

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Daniel Bojkian Matsubara

**CARACTERIZAÇÃO AVANÇADA DE AÇOS MICROLIGADOS DE BAIXO MN E
ALTO NB APLICADOS EM TUBOS *SOUR SERVICE* VISANDO AUMENTO DO
DESEMPENHO DE TENACIDADE**

Belo Horizonte
2022

Daniel Bojikian Matsubara

CARACTERIZAÇÃO AVANÇADA DE AÇOS MICROLIGADOS DE BAIXO MN E ALTO NB APLICADOS EM TUBOS *SOUR SERVICE* VISANDO AUMENTO DO DESEMPENHO DE TENACIDADE

Versão Final

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Orientador: Dagoberto Brandão Santos

Belo Horizonte
2022

M434c	<p>Matsubara, Daniel Bojkian. Caracterização avançada de aços microligados de baixo Mn e alto Nb aplicados em tubos <i>sour-service</i> visando aumento do desempenho de tenacidade [recurso eletrônico] / Daniel Bojkian Matsubara. – 2022. 1 recurso online (125 f. : il., color.) : pdf.</p> <p>Orientador: Dagoberto Brandão Santos.</p> <p>Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Bibliografia: f. 61-73. Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.</p> <p>1. Engenharia metalúrgica - Teses. 2. Ferrita – Teses. 3. Laminação (Metalurgia) – Teses. 4. Metalurgia Física – Teses. I. Santos, Dagoberto Brandão. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 669(043)</p>
-------	--

Ficha catalográfica elaborada pela Bibliotecária Letícia Alves Vieira - CRB-6/2337
Biblioteca Prof. Mário Werneck - Escola de Engenharia da UFMG



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

FOLHA DE APROVAÇÃO

"Caracterização Avançada de Aços Microligados de Baixo Mn e Alto Nb Aplicados em Tubos Sour Service Visando Aumento do Sour Service Visando Aumento do Desempenho de Tenacidade"

Aos 25 (vinte e cinco) dias do mês de março de 2022, a tese intitulada "**Caracterização Avançada de Aços Microligados de Baixo Mn e Alto Nb Aplicados em Tubos Sour Service Visando Aumento do Sour Service Visando Aumento do Desempenho de Tenacidade**", área de concentração: Metalurgia Física, apresentada pelo candidato Daniel Bojikian Matsubara, para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, foi aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros: Dr. Dagoberto Brandão Santos - Orientador (UFMG), Dr. Witor Wolf-Coorientador (UFMG), Dr. Roberto Braga Figueiredo (UFMG), Dr. Kenji Camey (CBMM) e Dr. Antônio Augusto Gorni (GERDAU)

Daniel Bojikian Matsubara

Belo Horizonte, 03 de fevereiro de 2023.



Documento assinado eletronicamente por **Daniel Majuste, Professor do Magistério Superior**, em 06/02/2023, às 10:19, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2062387** e o código CRC **51BF4842**.

Dedicatória

À minha esposa Tassiane por me trazer força e paz quando elas me faltaram.

Agradecimentos

Agradeço a Deus por abrir as portas que possibilitaram este momento, colocando em meu caminho todas as pessoas que contribuíram nesta jornada.

Ao Prof. Dagoberto pela orientação, pela paciência e pelos ensinamentos de como percorrer o mundo acadêmico.

Ao meu amigo Kenji Camey pelo exemplo de pessoa e de profissional, pelo conhecimento compartilhado e por todas as oportunidades concedidas.

À equipe da Gerdau Ouro Branco pelo apoio no desenvolvimento deste trabalho. Em especial aos meus gestores Fernando Knecht e Afranio Costa, ao meu companheiro Ricardo Faria pelo suporte nos desafios diários e ao meu companheiro de pós-graduação Willy Schuwarten.

À equipe da CBMM, Paulo Haddad, Ed Taiss, e Prof. Ronaldo Barbosa, pela parceria que viabilizou este projeto e por todo apoio técnico.

À toda equipe do CIT SENAI pela parceria na condução da parte experimental do trabalho, em especial Diana Perez, Cynthia Castro, Clélia Oliveira, Ricardo Carvalho, Anderson de Jesus.

À equipe do PPGEM da UFMG por viabilizarem todos os trâmites necessários para que fosse possível realizar formalmente este doutorado.

À minha esposa e meu filho por trazerem alegria e leveza nos momentos de dificuldade.

Aos meus pais por me proporcionarem a base de tudo.

RESUMO

Aços microligados de baixo Mn e alto Nb apresentam características bastante interessantes na aplicação em dutos para transporte de óleo e gás em ambientes ácidos, onde a presença de hidrogênio leva a falhas prematuras destas estruturas. Por outro lado, o baixo valor de carbono equivalente, usualmente encontrado nesse tipo de aço, demanda que o processo de laminação a quente e de resfriamento acelerado deve ser cuidadosamente selecionado para explorar ao máximo a capacidade do Nb em promover aumento da resistência mecânica e da tenacidade, simultaneamente, sem prejudicar a resistência ao trincamento por hidrogênio. Para fazer esta avaliação, duas ligas foram produzidas variando o teor de Mn, a liga 1 visando 0,70% e a liga 2 visando 0,95%, ambas laminadas em chapas de 32 mm de espessura no laminador de chapas grossas da usina de Ouro Branco da Gerdau. A liga 1 foi utilizada para o estudo da influência da deformação da austenita, variando o percentual de redução em 55%, 65% e 75%, na microestrutura e na textura do aço e como estas afetam as propriedades mecânicas. Nesta etapa a caracterização foi feita por meio de MEV/EBSD avaliando-se a textura, o nível de desorientação dos grãos, a fração volumétrica dos microconstituintes e a densidade de discordâncias. Através dessa caracterização encontrou-se um ponto ótimo de processamento no laminador a 65% de redução na etapa de acabamento, onde a textura de deformação na microestrutura final foi a mais intensa. A liga 2 foi utilizada para análise da influência do processamento termo-mecânico e de resfriamento acelerado, via ensaios de dilatométrica com deformação, na formação da bainita e da ferrita acicular, sendo esta última a microestrutura alvo devido à sua capacidade de aumentar a tenacidade sem comprometer a resistência mecânica. Os resultados mostraram que a bainita e a ferrita acicular se formam simultaneamente, não sendo possível distinguir ambas em campos separados no diagrama TRC. Adicionalmente, a quantidade de deformação da austenita não alterou, em média, a fração volumétrica de ferrita acicular na microestrutura. Os resultados obtidos em ambas as ligas sugerem que a rota de laminação mais apropriada para este aço é aquela cuja deformação da austenita resulte na textura mais intensa sem provocar recristalização parcial na fase de acabamento. No resfriamento, a taxa deve ser a maior disponível no equipamento para a espessura de 32 mm, de modo que se obtenha uma mistura de bainita com ferrita acicular e que a ferrita poligonal seja evitada.

Palavras-chave: aço HTP, DWTT, EBSD, ferrita acicular, bainita.

ABSTRACT

Low Mn and high Nb microalloyed steels display very interesting characteristics for the application in pipelines for transportation of oil and gas in sour environments, where the presence of hydrogen leads to premature failures of these structures. On the other hand, the low carbon equivalent value, usually found in this type of steel, demands that the hot rolling and accelerated cooling process must be carefully selected in order to maximize the effect of Nb to promote an increase in mechanical strength and toughness, simultaneously, without impairing the resistance to hydrogen cracking. To perform this evaluation, two alloys were produced varying the Mn content, alloy 1 aiming at 0.70%Mn and alloy 2 aiming at 0.95%Mn, both rolled into 32 mm gauge plates at the Gerdau Ouro Branco plate mill. Alloy 1 was used to study the influence of austenite deformation, varying the reduction percentage in 55%, 65% and 75%, on the microstructure and texture of the steel and how these affect the mechanical properties. In this step, the characterization was performed using SEM/EBSD, evaluating the texture, the level of grain misorientation, the volume fraction of the microconstituents and the dislocation density. Through this characterization, an optimal processing value was found for the hot rolling at 65% reduction during the finishing stage, where the deformation texture in the final microstructure was the most intense. Alloy 2 was used to analyze the influence of thermomechanical processing and accelerated cooling, via dilatometry tests with deformation, on the formation of bainite and acicular ferrite, the latter being the target microstructure due to its ability to improve toughness without compromising the tensile strength. The results showed that bainite and acicular ferrite form simultaneously, not being possible to distinguish both in separate fields in the CCT diagram. Additionally, the amount of austenite deformation did not change, on average, in the volume fraction of acicular ferrite in the microstructure. The results obtained in both alloys suggest that the most appropriate rolling schedule for this steel is the one where the deformation of austenite results in the most intense texture without causing partial recrystallization during the finishing stage of hot rolling. During the cooling process, the rate should be the highest possible for the given equipment at thickness of 32 mm, so to obtain a mixture of bainite with acicular ferrite and to avoid the formation of polygonal ferrite.

Palavras-chave: HTP steel, DWTT, EBSD, acicular ferrite, bainite.

Lista de Figuras

Figura 3.1: Esquema representando o mecanismo de trincamento induzido pelo hidrogênio (HIC).....	22
Figura 3.2: Efeito do fósforo na susceptibilidade ao trincamento pelo hidrogênio.....	28
Figura 3.3: Diagrama mostrando (a) alteração da razão de aspecto da inclusão de MnS pelo tratamento com cálcio. (b) Diferença da susceptibilidade ao HIC em aços com e sem tratamento com cálcio.....	29
Figura 3.4: Efeito da relação Ca/S na razão de comprimento de trinca de HIC.....	30
Figura 3.5: Variação da difusividade do hidrogênio em aço X65 contendo 0,28% de Cu (Cu-A) comparado com um aço similar sem adição de Cu (Cu-F)	31
Figura 3.6: (a) Efeito do percentual de Nb na temperatura de não recristalização em comparação com outros elementos microligantes. (b) Efeito do Nb no aumento da razão de aspecto das inclusões de MnS que serviram como local de origem das trincas de HIC.....	33
Figura 3.7: (a) trincas de HIC iniciando na interface entre o TiN e a matriz. (b) imagem de microscopia eletrônica de transmissão mostrando a interação entre uma partícula de TiN e uma inclusão de MnS	34
Figura 3.8: Correlação esquemática entre o titânio e o limite de escoamento em função do teor de manganês e as indicações dos precipitados formados e sua contribuição para o endurecimento	36
Figura 3.9: Trincas causadas pelo hidrogênio em função do limite de escoamento do tubo e do teor de manganês	37
Figura 3.10: Procedimento experimental de teste de relaxação de tensão para um aço com 0,090% de Nb	38
Figura 3.11: Resultados de testes de relaxação a 900°C de um aço industrial com 0,090% de Nb e diferentes teores de Mn. (a) Curvas de relaxação de tensão para aço com 1,75% de Mn e 0,33% de Mn. (b) Curvas da evolução da energia armazenada e da pressão de Zener gerada pelo modelo de Zurob	38
Figura 3.12: Para aços com baixo teor de Mn a segregação fica bastante reduzida	39
Figura 3.13: Limite de escoamento e função da espessura de parede para várias combinações de adição de liga	40
Figura 3.14: Mesma liga mostrando diferentes microestruturas e as fractografias correspondentes. a) F-P, b) F-B, c) FA. Facetas de clivagem correspondentes d) F-P, e) F-B, f) FA.....	43
Figura 3.15: Sistema de classificação morfológica da bainita proposto Bramfitt e Speer.....	45

Figura 3.16: Ilustrações esquemáticas das morfologias de bainita segundo a classificação de Zajac, et al. (a) bainita granular, (b) bainita superior (c) bainita superior degenerada, (d) bainita inferior, (e) bainita inferior degenerada.....	46
Figura 3.17: Mapas de EBSD mostrando a distribuição dos ângulos de desorientação dos grãos para (a) bainita granular, (b) bainita superior e (c) bainita inferior.....	47
Figura 3.18: Figuras de polo de uma liga Al-Li. (b) e (d) microtexturas obtidas por EBSD das figuras de polo obtidas por raios-X (a) e (c), respectivamente. (a) e (b) são texturas recristalizadas e (c) e (d) representam a textura de deformação.....	49
Figura 3.19: ODF de um aço laminado e recozido. (a) textura via DRX; (b) microtextura via EBSD apenas dos menores grãos e (c) microtextura via EBSD dos demais grãos	50
Figura 3.20: (a) Representação tridimensional do espaço de Euler contendo os 3 ângulos. (b) Representação bidimensional da seção correspondente a $\phi_2 = 45^\circ$	51
Figura 3.21: Transformação da textura cubo CFC nas componentes CCC correspondentes. (a) liga Fe-28%Ni recristalizada, (b) Cubo girado, Goss e Goss girado são as componentes formadas a partir do cubo CFC ($\phi_2 =$ seção de 45°), (c) Textura de transformação de um aço TRIP laminado a quente e recozido.....	52
Figura 3.22: Transformação textura de laminação CFC em suas contrapartes CCC. (a) Localização das componentes Cu, Br e Goss, (b) Os produtos de transformação CCC advindas das componentes Cu e Br CFC.....	53
Figura 3.23: Imagem de fração recristalizada obtida via EBSD. (a) Somente esboçamento, (b) acabamento a 600°C , (c) acabamento a 700°C , (d) distribuição de cada condição	54
Figura 3.24: Distribuição dos tipos de contornos de grão em função do tipo de laminação (esboçamento, 600°C e 700°C)	54
Figura 3.25: Função de distribuição de orientação (ODF) para (a) amostra A e (b) amostra B	55
Figura 3.26: Microestrutura composta por ferrita e perlita com a presença de inclusões de MnS alongadas	56
Figura 3.27: (a) Representação da fibra- α para a textura encontrada no aço X70. (b) Representação da fibra- α para a textura encontrada no X80	57
Figura 3.28: (a) Figura de polo inversa para a amostra orientada a 0° em relação à direção de laminação. (b) Figura de polo inversa para a amostra orientada a 45° em relação à direção de laminação	58
Figura 3.29: Intensidade das variações de textura encontradas nas amostras. (a) Textura orientada em $\{001\}$, (b) $\{112\}$, (c) $\{111\}$ e (d) $\{110\}$	63
Figura 3.30: Figura de polo inversa do material analisado por Bakshi <i>et al.</i>	64
Figura 3.31: (a) valores de tração em função do ângulo em relação ao sentido de laminação. (b) resultados de energia absorvida Charpy em função da temperatura de ensaio e do ângulo em relação ao sentido de laminação	64

Figura 3.32: Intensidade das componentes cristalográficas em função do ângulo da amostra em relação ao sentido de laminação	65
Figura 3.33: Resultado de Charpy para os dois aços X80 avaliados	66
Figura 3.34: (a) distribuição das componentes referentes à fibra- α obtidas por DRX para ambos os aços X80. (b) distribuição das componentes referentes à fibra- ϵ obtidas por DRX para ambos os aços X80	66
Figura 3.35: Esquema do ensaio de DWTT para corpos de prova com entalhe prensado e Chevron.....	68
Figura 4.1: Máquina utilizada para realização dos ensaios de tração	71
Figura 4.2: Corpo de prova para ensaio de tração	71
Figura 4.3: Microdurômetro utilizado para os ensaios de dureza Vickers	72
Figura 4.4: Máquina utilizada para os ensaios de impacto Charpy	73
Figura 4.5: Máquina utilizada para os ensaios de DWTT	73
Figura 4.6: Microscópio óptico utilizado na caracterização microestrutural	74
Figura 4.7: Microscópio eletrônico de varredura utilizado nas análises microestruturais	75
Figure 6.1. Thermomechanical schedule performed in the plate rolling mill.....	93
Figure 6.2. Molar volume fractions of Ti and Nb precipitates as a function of temperature.....	94
Figure 6.3. Charpy impact tests performed in the longitudinal and transverse directions.....	98
Figure 6.4. DWTT fracture surfaces from test pieces for (a) sample 1, (b) sample 2 and (c) sample 3.....	99
Figure 6.5. (a) Fracture surface of the DWTT specimen coming from sample 2. (b) Crack initiation site near the pressed notch where in (c) cleavage facets can be seen in detail. (d) Peaks and valleys revealing larger plastic deformation in the shear lip region and (e) details of dimples from the same area.....	100
Figure 6.6. Actual mean flow stress for (a) sample 1, (b) sample 2 and (c) sample 3. The roughing passes are identified as “R” and plotted as blue circles. The finishing passes are identified as “F” and plotted as green triangles.....	101
Figure 6.7. Optical micrographs (a) and (b) for sample 1, $\frac{1}{4}$ and $\frac{1}{2}$ of the plate thickness, respectively. (c) and (d) sample 2, $\frac{1}{4}$ and $\frac{1}{2}$ the plate thickness, respectively. (e) and (f) sample 3, $\frac{1}{4}$ and $\frac{1}{2}$ the plate thickness, respectively. RD indicates the rolling direction.....	102

Figure 6.8. SEM micrographs for (a,b) sample 1, (c,d) sample 2 and (e,f) sample 3. Examples of bainite areas are circled in red and acicular ferrite is indicated by black arrows. Bainite = B, acicular ferrite = AF and polygonal ferrite = PF.....	103
Figure 6.9. Thermal cycle used in dilatometry tests for the construction of the CCT diagram. Temperatures and cooling rates were chosen based on the actual industrial rolling process.....	104
Figure 6.10. SEM microstructures of the dilatometry samples. Sample cooled at 5°C/s exhibiting polygonal ferrite, bainite and pearlite (a). Sample cooled at 10°C/s showing granular bainite, upper bainite and acicular ferrite (b). Sample cooled at 20°C having predominantly upper bainite and acicular ferrite. Bainite = B, acicular ferrite = AF, polygonal ferrite = PF and P = pearlite.....	105
Figure 6.11. IPF and IQ maps for sample 1(a,b) sample 2(c,d) and sample 3 (e,f).....	106
Figure 6.12. GOS maps for microconstituent quantification: (a,b,c) bainite, (d,e,f) acicular ferrite and (g,h,i) polygonal ferrite. (a,d,g) sample 1, (b,e,h) sample 2 and (c,f,i) sample 3.....	107
Figure 6.13. Kernel average misorientation maps for (a) sample 1, (b) sample 2 and (c) sample 3.....	109
Figure 6.14. KAM distribution frequency for samples 1, 2 and 3.....	109
Figure 6.15. Grain boundary misorientation maps for (a) sample 1, (b) sample 2 and (c) sample 3. Red lines represent LAGBs and black lines HAGBs.....	110
Figure 6.16. Distribution of low (2°-15°) and high (>15°) grain boundary misorientation for each sample.....	110
Figure 6.17. ODFs for ϕ_2 angle at 45°. (a) Sample 1, (b) sample 2 and (c) sample 3.....	111
Figure 6.18. Skeleton plots showing the intensity of the major texture components for each sample. (a) α -Fiber, (b) ϵ -Fiber and (c) γ -Fiber.....	112
Figure 7.1. Thermomechanical cycles applied for the dilatometry tests.....	125
Figure 7.2. Austenite grains after different stages of the dilatometry tests (a) AG1, (b) AG2 and (c) AG3.....	126
Figure 7.3. Length variation of the test pieces during cooling along with the differentiated curve and the start and the finish transformation temperatures. (a, c, e) Refer to thermocycle 1 at cooling rates of 10°C, 20°C and 30°C, respectively. (b, d, f) Refer to thermocycle 2 at cooling rates of 10°C, 20°C and 30°C, respectively.....	127

Figure 7.4. Cycle 1 at different cooling rates: (a) 10°C/s, (c) 20°C/s and (e) 30°C/. Cycle 2 at different cooling rates (b) 10°C/s, (d) 20°C/s and (e) 30°C/. MA morphologies are shown in (g) thermomechanical cycle 1 at 10°C/s cooling rate showing a bainite field associated with elongated MA. (h) thermomechanical cycle 2 at 10°C/s cooling rate showing a region with bainite associated with elongated MA and acicular ferrite associated with equiaxed MA.....130

Figure 7.5. Optical micrograph from showing examples of acicular ferrite (AF), granular bainite (GB) and upper bainite (UB).....131

Figure 7.6. Vickers hardness (HV5) from samples cooled at 10, 20 and 30 °C/s rates. Four individual measurements were taken from each sample and the mean value is presented. (a) Cycle 1 e (b) Cycle 2.....132

Figure 7.7. Micrographs obtained after thermomechanical cycle 1 and interruption at 690°C. (a) indentation aimed at acicular ferrite, (b) Vickers indentation at bainite formed prior to the cooling interruption (B_a) and (c) Vickers indentation at bainite formed during the cooling interruption (B_b).....133

Figure 7.8. (a,d,g) Graphs showing the KAM distribution for each test piece after cooling rates of 10°C/s, 20°C/s and 30°C/s, respectively. Thermomechanical cycle 1 is presented in blue circles and cycle 2 is presented in red squares on the graphs. (b,e,h) KAM maps for cycle 1 in cooling rates of 10°C, 20°C and 30°C/s, respectively. (c,f,i) KAM maps for cycle 2 in cooling rates of 10°C/s, 20°C/s and 30°C/s, respectively.....134

Lista de Tabelas

Tabela 4.1 – Composição Química do aço X65MS.....	69
Tabela 4.2 – Relação de amostras e condições de processamento.....	69
Tabela 4.3 – Dimensões do corpo de prova de tração.....	71
Table 6.1 - Chemical composition of the steel.....	93
Table 6.2 - Rolling process parameters for the plates from where the samples were taken.....	93
Table 6.3 - Tensile and Hardness Tests.....	96
Table 6.4 - Results of the DWTT and CVN Tests.....	97
Table 6.5 - Microconstituent volume fraction estimated by EBSD.....	108
Table 7.1 - Start and finish temperatures of austenite transformations for each cooling rate and deformation cycle.....	128

Lista de Notações

AL: alongamento
ARBL: aços de alta resistência e baixa liga
CCC: cúbico de corpo centrado
CEq: carbono equivalente
CFC: cúbico de face centrado
CLR: razão do comprimento de trinca
DRX: difração de raios-x
DWTT: drop weight tear test
EBSD: difração por elétrons retro-espalhados
EBSP: padrão de elétrons retro-espalhados
ERW: soldagem por resistência elétrica
Fibra- γ : $\{111\}$ // à direção normal
Fibra- α : $\langle 110 \rangle$ // à direção de laminação
Fibra- ϵ : $\{011\}$ // à direção transversal
FRT: Temperatura de acabamento de laminação
GOS: espalhamento da orientação de grão
HIC: trincamento induzido pelo hidrogênio
HTP: processamento em alta temperatura
KAM: desorientação média de Kernel
LE: limite de escoamento
LR: limite de resistência
MA: martensita austenita
MEV: microscopia eletrônica de varredura
MFS: *mean flow stress* (tensão média de escoamento)
MnS: sulfeto de manganês
NbC: carboneto de nióbio
ND: direção normal a de laminação
ODF: função de distribuição de orientação
RD: direção de laminação
RHT: Temperatura de reaquecimento das placas
SSC: sulfide stress cracking
TD: direção transversal a de laminação
TiC: carboneto de titânio
TiN: nitreto de titânio
TMCP: processo de tratamento termo-mecânico
Tnr: temperatura de não-recristalização
TRC: transformação por resfriamento contínuo
VC: carboneto de vanádio

Sumário

1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	19
2.1. Objetivo Geral	19
2.2. Objetivos Específicos	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1. Aços Microligados	20
3.2. Trincamento Induzido pelo Hidrogênio	21
3.2.1. Efeito da Microestrutura	22
3.2.2. Aprisionamento de Hidrogênio no Aço	24
3.2.3 Efeito de inclusões não-metálicas	25
3.3 Efeito os elementos de liga nas propriedades de aços API <i>sour service</i>	27
3.4. Aços HTP (<i>High Temperature Processing</i>)	34
3.4.1 Vantagens dos aços HTP baixo Mn alto Nb	34
3.4.2 Desenvolvimento do aço HTP na Gerdau Ouro Branco	40
3.5. Características da Bainita e da Ferrita acicular	42
3.5.1. Ferrita acicular	42
3.5.2. Bainita	44
3.6. Difração de Elétrons Retroespalhados (<i>Electron Backscatter Diffraction – EBSD</i>)	47
3.6.1. Visão geral	47
3.6.2. Padrões de EBSD – EBSP	48
3.6.3. Diferenças entre DRX e EBSD	48
3.6.4. Representação da distribuição de orientação	51
3.7. Influência da Laminação na Textura	51
3.8. Fatores que Afetam a Tenacidade	55
3.8.1. Inclusões	56
3.8.2. Microestrutura	57
3.8.3. Textura	59
3.9. Ensaio de DWTT	66

4. MATERIAIS E MÉTODOS	68
4.1. Materiais	68
4.2. Metodologia	70
4.2.1. Cálculo da tensão média de escoamento	70
4.2.2. Caracterização mecânica	70
4.2.3. Caracterização microestrutural e cristalográfica	74
4.2.4 Ensaio de dilatométrica	76
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77
6. ARTIGO 1: JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH AND TECHNOLOGY	90
7. ARTIGO 2: ISIJ INTERNATIONAL	123
8. CONSIDERAÇÕES FINAIS	141
9. SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS	142

1. INTRODUÇÃO

O aço é o melhor material para ser aplicado na fabricação de tubos para transporte econômico de óleo e gás de regiões remotas para áreas de grande densidade populacional, onde estes fluidos serão utilizados para a geração de energia. No contexto brasileiro as reservas de óleo e gás se concentram majoritariamente em campos *offshore*, exigindo tubos de maior espessura de parede, maior resistência ao colapso e, em muitos casos, resistência ao trincamento por hidrogênio (HIC) devido à exploração em poços contendo elevados teores de H₂S.

Este cenário representa diversos desafios técnicos associados à fabricação de aços para estes tipos de tubos, incluindo a necessidade de microestrutura e propriedades homogêneas, soldabilidade, baixo valor de razão elástica consistente com o design de segurança, e um nível adequado de tenacidade para frear a propagação de trincas de alta velocidade. Adicionalmente os aços devem estar aptos à modificação de propriedades devido ao trabalho à frio durante a conformação dos tubos. De fato, os requisitos de qualidade exigidos atualmente são muito mais rigorosos, dada a dificuldade de exploração em ambientes de elevada profundidade, em terrenos irregulares e climas com temperaturas sub-zero. O atendimento a todos estes requisitos simultaneamente torna a fabricação das chapas de aço bastante desafiadora, uma vez que as condições de processo podem promover efeitos antagônicos em certas propriedades, particularmente o balanço de resistência à tração, tenacidade em baixas temperaturas e resistência ao HIC.

Para que o aço seja adequado ao uso em ambiente ácido e resista ao HIC, são necessários cuidados especiais em todas as etapas de fabricação. Na aciaria o refino primário realizado em convertedor LD visa reduzir ao máximo os teores de P. O refino secundário deve ocorrer pelo processo de desgaseificação a vácuo para retirada de H e frequentemente o aço líquido é também tratado em forno panela para redução de S. O processo de lingotamento contínuo é usualmente acompanhado de tecnologias como *soft reduction* para reduzir a intensidade da linha de segregação central e agitação eletromagnética que aumenta a fração da zona equiaxial após solidificação. Na laminação o reaquecimento das placas visa a solubilização total das partículas de Nb para promover a participação dele no atraso de recristalização durante a fase de acabamento da laminação, seja por meio de precipitação induzida por deformação e/ou arraste de soluto. A laminação é processada em duas etapas, desbaste e acabamento, sendo que a espessura do laminado que separa estas duas fases (espessura de espera) deve ser cuidadosamente selecionada para que a distribuição da deformação entre

desbaste e acabamento seja adequada. Este condicionamento prévio da austenita tem influência relevante nos produtos de transformação de fases na próxima etapa. Após a laminação o aço é processado no equipamento de resfriamento acelerado. Esta etapa é fundamental para que os requisitos de resistência a tração, tenacidade e resistência ao HIC sejam cumpridos por meio da transformação de fases.

A microestrutura resultante do processo de resfriamento acelerado é bastante complexa, pois gera uma mistura de diferentes microconstituintes que compartilham mecanismos similares de formação, apesar de proporcionarem respostas mecânicas bastante distintas. Por isso, técnicas avançadas de caracterização se fazem necessárias para distinguir estes microconstituintes, como EBSD (*electron backscatter diffraction*). Através do EBSD é também possível avaliar a textura, o nível de desorientação e ter uma estimativa da densidade de discordâncias, características estas que exercem influência no desempenho de tenacidade.

