da decomposição da austenita pré-deformada em condições de resfriamento contínuo, consegue gerar referências para o design do processamento termomecânico com resfriamento acelerado interrompido utilizado na fabricação de chapas grossas API para serviço ácido onde se busca uma maximização da fração de ferrita acicular.

Agradecimentos

Agradecemos à CBMM, Gerdau Ouro Branco – MG e Instituto SENAI de Inovação em Metalurgia e Ligas Especiais CIT SENAI FIEMG, BH-MG pelo apoio e infraestrutura no desenvolvimento deste projeto de P&DI.

REFERÊNCIAS

- 1 Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração. The birth and evolution of HTP (High Temperature Processed) linepipe steels, 2017

- 2 Stalheim DG, Barnes KR, McCutcheon DB. Alloy designs for high strength oil and gas transmission linepipe steels. In: International Symposium on Microalloyed Steel for the Oil and Gas Industry; 2006 Jan 23-26; Araxa, Minas Gerais, Brasil. p. 73-108
- 3 Ress GI, Badeshia HKDK. Thermodynamics of acicular ferrite nucleation. Materials Science and Technology. 1994;10:353-358.
- 4 Costin W, Lavigne O, Kotousov AG, Ghomashchi R, Brown IH, Linton V, Barbaro FJ. Susceptibility of Acicular Ferrite and Upper Bainite Microstructures to Hydrogen Assisted Cold Cracking Propagation. Materials Science Forum. 2017;909:44-49.
- 5 Yang JH, Liu QY, Sun DB, Li XY. Microstructure and Transformation Characteristics of Acicular Ferrite in High Niobium-Bearing Microalloyed Steel. Journal of Iron and Steel Research, International, 2010;17(6): 53-59.
- 6 Diaz-Fuentes M, Iza-Mendia A, Gutierrez I. Analysis of different acicular ferrite microstructures in low-carbon steels by electron backscattered diffraction: study of their toughness behavior. Metallurgical and Materials Transactions A. 3002;34:2505
- 7 Zhu K, Barbier D, Lung T. Characterization and quantification methods of complex BCC matrix microstructures in advanced high strength steels. Journal of Materials Science. 2012;48:413.
- 8 Zhao H, Wynne BP, Palmiere EJ. A phase quantification method based on EBSD data for a continuously cooled microalloyed steel. Materials Characterization. 2017;123:339
- 9 Isasti N, Garcia-Riesco PM, Jorge-Badiola D, Taheri M, López B, Uranga P. Modeling of CCT Diagrams and Ferrite Grain Size Prediction in Low Carbon Nb–Mo Microalloyed Steels. ISIJ International. 2015;55(9):1963–1972.
- 10 Isasti N, Jorge-Badiola D, Taheri M, Uranga P. Phase Transformation Study in Nb-Mo Microalloyed Steels Using Dilatometry and EBSD Quantification. Metallurgical and Materials Transaction A. 2013;44:3552-3563
- 11 Fialho Tomaz R, Brandão Santos D, Camey K, Barbosa R, Spangler Andrade M, Pérez Escobar D. Complex phase quantification methodology using electron backscatter diffraction (EBSD) on low manganese High Temperature Processed Steel (HTP) microalloyed steel. Journal of Material Research and Technology. Aceito