A literatura aponta vários estudos que fazem a correlação entre as características cristalográficas e microestruturais do aço com os resultados das propriedades mecânicas. No entanto poucos focam em chapas grossas laminadas a quente, onde a espessura de parede exerce forte influência nas propriedades mecânicas e promove heterogeneidades microestruturais ao longo desta espessura. Aços de baixo Mn e alto Nb, também conhecidos como HTP (*high temperature process*), são particularmente interessantes, pois o baixo valor de carbono equivalente, tipicamente encontrado nestes aços, deve ser compensado pela gestão eficaz das partículas de Nb, de modo que a microestrutura e as características cristalográficas sejam capazes de entregar as propriedades mecânicas alvo. Este tipo de projeto de liga é mais comumente encontrado em aços na forma de tiras a quente, em espessuras de até 20 mm. Em aços de chapas grossas, particularmente nos casos de aplicação em dutos *offshore*, onde as espessuras das chapas superam 30 mm, o desafio de se obter resistência mecânica e elevada tenacidade à fratura muitas vezes inibe a utilização de ligas com baixos teores de Mn.

Este trabalho apresentará a influência do processo de laminação e das condições de resfriamento acelerado na microestrutura e na textura de um aço microligado de baixo Mn e alto Nb, buscando aprimorar a tenacidade em baixa temperatura sem prejudicar a resistência mecânica e a resistência ao trincamento por hidrogênio.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Relacionar o desenvolvimento da microestrutura e das características cristalográficas de aços microligados ao Nb para aplicação *sour service* em função da variação das condições de processamento (laminação e resfriamento) com o desempenho da tenacidade.

2.2. Objetivos Específicos

- Avaliar a influência da quantidade de deformação da austenita na fase de acabamento da laminação na microestrutura e na textura de um aço de baixo Mn e alto Nb.
- Avaliar a relação entre a capacidade do aço de impedir a propagação de uma fratura frágil via ensaio de DWTT (*drop-weight tear test*) e as características cristalográficas da microestrutura.
- Fazer a distinção e quantificação de microestruturas complexas de amostras industriais e de dilatométrica utilizando a técnica de EBSD.
- Gerar evidências metalúrgicas que tragam suporte ao processo de produção industrial de chapas grossas de modo a maximizar o resultado de DWTT.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Aços Microligados

Os aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) surgiram entre o início e meados do século 20, usando certos elementos em baixo percentual em peso em sua composição química, essencialmente Nb, V e Ti. Estes elementos de microliga são utilizados em quantidades variando de 0,10 a 0,15% em peso, seja aplicando os elementos isoladamente ou em combinação [1]. Estes aços são bastante versáteis em termos de propriedades mecânicas e aplicações, principalmente pela diversidade de possíveis processos de fabricação como laminação controlada, resfriamento controlado, controle de forma de inclusões e tratamentos térmicos posteriores. Estes fatores podem ser abordados separadamente ou em combinações para produzir as propriedades desejadas.

A utilização de elementos de microliga foi relatado pela primeira vez na literatura em meados dos anos 30 com o uso do Nb como endurecedor de aços C-Mn laminados a quente [2]. Nos anos 40, o V passou a ser utilizado para aumentar a resistência de aços normalizados, porém estes aços demonstravam baixa tenacidade e ductilidade [3,4]. Posteriormente, o estudo de aços ARBL buscou desenvolver o conhecimento dos fatores que controlam a tenacidade e a conformabilidade dos mesmos. Este avanço se deu pela descoberta da capacidade do Nb em retardar a recristalização da austenita [5], através da introdução da laminação controlada, possibilitando a redução do tamanho de grão final da microestrutura em níveis até então não vistos. O ganho de propriedades mecânicas pelo refino de grão possibilitou a redução do teor de C, melhorando a soldabilidade deste tipo de aço em relação aos aços C-Mn convencionais. Este desenvolvimento foi impulsionado pela demanda por aços resistentes, tenazes e soldáveis para tubulações de transporte de óleo e gás, navios e plataformas de perfuração offshore [6].

Para o aproveitamento dos efeitos benéficos destes elementos deve ocorrer a precipitação em conjunto com o C e o N em momentos distintos do processo de produção do aço [7, 8]. Precipitados de TiN são formados no aço líquido ou durante a solidificação do aço, sendo bastante estáveis a temperaturas elevadas, possibilitando o controle do tamanho de grão austenítico durante o processo de reaquecimento de placas. Partículas de Nb(CN) podem sofrer precipitação induzida pela deformação durante a laminação controlada, retardando a recristalização da austenita e provocando refino da microestrutura final. A precipitação de Nb(CN), V(CN) ou TiC pode ocorrer

durante ou após a transformação da austenita em outros microconstituintes. Esta precipitação é bastante fina e contribui significativamente no endurecimento do aço. A gestão da precipitação destes diferentes tipos de partículas deve ser feita pela combinação adequada dos teores percentuais destes elementos na liga com as temperaturas críticas de processo, como a temperatura de não recristalização (T_{nr}), temperatura de início de transformação ferrítica (A_{r3}) e a temperatura de início de transformação bainítica (B_s).

3.2. Trincamento Induzido pelo Hidrogênio

Tubulações para transporte de óleo e gás produzidas a partir de aços microligados sofrem trincamento em ambiente ácido (*sour service*) assistido pela presença de hidrogênio. As trincas geralmente se originam da superfície do metal ou em defeitos presentes em seu interior. O hidrogênio quando difunde para o interior do metal e ocupa as regiões intersticiais, degrada as propriedades mecânicas do aço, tornando o mesmo susceptível a trincas em níveis de tensão abaixo do limite de escoamento [9].

Existem diferentes mecanismos de trincamento assistido por hidrogênio, sendo que quando há presença de tensão adicional para a ocorrência da trinca o processo é chamado de trincamento por tensão em sulfeto ou SSC (*sulfide stress cracking*) e quando não há necessidade de carregamento externo para que ocorra a trinca o processo é denominado de trincamento induzido por hidrogênio ou HIC (*hydrogen induced cracking*), onde a tensão interna ocorre pelo acúmulo de hidrogênio molecular em defeitos que servem como sítios de aprisionamento de gás.

A difusão e aprisionamento de hidrogênio em sítios formados por defeitos microestruturais são considerados como fatores responsáveis pelas falhas de HIC e SSC. Este é um fenômeno complexo que envolve o transporte de hidrogênio para sítios de alta susceptibilidade, como inclusões, interfaces, contornos de grão etc. O mecanismo de falha é significativamente dependente da composição química, natureza da microestrutura, tipo e densidade dos sítios de aprisionamento de hidrogênio, nível de resistência e condições ambientais. Além disso, dependendo do tipo de processo de fabricação e composição química, o aço desenvolve precipitados que serão mais ou menos susceptíveis ao HIC. A figura 3.1 mostra um desenho esquemático do mecanismo responsável pelo HIC.

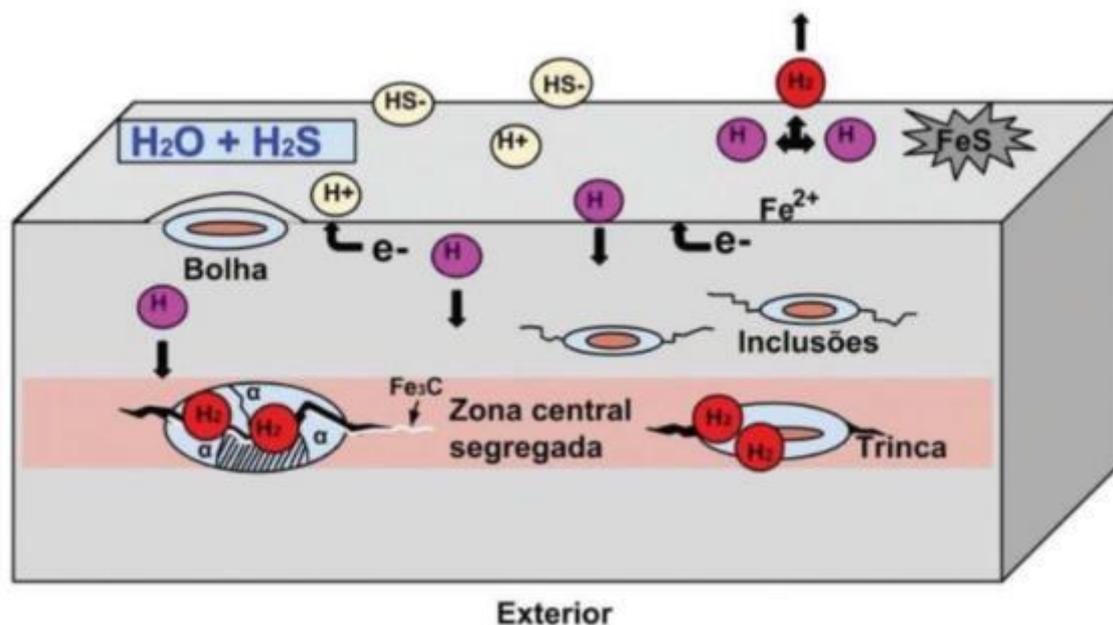


Figura 3.1: Esquema representando o mecanismo de trincamento induzido pelo hidrogênio (HIC) [10].

As próximas seções mostrarão a influência de diversos fatores metalúrgicos na susceptibilidade do aço ao HIC. Estes fatores estão sujeitos às etapas de projeto de liga do aço, fabricação na aciaria e processo de laminação. Estas etapas resultarão em aços com níveis variáveis de impurezas, microestruturas, estruturas cristalográficas, etc. Desta forma, todo o processo de concepção e fabricação deste tipo de aço são bastante restritos em função da criticidade do requisito de HIC, o que também restringe os mecanismos disponíveis para elevar a resistência mecânica e, sobretudo, a tenacidade medida pelo ensaio de DWTT.

3.2.1. Efeito da Microestrutura

Estudos mostram que a microestrutura desempenha um papel importante no trincamento assistido por hidrogênio em aços. Uma microestrutura uniforme com poucos defeitos melhora a resistência ao HIC. A susceptibilidade ao HIC está particularmente relacionada com a composição do aço, a prática de desoxidação e histórico de processamento, pois estes parâmetros afetam a natureza das inclusões não-metálicas (tipo, tamanho, morfologia) e a capacidade do material de acomodar hidrogênio. Inclusões grosseiras, como sulfetos de manganês (MnS) alongados e aglomerados de óxidos aumentam a susceptibilidade ao HIC [11]. Sabe-se que a laminação a quente produz a estrutura mais susceptível à degradação por HIC uma vez que este processo

produz defeitos planos que são locais favoráveis para o aprisionamento de hidrogênio e iniciação da trinca. Aços contendo $S > 0,002\%$ se mostraram susceptíveis ao HIC uma vez que o MnS fica deformado em uma morfologia alongada, que atuam como armadilhas para o hidrogênio iniciar o processo de trincamento. Microestruturas compostas de ferrita e perlita bandeada foram identificadas como sendo as de maior susceptibilidade ao HIC, sendo que o processo de ruptura tem a propensão de iniciar-se em interfaces de ferrita e bandas de perlita [12]. Além disso, o controle de P, C e Mn aumenta a resistência ao HIC diminuindo a microsegregação, reduzindo assim as bandas formadas durante a laminação.

O hidrogênio na microestrutura tem um efeito diferenciado em aços tipo *dual phase* como evidenciado em vários estudos. Xian-bo Shi et al. [13], verificou o efeito da microestrutura no HIC em experimento com o aço X80 para três diferentes combinações de microconstituintes: ferrita + bainita, ferrita + martensita / ilhas de austenita e ferrita + martensita. Viu-se que a ferrita + bainita e ferrita + martensita / ilhas de austenita (MA), ambas tiveram maior deformabilidade e resistência a HIC, enquanto a microestrutura de ferrita + martensita apresentou a pior resistência HIC. A porção composta de martensita dura estava disposta em bandas e acredita-se ser a responsável pelo baixo desempenho em HIC. Concluiu-se que microestruturas contendo um constituinte mais macio exibe maior capacidade de deformação e acomodação do HIC.

Jing Li et al. [14], observaram em experimento com X80 que uma microestrutura composta de bainita granular e ferrita acicular, bem como ferrita quasi-poligonal apresentou excelente resistência a HIC, enquanto uma microestrutura de bainita em ripas + bainita granular contendo regiões de MA mostraram baixa resistência ao HIC.

Em experimento conduzido por Park et al. [15], foi observado que o HIC não ocorreu na microestrutura composta por ferrita poligonal e ferrita acicular para uma ampla faixa de teor de hidrogênio difusível. Foi verificado que a susceptibilidade ao HIC foi proporcional à presença de ferrite / bainita, implicando que este tipo de microestrutura era propenso à falha pelo hidrogênio, enquanto a ferrita poligonal / ferrita acicular foi a melhor microestrutura para resistir à falha. Foi observado que a ferrita acicular e a ferrita ultrafina apresentaram excelente resistência ao HIC e resistência mecânica, o que também foi apoiado por estudos de vários outros pesquisadores [14, 16]. Foi postulado que a ferrita acicular possui alta resistência e tenacidade devido à precipitação dispersa de carbonitretos e foi considerada como a microestrutura ideal para a resistência ao HIC. A ferrita acicular apresenta contornos de grão aleatoriamente orientados e alta

densidade de discordâncias, que melhoraram a eficiência de aprisionamento de hidrogênio quando comparada a outras microestruturas.

3.2.2. Aprisionamento de Hidrogênio no Aço

Hidrogênio gerado devido à reação de corrosão em ambiente úmido contendo H₂S penetra no aço na forma atômica e pode estar presente nos locais intersticiais dentro da estrutura cristalina da ferrita ou ficar preso em locais onde há defeitos. A difusão do hidrogênio no aço é afetada pela microestrutura, isto é, fases presentes, contornos de grão, formas de grão, vacâncias e discordâncias, interfaces com inclusões não-metálicas, precipitados e microvazios etc. Estas características podem reduzir a mobilidade do hidrogênio no aço atuando como armadilhas. As armadilhas são classificadas em reversíveis e irreversíveis, dependendo da energia de ligação com o hidrogênio. Armadilhas reversíveis, por exemplo, contornos de grãos, discordâncias e microvazios são sítios de baixa energia e não prendem permanentemente o hidrogênio. Armadilhas irreversíveis apresentam alta energia de ligação à temperatura ambiente. Alguns exemplos são inclusões não-metálicas e precipitados / interfaces. Armadilhas insaturadas reduzem a permeabilidade do hidrogênio através do aço.

Sítios contendo armadilhas reversíveis modulam o fluxo de hidrogênio difusível e reduzem a probabilidade de concentração crítica de hidrogênio acumulado em locais de concentração de tensão. O aprisionamento reversível é considerado por muitos como um dos fatores mais importantes na susceptibilidade ao HIC. Os sítios de armadilhas reversíveis mais comuns são as discordâncias [17, 18] e sua densidade varia com a microestrutura e o nível de deformação plástica.

Observa-se que a maioria dos estudos de aprisionamento de hidrogênio em precipitados microligados foi realizada com TiC. Precipitados de TiC coerentes e semi-coerentes apresentaram energias de ligação mais baixas e foram classificados como sítios de aprisionamento reversíveis, enquanto os precipitados incoerentes tinham grande energia de ligação (~ 95 kJ/mol). Durante o estudo, observou-se que não foram realizadas análises suficientes para precipitados de microliga com Nb, Mo e V, mas geralmente os pesquisadores consideraram que um princípio similar de aprisionamento era provavelmente aplicável e as energias dos precipitados semi-coerentes de Nb, Ti e V foram classificadas na ordem de NbC > TiC > VC. No entanto, alguns pesquisadores também consideraram TiC, NbC, VC e o precipitado complexo de Ti₄C₂S₂ apenas como sítios de armadilha irreversíveis [14, 19, 20].

No caso dos contornos de grão pode haver efeitos opostos, ou seja, aumentar a difusão de hidrogênio fornecendo caminhos favoráveis ou reduzir a mobilidade atuando como locais reversíveis de aprisionamento de hidrogênio em nós e pontos de junção. Para explicar este efeito contraditório, Ichimura et al. sugeriu que o coeficiente de difusão de hidrogênio será máximo em um tamanho de grão ideal. O aumento do limite de escoamento e dureza com a diminuição do tamanho dos grãos levou ao aumento à susceptibilidade ao HIC de acordo com o efeito de Hallmark-Patch [20, 21].

O aprisionamento de hidrogênio foi estudado por vários pesquisadores para vários tipos de microconstituintes, Park et al. verificaram a eficiência de captura para um aço X65 e encontraram a seguinte ordem decrescente: ferrita acicular > bainita > perlita degenerada. Embora a bainita tenha menor eficiência de aprisionamento que a ferrita acicular, foi constatado que a bainita é mais sensível ao HIC que a ferrita acicular. Os autores também observaram que os grãos de ferrita menores que 45 μm podem reduzir a mobilidade de hidrogênio em contornos e junções triplas [19, 20].

3.2.3 – Efeito de inclusões não-metálicas

A difusão do hidrogênio através da estrutura do aço e o aprisionamento nos defeitos internos são considerados mecanismos básicos para o trincamento induzido pelo hidrogênio em metais. Inclusões e precipitados desempenham um papel importante em tais trincas. A difusão do hidrogênio no aço depende do tamanho, número e energia de ligação dos locais de aprisionamento. Elementos, como o Cu, Ni, Mo e Ti são frequentemente adicionados aos aços de baixa liga para obter as propriedades mecânicas e de corrosão necessárias [22]. Estudos mostraram que, dependendo do caminho de processamento, partículas de carbonitreto de elementos microligantes podem se formar na austenita, que será incoerente com a matriz de ferrita após a decomposição daquela, ou eles poderiam nuclear na ferrita. Nesse caso, eles teriam uma interface semi-coerente com a matriz. Os precipitados coerentes e semi-coerentes têm menor energia de ligação e são locais de captura reversíveis, enquanto precipitados incoerentes têm grande energia de ligação.

Mohtadi-Bonab e colaboradores [12, 23], em experimento com aço X60 contendo 0,0027%S, não identificou inclusões de MnS, e o HIC iniciou a partir de inclusões de óxidos mistos. Considerou-se que as inclusões de MnS, bem como as inclusões de carbonitreto foram prejudiciais para o desempenho em HIC devido à concentração de tensão gerada pelo fator de forma destas inclusões. Os precipitados de carbonitreto são

conhecidos por serem duros, frágeis e incoerentes com a matriz de ferrita, por exemplo, (Ti, Nb, V) (C, N). Xue et al., verificaram em estudo com o aço X80 (0,01% de S e 4% das inclusões eram de MnS) que a trinca de HIC não iniciou em inclusões de MnS, e sim em inclusões de óxidos de Si e Al. O autor concluiu que a quantidade de MnS era baixa e as inclusões ricas em óxidos de Al e Si eram duras e incoerentes com a matriz e continham microvazios com a interface da matriz, o que prejudicaram o desempenho em HIC. Observações semelhantes foram registradas por outros pesquisadores [17, 24].

Ao contrário das conclusões de que as inclusões de óxidos não são uma ameaça para os aços de dutos (TMCP), vários estudos relataram a iniciação de HIC em inclusões deste tipo, por exemplo, Kim et al. [25], observaram em revisão que o HIC nucleava principalmente em inclusões enriquecidas com óxidos de Ca e Al. Xue et al [17] e Jin et al. [24] mostraram que o HIC nucleava principalmente em inclusões enriquecidas com óxidos de Si e Al. O papel do SiO₂ também foi relatado como meio de minimizar ocorrências de HIC, visto que as trincas não iniciaram em torno destas inclusões, uma vez que o SiO₂ pode ser facilmente deformado, aliviando efetivamente a tensão residual, além disso, as inclusões de SiO₂ são esféricas, causando relativamente menos deflexão da rede, o que reduz a severidade do HIC [25, 26].

Guenter Herbsleb et al. [27], observaram que trincas de HIC em aços de dutos nuclearam em inclusões de MnS, bem como em inclusões de óxidos, e concluiu que aparentemente a composição química das inclusões não é o fator decisivo para a origem do HIC, mas sim a forma e o tamanho das inclusões que são responsáveis pelo início das fissuras. Estudos mostraram que o tamanho dos precipitados também afeta o HIC nos aços. Os aços microligados produzidos via laminação a quente TMCP contêm partículas de Nb(C, N) em grãos e sub-grãos finamente dispersos. As precipitações compostas de carbonitreto de Ti e Nb são partículas cúbicas com cerca de 50-100 nm de tamanho. Carbonetos de Ti e/ou Nb menores que 100 nm são responsáveis por parar as discordâncias e diminuir sua mobilidade, e também têm potencial de servirem como armadilhas de hidrogênio não saturadas, que podem aliviar a pressão do hidrogênio, diminuindo a probabilidade de ocorrência de HIC [23].

Os aços para dutos contendo os elementos microligantes Nb e Ti são altamente susceptíveis à segregação, bem como à precipitação de partículas grandes de carbonitreto na região da linha central da placa. Isto dá origem a cavidades de contração e formação de microconstituintes duros que são sítios favoráveis para o acúmulo de hidrogênio atômico [12]. Foi verificado que durante a laminação a quente, o hidrogênio acumulado dificulta a aniquilação das cavidades internas, e cria uma pressão

que provoca fissuras finas. Foi relatado que a linha de segregação central quimicamente enriquecida é o local provável para conter produtos de transformação duros, como martensita, durante o resfriamento após laminação a quente e microtrincas podem ocorrer em interfaces entre a martensita, inclusões e partículas duras (TiN, TiNbCN, MnS etc.) [12, 28, 29].

3.3 Efeito os elementos de liga nas propriedades de aços API *sour service*

A adição de elementos de liga é realizada para melhorar as propriedades mecânicas dos aços, no entanto, a adição além de certos limites, isoladamente ou em combinação com outros elementos, pode produzir efeitos adversos na susceptibilidade ao trincamento por hidrogênio, modificando a microestrutura e as características das inclusões que, por sua vez, afetam a difusão do hidrogênio no aço. Portanto, é importante ter uma seleção criteriosa e proporção de elementos de liga para atender a combinação de alta resistência, alta tenacidade, bem como resistência ao HIC.

Koh e colaboradores [22], observaram que o trincamento assistido por hidrogênio iniciou em inclusões e se propagou por quasi-clivagem independentemente da composição química do aço. O estudo também observou que o número de inclusões que atuaram como locais de iniciação de trincas não foi influenciado por adição de elementos de liga ao aço. No entanto, foi verificado que a adição de liga aumenta a dureza do aço, aumentando susceptibilidade ao HIC.

Experimentos conduzidos por Dayal et al. [30], com aços de diferentes composições químicas e níveis de resistência, mostraram que o nível de falha pela presença de hidrogênio dependeu do nível de resistência, da segregação nos contornos de grão e da atividade de hidrogênio no ambiente. Em aços de alta resistência o caminho percorrido pela trinca mudou de modo transgranular para intergranular.

A seguir serão apresentadas as influências dos principais elementos de liga utilizados nos aços para *sour service*.

C e Mn: são os elementos básicos para endurecimento do aço. Ambos têm alta tendência de segregar durante a solidificação do aço, formando microestruturas duras compostas de bainita ou mesmo martensita após o processo de resfriamento acelerado na laminação a quente e dependendo das temperaturas utilizadas. Aços aplicados em tubulações tipicamente apresentam baixos níveis de C, visto que este elemento pode deteriorar a tenacidade do aço e prejudicar a soldabilidade por aumentar facilitar a formação de duras e frágeis na ZTA. O C também aumenta a fração volumétrica de

perlita e outros carbonetos que podem agir como fontes nucleadoras para trincas de HIC. Por isso, aços API com aplicação *sour service* apresentam um C visado abaixo de 0,06%. A segregação de Mn tende a promover o HIC por meio de efeito de decoesão acentuado por hidrogênio (Hydrogen Enhanced Decohesion Effect - HEDE), bem como, plasticidade localizada acentuada por hidrogênio (Hydrogen Enhanced Localized Plasticity - HELP). Por outro lado, o Mn exerce um papel fundamental no endurecimento do aço por meio de solução sólida, além de reduzir a temperatura de transformação da austenita para ferrita, permitindo o refino de grão desta última. Esta característica do Mn é particularmente interessante para aços API pelo refino de grão ser o único mecanismo que melhora simultaneamente a resistência e a tenacidade.

P: também apresenta forte tendência à segregação durante a solidificação, que é influenciada pelo teor de C e Mn no aço. Isto ocorre devido à diminuição da atividade do C na presença de Mn, o que permite maior migração de P para os contornos de grão [30]. P abaixo de 0,008% em peso é recomendado para sustentar a resistência ao trincamento pelo hidrogênio. O efeito relativo de P na susceptibilidade de HIC é mostrado na figura 3.2.

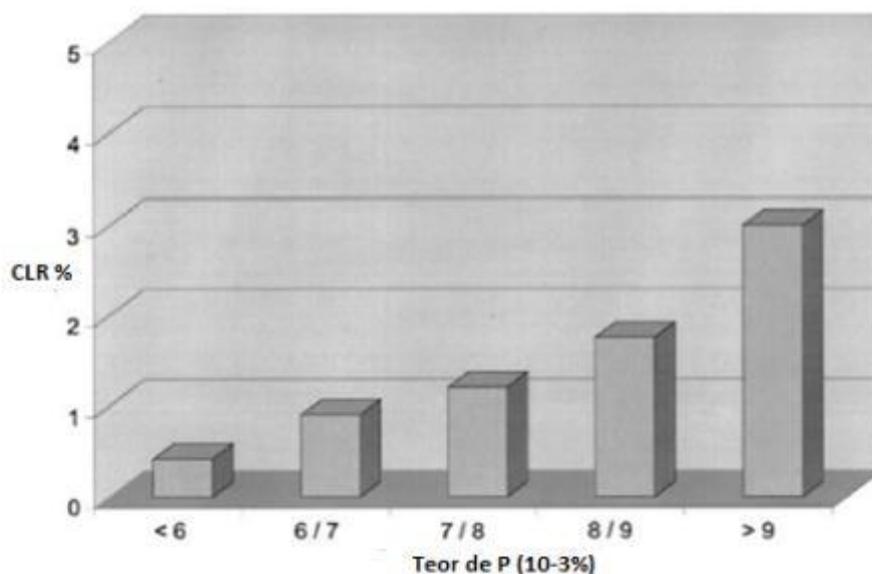


Figura 3.2: Efeito do fósforo na susceptibilidade ao trincamento pelo hidrogênio. Adaptado de [31].

Enxofre: o efeito do enxofre no número, tamanho e razão de aspecto das inclusões de MnS é conhecido, o que por sua vez afeta a susceptibilidade ao HIC [32] e reduz drasticamente a tenacidade dos aços C-Mn. Durante o lingotamento contínuo, o Mn tem uma forte tendência a segregar na região central e combinar com o enxofre

no último estágio de solidificação para produzir o MnS em aços laminados a quente. Quando estas inclusões de sulfeto são globulizadas via injeção de cálcio, devido à isotropia de forma, tornam-se resistentes à deformação, reduzindo as ocorrências de trincas por HIC e melhorando os resultados de Charpy e DWTT, sobretudo quando o ensaio é realizado na direção transversal ao sentido de laminação. O benefício do tratamento com cálcio e a correlação entre o teor de enxofre e o comportamento em HIC do aço, são mostrados na figura 3.3. A manutenção da relação Ca / S acima de 1,5 é recomendada para aços com teor de enxofre $> 0,001\%$. A figura 3.4 mostra a importância da relação Ca / S no HIC. Abaixo de $0,001\%$ de S, o tratamento com cálcio não é eficaz, pois as inclusões de sulfeto são consideravelmente menores, podendo induzir o trincamento devido à formação de inclusões de óxidos de cálcio [33]. Também são encontrados em estudos com aços X65, que controlar o conteúdo de enxofre não é suficiente para evitar a susceptibilidade ao HIC. A CLR (razão de comprimento de trinca no teste HIC) foi verificada como sendo independente do teor de enxofre. De fato, o nível de enxofre tem uma influência na sensibilidade para o HIC, mas mesmo para teores muito baixos desse elemento, é reportado uma CLR elevada. Portanto, o baixo teor de enxofre parece ser uma condição necessária, mas não suficiente para eliminar a falha por HIC.

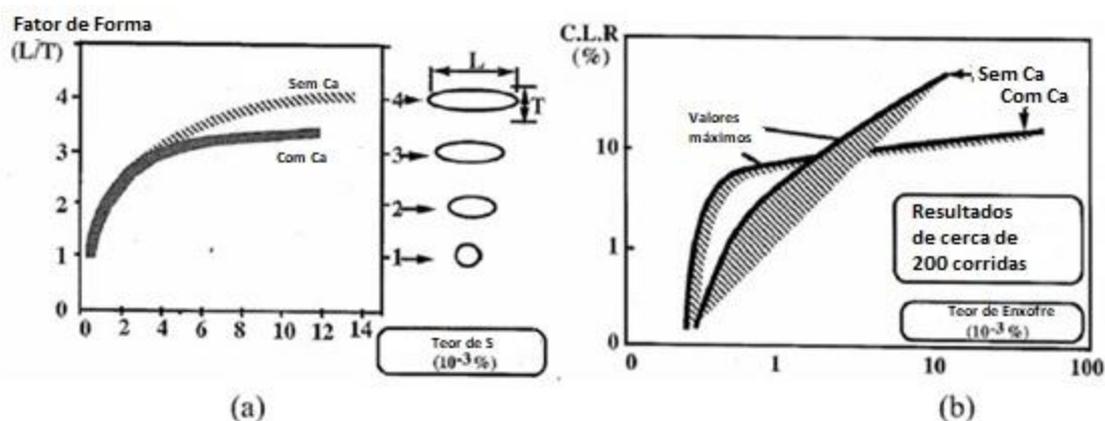


Figura 3.3: Diagrama mostrando (a) alteração da razão de aspecto da inclusão de MnS pelo tratamento com cálcio. (b) Diferença da susceptibilidade ao HIC em aços com e sem tratamento com cálcio. Adaptado de [32].

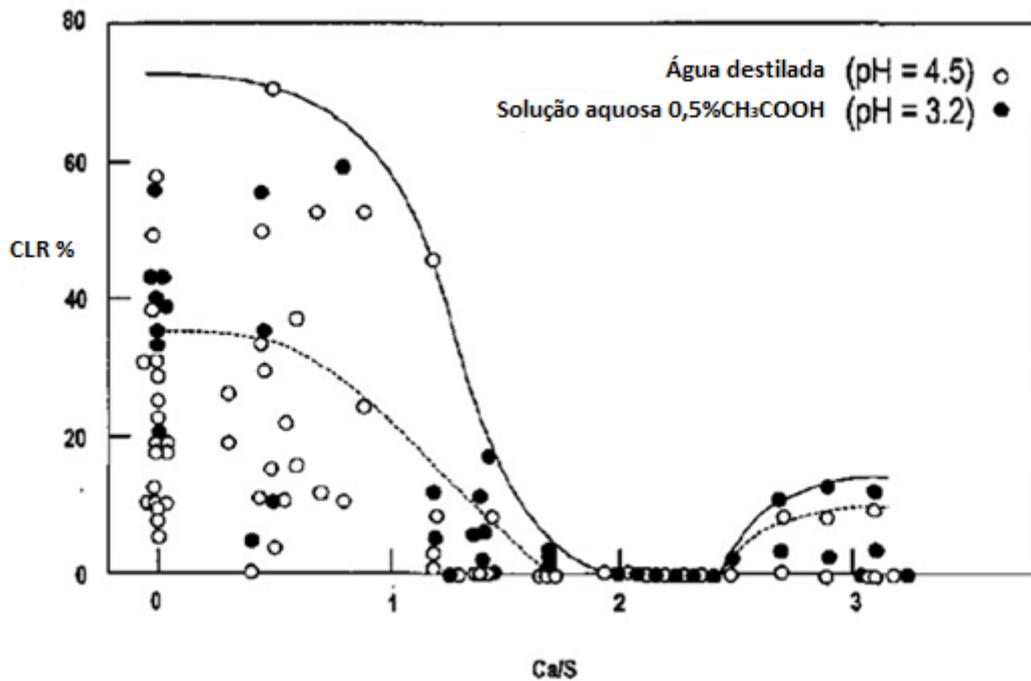


Figura 3.4: Efeito da relação Ca/S na razão de comprimento de trinca de HIC. Adaptado de [33].

Cobre: Entre os elementos de liga, o Cu tem um efeito benéfico porque ele produz precipitados finos que são desejáveis para melhorar tanto a resistência mecânica quanto a resistência ao HIC. Acredita-se que os precipitados ricos em Cu, em escala nanométrica, desempenham papel importante aumentando a resistência HIC fornecendo armadilhas para hidrogênio [34]. Além disso, o Cu forma uma camada protetora, de modo a reduzir a difusividade do hidrogênio no aço e inibir a taxa de corrosão, como mostrado na figura 3.5. O uso do Cu é geralmente acompanhado pela adição de Ni para evitar a ocorrência de trincas a quente (*hot shortness*) durante a laminação, em função da propensão do Cu puro fragilizar os contornos de grão em elevadas temperaturas.

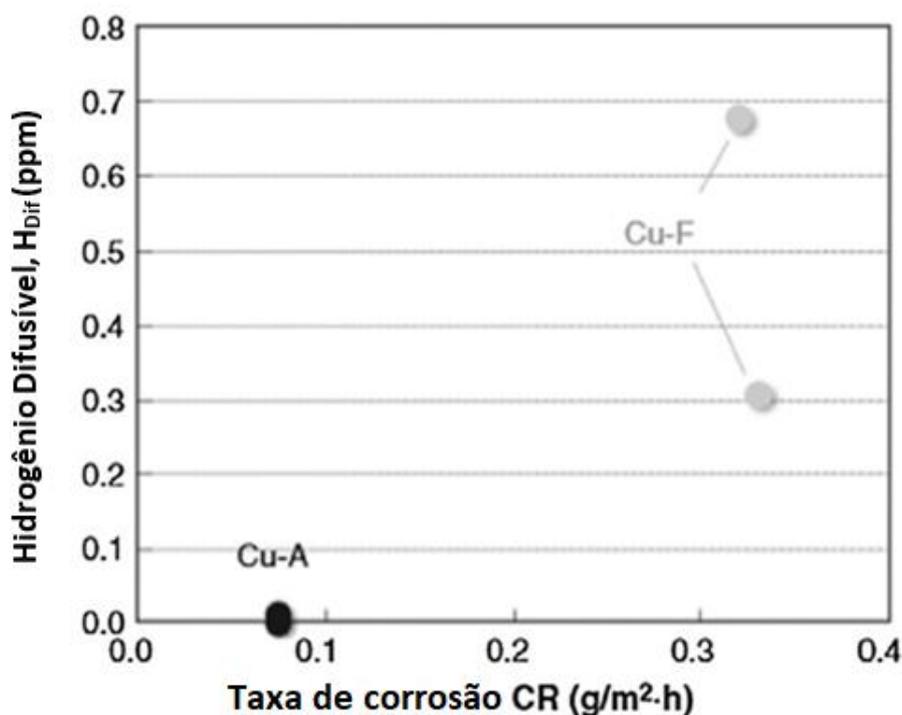


Figura 3.5: Variação da difusividade do hidrogênio em aço X65 contendo 0,28% de Cu (Cu-A) comparado com um aço similar sem adição de Cu (Cu-F). Adaptado de [35].

Cromo e Molibdênio: A adição de Cr e Mo tem efeito considerável na microestrutura. Esses elementos (assim como Al, Si, V, W) podem aumentar a temperatura A_3 e diminuir as temperaturas B_s e M_s , retardando a transformação de ferrita e perlita. Dessa forma, aumenta-se a temperabilidade e beneficia a formação de produtos de transformação de baixa temperatura (bainita e constituinte MA). O aumento de Cr é capaz de alterar a microestrutura de ferrita e perlita para uma estrutura predominantemente formada de ferrita e bainita. O Mo apresenta uma sinergia com o Nb no sentido de atrasar a recristalização, diminuindo a difusividade de elementos formadores de carbonetos e agindo no mecanismo de arraste de soluto [36].

A adição de Cr é capaz de reduzir o efeito do HIC, enquanto o Mo facilita a absorção de hidrogênio pelo aço. Pesquisadores descobriram que 0,3% de Cr foi benéfico para a resistência ao HIC em teste com solução B, segundo a norma NACE TM 0284, enquanto a adição de 0,6% Cr teve efeito de diminuir a absorção de hidrogênio na superfície do aço durante o teste de HIC. Já a adição de 0,4% Mo teve o efeito contrário [29].

Testes de HIC em escala real de tubulações de linha foram conduzidos pelo Instituto de Pesquisa do Ferro e Aço do Japão (ISIJ). Os testes foram conduzidos em vários tubos de linha (X42-X65) de várias composições em várias condições de severidade de acidez. Verificou-se que as adições de ligas reduziram o valor de pico e

aumentaram taxa de decaimento da difusão de hidrogênio. A adição de Ni causou uma taxa de decaimento particularmente rápida [37]. Os pesquisadores também descobriram que o efeito de Cr e Mo na resistência dos aços HIC não foi consistente [29].

Níquel: é o único elemento de liga que aprimora a tenacidade (DWTT, Charpy, CTOD) quando outros fatores, como tamanho e de grão e endurecimento por precipitação, são fixos. O Ni promove isto aumentando a energia de falha de empilhamento do material [38], que por sua vez viabilizará o deslizamento cruzado das discordâncias, mitigando o acúmulo dessas nos contornos de grão quando o aço está sujeito a altas deformações. O Ni também contribui com a resistência mecânica do aço por solução sólida. Além disso o Ni é utilizado em conjunto com o Cu para formar compostos mais estáveis a altas temperaturas, evitando a fragilidade a quente. O Ni apresenta efeito positivo na resistência ao HIC por retardar o processo corrosivo e diminuir a permeabilidade do hidrogênio.

Níobio: O principal efeito do Nb é promover o refino de grão através do atraso da recristalização da austenita e a geração de sítios intragranulares para a posterior nucleação da ferrita. A figura 3.6 (a) mostra o efeito do teor de Nb na temperatura de não recristalização em comparação com outros elementos microligantes [39]. Em termos de efeito no HIC, foi verificado que a adição de Nb reduziu a resistência ao trincamento pelo hidrogênio, pois da mesma forma que o Nb provocou a possibilidade de haver refino de grão ferrítico, também aumentou a resistência à deformação da austenita em alta temperatura. Quanto maior a resistência à deformação da fase gama, mais as inclusões de MnS se tornaram alongadas. A figura 3.6 (b) mostra aumento na razão de aspecto das inclusões com o aumento de Nb. Adicionalmente, precipitados de carbonitreto de Nb maciços podem atuar como locais de iniciação das trincas de HIC [29].

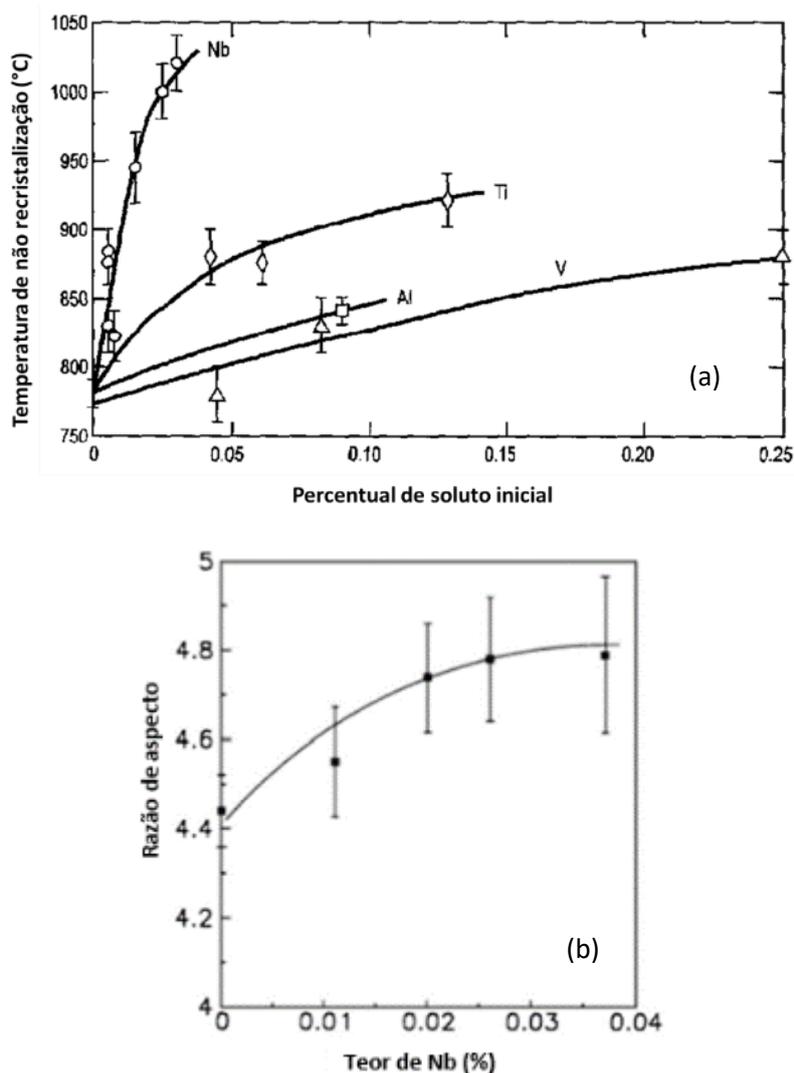


Figura 3.6: (a) Efeito do percentual de Nb na temperatura de não recristalização em comparação com outros elementos microligantes. Adaptado de [39]. (b) Efeito do Nb no aumento da razão de aspecto das inclusões de MnS que serviram como local de origem das trincas de HIC. Adaptado de [29].

Titânio: Dada a grande estabilidade dos precipitados de TiN, o Ti tem como principal efeito promover o refino de grão atuando na forma de precipitados que ancoram os contornos de grão austeníticos, impedindo que os grãos cresçam durante o processo de reaquecimento de placas. Seu efeito na resistência ao HIC varia com o tamanho das partículas de TiN e Ti (C, N). Descobriu-se que grandes partículas cúbicas de TiN promovem o HIC [28, 29]. Descobriu-se que as trincas de HIC iniciaram na interface entre a partícula de TiN rômbo e a matriz. Alguns pesquisadores relataram que o Ti tem uma fraca tendência a ser coerente com o MnS. Este estudo descobriu que o TiN e o MnS existiam juntos e as inclusões combinadas cooperavam para resultar em HIC como mostrado na figura 3.7. Também foi verificado que o Ti fino e disperso combinado

com C e N e diâmetro menor que 0,1 micrometro, diminuiu a constante de difusão do hidrogênio e aumentou a resistência ao HIC pela formação de precipitados de Ti(C, N) [29]. Hyodo et al. [37], descobriram que o Ti fino e disperso na forma de precipitados de Ti (C, N) suprimiu a segregação de hidrogênio nas interfaces entre matriz e inclusão, enquanto que os precipitados grosseiros de Ti (C, N) e TiN foram relatados como locais de iniciação de trincas de HIC [29].

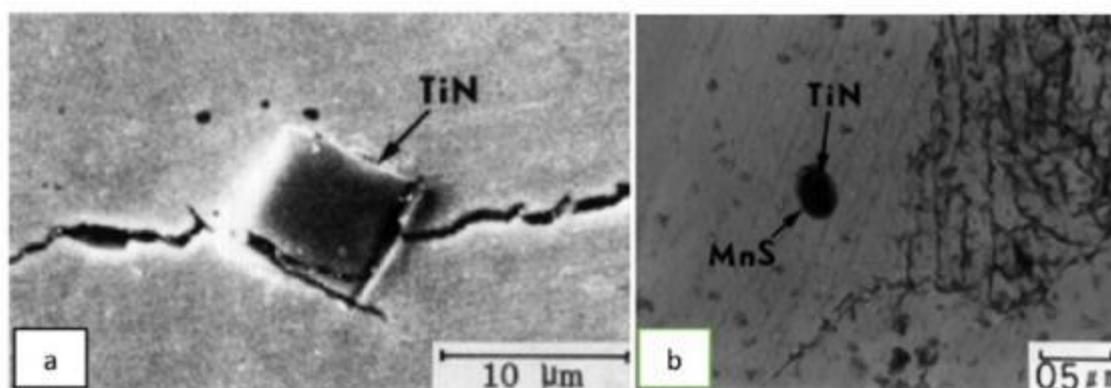


Figura 3.7: (a) Trincas de HIC iniciando na interface entre o TiN e a matriz. (b) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão mostrando a interação entre uma partícula de TiN e uma inclusão de MnS [29].

3.4. Aços HTP (*High Temperature Processing*)

Nas seções a seguir serão apresentadas as vantagens por trás de aços para transporte de óleo e gás que utilizam projetos de liga de baixo Mn e alto Nb, especialmente na resistência ao HIC. Também será apresentado um breve histórico do desenvolvimento deste tipo de aço na Gerdau Ouro Branco.

3.4.1 Vantagens dos aços HTP de baixo Mn e alto Nb

O conceito de usar aços de baixo Mn para aplicações de HIC existe há muitos anos. Convencionalmente o manganês não deve exceder a 1,2%, o S deve permanecer em níveis entre 0,001% e 0,002%, e o P abaixo de 0,010% para que haja resistência à falha pelo trincamento induzido pelo hidrogênio. Essa prática ocorre para evitar a formação de sulfetos de manganês alongados. Malcolm Gray, trabalhando como consultor de um produtor de tubos de grande diâmetro, ampliou esse conceito para níveis ainda mais baixos de manganês, visando cerca de 0,3%.

Este desenvolvimento está descrito em detalhes na Patente U.S. No. 5.993.570, de 30 de novembro de 1999 [40]. A tecnologia surgiu da necessidade de produzir aços resistentes a ambientes ácidos em usinas de aço que dispõem de instalações mais antigas, com máquinas de lingotamento contínuo sem recursos tecnológicos avançados ou a altas velocidades de fundição associadas ao lingotamento de placas finas. Além disso, descobriu-se que esse aço é mais tolerante ao enxofre residual ao mesmo tempo que apresenta bom desempenho de HIC na ausência de tratamento com cálcio. Experiências com corridas apresentando teores de enxofre chegando a 0,006% comprovaram o sucesso desse conceito.

O motivo para esse comportamento está relacionado a (i) a plasticidade do sulfeto de manganês diminui com menores relações Mn:S, de modo que as inclusões de MnS se tornam menos alongadas quando presentes na região da linha de segregação central; (ii) para teores muito baixos de Mn (abaixo de 0,30%), Meyer et al. [41] mostraram que o MnS não é estável na presença de titânio (0,020 – 0,080%). Ao invés das inclusões de Mn, são formados sulfetos ou carbossulfetos de titânio, conforme mostrado na figura 3.8. Essas partículas são duras e refratárias permanecendo globulares durante a laminação a quente.

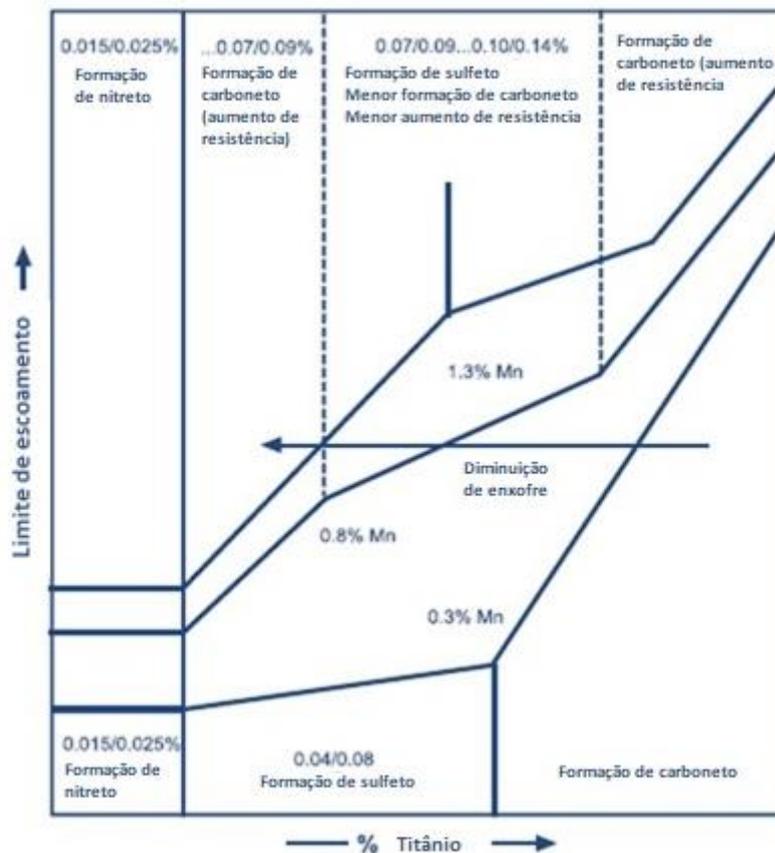


Figura 3.8: Correlação esquemática entre o titânio e o limite de escoamento em função do teor de manganês e as indicações dos precipitados formados e sua contribuição para o endurecimento. Adaptado de [41].

Em comparação com aços convencionais com maior teor de manganês, o limite de escoamento dos aços de baixo manganês é reduzido devido ao menor endurecimento por solução sólida e devido ao aumento da temperatura de transformação. Isto é compensado por adições de cromo na faixa de 0,20 a 0,65% e adição de maiores quantidades de nióbio (0,065 a 0,095%), uma vez que ambos os elementos ajudam a reduzir a temperatura de transformação $\gamma \rightarrow \alpha$, enquanto o nióbio fornece uma excelente resposta ao processamento de austenita em alta temperatura (conceito HTP – *High Temperature Processing*). Isto é parcialmente resultado de uma redução na solubilidade de NbC em baixos teores de manganês, o que eleva a temperatura de não-recristalização T_{nr} [42, 43].

Os limites de escoamento dos aços de baixo manganês são apresentados na figura 3.9, evidenciando que é possível de se obter propriedades compatíveis com o grau API X65 em tubo soldado por resistência elétrica (ERW) de pequeno diâmetro. A

tenacidade dos aços foi compatível com a aplicação devido à microestrutura de grão muito fino desenvolvidas durante a laminação em temperaturas moderadas a altas [40].

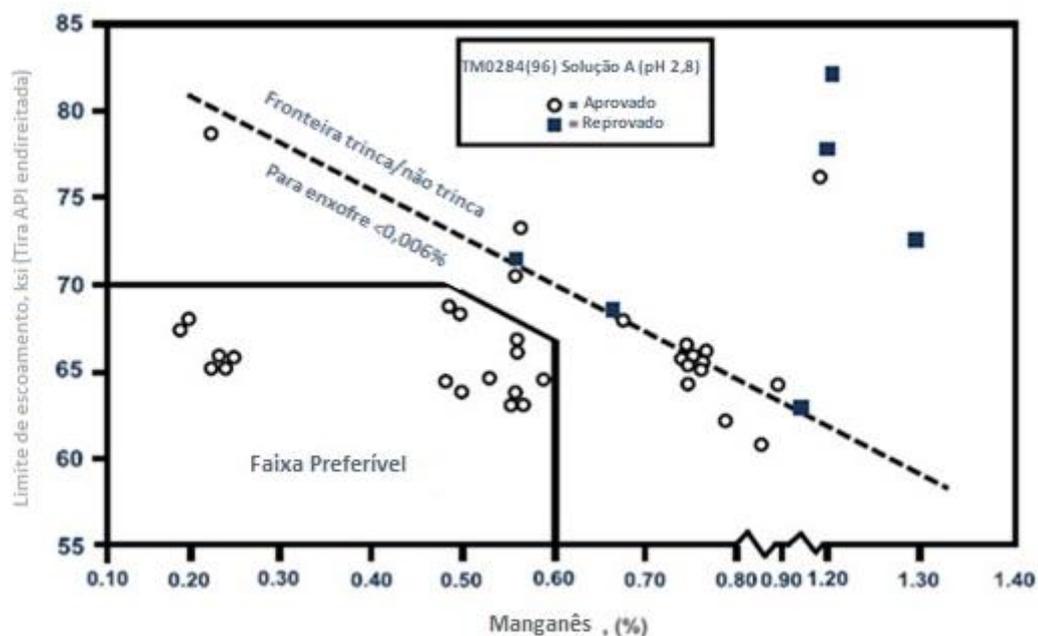


Figura 3.9: Trincas causadas pelo hidrogênio em função do limite de escoamento do tubo e do teor de manganês. Adaptado de [40].

A resposta do processamento da austenita dos aços com baixo teor de manganês é abordada em trabalhos publicados por Subramanian e outros [42, 43]. Alguns desses resultados são apresentados nas Figuras 3.10 e 3.11, onde é mostrado que para o aço com baixo Mn a recristalização ocorre em tempos curtos, enquanto para o aço com alto Mn isto não ocorre. Esse trabalho também mostrou que apesar da pressão de Zener ser maior no aço com baixo Mn, a manutenção do encruamento da austenita pelo ancoramento gerado pelo efeito Zener não é efetivo, pois ocorre em tempos superiores aos da recristalização. A diferença de comportamento entre os aços é devida ao atraso da recuperação provocado pela precipitação induzida por deformação em tempos curtos no aço baixo Mn. Consequentemente, o aço baixo Mn mantém energia armazenada para que ocorra a recristalização.

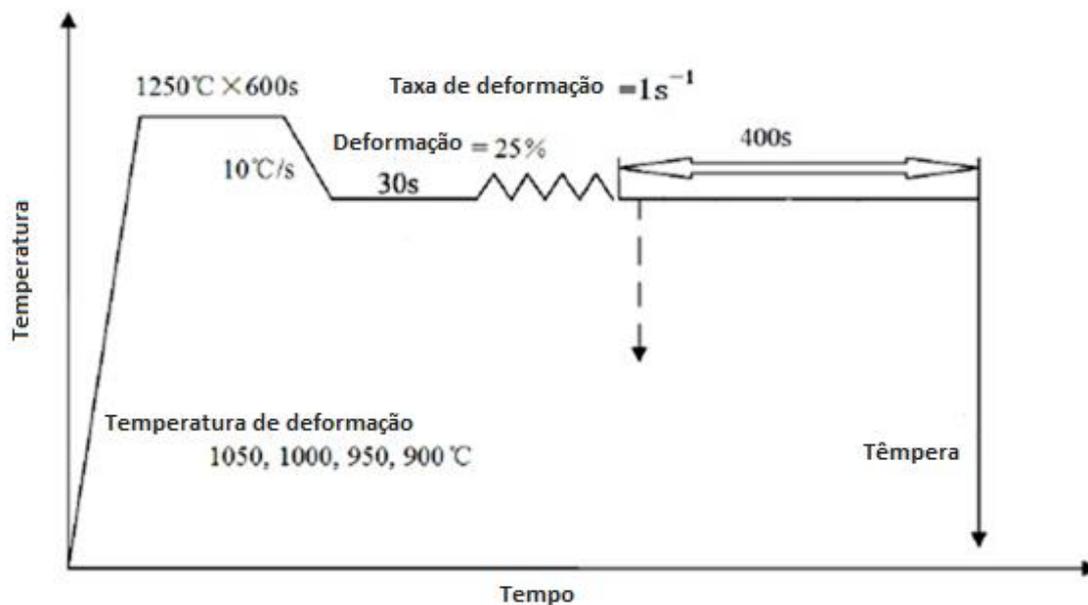


Figura 3.10: Procedimento experimental de teste de relaxação de tensão para um aço com 0,090% de Nb [42].

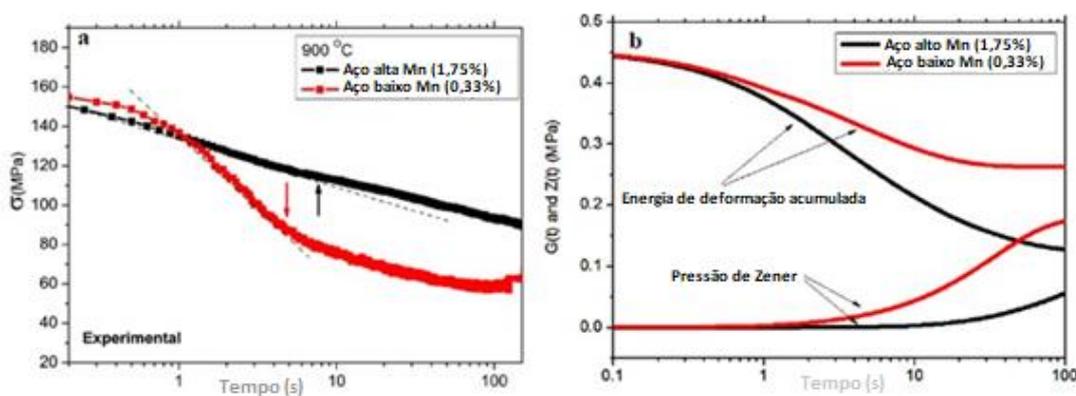


Figura 3.11: Resultados de testes de relaxação a 900°C de um aço industrial com 0,090% de Nb e diferentes teores de Mn. (a) Curvas de relaxação de tensão para aço com 1,75% de Mn e 0,33% de Mn. (b) Curvas da evolução da energia armazenada e da pressão de Zener gerada pelo modelo de Zurob. Adaptado de [42].

Quando presente em níveis muito baixos, o manganês tem a tendência de segregar bastante reduzida, conforme mostrado na figura 3.12. Como esses aços se solidificam na região de ferrita α , onde as taxas de difusão do soluto são altas, a

segregação de outros elementos como cromo e cobre também pode ser reduzida. Isso minimiza a inevitável segregação de C e P na região central da placa.

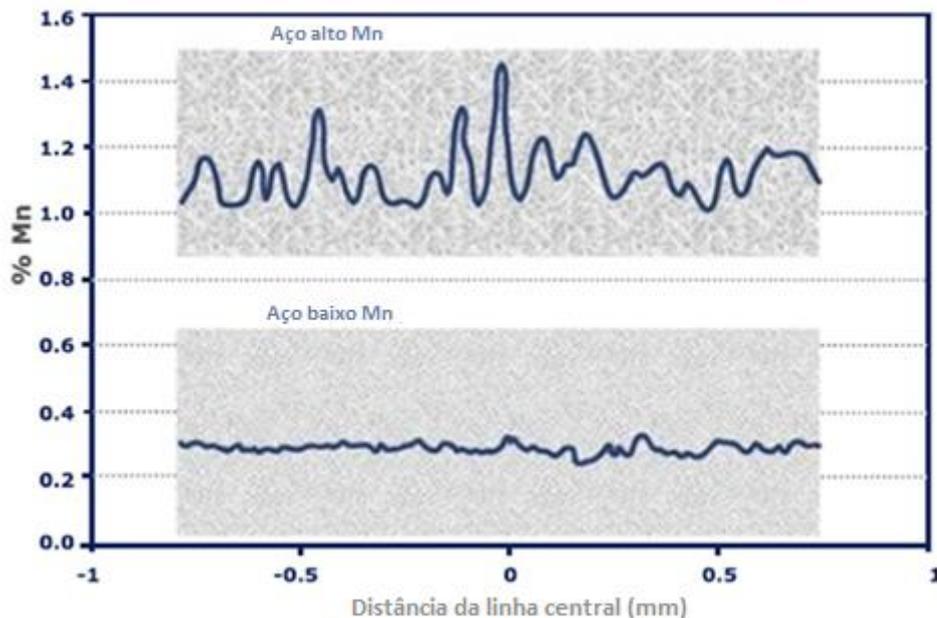


Figura 3.12: Para aços com baixo teor de Mn a segregação fica bastante reduzida. Adaptado de [44].

Dados adicionais de resistência para aços ainda ligados com cobre e níquel são apresentados na figura 3.13. Pode-se verificar que existe um efeito benéfico destes elementos na manutenção da resistência à medida que a espessura da parede do tubo aumenta [43].

É evidente que o conceito de liga com baixo Mn e alto Nb é bastante vantajoso em termos de tolerância ao trincamento por HIC em relação a ligas convencionais, e em muitos cenários também apresenta vantagem econômica por possibilitar a eliminação de processos custosos de dessulfuração. Por outro lado, teores reduzidos de Mn provocam o aumento da temperatura Ar_3 e maiores concentrações de Nb aumentam a temperatura T_{nr} , deslocando a etapa de acabamento da laminação para temperaturas onde há possibilidade de ativação de recuperação e recristalização, quando apenas deformação da austenita era desejada. Este processo pode levar a um cenário em que a microestrutura será heterogênea e/ou sem o refino necessário para se obter um resultado satisfatório de DWTT. Em estudo realizado por Schambron *et al.* [45] um aço com alto Mn apresentou tamanho de grão médio menor que aços de baixo Mn. Esta observação foi compensada aumentando-se a quantidade de deformação da austenita na fase de acabamento da laminação, diminuindo-se o intervalo de tempo entre o fim

da laminação e o início do resfriamento, aumentando-se a taxa de resfriamento e diminuindo-se a temperatura de final de resfriamento.

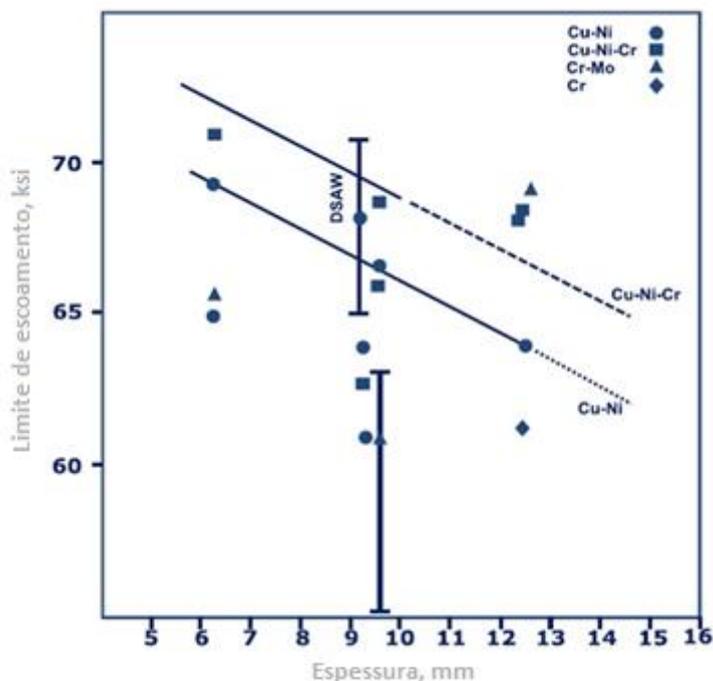


Figura 3.13: Limite de escoamento e função da espessura de parede para várias combinações de adição de liga. Adaptado de [43].

3.4.2 Desenvolvimento do aço HTP na Gerdau Ouro Branco

O desenvolvimento de chapas de API grau X65 para aplicação em tubulações para serviço ácido na Gerdau, se iniciou com uma composição química contendo Mn em teores de cerca de 0,55% e Nb de 0,09%. As placas foram processadas em um laminador do tipo Steckel e o material foi investigado através de amostras de placa, esboço e bobina. As investigações envolveram o estudo da segregação na placa, fenômenos de dissolução de precipitados na etapa de reaquecimento de placa, precipitação de carbonitretos de nióbio durante laminação [46], levantamento de curva TRC e soldabilidade. Também foi desenvolvida uma metodologia para quantificar microconstituintes através de EBSD [47].

Estes estudos prévios revelaram que o aço HTP apresenta uma solidificação colunar majoritariamente do tipo celular, enquanto que um aço microligado convencional apresenta o crescimento dendrítico. Além disso no HTP praticamente não foi detectada a macrossegregação na região central da placa. O estudo da etapa de reaquecimento de placas mostrou que a completa dissolução dos precipitados de Nb ocorreu entre

1172°C e 1265°C, dependendo da posição da placa. Além disso, o tamanho de grão austenítico ficou entre 150 e 400 μm . Já os estudos de simulação de laminação via ensaios dilatometria com deformação e de torção a quente, mostraram que a precipitação de Nb ocorre em tempos abaixo de 10s na temperatura de 950°C, tempo este compatível com o período entre passes do laminador de chapas grossas da Gerdau Ouro Branco.

Uma vez que a composição química original do X65 HTP não atendia à especificação da norma API 5L, devido aos elevados teores de Nb e Cr, foi necessário ajustar estes elementos para níveis mais baixos. Com base nos estudos realizados no aço HTP de 0,55% de Mn, foi possível fazer um ajuste no teor de Mn para 0,70% e o Nb para 0,07%. As placas do X65 HTP 0,70% Mn foram primeiramente laminadas em chapas grossas de 20 mm de espessura. Nesta espessura foi possível obter as propriedades de X65 em termos de resistência, Charpy a -40°C, DWTT a -20°C e aprovação no teste de HIC. No entanto, foi constatado que a espessura de 20 mm não era comercialmente viável para projetos envolvendo exploração de campos de óleo e gás offshore. Assim sendo, a espessura de chapa visada passou a ser 32 mm.

Na espessura de 32 mm, os desafios para garantir os requisitos de tração e DWTT foram severamente maximizados, sendo necessário fazer o aprofundamento da metalurgia desse material. Foram então ativadas iniciativas de pesquisa para estudar os fenômenos de formação de inclusões, dissolução de precipitados, formação de textura na laminação e formação de microconstituintes no resfriamento acelerado com levantamento de curva TRC [48, 49]. Estes estudos permitiram uma evolução bastante significativa nas propriedades mecânicas do material e sem prejuízo na resistência ao trincamento pelo hidrogênio.

O requisito de DWTT a -20°C, no entanto, permaneceu abaixo do esperado ao longo das diversas tentativas de laminação. Devido a este insucesso, foi necessário ajustar mais uma vez a composição química da liga, desta vez aumentando-se o Mn para 0,95%. Este ajuste permitiu melhorar o resultado de DWTT pela laminação em mais baixa temperatura devido à redução da temperatura A_{r3} , de modo a se obter chapas atendendo 100% da especificação de produto. Estudos desta liga envolveram ensaios de dilatometria com compressão para avaliação da influência da deformação e condições de resfriamento na microestrutura [50]. Esses estudos buscaram obter condições otimizadas de processo para possibilitar resultados de DWTT mais consistentes.

3.5. Características da Bainita e da Ferrita acicular

Nesta seção serão apresentadas as características básicas da bainita e da ferrita acicular, uma vez que são os microconstituintes mais encontrados em aços microligados do tipo HTP, quando se visa obter elevado desempenho em termos de resistência à tração, tenacidade e resistência ao HIC.

3.5.1. Ferrita acicular

A ferrita acicular (FA) é um microconstituente desejável quando a tenacidade é a principal preocupação. Sua estrutura fina e com grãos orientados aleatoriamente são barreiras eficazes para desviar a trajetória de trincas, dificultando a propagação das mesmas [51-53]. As vantagens da FA nos testes de tenacidade são inúmeras, justificando-a como microconstituente alvo para aços de tubulações de transporte de óleo e gás.

Estudos compararam a mesma liga com diferentes microestruturas, ferrita-perlita (F-P), ferrita-bainita (F-B) e FA. Foi demonstrado que a FA é superior tanto em resistência quanto em tenacidade [54]. Como pode ser observado na figura 3.14, onde as três microestruturas estão próximas à fractografia correspondente, há uma fratura por clivagem mais fina para a microestrutura composta por FA. As facetas de clivagem menores observadas na microestrutura de FA denotam a maior tenacidade deste microconstituente.

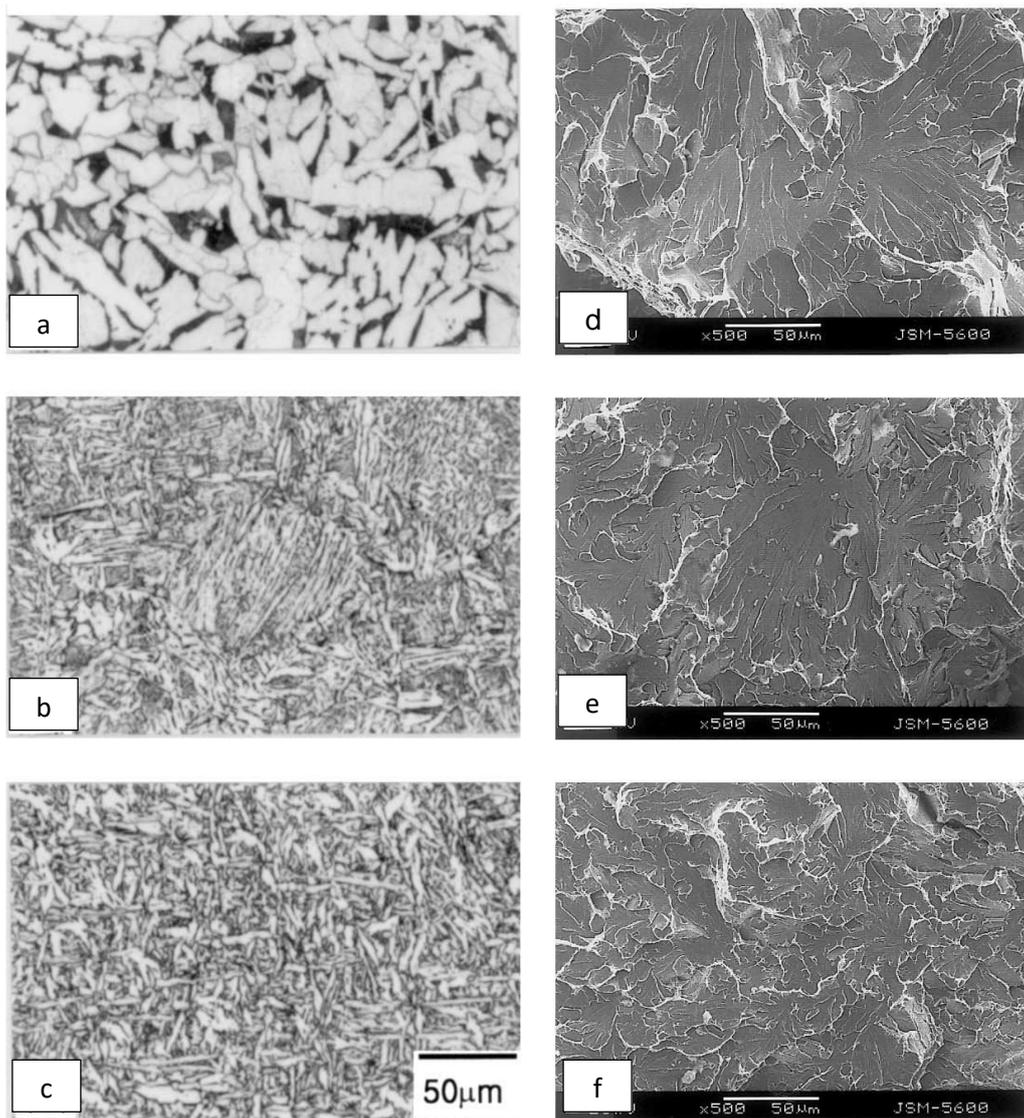


Figura 3.14: Mesma liga mostrando diferentes microestruturas e as fractografias correspondentes. a) F-P, b) F-B, c) FA. Facetas de clivagem correspondentes d) F-P, e) F-B, f) FA. Adaptado de [54].

A FA é caracterizada por ter um tamanho de grão fino e proporcionar alta resistência [55-57]. Este refinamento pode ser obtido pela aplicação de resfriamento acelerado em uma austenita deformada ou contendo partículas com numerosos sítios de nucleação. A FA apresenta uma grande quantidade de contornos de grão de alto ângulo (HAGB) devido à sua cristalografia orientada aleatoriamente. Essa característica é crucial para a retenção de trincas. A FA possui uma alta densidade de discordâncias, em comparação com a ferrita poligonal (PF) [58], essa alta densidade de discordâncias contribui para a elevada resistência mecânica que este microconstituente proporciona ao aço. Devido a todas as características mencionadas, a FA é o componente microestrutural alvo na produção de um aço ARBL de alta resistência e alta tenacidade.

A deformação e o resfriamento acelerado favorecem a formação de FA. Os sítios de nucleação intragranular podem ser constituídos por bandas de deformação, maclas ou deformação acumulada formando redes de discordâncias. As inclusões também podem atuar como sítios intragranulares para a nucleação da FA, no entanto as mesmas são prejudiciais à tenacidade e à resistência ao HIC, pois atuam como concentradores de tensão.

Pesquisas anteriores sugerem que o mecanismo de transformação da FA é idêntico ao da bainita [51, 59]. Isso significa que a formação de FA ocorre às custas da bainita, uma vez que são microconstituintes concorrentes. Quando a FA é a microestrutura desejável, deve-se priorizar os fatores benéficos para sua transformação. Alguns estudos sugerem que o tamanho do grão não deve ser fino, uma vez que o contorno de grão é o sítio preferencial para a nucleação da bainita [59]. A bainita nucleia inicialmente nos contornos de grão da austenita e continua seu crescimento pela formação sucessiva de subunidades para gerar a morfologia de ripas. A ferrita acicular normalmente não cresce na forma de ripas, pois elas são contidas pelo choque entre duas placas nucleadas independentemente em sítios adjacentes.

Além da nucleação, taxas de resfriamento adequadas devem ser obtidas até uma temperatura final apropriada. O resfriamento deve ser rápido o suficiente para evitar a formação de ferrita pró-eutetóide, mas não pode ser excessivo para evitar a transformação martensítica maciça. Altas taxas de resfriamento afetam a transformação diminuindo a temperatura crítica de transformação A_{r3} . Ter uma temperatura A_{r3} baixa também significa que os processos controlados por difusão são retardados, de modo que processos como particionamento ou precipitação tornam-se limitados ao espaço, resultando em estruturas mais finas.

Lan *et al.* [55] estudaram um aço HTP e notaram que quando a taxa de resfriamento chegou a 15°C/s, a formação de FA tornou-se preferencial em relação à bainita. Zhao *et al.* [53] encontraram taxa de resfriamento de 20°C/s e temperatura final de resfriamento isotérmica de 400°C, ideal para a formação de FA. Outros autores afirmam que com deformação, taxas de resfriamento de apenas 3 a 10°C/s são suficientes para formar FA [52, 57]. A deformação induziu efetivamente a formação de FA em um estudo de Jun, *et al.* [60]. Gu, *et al.* [61] descobriram que o campo da FA se localiza acima do campo de transformação bainítica.

3.5.2. Bainita

Nos anos 1930 Davenport e Bain definiram a microestrutura bainítica como sendo um produto não lamelar, não cooperativo da decomposição eutetóide da

austenita mãe. As morfologias identificadas desta decomposição foram divididas em 2 grupos: bainita superior e inferior, dependendo da temperatura de transformação. A bainita superior consiste na disposição de cristais de ferrita paralelas na forma de ripas ou placas, com a presença de precipitados de cementita na região entre as ripas. A bainita inferior apresenta cristais de ferrita contendo carbonetos finos dispersos em ângulos de aproximadamente 60° [62]. A bainita de aços de baixo C formadas em processos industriais por resfriamento contínuo diferem daquelas formadas isotermicamente nos primeiros estudos, em muitos casos não estando associadas à cementita. Desta forma, classificações mais amplas foram propostas ao longo do tempo.

Na classificação segundo Ohmori et al. [63], foram identificados 3 tipos de bainita: B1 consiste em grãos irregulares de ferrita sem a presença de carbonetos, sendo formada em temperaturas entre 600°C e 500°C , BII consiste em ripas de ferrita com carbonetos dispersos entre as ripas, formando-se entre 450°C e 500°C , sendo similar à bainita superior, BIII é formada em temperaturas próximas à M_s e apresenta carbonetos dispersos no interior das ripas, sendo esta classificação similar à bainita inferior.

A classificação da morfologia bainítica dada por Bramfitt e Speer [64] é mostrada na Figura 3.15. Neste sistema de classificação, os três principais tipos de bainita são baseados na morfologia acicular da ferrita. Os tipos de bainita são diferenciados pela sua forma e associação dos precipitados e/ou fases com a ferrita.

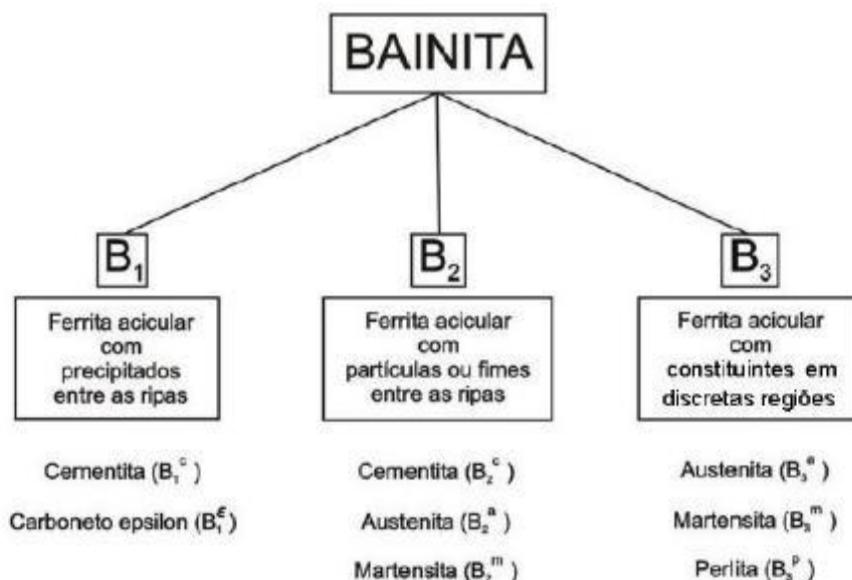


Figura 3.15. Sistema de classificação morfológica da bainita proposto Bramfitt e Speer. Adaptado de [64].

Nas morfologias B2 e B3, o sistema Bramfitt-Speer considerou que a martensita pode se transformar a partir da austenita retida entre os cristais de ferrita. É frequentemente observada em aços de baixo C e aços de médio C com elevado teor de Si, resultando da transformação parcial da martensítica a partir da austenita situada entre as ripas de ferrita cujo constituinte formado é comumente referido como constituinte MA (martensita-austenita) [62].

Mais recentemente uma nova classificação foi proposta por Zajac *et al.* [65] para bainita de baixo C. Esta classificação é baseada na morfologia do grão ferrítico e no tipo/localização da segunda fase. Segundo este critério, 5 tipos de bainita foram propostas. Bainita granular é composta por grãos granulares com ilhas de segunda fase entre os grãos. Uma característica particular da bainita granular é a ausência de carbonetos na microestrutura. Ao invés disso, o C é particionado da bainita, estabilizando a austenita remanescente, que posteriormente poderá se transformar em constituinte MA, perlita degenerada, martensita etc. Um desenho esquemático é mostrado na figura 3.16 (a). Bainita superior se apresenta na forma de ripas e a segunda fase é composta de cementita alinhada entre as ripas, conforme figura 3.16(b). Bainita superior degenerada é similar à bainita superior, porém a segunda fase é constituída de constituinte MA residual nos contornos das ripas, conforme figura 3.16(c). Bainita inferior se apresenta na forma de ripas com partículas de cementita precipitando no interior das ripas em ângulos de aproximadamente 60°, conforme figura 3.16(d). Bainita inferior degenerada consiste em bainita inferior, porém com MA no interior das ripas, conforme figura 3.16(e).

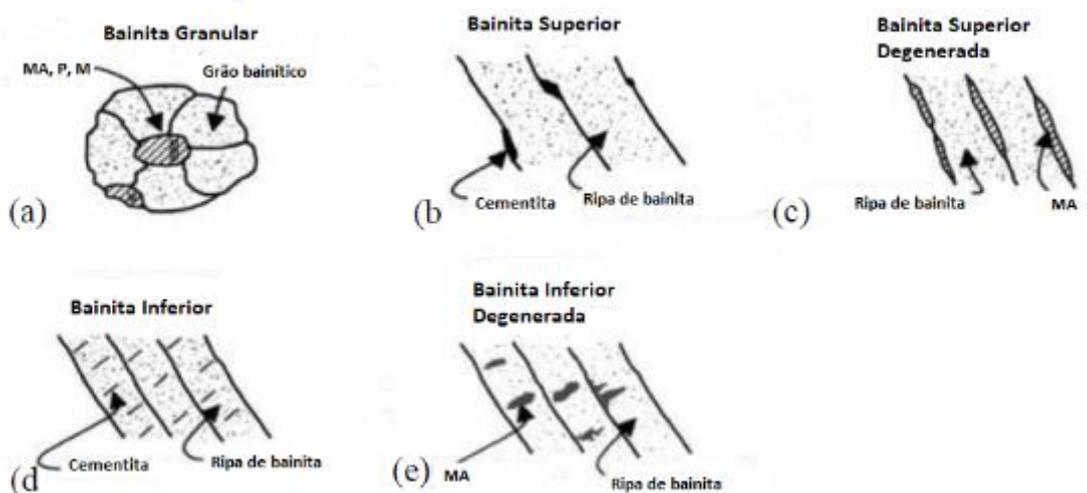


Figura 3.16: Ilustrações esquemáticas das morfologias de bainita segundo a classificação de Zajac, *et al.* (a) bainita granular, (b) bainita superior (c) bainita superior degenerada, (d) bainita inferior, (e) bainita inferior degenerada. Adaptado de [65]

A classificação proposta por Zajac, *et al.*, também evidenciou a diferença entre estes tipos de bainita em função do grau de desorientação de contorno de grão, medido por meio de EBSD. Os resultados mostraram que a bainita inferior apresenta os maiores ângulos de desorientação, sugerindo que a ela favorecerá a tenacidade do aço [66]. A bainita superior apresentou a maior quantidade de contornos com desorientação de baixo ângulo e a bainita granular teve distribuição de ângulos de desorientação intermediária, conforme mostrado na figura 3.17.

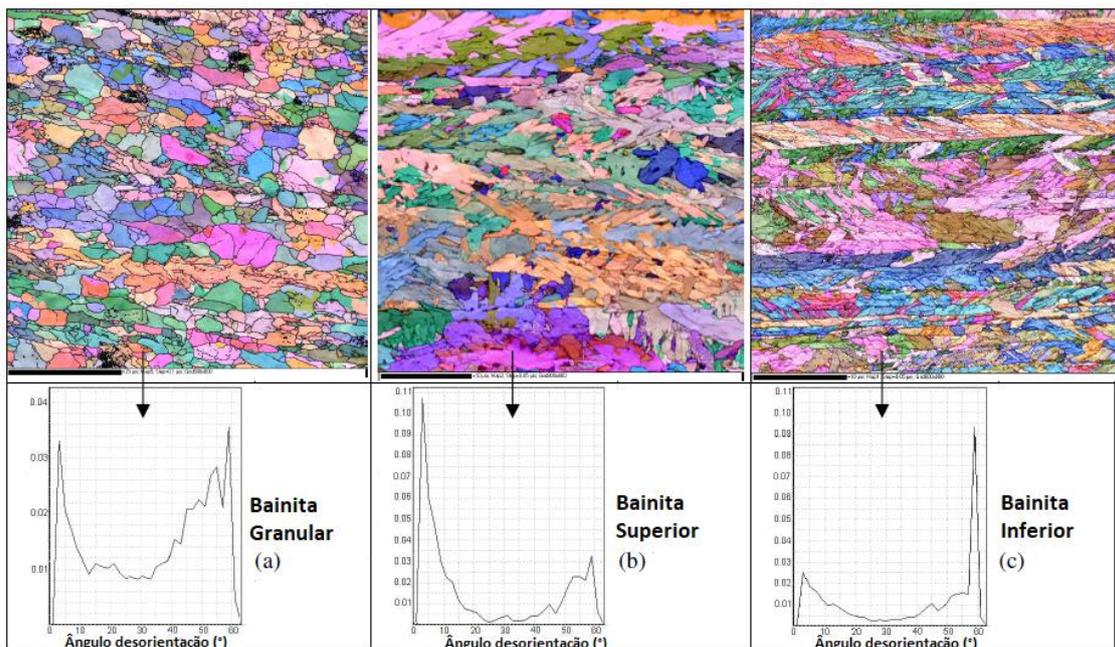


Figura 3.17: Mapas de EBSD mostrando a distribuição dos ângulos de desorientação dos grãos para (a) bainita granular, (b) bainita superior e (c) bainita inferior. Adaptado de [65].

3.6. Difração de Elétrons Retroespalhados (*Electron Backscatter Diffraction – EBSD*)

3.6.1. Visão geral

É uma técnica utilizada para a determinação da microtextura de um dado material, isto é, uma textura espacialmente específica medida em uma base de orientação individual de cada grão.

Os padrões de EBSD são gerados a partir da interação do feixe de elétrons primários com uma amostra inclinada. Geralmente utiliza-se um microscópio eletrônico de varredura para gerar este feixe de elétrons. Para que o padrão seja visualizado

corretamente, é necessário que o ângulo entre o feixe de elétrons e a superfície da amostra seja da ordem de 10° - 30° para minimizar a absorção do sinal e maximizar a difração. Outro cuidado importante é a preparação da amostra, a qual deve produzir uma superfície limpa e relativamente livre de deformações. Para isso utiliza-se limpeza por ultrassom, eletro-polimento, FIB, etc.

3.6.2. Padrões de EBSD – EBSP

EBSP são essencialmente padrões de Kikuchi. Inicialmente o feixe incidente sofre espalhamento elástico em ângulos grandes através da amostra, de modo que os elétrons divergem de um ponto de origem logo abaixo da superfície da amostra e impingem sobre os planos cristalográficos em todas as direções. O espalhamento elástico subsequente dos elétrons divergentes pelos planos cristalográficos forma raios de cones de Kikuchi quando a lei de Bragg for satisfeita. Eventos inelásticos também ocorrem e contribuem para um fundo difuso. Existem 2 cones de difração para cada conjunto de planos cristalográficos, uma difração do lado superior e uma difração do lado inferior dos planos. As intensidades dos cones são determinadas por considerações de fatores de estrutura e difração dinâmica sob diversas condições do feixe. Se a distribuição for capturada por um filme fotográfico ou monitor, o EBSP resultante pode ser visualizado.

3.6.3. Diferenças entre DRX e EBSD

Para a DRX os raios incidentes se espalham em uma área de alguns milímetros quadrados, mas a difração ocorre somente em alguns grãos nos quais conjuntos de planos atômicos estão orientados de modo a satisfazer a lei de Bragg. De modo a aumentar o número de grãos dentro da área que contribuem para a difração, a divergência do feixe é aumentada em 5° . A partir do conhecimento da direção do feixe incidente com relação à superfície da amostra, da ordem dos planos de difração, do comprimento de onda dos raios-X e do ângulo de Bragg, a orientação dos planos de difração em relação ao eixo da amostra pode ser determinada. A amostra é inclinada sequencialmente para que todos os grãos sujeitos ao feixe possam sofrer difração. Um mapa da intensidade dos raios-X difratados em função da inclinação da amostra fornece a distribuição de orientação de um conjunto de planos cristalográficos.

A representação dessa distribuição de planos em uma projeção estereográfica com eixos coincidindo com os eixos da amostra constitui uma figura de polo. A figura de polo é o método mais comum de representar dados de textura, particularmente quando duas direções precisam ser especificadas, isto é, a direção de laminação e a normal ao plano de laminação. Alternativamente, quando apenas uma direção precisa ser representada, em deformação uniaxial, por exemplo, uma figura de polo inversa pode ser utilizada [67].

A figura 3.18 compara duas figuras de polo geradas por raios-X e por EBSD de 50 grãos de uma determinada área de uma chapa fina Al-Li que sofreu um tratamento térmico de modo que a superfície foi recristalizada e o núcleo reteve a textura resultante de encruamento da laminação a frio [68].

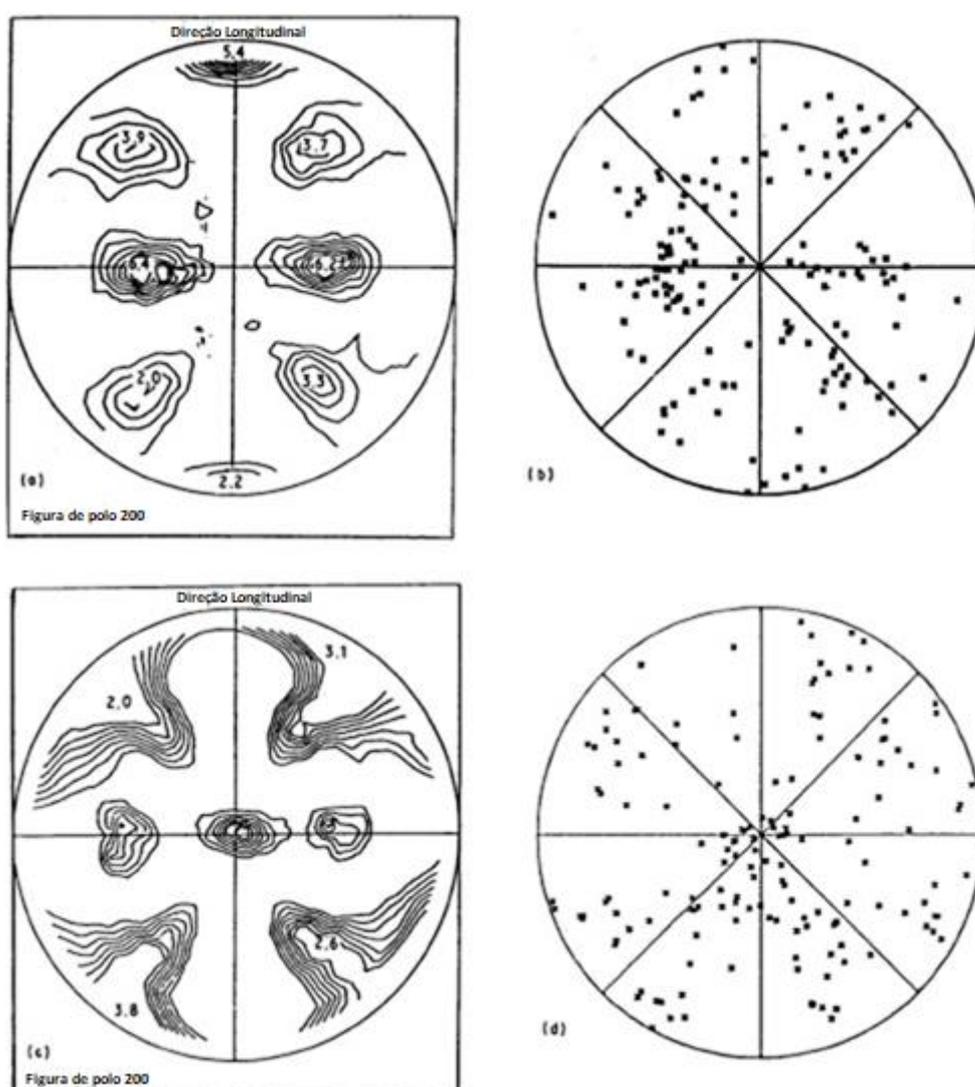


Figura 3.18: Figuras de polo de uma liga Al-Li. (b) e (d) microtexturas obtidas por EBSD das figuras de polo obtidas por raios-X (a) e (c), respectivamente. (a) e (b) são texturas recristalizadas e (c) e (d) representam a textura de deformação [68].

Uma vez que a quantidade de dados é pequena para o EBSD, e devido à natureza dos dados coletados, a microtextura medida pelas figuras de polo está representada por pontos discretos ao invés dos contornos característicos da figura de polo da textura. Ainda assim, é possível verificar que a população representada pela microtextura se assemelha com a textura. A implicação disto é que a textura é homogênea.

A figura 3.19 compara as texturas geradas por EBSD e DRX na forma de funções de distribuição de orientação (ODF) de 160 grãos [69]. Para a microtextura, as ODF são plotadas de acordo com classes de tamanho de grão. A ODF gerada por DRX corresponde bem com o EBSD para todos os grãos, exceto para os menores, indicando que estes têm uma textura diferente dos grãos maiores, e que a fração volumétrica desta textura é muito baixa para ser representada na ODF de DRX.

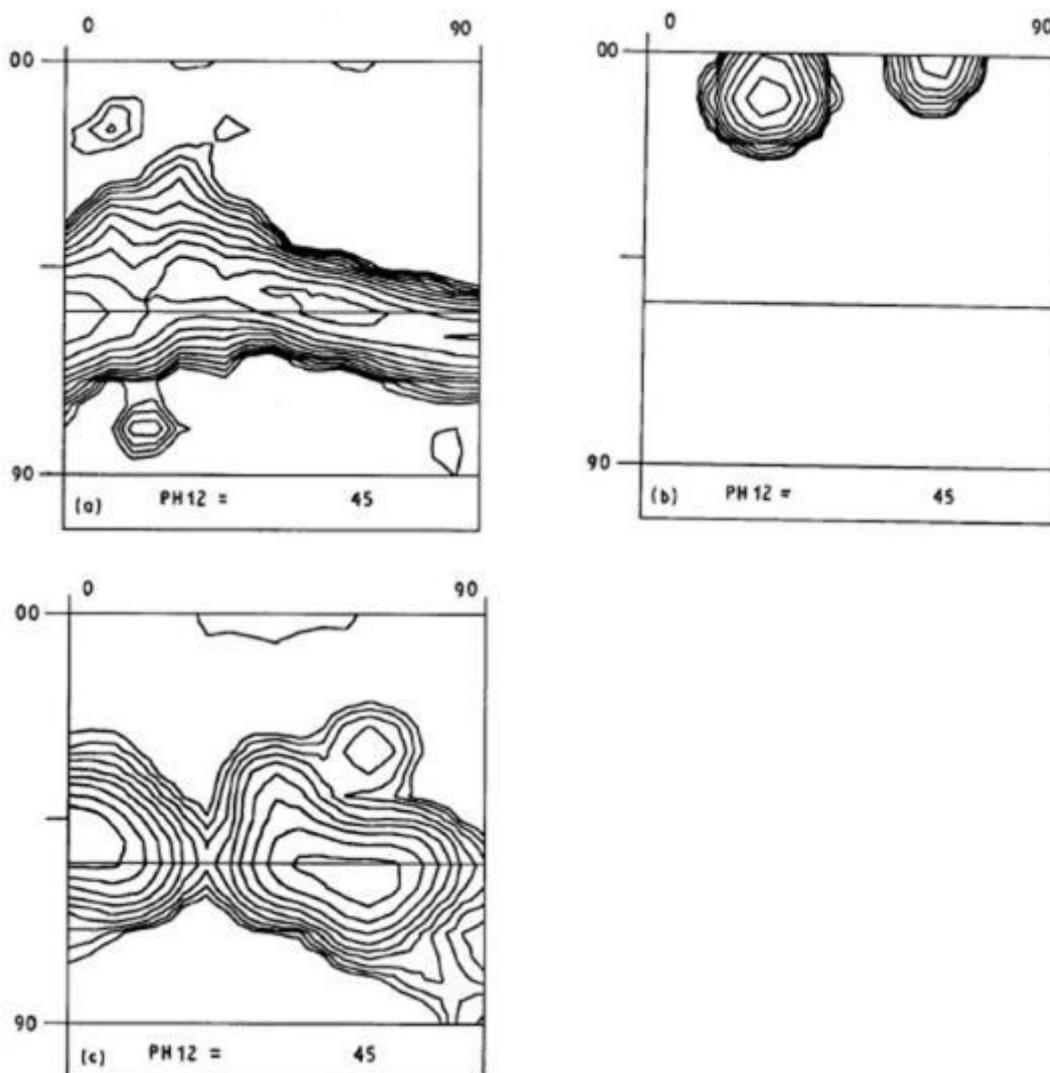


Figura 3.19: ODF de um aço laminado e recozido. (a) Textura via DRX; (b) microtextura via EBSD apenas dos menores grãos e (c) microtextura via EBSD dos demais grãos [69].

Existem duas diferenças essenciais na determinação das figuras de polo via EBSD e DRX. A primeira é que o método via DRX fornece a distribuição de orientação de um plano através da média de milhares de grãos, enquanto o EBSD é específico para um único grão. A segunda diferença é que o DRX mede a orientação de um plano (uma entidade de 2 dimensões) e o EBSD mede a orientação do cristal, que corresponde a uma informação tridimensional.

3.6.4. Representação da Distribuição de Orientação

A forma mais conhecida de se representar a distribuição de orientação é pelo espaço de Euler. O sistema de coordenadas do cristal pode ser relacionado com o sistema de coordenadas da amostra através de 3 rotações sucessivas em ângulos conhecidos como ângulos de Euler, ϕ , ϕ_1 , ϕ_2 . É adequado plotar estes parâmetros em coordenadas cartesianas tridimensionais, também chamado de espaço de Euler, conforme exemplificado na figura 3.20. Desta forma, os ODFs são comparados com uma seção bidimensional deste espaço, normalmente fixando a coordenada ϕ_2 em 45° para caso de um aço de estrutura CCC, conforme figura 3.20.

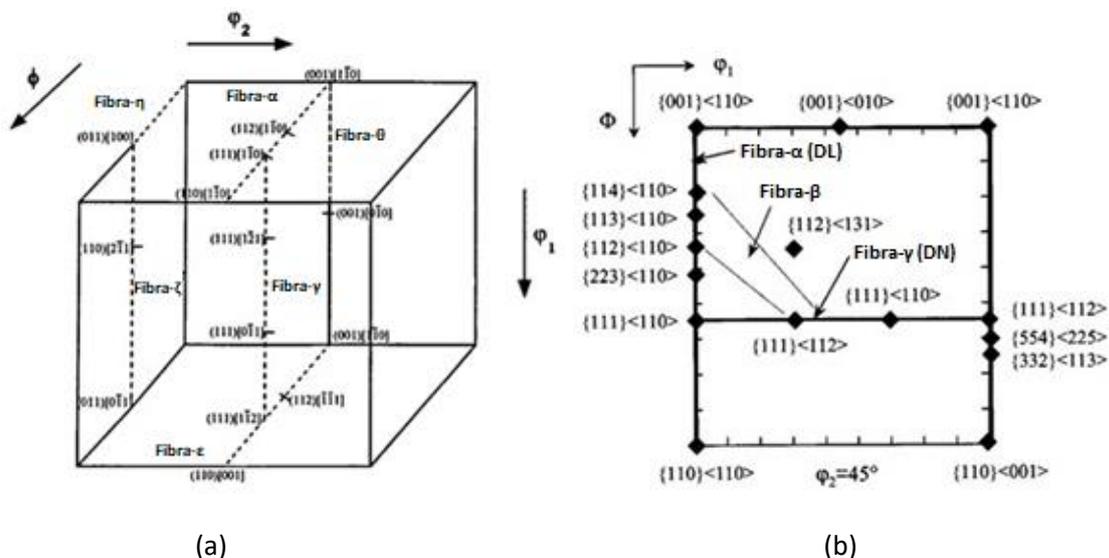


Figura 3.20: (a) Representação 3D do espaço de Euler contendo os 3 ângulos. Adaptado de [70]. (b) Representação 2D da seção correspondente a $\phi_2 = 45^\circ$. Adaptado de [71].

3.7. Influência da Laminação na Textura

As componentes mais importantes da textura de laminação de aços de baixo C estão localizadas ao longo de três linhas de orientação referidas como as fibras α , γ e

ϵ , [72]. Estas contêm os grãos cujas direções [110], [111] e [110] são paralela, normal e transversal à direção de laminação, respectivamente. Todas as orientações ideais pertencentes às fibras mencionadas podem ser encontradas na seção $\phi_2 = 45^\circ$ (notação de Bunge) do espaço de Euler (Figura 3.20). As rotações de grãos que afetam as fibras foram determinadas por Inagaki e Suda, [73] que laminaram aços de baixo C para seus experimentos.

Sabe-se que a textura é dependente da forma como um material é laminado, especialmente no processo à quente. Em particular, quando ocorre o tratamento termomecânico, a laminação se dá em diferentes estágios de temperatura, o que leva a uma variação no nível de recuperação, recristalização, encruamento e, conseqüentemente, na textura.

Quando a austenita é laminada acima da temperatura de não-recristalização, as texturas introduzidas pela deformação da austenita são convertidas, por recristalização, na componente de cubo ou $\{100\}\langle 001 \rangle$. A presença desta componente é ilustrada em uma seção transversal do espaço de Euler $\phi_2 = 45^\circ$ na figura 3.21(a) [74], enquanto as componentes previstas pela transformação de fases da austenita (por K-S e N-W) após resfriamento são identificados na figura 3.21(b). Um exemplo dos produtos de transformação que aparecem em um aço TRIP 0,11%C após resfriamento é apresentado na figura 3.21(c), onde pode ser visto que a componente cubo CFC transformou-se em cubo girado $\{100\}\langle 011 \rangle$, Goss $\{110\}\langle 001 \rangle$ e Goss girado $\{110\}\langle 110 \rangle$ [75].

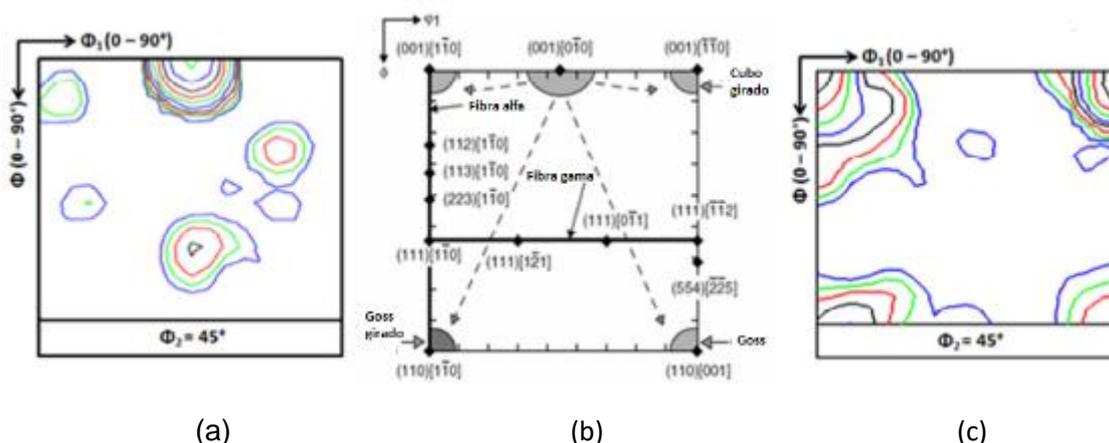


Figura 3.21. Transformação da textura cubo CFC nas componentes CCC correspondentes. (a) liga Fe-28%Ni recristalizada, (b) Cubo girado, Goss e Goss girado são as componentes formadas a partir do cubo CFC ($\phi_2 =$ seção de 45°), (c) Textura de transformação de um aço TRIP laminado a quente e recozido.

Quando a austenita é laminada abaixo da temperatura de não-recristalização, as componentes cristalográficas de deformação são retidas durante o resfriamento até a temperatura de transformação. Estas componentes são a de cobre $\{112\}\langle 111 \rangle$, latão $\{110\}\langle 112 \rangle$, S $\{123\}\langle 634 \rangle$ e Goss $\{110\}\langle 001 \rangle$. O efeito da transformação de fase sobre estas componentes é mostrado na figura 3.22 [76,77]. Os pontos importantes a serem observados são os seguintes: i) A componente do cobre se transforma principalmente em $\{112\}\langle 110 \rangle$, também conhecido como "Cu transformado", com uma fração muito menor aparecendo nas proximidades do Goss girado. Os componentes K-S restantes não aparecem na seção transversal $\varphi 2 = 45^\circ$ e não são relevantes. ii) O componente S se transforma em parte em orientações próximas ao $\{112\}\langle 131 \rangle$. iii) A componente Goss se transforma parte em Cu girado, contribuindo para a intensidade deste componente, parte em $\{111\}\langle 110 \rangle$. iv) O latão ou componente Br, se transforma principalmente em "Br transformado" localizada nas proximidades de $\{111\}\langle 112 \rangle$ e $\{554\}\langle 225 \rangle$, com valores menores passando para $\{112\}\langle 131 \rangle$ e $\{100\}\langle 011 \rangle$.

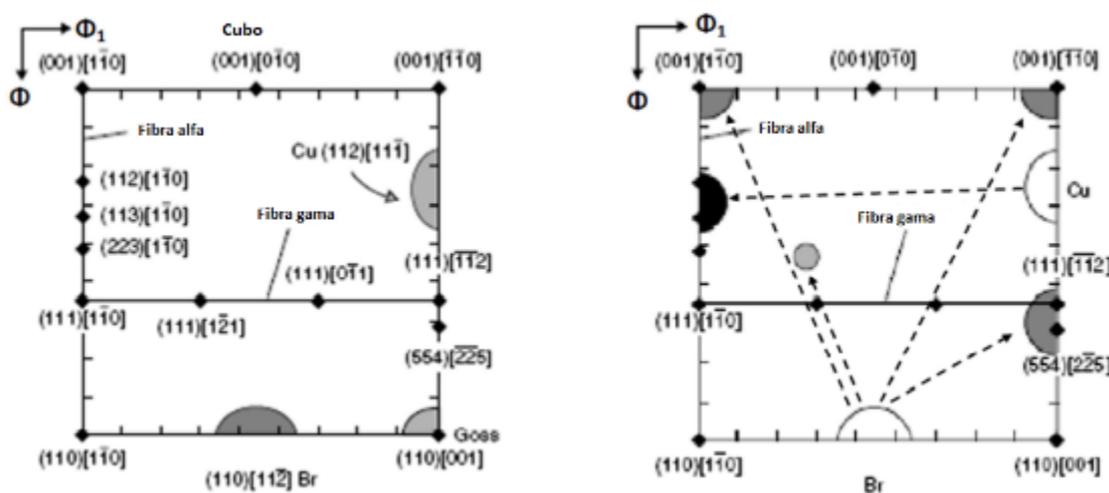


Figura 3.22: Transformação textura de laminação CFC em suas contrapartes CCC. (a) Localização das componentes Cu, Br e Goss, (b) os produtos de transformação CCC advindas das componentes Cu e Br CFC [76, 77].

Omale et al. [78], estudaram um aço microligado da classe X70 laminado em 3 condições diferentes (apenas esboçamento, acabado a 600°C e acabado a 700°C .) Viu-se que quando o aço passa apenas pela etapa de esboçamento a microestrutura é predominantemente recuperada, aquela laminada em 600°C apresenta uma microestrutura deformada e com maior predominância de contornos de baixo ângulo, enquanto que a laminada a 700°C tem microestrutura recuperada e recristalizada e maior quantidade de contornos de alto ângulo (acima de 15°), conforme figuras 3.23 e 3.24, respectivamente.

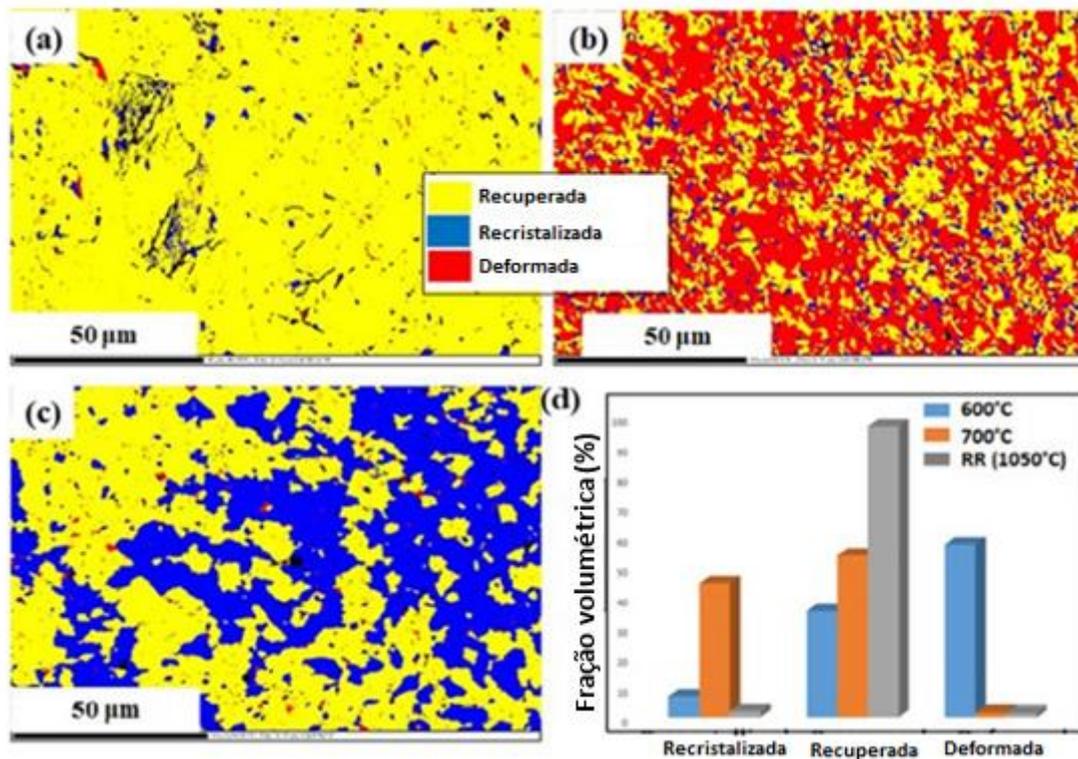


Figura 3.23: Imagem de fração recristalizada obtida via EBSD. (a) Somente esboçamento, (b) acabamento a 600°C, (c) acabamento a 700°C, (d) distribuição de cada condição. Adaptado [78].

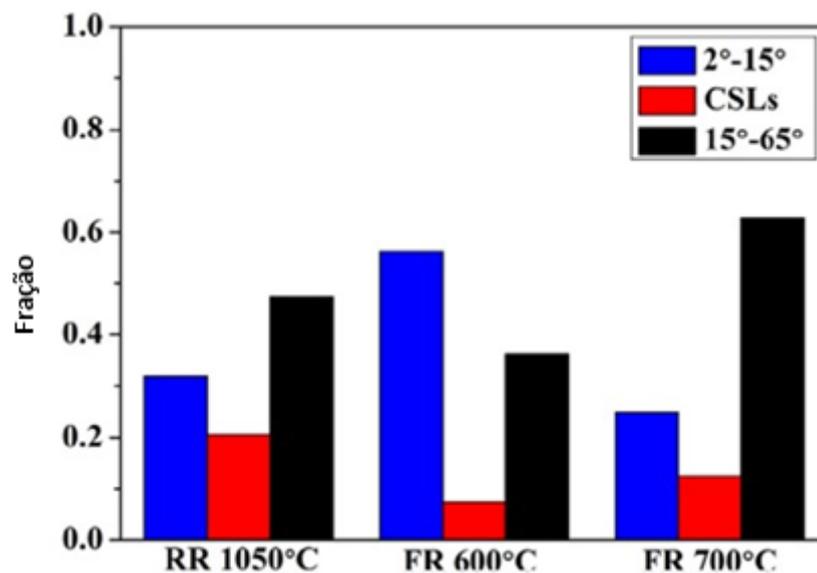


Figura 3.24: Distribuição dos tipos de contornos de grão em função do tipo de laminação (esboçamento, 600°C e 700°C). Adaptado de [78].

Em outro trabalho de Omale, et al. [79], verificou-se que mesmo para laminação com pequenas variações de temperatura e condições de resfriamento (amostra A laminada entre 850°C e 805°C e resfriada de 780°C para 609°C e amostra B laminada entre 880°C e 815°C e resfriada de 750°C para 544°C, foi possível obter texturas bastante diferentes, conforme apresentado na figura 3.25.

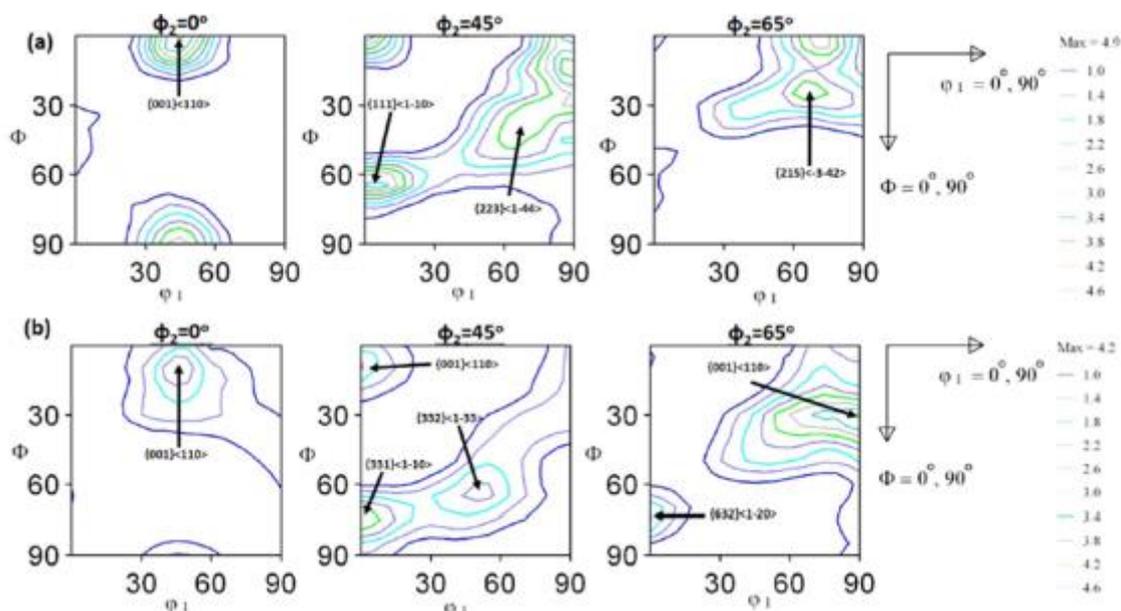


Figura 3.25: Função de distribuição de orientação (ODF) para (a) amostra A e (b) amostra B [79].

3.8. Fatores que Afetam a Tenacidade

A dependência da tenacidade com relação ao processo de concepção e produção dos aços é bastante conhecida, porém alguns fatores são mais utilizados do que outros em função da facilidade, eficácia e custo do mecanismo empregado. Dentre os mais utilizados na indústria podemos destacar a concepção da liga (conforme influência dos elementos de liga mencionados na seção 3.3), redução de inclusões e controle da segregação central na aciaria, refino de grão e bandeamento na laminação. Outros fatores exigem controles de processo mais sofisticados, como o controle da fração volumétrica de microconstituintes associados à transformação de fases, e a textura cristalográfica adequada.

3.8.1. Inclusões

Inclusões influenciam a tenacidade porque estão frequentemente associadas com o processo inicial de solidificação e qualquer segregação química induzida pela solidificação, outras podem precipitar na austenita em altas temperaturas antes de se iniciar a deformação a quente. Inclusões comuns incluem sulfeto de manganês, silicatos, aluminatos, e combinações de óxidos dependendo da rota de produção do aço. O processo de deformação a quente necessário para dar forma ao aço tem o efeito de orientar estas inclusões ao longo do plano principal de deformação. Algumas fases, como o sulfeto de manganês, podem se tornar alongadas com relação à direção de deformação, gerando concentradores de tensão nesta direção. A tenacidade à fratura de um corpo de prova Charpy com entalhe orientado na direção de laminação será muito menor do que quando orientado na normal [80]. A figura 3.26 mostra um caso típico de inclusão alongada de MnS.

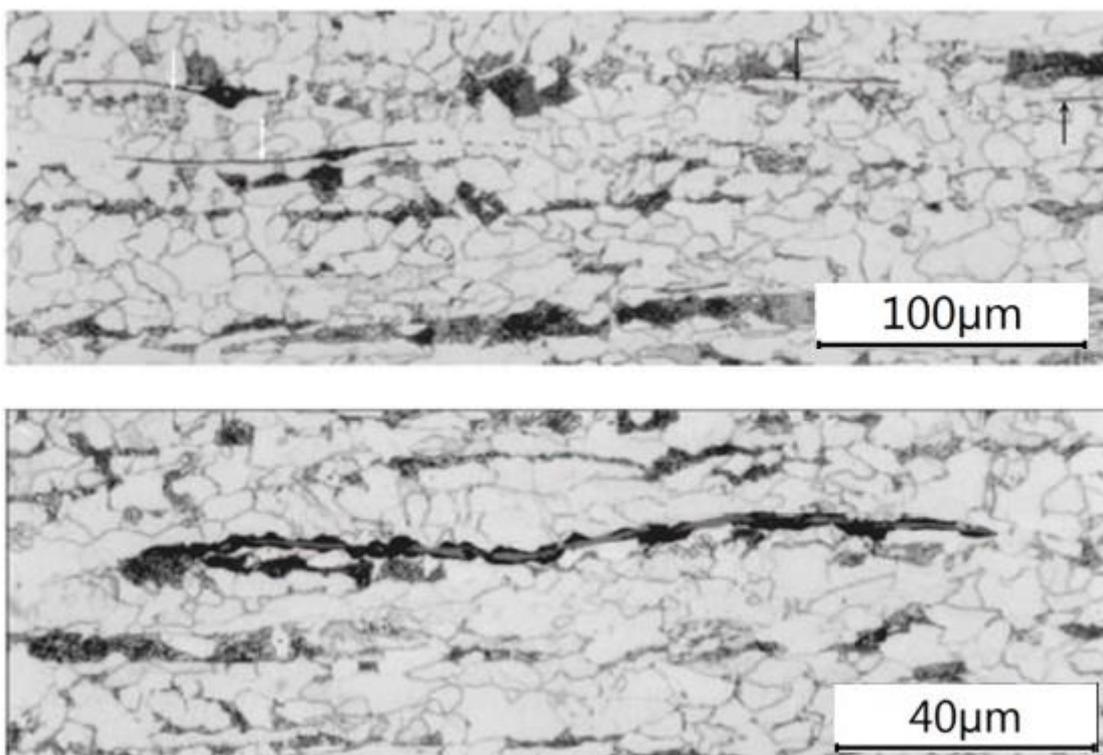


Figura 3.26: Microestrutura composta por ferrita e perlita com a presença de inclusões de MnS alongadas. Adaptado de [81].

Inclusões não metálicas influenciam nas propriedades por meio da nucleação de trincas de clivagem ou vazios. Frequentemente estas inclusões servem como concentradores de tensão, de modo que partículas frágeis de cementita adjacentes

possam iniciar a clivagem. Isto ocorre porque inclusões como as de MnS podem perder coesão com a matriz antes que se inicie a clivagem. O vazio resultante promove a maior concentração de tensão na ponta da inclusão alongada, de modo que um carregamento normal ao plano da inclusão leva a um resultado de baixa tenacidade. Quando o carregamento principal se dá paralelo ao eixo da mesma a concentração de tensão devido à decoesão é de menor significância. Isto leva à queda de tenacidade [82].

Vários métodos foram introduzidos ao longo do tempo para controlar a morfologia e o tamanho das inclusões não metálicas, particularmente as de MnS. O método mais óbvio é reduzir a concentração de enxofre, porém sua influência persiste mesmo em teores bem abaixo de 0,01% [83]. A literatura mostra que o controle da morfologia das inclusões desempenha um papel mais preponderante em mitigar a queda da tenacidade quando a fratura se dá no alinhamento com o concentrador de tensão [84]. A adição de cálcio, cério ou zircônio ajuda a reduzir a plasticidade do MnS, de modo a modificar o formato da inclusão para uma morfologia esferoidal [83].

3.8.2. Microestrutura

O bandeamento ocorre devido à segregação de solutos nas últimas regiões a se solidificar durante o processo de lingotamento do aço líquido. Os aços de baixa liga tipicamente começam a solidificar como ferrita δ de modo que elementos como manganês, silício, fósforo e enxofre são particionados nas regiões interdendríticas que então solidificam com uma concentração destes solutos acima da esperada na condição de equilíbrio. Deformações subsequentes durante a laminação a quente promovem o espalhamento destas regiões na forma de bandas. A segregação de interesse, no caso do bandeamento, é de elementos substitucionais como o Mn. O C também segrega durante a solidificação, porém ele difunde rapidamente conforme o aço resfria através do campo austenítico até que seu potencial químico se torna uniforme.

O bandeamento mais comum, de ferrita e perlita, ocorre quando regiões pobres em Mn decompõem em ferrita antes que a transformação ocorra em outras regiões (visto que o Mn é um elemento estabilizador da austenita). O resultado é que o C particiona nas regiões adjacentes que contém austenita rica em Mn, que finalmente se transforma em perlita. O bandeamento microestrutural, dessa forma, está relacionado com o padrão de segregação e a correlação se torna mais pronunciada quando a microestrutura é gerada por resfriamento lento. Isto é porque maiores taxas de resfriamento estão associadas a maiores superresfriamentos, que permitem que a ferrita se forme mesmo em regiões ricas em manganês. Adicionalmente, o Mn reduz a atividade do C, de modo que as regiões ricas em Mn se tornam mais carregadas em C.

Estudos reportaram uma queda de 20% na tenacidade à fratura em função do carregamento estar alinhado paralelamente ao bandeamento de perlita [85]. O bandeamento microestrutural também pode levar à delaminação da superfície de fratura de ensaios de Charpy e DWTT, podendo esta levar a resultados positivos ou negativos de tenacidade. Joo *et. al.*, mostraram para um X80 que o valor mínimo de energia de impacto Charpy na temperatura de transição dúctil-frágil corresponde à ausência de delaminação na superfície de fratura. Foi estabelecido que corpos de prova Charpy retirados a 45° em relação à direção de laminação demonstraram baixa energia absorvida na temperatura de transição e este comportamento foi significativamente afetado pela presença ou ausência da delaminação na fratura. Também foi confirmado experimentalmente conduzindo-se ensaios de Charpy que a origem da delaminação estava na presença de bandeamento microestrutural [86]. A delaminação é criada por uma fragilização paralela ao plano de laminação, seja devido à laminação a quente terminar dentro do campo bifásico (ferrita e austenita), textura, alinhamento de inclusões no plano de laminação, segregação de fósforo e enxofre.

Foi verificado que quando a delaminação ocorre na região 100% dúctil, a energia de impacto Charpy diminui [87], porém se ela ocorrer em temperaturas baixas, próximas à transição, é observado um aumento de tenacidade [88]. O fenômeno de aumento da tenacidade por efeito da delaminação é conhecido para aços de grãos finos, em particular para fissuras que ocorrem paralelas à superfície da chapa, levando a uma redução na temperatura de transição dúctil-frágil. No entanto, fissuras em excesso podem levar à queda no patamar superior de energia em testes Charpy [89].

Constituintes ricos em C, como o constituinte MA (martensita-austenita), são bem conhecidos por serem prejudiciais à tenacidade quando seu tamanho e fração volumétrica são grandes. Estudos mostraram que o MA atua como nucleador de trincas na interface MA/matriz. Um aspecto que torna o MA particularmente danoso é que ele se forma nos contornos de grão. Durante a deformação, ocorrem empilhamentos de discordâncias nos contornos de grão, concentrando as tensões nas ilhas de MA [90]. Isso faz com que ilhas delgadas de MA sejam sítios para nucleação de trincas mais eficazes do que MA equiaxiais [91]. A observação de constituintes de MA alongados dá uma indicação da presença de B, enquanto MA equiaxial está associada a FA. Esse comportamento foi observado em outros trabalhos [92, 93]. A explicação para essa diferença na morfologia se deve ao processo de transformação, onde a bainita é formada de forma organizada com pacotes de ripas paralelas e com orientações cristalográficas semelhantes [94], assim a austenita remanescente presente entre as ripas se transforma em MA com um formato alongado e morfologia grosseira. A presença do constituinte MA grosseiro pode ter um efeito prejudicial na tenacidade,

portanto, o refinamento do constituinte MA através da deformação da austenita pode mitigar esse efeito negativo na tenacidade [95]. A ferrita acicular, por outro lado, cresce aleatoriamente em diferentes direções resultando em uma forma de MA equiaxial e fina.

3.8.3. Textura

A textura implica na distribuição não aleatória da orientação do cristal e pode ser gerada durante o processo de laminação dos aços. As chapas usadas para produção de tubos de aço requerem elevada resistência, tenacidade e soldabilidade, sendo necessário um processamento via tratamento termomecânico durante a laminação para garantir tais características. Desta forma, a textura cristalográfica será inerente a este tipo de aço. A orientação preferencial dos grãos em aços ARBL policristalino é um fator importante que influencia a tenacidade ao impacto [96]. A textura ferrítica após a laminação a quente é geralmente herdada da textura austenítica. Relações de orientação preferenciais como a de Kurdjumov-Sachs (KS) são alcançadas durante a transformação austenita-ferrita [96, 97]. A literatura mostra como a microtextura na ferrita acicular é resultado da sua nucleação intragranular na austenita [97]. A ferrita poligonal, por outro lado, nucleia principalmente em contornos de grãos e tem orientações mais aleatórias. Segue-se que quando o resfriamento é lento, mais ferrita poligonal se forma, reduzindo a intensidade da textura do aço.

A textura gerada durante a deformação a quente de chapas grossas é bastante variável ao longo da espessura. Isso se deve à distribuição não uniforme da tensão de cisalhamento durante a laminação [98]. Uma penetração mais profunda da deformação pode ser alcançada usando passes de deformação com maior grau de redução de espessura. A penetração mais profunda, proporcionada por um esquema de passes mais pesado, reduz os gradientes de deformação, proporcionando uma estrutura mais uniforme. Ter gradientes de deformação menores consequentemente fornecerá um tamanho de grão, microestrutura e textura mais uniformes.

Efeitos positivos e negativos da textura na tenacidade foram relatados por diversos estudos. A textura pode ser responsável, por exemplo, por alinhar os planos de clivagem com um plano de fissura, ou promover planos de deslizamento preferenciais para deformação [96]. Um estudo do aço X80 afirma que a componente $\{112\}\langle 110\rangle$ é responsável pela intensificação da fratura dúctil, enquanto que as orientações $\{001\}\langle 110\rangle$ e $\{110\}\langle 001\rangle$ são contabilizadas para clivagem de baixa temperatura [99, 100]. Em outro estudo de um aço de alta resistência, a componente $\{311\}\langle 011\rangle$ é responsável pela baixa tenacidade ao impacto a 45° e a componente $\{332\}\langle 113\rangle$ é correlacionada com melhorias de resistência e tenacidade [101]. Do ponto de vista de

se obter boa estampabilidade, bem como de resistência e dureza, a componente $\{332\}\langle 113\rangle$ é a mais benéfica dentre as principais texturas de transformação [102].

Diversos trabalhos na literatura apontam os planos $\{100\}$ como sendo os responsáveis por ativar fraturas por clivagem e comprometerem a tenacidade do aço [103, 104]. Em trabalho conduzido por Inagaki [101] o estudo focou em aços de alta resistência produzidos por laminação controlada, retirando amostras de diferentes composições químicas e texturas. Ele mostrou que o plano de clivagem $\{100\}\alpha$ está relacionado qualitativamente com a anisotropia da tenacidade. A componente $\{100\}\langle 011\rangle$ apresenta características indesejáveis que promovem a diminuição da plasticidade local. Esta componente possui a menor taxa de encruamento e apresenta o menor valor de R médio dentre todas as componentes cristalográficas, fornecendo a menor resistência a perda de espessura da chapa durante a deformação por tração [105]. Bourell e Sherby [106] também estudaram o efeito de uma textura $\{001\}\langle 110\rangle$ de elevada intensidade, correspondendo a uma energia Charpy baixa em corpos de prova diagonais se comparados com corpos de prova longitudinais em várias temperaturas de teste.

Uma influência na textura, estudada por Chen e colaboradores [107], foi da simetria de laminação, ou seja, foi feita uma comparação entre chapas laminadas com cilindros de mesmo diâmetro (laminação simétrica ou convencional) com outra realizada com cilindros de diâmetros diferentes (laminação assimétrica). Nesse estudo observou-se que o produto da laminação assimétrica gerou resultados melhores de transição dúctil-frágil no teste de impacto Charpy, em consequência de uma microestrutura mais refinada no centro da chapa. Também ficou comprovado que na laminação assimétrica houve incremento da tenacidade, avaliada por teste de impacto Charpy, em virtude da menor geração de textura de cubo rotacionado, a qual está relacionada ao alinhamento com planos de clivagem $\{100\}\alpha$.

Nafisi, Arafin e Szpunar [108] estudaram uma liga para API X100 e fizeram 4 tipos de laminação em laboratório: 1 - 100% acima de T_{nr} , 2 - isotérmica abaixo de T_{nr} , 3 - abaixo de T_{nr} com elevada temperatura de acabamento e 4 - abaixo de T_{nr} com baixa temperatura de acabamento. A textura visada que produz a melhor tenacidade é a $\{332\}\langle 113\rangle$, enquanto a textura $\{100\}\langle 011\rangle$ é indesejada por gerar menor tenacidade. O esquema 4 obteve os melhores resultados, pois a laminação em menor temperatura gerou maior quantidade de bandas de deformação intragranulares na austenita, fazendo com que se intensificasse a textura $\{332\}\langle 113\rangle$ desejada. Adicionalmente, este esquema de laminação produz grãos mais finos e uma mistura de ferrita poligonal com bainita que combinam tenacidade e resistência.

No trabalho de Venkatsurya e outros [109], comparou-se o comportamento mecânico de um X70 e um X80 para tubos helicoidais em diversas direções. O trabalho evidenciou que ambos os graus de aço apresentam a mesma textura, porém com maior intensidade no aço X80. Também concluíram que a textura da fibra- α , centrada nas componentes $\{112\}\langle 110\rangle$, $\{113\}\langle 110\rangle$ e $\{223\}\langle 110\rangle$, é responsável por melhorar a tenacidade à fratura medida por ensaios de impacto Charpy. Estas componentes apresentaram maior intensidade a 0° em relação à direção de laminação, conforme figura 3.27, sendo que nesta direção a energia absorvida foi maior para todas as temperaturas testadas.

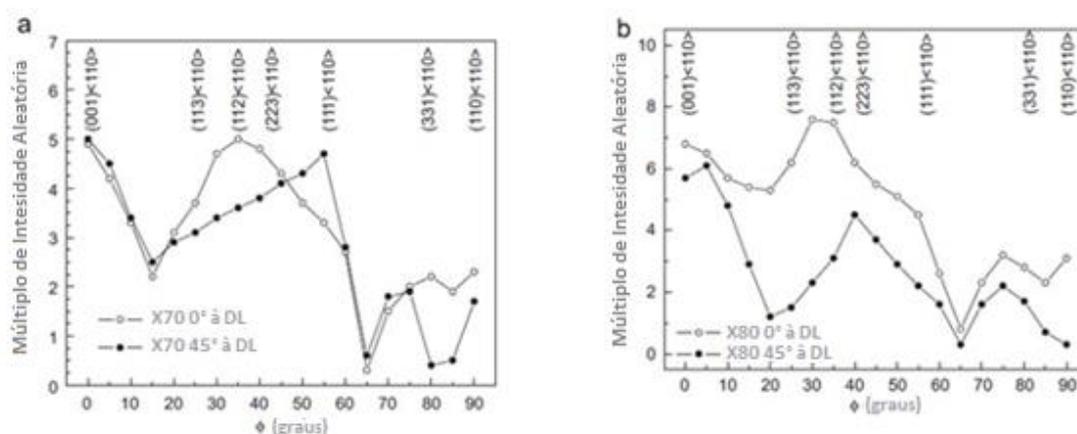


Figura 3.27: (a) Representação da fibra- α para a textura encontrada no aço X70. (b) Representação da fibra- α para a textura encontrada no X80 [109].

No estudo realizado por Yang *et al.* [110] em um aço laminado a quente para tubos do grau X100, avaliou-se, via EBSD, as intensidades das orientações cristalográficas em amostras seccionadas a 45° e a 0° em relação à direção de laminação (RD). Foi detectada maior intensidade da orientação $\langle 001\rangle$ na amostra a 45° do que a 0° . Por outro lado, a intensidade da orientação $\langle 110\rangle$ na amostra seccionada a 0° foi significativamente maior do que na amostra a 45° , conforme mostrado na figura 3.28. Esse fato levou a uma maior fragilidade de impacto Charpy em corpos de prova orientados 45° em relação à direção de laminação.

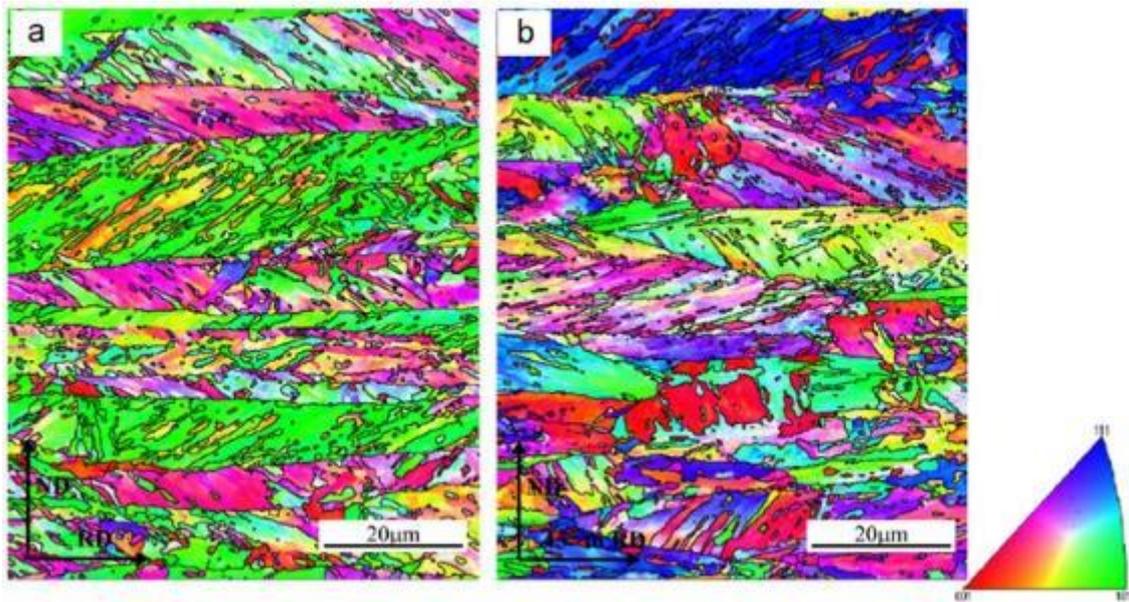


Figura 3.28: (a) Figura de polo inversa para a amostra orientada a 0° em relação à direção de laminação. (b) Figura de polo inversa para a amostra orientada a 45° em relação à direção de laminação. Adaptado de [110].

Masoumi *et al.* [111] verificaram que a textura mais favorável para o aumento tenacidade é a $\{111\}$ e $\{110\}$ paralelos à direção normal a de laminação. Esta textura foi alcançada através de laminação isotérmica a 850°C (amostra D). As demais amostras demonstraram resultados de tenacidade similares, porém menores valores de resistência à tração vieram da amostra laminada entre 950°C e 833°C (amostra A), onde houve predominância de grãos orientados a $\{001\}$, conforme mostrado na figura 3.29.

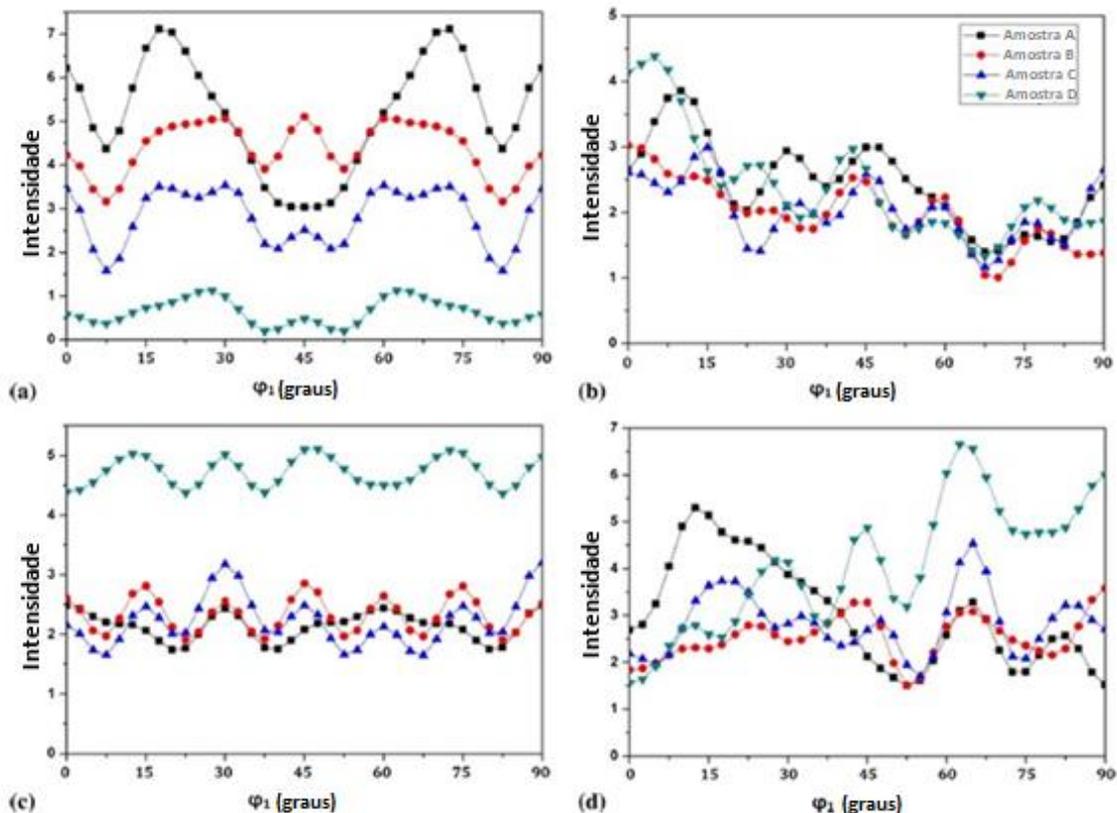


Figura 3.29: Intensidade das variações de textura encontradas nas amostras. (a) Textura orientada em $\{001\}$, (b) $\{112\}$, (c) $\{111\}$ e (d) $\{110\}$. Adaptado de [111].

Bakshi *et al.* [112], verificaram em seu estudo que a presença da textura centrada da fibra- γ nas componentes $\{111\}\langle 112\rangle$ e $\{111\}\langle 110\rangle$ teve papel significativo em aumentar a energia de impacto Charpy. Já a textura da fibra- α centrada nas componentes $\{112\}\langle 110\rangle$ e $\{113\}\langle 110\rangle$ contribui positivamente na tenacidade em temperaturas onde a fratura nucleia e propaga de modo dúctil.

Apesar de a microestrutura do aço avaliado estar bastante bandeada, não houve presença de delaminação nos corpos de prova Charpy, uma vez que as figuras de polo inversa revelaram ausência de clusters de grãos orientados nos planos $\{100\}$, estando estes grãos aleatoriamente distribuídos, conforme mostra a figura 3.30. Além disso, a presença das componentes $\{111\}\langle 110\rangle$ e $\{111\}\langle 112\rangle$, mitigaram a ocorrência de fissuração mantendo a fratura no modo dúctil.

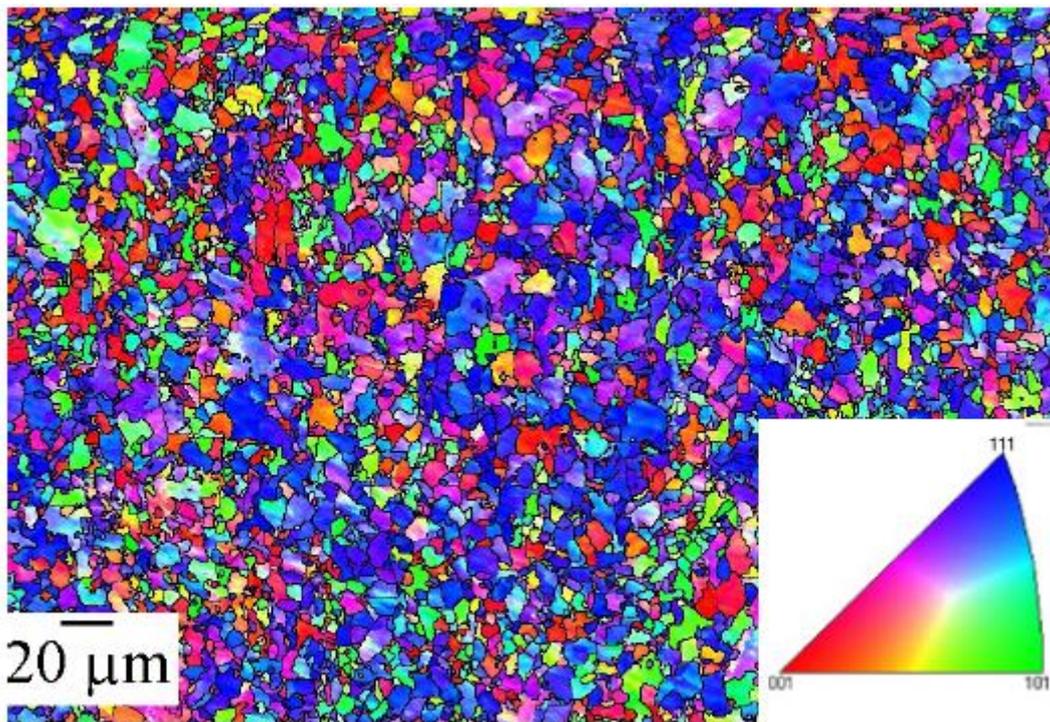


Figura 3.30: Figura de polo inversa do material analisado por Bakshi *et al.* [112].

Em outro trabalho realizado por Bakshi e colaboradores [113], para um aço microligado ao Nb e Ti com resistência de 800 MPa, foi verificado que os maiores valores de tração encontrados foram para a direção a 90° ao sentido de laminação. Em contrapartida verificou-se que os melhores resultados de Charpy foram a 0° em relação ao sentido de laminação. Estes resultados estão representados na figura 3.31.

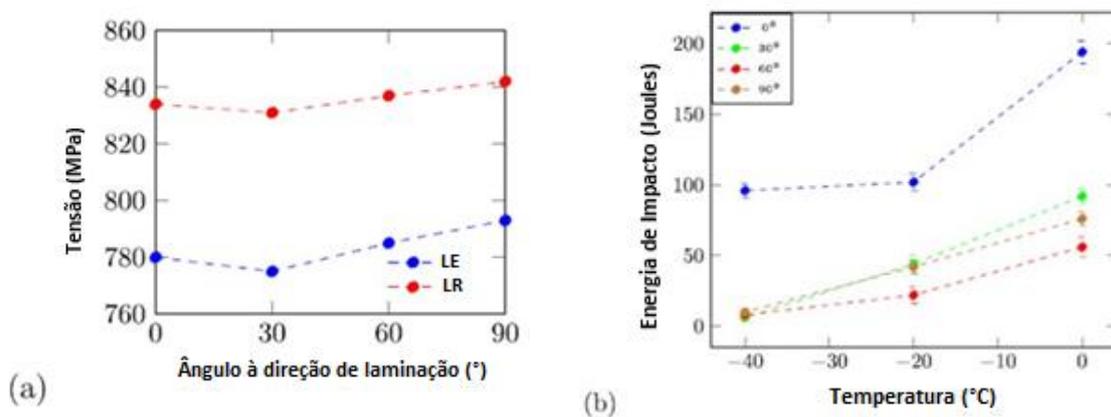


Figura 3.31: (a) Valores de tração em função do ângulo em relação ao sentido de laminação. (b) Resultados de energia absorvida Charpy em função da temperatura de ensaio e do ângulo em relação ao sentido de laminação. Adaptado de [113].

O comportamento observado nas propriedades mecânicas se deve à textura cristalográfica do material, uma vez que o aço estava extremamente limpo em termos de presença de inclusões não metálicas e não apresentava microestrutura bandada. Desta forma, uma forte presença da componente cristalográfica $\{113\}\langle 110\rangle$ fez com que a energia absorvida em impacto Charpy aumentasse a 0° em relação à direção de laminação. A 90° a tenacidade cai, pois diminui significativamente a contribuição das componentes $\{113\}\langle 110\rangle$ e $\{112\}\langle 110\rangle$, conforme mostrado na figura 3.32 construída através de dados de EBSD.

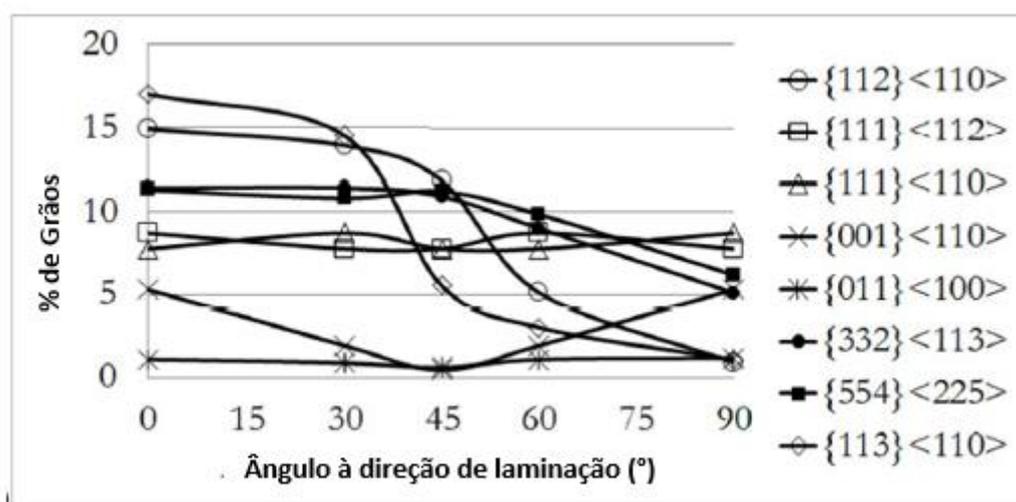


Figura 3.32: Intensidade das componentes cristalográficas em função do ângulo da amostra em relação ao sentido de laminação. Adaptado de [113].

Diversos autores já apontaram para o efeito benéfico da textura centrada na fibra- ϵ , especificamente nas componentes $\{332\}\langle 113\rangle$ e $\{554\}\langle 225\rangle$, as quais promovem a melhor combinação de resistência e tenacidade [114]. Venkatsurya *et al.* compararam dois materiais X80 com microestruturas compostas de ferrita poligonal + bainita (aço 1) e outra majoritariamente de bainita (aço 2). O resultado de Charpy evidenciou uma melhor tenacidade do aço X80 composto majoritariamente de bainita, conforme figura 3.33, o qual apresentou uma textura com intensidade significativamente maior das componentes $\{332\}\langle 113\rangle$ e $\{554\}\langle 225\rangle$, enquanto o aço X80 composto de ferrita poligonal + bainita apresentou maior intensidade da componente $\{001\}\langle 110\rangle$, a qual está relacionada com o plano de clivagem $\{001\}$, conforme ilustrado na figura 3.34.

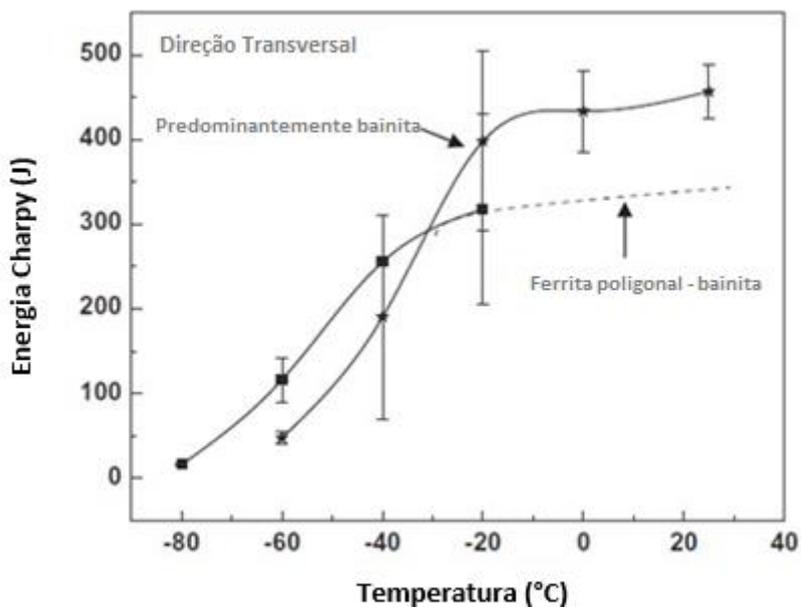


Figura 3.33: Resultado de Charpy para os dois X80 avaliados. Adaptado de [114].

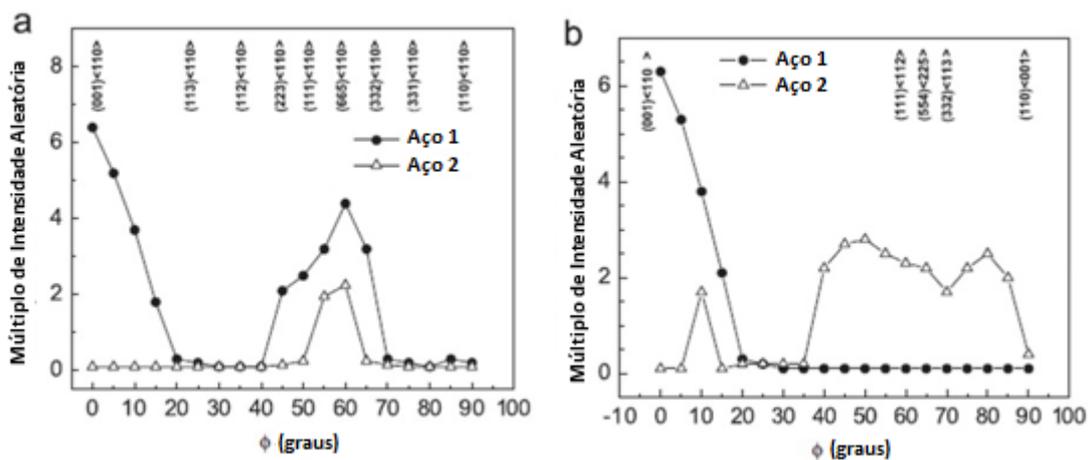


Figura 3.34: (a) Distribuição das componentes referentes à fibra- α obtidas por DRX para ambos os X80. (b) Distribuição das componentes referentes à fibra- ϵ obtidas por DRX para ambos os X80. Adaptado de [114].

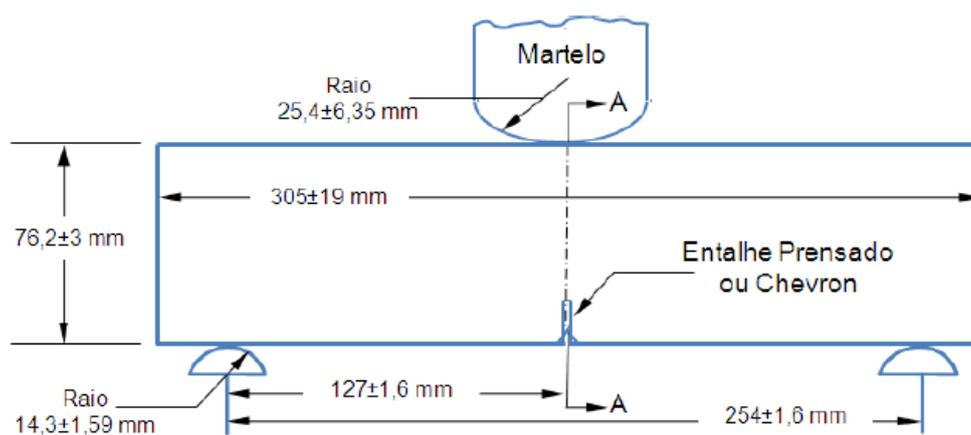
Os autores atribuíram a melhor textura do aço X80 composto majoritariamente por bainita a um processo composto por maior encruamento da austenita e maior taxa de resfriamento.

3.9. Ensaio de DWTT

O primeiro programa experimental relacionado à propagação de fraturas em dutos foi conduzido em 1953 no Battelle Memorial Institute [115] sob o patrocínio da

Associação Americana de Gás. Os testes mostraram que as trincas em modo dúctil se propagaram lentamente, enquanto as trincas frágeis de clivagem propagaram a velocidades superiores à descompressão do gás. Com base nisso, inferiu-se que trincas de clivagem se propagaram porque a pressão interna do gás seria continuamente mantida na ponta da fissura. Eles também mostraram que uma temperatura de transição pode ser obtida a partir da mudança na característica da fratura de um corpo de prova rompido por um peso em queda livre (DWTT), conforme esquema da figura 3.35, correlacionando com uma transição na velocidade de fratura medida em testes de propagação em escala real. Desta forma o ensaio de DWTT se tornou um requisito comum nas especificações de chapas para dutos, em complemento ao requisito de Charpy.

Embora forneça uma indicação razoável de qualidade do aço, inúmeras investigações revelaram que o teste Charpy não é capaz de prever o comportamento de propagação/parada de trincas frágeis com precisão. Isso decorre de o entalhe ser relativamente embotado e o dimensional do corpo de prova ser pequeno. Aços modernos apresentam microestruturas mais complexas e tenacidade significativamente maior do que aqueles utilizados para o desenvolvimento dos métodos tradicionais para medir a mecânica da fratura. Estudos recentes mostraram que as correlações entre Charpy, DWTT e testes em escala real podem não ser aplicáveis. Portanto, Charpy e DWTT não devem ser usados individualmente como método rigoroso de garantia de qualidade do tubo, e novas relações empíricas precisam a ser desenvolvido para aços de alta tenacidade [116].



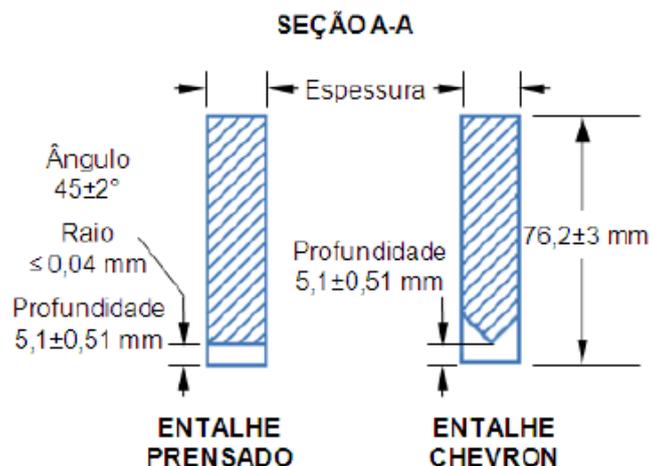


Figura 3.35: Esquema do ensaio de DWTT para corpos de prova com entalhe prensado e Chevron. Adaptado de [117].

Em função dos critérios de avaliação da área dúctil proposta pela norma API 5L3 [117], o fenômeno da delaminação (separations) na superfície de fratura é comumente utilizado como método de maximizar o resultado de DWTT [118]. As delaminações [99, 112], no entanto, são fraturas inerentemente frágeis, pois têm origem nos planos de clivagem associados aos planos cristalográficos [100] paralelos à direção de laminação, de modo que representam pontos de fragilidade para aços que demandam resistência ao HIC. Desta forma, para aços aplicados em *sour service* deve-se evitar condições de processamento das chapas que levem ao aparecimento deste tipo de fratura de DWTT.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Os materiais estudados foram duas ligas para um aço de chapa grossa de 32 mm para aplicação em tubos API para o setor de óleo e gás. As ligas foram nomeadas como HTP70 para a composição química que visa 0,70% de Mn e HTP95 para a liga que visa 0,95% de Mn. As chapas foram produzidas no laminador de chapas grossas da Gerdau Ouro Branco e processadas via tratamento termomecânico seguido de resfriamento acelerado. Estes aços utilizam um conceito de liga em que o teor Mn é baixo e o teor de Nb é alto quando comparado a aços microligados tradicionais de mesma aplicação. Toda a rota de fabricação deste aço visou atingir o grau de resistência X65 (limite de escoamento mínimo de 450 MPa e limite de resistência mínimo de 540 MPa) e para suportar o uso em meios ácidos (aplicação *sour service*).

A Tabela 4.1 apresenta a composição química dos aços pesquisados.

Tabela 4.1 – Composição Química do aço X65MS.

Liga	C%	Mn%	Si%	P%	S%	Cr%	Ni + Cu%	Nb%	Ti%	N%
HTP70	0,05	0,70	0,20	0,012	0,0012	0,20	0,38	0,068	0,015	0,0048
HTP95	0,06	0,97	0,19	0,012	0,0018	0,14	0,49	0,067	0,011	0,0046

As amostras do aço HTP70 foram obtidas a partir de chapas grossas laminadas de 3 maneiras diferentes visando a espessura de 32 mm, variando a quantidade de deformação na fase de acabamento da laminação. As demais temperaturas de processo variaram dentro do limite de tolerância do equipamento, conforme tabela 4.2. As amostras do aço HTP95 foram obtidas a partir de uma chapa de 32 mm processada conforme detalhado na tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Relação de amostras e condições de processamento

Liga	Amostra	RHT (°C)	Deformação no acabamento (%)	FRT (°C)	SCT (°C)	CR (°C/s)
HTP70	Sample 1	1200	55	Ar ₃ + 10	Ar ₃ - 10	20 ± 2
HTP70	Sample 2	1200	65	Ar ₃ + 20	Ar ₃ + 10	20 ± 2
HTP70	Sample 3	1200	75	Ar ₃ + 20	Ar ₃ + 10	20 ± 2
HTP95	Sample 1	1250	75	Ar ₃ + 20	Ar ₃ + 10	20 ± 2

Onde:

RHT = Temperatura de reaquecimento das placas.

FRT = Temperatura de acabamento de laminação.

SCT = Temperatura de início de resfriamento.

CR = Taxa de resfriamento.

Ar₃ = Temperatura de início de transformação da ferrita calculada segundo Ouchi [119]

As diferentes maneiras de processamento das chapas do HTP70, conforme mostrado na Tabela 4.2, visaram obter diferentes níveis de encruamento da austenita pela quantidade de deformação imposta no segundo estágio de laminação, dentro da região de não recristalização. Desta forma as amostras geradas exibiram diferentes características microestruturais e cristalográficas e, conseqüentemente, diferentes níveis de tenacidade medida por DWTT.

A amostra HTP95 - Sample 1 foi utilizada para testes de dilatométrica com deformação para avaliação da influência da deformação e das condições de resfriamento na geração de bainita e/ou ferrita acicular no aço.

4.2. Metodologia

A metodologia foi dividida em duas partes distintas em função da liga avaliada. Para a liga HTP70 focou-se na avaliação da tensão média de escoamento de cada passe de laminação, caracterização mecânica, caracterização microestrutural e cristalográfica. Estas etapas se concentraram nas amostras industriais geradas na Gerdau Ouro Branco, conforme apresentado em [48]. Para a liga HTP95, onde registrou-se sucesso em todos os requisitos da especificação do produto, os estudos focaram na avaliação de corpos de prova gerados via dilatométrica com deformação para buscar otimização das condições de processo real. A caracterização dos corpos de prova envolveu análises de microscopia ótica, MEV e EBSD, conforme apresentado em [50].

4.2.1. Cálculo da tensão média de escoamento

Para cada passe da laminação industrial da liga HTP70, a tensão média de escoamento (MFS) da austenita foi calculada usando os parâmetros reais do processo pela Eq. (1):

$$MFS = \frac{P}{w\sqrt{R\Delta hQ}}$$

onde P é a carga de laminação, w é a largura do material laminado, R é o raio dos cilindros de trabalho, Δh é a diferença entre as espessuras inicial e final do material laminado e Q é um fator adimensional definido pelo modelo para calcular as cargas de laminação a quente propostas por Sims [120]. Em seguida, foram construídas as curvas de MFS para cada chapa e observadas as tendências para avaliação dos diferentes esquemas de laminação.

4.2.2. Caracterização mecânica

Para a caracterização mecânica das amostras, foram realizados ensaios de tração uniaxial em corpos de prova retirados no sentido transversal e longitudinal ao

sentido de laminação da chapa, para se determinar o limite de escoamento e limite de resistência. A máquina de tração utilizada é do modelo MTS com capacidade de 2000 kN, conforme mostrado na figura 4.1 e o corpo de prova utilizado foi usinado conforme figura 4.2 e tabela 4.3.



Figura 4.1: Máquina utilizada para realização dos ensaios de tração.

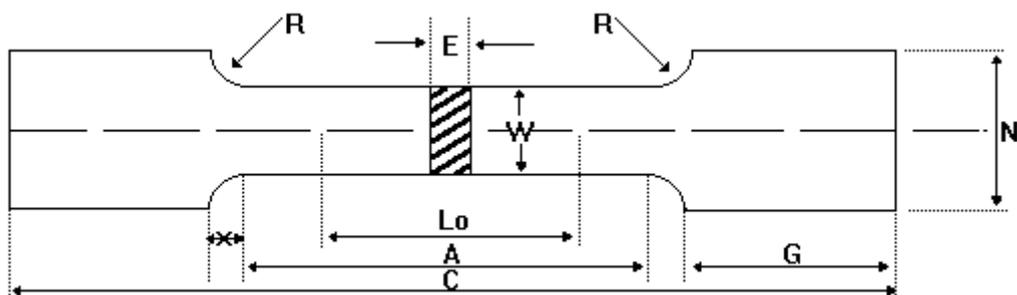


Figura 4.2: Corpo de prova para ensaio de tração

Tabela 4.3: Dimensões do corpo de prova de tração

Dimensões (mm)								
Seção	Lo	A	C	W	R	N	G	E
Retangular	50,8	≥ 57,2	≅ 480	38,1	≥ 25,40	≅ 50	110	≤ 50,00

Foi verificada a dureza Vickers HV 10 das amostras nas regiões a 1,5 mm das 2 superfícies e no centro. Cada região recebeu 4 indentações e a média calculada. O equipamento utilizado foi um durômetro modelo Duravison, conforme mostrado na figura 4.3. Este resultado foi usado para fazer a análise crítica dos resultados obtidos em tração.



Figura 4.3: Microdurômetro utilizado para os ensaios de dureza Vickers.

Foram realizados ensaios de impacto Charpy em corpos de prova transversais e longitudinais ao sentido de laminação para a determinação das curvas de transição dúctil-frágil em ambas as direções. As temperaturas de ensaio foram de -40, -60, -80, -100, -110, -196°C. A máquina de Charpy utilizada é do modelo Zwick/Roell com capacidade de 750 J conforme ilustrado na figura 4.4.



Figura 4.4: Máquina utilizada para os ensaios de impacto Charpy.

Para se obter uma caracterização mais robusta de tenacidade dos materiais, também foi realizado ensaio de DWTT, utilizando uma máquina modelo Imatek com capacidade de 100 kJ, conforme representado na figura 4.5. As fraturas foram medidas em termos de área dúctil e o corpo de prova rompido de melhor resultado foi levado ao microscópio eletrônico de varredura para caracterização da superfície de fratura.



Figura 4.5: Máquina utilizada para os ensaios de DWTT.

4.2.3. Caracterização microestrutural e cristalográfica

A caracterização da microestrutura foi realizada primeiramente via microscopia óptica para avaliação geral da natureza dos microconstituintes gerados a partir dos diferentes parâmetros de laminação e resfriamento, verificando um corte longitudinal ao sentido de laminação em ampliação de 500x. Foi utilizado um microscópio Carl Zeiss Imager M2M acoplado a analisador de imagens, como mostrado na figura 4.6. As amostras foram preparadas pelo método tradicional de corte, embutimento em baquelite, lixamento em granulometrias de 220, 420, 600, e 1200 mesh, polimento em pasta de diamante com tamanho de partícula de 6, 3 e 1 micron e ataque com nital 2%.



Figura 4.6: Microscópio óptico utilizado na caracterização microestrutural

Para realizar um segundo nível de caracterização microestrutural, foi feita uma avaliação via microscopia eletrônica de varredura em diversas ampliações, dependendo da natureza do microconstituente, utilizando um equipamento do tipo FEG da marca Jeol, modelo JSM-7100F, como mostrado na Figura 4.7. As amostras foram preparadas da mesma forma que as de microscopia óptica.



Figura 4.7: Microscópio eletrônico de varredura utilizado nas análises microestruturais.

Para a caracterização cristalográfica e quantificação dos microconstituintes, foi feita análise via EBSD levantando mapas de figura de polo inversa (IPF), mapa de qualidade de imagem (IQ), determinação dos contornos de baixo e alto ângulo, o grau de desorientação entre os grãos (Grain Orientation Spread – GOS) e a densidade de discordâncias de cada região (Kernel Average Misorientation - KAM). As informações de GOS geradas por esta técnica, juntamente com os tamanhos dos grãos, foram utilizadas para estabelecer critérios que auxiliaram na distinção e quantificação da fração volumétrica dos constituintes de natureza cristalográfica similar [47, 121, 122] (ferrita poligonal, ferrita acicular, bainita). Para a determinação da microtextura foi utilizada a técnica de EBSD acoplado a um microscópio eletrônico de varredura. As microtexturas foram determinadas no plano longitudinal ao sentido de laminação, contendo as direções LD e ND. A partir dos dados do EBSD foram construídas as figuras de distribuição de orientação (ODF) para a verificação da microtextura.

As amostras para as análises de EBSD foram preparadas por lixamento, polimento com pasta de diamante até 1 μm e finalizadas com sílica coloidal por 30 minutos. A aquisição dos dados de EBSD foi realizada no mesmo MEV/FEG mencionado anteriormente, equipado com um detector modelo Nordlys-Max da Oxford Instruments. O MEV operou a 20 kV e as amostras foram inclinadas com um ângulo de

70° em relação ao feixe de elétrons e o tamanho do passe utilizado foi de 0,5 µm. Após a varredura de EBSD, os dados foram analisados pelo aplicativo de software Oxford Instruments Channel 5.

4.2.4 Ensaio de dilatométrica

Para a amostra HTP95-1 ciclos termomecânicos foram realizados em um dilatômetro DIL805 A/D/T acoplado a um módulo de compressão. Dois esquemas de deformação diferentes foram especificados para avaliar a influência do condicionamento da austenita nos produtos de transformação e determinar as temperaturas de transformação dentro da faixa de resfriamento industrial. As temperaturas de início e término de transformação foram determinadas analisando a variação do comprimento do corpo de prova versus curvas de temperatura e aplicando o método descrito em [123]. As curvas derivadas também foram determinadas como suporte adicional para confirmação das inflexões que representam as transformações de fase. Todos os corpos de prova foram aquecidos a 1250°C e mantidos por 15 min. O ciclo 1 consistiu em um passe de desbaste de 25% a 1230°C e um passe de acabamento de 25% a 850°C. O ciclo 2 consistiu em um passe de desbaste de 15% a 1230°C e um passe de acabamento de 40% a 850°C. As temperaturas de deformação foram selecionadas com base nos esquemas reais de laminação industrial e as taxas de resfriamento (10, 20 e 30°C/s) representam a faixa real possível para uma chapa de 32 mm. Os ciclos termomecânicos são mostrados na figura 4.8. Os grãos austeníticos foram caracterizados pela temperatura da microestrutura em três etapas diferentes: antes do passe de desbaste (AG 1), antes do passe de acabamento de 40% (AG 2) e antes do resfriamento (AG 3).

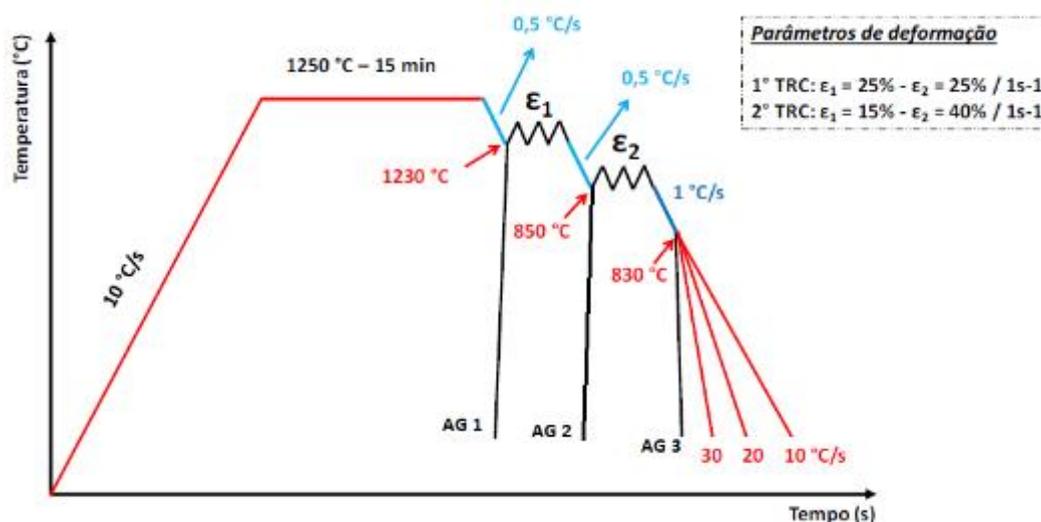


Figura 4.8: Ciclos termomecânicos de ensaios com diferentes deformações e taxas de resfriamento.

Adicionalmente, visando confirmar se a bainita e a ferrita acicular estão se formando simultaneamente, foi realizado um teste de dilatométrica interrompido conforme ciclo termomecânico 1 a 10°C/s e interrompido por têmpera. Com base na temperatura de início da transformação obtida por dilatométrica, o teste foi interrompido a 690°C onde a transformação já havia se iniciado. A microestrutura foi analisada por microscopia óptica e os testes de microdureza Vickers foram feitos em diferentes microconstituintes para fazer a sua distinção.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Fu, J.; Wang, J.B.; Kang, Y.L. Research and development of HSLC steels produced by EAF-CSP technology. Chinese Journal of Engineering, vol. 25 (5) p. 449-454, 2003.
- [2] Becket, F.M.; Russell, F. Steel. U.S. Patent 2,264,355, 2 December 1941.
- [3] Gray, J.M.; Siciliano, F. High Strength Microalloyed Linepipe: Half a Century of Evolution. In Proceedings of the Pipeline Technology Meeting, Houston, TX, USA, 22–23 April 2009.
- [4] Beiser, C.A. The Effect of Small Columbium Additions to semi-killed Medium-Carbon Steels. ASM Preprint No. 138. In Proceedings of the Regional Technical Meeting, Buffalo, NY, USA, 17–19 August 1959.

- [5] Irani, J.J.; Burton, D.; Jones, J.D.; Rothwell, A.B. Beneficial Effects of Controlled Rolling in the Process of Structural Steels. In Strong Tough Structural Steels; Iron and Steel Institute Special Publication: Scarborough, UK, 1967.
- [6] Gorni, A.A.; Mei, P.R. Aços alternativos ao HY-80 sem a necessidade de aplicação de têmpera e revenido. *Revista Escola de Minas*, v. 56, p. 287-293, 2003.
- [7] Gilman, T. *The Physical Metallurgy of Microalloyed Steel*. Cambridge University Press: Cambridge, UK, 1957.
- [8] Baker, T.N. Microalloyed Steels. *Iron making & Steel making*, vol. 43 (4), p. 264-307, 2016.
- [9] Lynch S.P., Jung H.G., Kang K.B., Park G.T., Kim K.Y. Mechanisms and kinetics of environmentally assisted cracking. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 44A, p. 574 – 585, 2013.
- [10] Hincapie-Ladino, D., Falleiros, N.A., Trincamento induzido pelo hidrogênio em aços microligados. *Tecnologia Metalúrgica, de Materiais e de Mineração*, v. 12, n. 1, p. 82 – 93, 2015.
- [11] Domizzi G., Anteri G., Ovejero-García J. Influence of sulphur content and inclusion distribution on the hydrogen induced blister cracking in pressure vessel and pipeline steels. *Corrosion Science*, v. 43, p. 325–339, 2001.
- [12] Mohtadi-Bonab M.A., Eskandari M., A focus on different factors affecting hydrogen induced cracking in oil and natural gas pipeline steel. *Engineering Failure Analysis*, v. 79, p. 351 – 360, 2017.
- [13] Shi X., Yan W., Wang W., Zhao L., Shan Y., Yang K., Effect of microstructure on hydrogen induced cracking behavior of a high deformability pipeline steel. *Journal of Iron and Steel Research International*, v. 22, p. 937 – 942, 2015.
- [14] Haq A.J., Muzaka K., Dunne D.P., Calka A., Pereloma E.V., Effect of microstructure and composition on hydrogen permeation in X70 pipeline steels. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, p. 2544 – 2556, 2013.
- [15] Park G.T., Koh S.U., Jung H.G., Kim K.Y., Effect of microstructure on the hydrogen trapping efficiency and hydrogen induced cracking of linepipe steel. *Corrosion Science*, v. 50, p. 1865 – 1871, 2008.

- [16] Liu M., Wang, C.H., Dai, Y.C., Li, X., Cao, G.H., Russell, A.M., Liu, Y.H., Dong, X.M., Zhang, Z.H., Effect of quenching and tempering process on sulfide stress cracking susceptibility in API-5CT-C110 casing steel. *Material Science and Engineering A*, v. 688, p. 378 – 387, 2017.
- [17] Xue H.B., Cheng Y.F., Characterization of inclusions of X80 pipeline steel and its correlation with hydrogen-induced cracking. *Corrosion Science*, v. 53, p. 1201 – 1208, 2011.
- [18] Lukito H., Szklarska-Smialowska Z., Susceptibility of medium-strength steels to hydrogen-induced cracking. *Corrosion Science*, v. 39, p. 2151 – 2169, 1997.
- [19] Findley K.O., O'Brien M.K., Nako H., Critical assessment 17: Mechanisms of hydrogen induced cracking in pipeline steels. *Material Science Technology*, v. 31, p. 1673 – 1680, 2015.
- [20] Dunne D.P., Hejazi D., Saleh A.A., Haq A.J., Calka A., Pereloma E.V., Investigation of the effect of electrolytic hydrogen charging of X70 steel: I. The effect of microstructure on hydrogen-induced cold cracking and blistering. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, p. 12411 – 12423, 2016.
- [21] Masoumi M., Silva C.C., Abreu H.F.G., Effect of crystallographic orientations on the hydrogen-induced cracking resistance improvement of API 5L X70 pipeline steel under various thermomechanical processing. *Corrosion Science*, v. 111, p. 121 – 131, 2016.
- [22] Koh S.U., Yang B.Y., Kim K.Y., Effect of Cr and Mo on susceptibility to sulfide stress cracking of API X70 grade line pipe steels, *NACE Meeting Papers*, p; 262 – 274, 2004.
- [23] Mohtadi-Bonab M.A., Szpunar J.A., Collins L., Stankievech R., Evaluation of hydrogen induced cracking behavior of API X70 pipeline steel at different heat treatments. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, p. 6076 – 6088, 2014.
- [24] Jin T.Y., Liu Z.Y., Cheng Y.F., Effect of non-metallic inclusions on hydrogen-induced cracking of API5L X100 steel, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, p. 8014 – 8021, 2010.
- [25] Huang F., Li X.G., Liu J., Qu Y.M., Jia J., Du C.W., Hydrogen-induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of different microstructure X80 pipeline steel. *Journal of Materials Science*, v. 46, p. 715 – 722, 2011.

- [26] Du X.S., Cao W.B., Wang C.D., Li S.J., Zhao J.Y., Sun Y.F., Effect of microstructures and inclusions on hydrogen-induced cracking and blistering of A537 steel. *Materials Science and Engineering A*, v. 642, p. 181 – 186, 2015.
- [27] Herbsleb G., Poepperling R., Schwenk W., Occurrence and prevention of hydrogen induced stepwise cracking and stress corrosion cracking of low alloy pipeline steels. *Corrosion*, v. 36, p. 247 – 256, 1981.
- [28] Matrosov M.Y., Sychev O.N., Korchagin A.M., Talanov O.P., Corrosion resistant plates for pipes operated in sour environments. *Material Science Forum*, v. 854, p. 106 – 111, 2016.
- [29] Liou H.Y., Shieh R.I., Wei F.I., Wang S.C., Roles of microalloying elements in hydrogen induced cracking resistant property HSLA steel. *Corrosion*, v. 49, p. 389 – 398, 1993.
- [30] Dayal R.K., Grabke H.J., Hydrogen induced stress corrosion cracking in low and high strength ferritic steels of different phosphorus content in acid media. *Materials and Corrosion*, v. 38, p. 409 – 416, 1987.
- [31] Coudreuse L., Zmudzinski C., Bocquet P., Gingell A., Cheviet A., Application of normalized, quenched and tempered pressure vessel steels as a function of sour service severity corrosion. *Nace International, Corrosion*, 2001.
- [32] Toussaint P., De Chatelet R., Recent experience on sour service resistant steels behavior., *NACE Corrosion*, n. 9352, p. 1–18, 2009
- [33] Yamada, K., Satoh, Y., Tanaka, N., Murayama, H., Chano, Z., Influence of metallurgical factors on HIC of high strength ERW line pipe for sour gas service. *Proceedings of the American Society of Metals (ASM) High Strength Low Alloy Steels Technology and Applications*, Philadelphia, PA, p. 835 - 842, 1983.
- [34] Shi X., Yan W., Wang W., Shan Y., Yang K., Novel Cu-bearing high-strength pipeline steels with excellent resistance to hydrogen-induced cracking. *Materials and Design*, v. 92, p. 300 – 305, 2016.
- [35] Baba K., Mizuno D., Yasuda K., Nakamichi H., Ishikawa N., Effect of Cu addition in pipeline steels on prevention of hydrogen permeation in mildly sour environments. *Corrosion*, v. 72, p. 1107 – 1115, 2016.
- [36] Pereda B., Fernández A.I., Lopez B., Rodriguez-Ibabe J.M.; Effect of Mo on dynamic recrystallization behavior of Nb–Mo microalloyed steels. *ISIJ International*, v. 47, p. 860 – 868, 2007.

- [37] Hyodo T.H., Iino M., Ikeda A., Kimura M., Shimizu M. The hydrogen permeation and hydrogen induced cracking behavior of linepipe dynamic full scale tests. *Corrosion Science*, v. 27, p.1077–1098, 1987.
- [38] Ohkubo N., Miyakusu K., Uematsu Y., Kimura H.; Effect of alloying elements on mechanical properties of the stable austenitic stainless steel. *ISIJ International*, v. 34, p. 764 – 772, 1994.
- [39] Cuddy, L. J. The effect of microalloy concentration on the recrystallisation of austenite during hot deformation. *Proc. Thermomechanical Processing of Microalloyed Austenite Pittsburgh, PA August 17-19, AIME, TMS* pp 129-140, 1981.
- [40] John Malcolm Gray, "Linepipe and Structural Steel Produced by High Speed Continuous Casting" United States Patent 5.993.570, 30 November 1999.
- [41] Meyer, L., Arncken, G., Schrape U., Heisterkamp, F., High-Strength Hot-Rolled Strip of Low-Pearlite Ti Steel with Good Cold Formability, *Stahl and Eisen*, Vol. 96, pp. 833-840, 1976.
- [42] Miao, C.L., Shang, C.J., Zhang, G.D., Zhu, G.H., Zurob, H., Subramanian, S., Studies on softening kinetics of niobium microalloyed steel using stress relaxation technique. *Materials Science Forum*, v. 715-716, p. 794 – 799, 2012.
- [43] Subramanian, S., Zurob, H., Miao, C.L., Shang, C., Gray, J.M., Studies on Softening Kinetics of Low Manganese Steel Microalloyed with Niobium for High Strength Sour Service. *Proceedings of AIST International Symposium on Recent Developments in Plate Steels*, Winter Park, CO, USA, 19-22, p. 365-374, 2011.
- [44] Williams J.G., *New Alloy Design Perspectives for High Strength Steels*, *Proceedings of Third International Conference on Thermomechanical Processing of Steels*, Padua Italy, September 2008.
- [45] Schambron T., Phillips A.W., O'Brien D.M., Burg J., Pereloma E.V., Killmore C.C., Williams J.A. Thermomechanical processing of pipeline steels with a reduced Mn content. *ISIJ International*, v. 49, p. 284 – 292, 2009.
- [46] Nogueira T.C., Oliveira N.J.L., Andrade R.R., Taiss E.J.M. Effect of central segregation in the continuous cast slab of a HTP steel over austenite recrystallization kinetics and its critical temperatures. *11th International Rolling Conference*, São Paulo, Brazil, 2019.

- [47] Tomaz R.F., Santos D.B., Camey K., Barbosa R., Andrade M.S., Escobar D.P. Complex phase quantification methodology using electron backscatter diffraction (EBSD) on low manganese high temperature processed steel (HTP) microalloyed steel. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 8(2), p. 2423-2431, 2019.
- [48] Matsubara D.B., Escobar D.P., Santos D.B. Microstructural and crystallographic characterization of 455 MPa sour service plates with low Mn high temperature processed alloy concept and its association with drop weight tear test performance. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 14, p. 871-887, 2021.
- [49] Castro C.S.B., Nogueira T.C., Barbosa R., Escobar D.P. Metodologia para construção de curvas TRC de aços ARBL para serviço ácido com uso combinado de técnicas de dilatométrica com deformação e MEV/EBSD. 74° Congresso anual da ABM, São Paulo, Brazil, P. 1-11, 2019.
- [50] Matsubara D.B., Castro C.S.B., Santos D.B. Characterization of the phase transformation products in a low Mn high Nb X65 steel produced by accelerated cooling. *ISIJ International*, 2022 (artigo submetido).
- [51] Gregg J., Bhadeshia H., Solid-state nucleation of acicular ferrite on minerals added to molten steel. *Acta Materialia*, v. 45(2), p. 739-748, 1997.
- [52] Shi L., Yan Z., Liu Y., Zhang C., Qiao Z., Ning B., Li H., Improved toughness and ductility in ferrite/acicular ferrite dual-phase steel through intercritical heat treatment. *Materials Science and Engineering: A*, v. 590, p. 7-15, 2014.
- [53] Zhao M.-C., Yang K., Shan Y.-Y. Comparison on strength and toughness behaviors of microalloyed pipeline steels with acicular ferrite and ultrafine ferrite. *Materials Letters* v. 57(9), 1496-1500, 2003.
- [54] Byun J.-S., Shim J.-H., Suh J.-Y., Oh Y.-J., Cho Y.W., Shim J.-D., Lee D.N., Inoculated acicular ferrite microstructure and mechanical properties. *Materials Science and Engineering: A* 319-321, p. 326-331, 2001.
- [55] Lan L., Chang Z., Kong X., Qiu C., Zhao D., Phase transformation, microstructure, and mechanical properties of X100 pipeline steels based on TMCP and HTP concepts, *Journal of Materials Science*. v. 52(3), p. 1661-1678, 2017.

- [56] Zhao H., Wynne B.P., Palmiere E.J., Conditions for the occurrence of acicular ferrite transformation in HSLA steels, *Journal of Materials Science*. v. 53(5), p. 3785-3804, 2018.
- [57] Hwang B., Kim Y.G., Lee S., Kim Y.M., Kim N.J., Yoo J.Y., Effective grain size and charpy impact properties of high-toughness X70 pipeline steels, *Metallurgical and Materials Transactions A*. v. 36(8), p. 2107-2114, 2005.
- [58] Krauss G., *Steels: processing, structure, and performance*. ASM International, 2015.
- [59] Rees G.I., Bhadeshia H.K.D.H., Thermodynamics of acicular ferrite nucleation, *Materials Science and Technology*. v. 10(5), p. 353-358, 1994.
- [60] Jun H., Kang J., Seo D. H., Kang K. B., Park C. G., Effects of deformation and boron on microstructure and continuous cooling transformation in low carbon HSLA steels. *Materials Science and Engineering A-structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 422, p. 157-162, 2006.
- [61] Gu Y., Qiao G.-Y., Wu D.-Y., Liao B., Xiao F.-R., Precipitation kinetics of Nb carbonitride in austenite and acicular ferrite and its effect on hardness of high-Nb steel. *Materials Chemistry and Physics*, v. 183, p. 506-515, 2016.
- [62] Krauss G., Thompson S.W. Ferritic Microstructures in Continuously Cooled Low- and Ultralow-carbon Steels. *ISIJ international*, v. 35(8), p. 937–945 1995.
- [63] Ohmori Y., Ohtani H., Kunitake T. Bainite in low carbon low alloy high strength steels. *Transactions of ISIJ*, v. 11(4), p. 250–259, 1971.
- [64] Bramfitt B.L., Speer J.G. A Perspective on the Morphology of Bainite. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 21(4), p. 817–829, 1990.
- [65] Zajac S., Schwinn V., Tacke K.H. Characterization and Quantification of Complex Bainitic Microstructures in High and Ultra-High Strength Linepipe Steels. *Proceedings of the International Conference on Microalloying for New Steel Processes and Applications*, Donostia-San Sebastian, Spain, 7–9 September, Trans Tech Publications Ltd, Zurich, Switzerland, p. 387–394, 2005.
- [66] Kim Y.M., Lee H., Kim N.J., Transformation behavior and microstructural characteristics of acicular ferrite in linepipe steels. *Materials Science and Engineering. A*, 478, p. 361-370, 2008.

- [67] Wenk, H.R., Preferred Orientation in Deformed Metals and Rocks: An Introduction to Modern Texture Analysis, Academic Press, Londres, 1985.
- [68] Wismayer, S., Ralph, B., Randle, V., Proceedings of Recrystallisation 90, Wollongong, Austrália, editado por Chandra, T., The Minerals, Metals and Materials Society, p. 181, 1990.
- [69] Dingley, D.J., Randle, V. Microtexture determination by electron back-scatter diffraction, *Journal of Materials Science*, v. 27, p. 4545 – 4566, 1992.
- [70] Jimenez, J.A., Carsi, M., Ruano, O.A. Characterization of a δ/γ duplex stainless steel. *Journal of Materials Science*, v. 35, p. 907 – 915, 2000.
- [71] Waterschoot, T., Kestens, L., De Cooman, B.C. Hot Rolling Texture Development in CMnCrSi Dual-Phase Steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 33, p. 1091 – 1102, 2002.
- [72] Inagaki H., Suda T. The development of rolling textures on low-carbon steels. *Texture*, v. 1, p. 129 – 140, 1972.
- [73] Seidal L., Hölscher M., Lücke K. Rolling and recrystallization textures in iron-3% silicon. *Textures Microstructures*, v. 11, p. 171 – 185, 1989.
- [74] Jonas J. J., Petrov R., Kestens L. Transformation behaviors of intercritically annealed and as hot rolled TRIP steels. Proceedings of 2nd Baosteel Biennial Academic Conference, Baosteel Research Institute, Shanghai, China, 1 p. 319 – 325, 2006.
- [75] He Y., Godet S., Jacques P. J., Jonas J. J. Crystallographic features of the γ -to- α transformation in a Nb-added transformation-induced plasticity steel, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 37, p. 2641-2653, 2006.
- [76] Jonas J. J., He Y., Godet S. Transformation textures in as-hot rolled TRIP steels. *Steel Research International*, v. 77, p. 650-653, 2006.
- [77] Kestens L., Jonas J. J. Transformation and recrystallization textures associated with steel processing. *ASM Handbook, Metalworking: Bulk Forming*, v. 14A p. 685-700, 2005.
- [78] Omale, J. I., Ohaeri, E. G., Szpunar, J. A., Arafin, M., Fateh, F., Microstructure and Texture evolution in warm rolled API 5L X70 pipeline steel for sour service application. *Materials Characterization*, v. 147, p. 453 – 463, 2019.

- [79] Omale, J. I., Ohaeri, E. G., Tihamiyu, A. A., Eskandari, M., Mostafijur, K. M., Szpunar, J. A., Microstructure, texture evolution and mechanical properties of X70 pipeline steel after different thermomechanical treatments. *Materials Science and Engineering A*, v. 703, p. 477- 485, 2017.
- [80] Hodge, J.M., Frazier, R.H., Boulger, G.W., The effect of Sulphur on the notch toughness of heat-treated steels. *Trans. Metall. Soc. AIME*, v. 215, p. 745-753, 1959.
- [81] Benzerga, A. A., Besson J., Pineau, A. Anisotropic ductile fracture part i: experiments. *Acta Materialia*, v. 52, p. 4623–4638, 2004.
- [82] Baker, T.J., Kavishe, F.P.L., Wilson, J. Effect of non-metallic inclusions on cleavage fracture. *Materials Science and Technology*, v. 2, p. 576-582, 1986.
- [83] Matrosov, Y.I., Polyakov, I.E. Increasing the toughness and ductility and decreasing the property anisotropy of low-alloy steels. *Stal*, v. 2, p. 162-167, 1976.
- [84] Mohan, R., Marschall, C., Krishnaswamy, P., Brust, F., Ghadiali, N., Wilkowski, G. Effects of toughness anisotropy and combined tension, torsion and bending loads on fracture behavior of ferritic nuclear pipe. Technical report NUREG/CR-6299 BMI-2184, Nuclear Regulatory Commission, Washington, D.C., USA, 1995.
- [85] Beltrán-Zuñiga M.A., González-Velázquez, J.L., Rivas-Lopéz, D.I., Hernández-Santiago, F., Dorantes-Rosales, H.J., Lopéz-Hirata, V.M. Determination of fracture toughness in the short transverse direction of low carbon steel pipes by compact-tension specimens completed by welded attachments. *Engineering Fracture Mechanics*, v. 222, p. 1-11, 2019.
- [86] Matsuda F., Ikeuchi K., Fukada Y., Horii Y., Okada H., Shiwaku T., Shiga C. Review of mechanical and metallurgical investigations of MA constituent in welded joint in Japan, *Transactions of JWRI*, v. 24(1), p. 1-24, 1995.
- [87] Joo, M.S., Suh, D.W., Bae, J.H., Bhadeshia, H.K.D.H., Role of delamination and crystallography on anisotropy of Charpy toughness in API-X80 steel. *Materials Science and Engineering A*, v. 546, p. 314 – 322, 2012.
- [88] Verdeja, J.I., Asensio, J., Pero-Sanz, J.H., Texture, formability, lamellar tearing and HIC susceptibility of ferritic and low carbon HSLA steels. *Materials Characterization*, v. 50, p. 81 – 86, 2003.

- [89] Song, R., Pong, D., Raabe, D., Mechanical properties of an ultrafine grained C-Mn steel processed by warm deformation and annealing. *Acta Materialia*, v. 53, p. 4881 – 4892, 2005.
- [90] Mintz, B., Maina, E., Morrison, W.B., Influence of dislocation hardening, precipitation hardening, grain elongation and sulphide on fissure formation in HSLA steels having a ferrite/pearlite microstructure. *Materials Science and Technology*, v. 24, p. 177 – 188, 2008.
- [91] Liang X. The Complex Phase Transformation of Austenite in High Strength Linepipe Steels and its Influence on the Mechanical Properties. University of Pittsburgh, 237 pages, 2012.
- [92] Zhao H., Palmiere E.J. Effect of austenite deformation on the microstructure evolution and grain refinement under accelerated cooling conditions. *Metallurgical and Materials Transaction A.*, v. 48, p. 3389–3399, 2017.
- [93] Yakubtsov I.A., Boyd J.D. Bainite transformation during continuous cooling of low carbon microalloyed steel. *Materials Science and Technology*, v. 17, p. 296–301, 2001.
- [94] Bhadeshia H.K.D.H., Christian J.W. Bainite in steels. *Metallurgical and Materials Transaction A.*, v. 21, p. 767–797, 1990.
- [95] Bonnevie E., Ferriere G., Ikhlef A., Kaplan D., Orain J.M. Morphological aspects of martensite-austenite constituents in intercritical and coarse grain heat affected zones of structural steels. *Materials Science and Engineering A.*, v. 385, p. 352–358, 2004.
- [96] Joo M.S., Suh D.W., Bae J.H., Sanchez Mouriño N., Petrov R., Kestens L.A.I., Bhadeshia H.K.D.H. Experiments to separate the effect of texture on anisotropy of pipeline steel. *Materials Science and Engineering A*, v. 556, p. 601-606, 2012.
- [97] Hurley P.J., Hodgson P.D. Formation of ultra-fine ferrite in hot rolled strip: potential mechanisms for grain refinement. *Materials Science and Engineering A*, v. 302(2), p. 206-214, 2001.
- [98] Jepson P.R., Bozkaya D. Refractory metal plates with improved uniformity of texture, United States Patent 10236164B2, 2019.
- [99] Baczynski, G. J., Jonas, J. J., Collins L. E., The influence of rolling practice on notch toughness and texture development in high–strength linepipe. *Metallurgical & Materials Transactions A*, v. 30, p. 3045–3054, 1999.

- [100] Ju J.-B., Lee J.-S., Jang J.-i. Fracture toughness anisotropy in an API steel line-pipe. *Materials Letters*, v. 61(29), p. 5178-5180, 2007.
- [101] Inagaki, H., Kurihara, K., Kozasu, I., Influence of crystallographic texture on the strength and toughness of the controlled rolled high tensile strength steel. *The Iron and Steel Institute of Japan*, v. 7, p. 991–1011, 1975.
- [102] Ray, R.K., Jonas, J.J., Buttrion-Guillen, M.P., Savoie, J., Transformation texture in steels. *ISIJ International*, v. 34, N°12, p. 927-942, 1994.
- [103] Pyshmintsev I., Gervasyev A., Petrov R.H., Olalla V.C., Kestens L. Crystallographic texture as a factor enabling ductile fracture arrest in high strength pipeline steel. *Materials Science Forum*, v. 702-703, p. 770-773, 2012.
- [104] Yang L., Guanfa L., Lixia Z., Yaorong F., Chunyong H., Xiaodong H., Xinli H. Effect of micro-texture on fracture separation in an X80 line pipe steel. 7th International Pipeline Conference, p. 139-146, Canada, 2008.
- [105] Jonas JJ. Effect of austenite recrystallization on toughness of pipeline steels. *Materials Science Forum*, v. 753, p. 546-553, 2013.
- [106] Bourell, D. L., Sherby, O. D., Texture induced cleavage delamination of warm-rolled low carbon steel. *Metallurgical transactions A*, v. 14, p. 2563–2566, 1983.
- [107] Chen, S., An, Y. G., Lahaije, C., Toughness improvement in hot rolled HSLA steel plates through asymmetric rolling. *Materials Science and Engineering*, v. A625, p. 374-379, 2015.
- [108] Nafisi, S., Arafin, M.A., Szpunar, J., Texture and mechanical properties of API X100 steel manufactured under various thermomechanical cycles. *Materials Science and Engineering A*, v. 531, p. 2 – 11, 2012.
- [109] Venkatsurya, P. K. C., Jia, Z., Misra, R. D. K., Mulholland, M. D., Manohar, M., Hartmann, J. E., Understanding mechanical property anisotropy in high strength niobium-microalloyed linepipe steels. *Materials Science and Engineering A*, v. 556, p. 194 – 210, 2012.
- [110] Yang, X-L., Xu, Y-B., Tan, X-D., Wu, Di., Influences of crystallography and delamination on anisotropy of Charpy impact toughness in API X100 pipeline steel. *Materials Science and Engineering A*, v. 607, p. 53 – 62, 2014.
- [111] Masoumi, M., Echeverri, E. A. A., Silva, C. C., Beres, M., Abreu H. F. G., Effect of different thermomechanical processes on the microstructure, texture and

- mechanical properties of API X70 steel. ASM International v. 27, p. 1694-1705, 2018.
- [112] Bakshi, S. D., Dhande, T., Javed, N., Sasidhar, N., Sharma, V., Mukherjee, M., Ghosh, B., Mahashabde, V.V., Effect of hot deformation and crystallographic texture on toughness anisotropy and fracture behavior of Nb+V microalloyed API X70 steel. International Journal of Pressure Vessels and Piping, v. 171, p. 162-172, 2019.
- [113] Bakshi, S. D., Javed, N., Sasidhar, K. N., Dhande, T., Sharma, V., Mukherjee, M., Effect of microstructure and crystallographic texture on mechanical anisotropy of Ti-Nb microalloyed hot rolled 800 MPa HSLA steel. Materials Characterization, v. 136, p. 346 – 357, 2018.
- [114] Venkatsurya, P. K. C., Misra, R. D. K., Mulholland, M. D., Manohar, M., Hartmann, J. E., Effect of microstructure on the mechanical properties and texture in high strength 560 Mpa line pipe steels. Materials Science and Engineering A, v. 575, p. 6 – 14, 2013.
- [115] Eiber R. J. Correlation of full scale tests with laboratory tests. AGA Symposium on Line Pipe Research and Fracture propagation, p. 83-118, 1965.
- [116] Mitchell E.B., Lucon E., Collins L.E., Clarke A.J., Clarke K.D. Microstructure and thickness effects on impact behavior and separation formation in X70 pipeline steel. The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society, v. 73, p. 1966-1977, 2021.
- [117] Drop-Weight Tear Tests on Line Pipe. API Recommended Practice 5L3. Fourth Edition. 2014.
- [118] Cho Y.H., Lee J., Choo W.Y., Kang J., Han H.N. Effect of separation on the fracture surface of pipeline steels. Metals and Materials International, v. 27, p. 1-9, 2021.
- [119] Ouchi C, Sampei T, Kozasu I. The Effect of Hot Rolling Condition and Chemical Composition on the Onset Temperature of γ - α Transformation after Hot Rolling. Transactions ISIJ, v. 22, p. 214-222, 1982.
- [120] Sims R.B., The calculation of roll force and torque in hot rolling mills. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, v. 168, p. 191-200, 1954.

- [121] Zhao, H., Wynne B.P., Palmiere E.J., A Phase Quantification Method based on EBSD data for continuously cooled microalloyed steel. *Materials Characterization* v. 123, p. 339-348, 2017.
- [122] Mayo, U., Isasti, N., Jorge-Badiola, D., Rodriguez-Ibabe, J.M., Uranga, P., An EBSD based methodology for characterization of intercritically deformed low carbon steel. *Materials Characterization*, v. 147, p. 31 – 42, 2019.
- [123] Farrar R.A., Zhang Z. Experimental verification of the continuous-cooling transformation diagram produced by the dilatometry-metallography method. *Journal of Materials Science Letters*. v. 12, p. 1606-1611, 1993.

6. ARTIGO 1: JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH AND TECHNOLOGY

Microstructural and crystallographic characterization of 455 MPa sour service plates with low Mn high temperature processed alloy concept and its association with drop weight tear test performance

Abstract

The aim of this study was to analyze the mechanical properties of a X65 low Mn and high Nb steel for sour service application, particularly the drop-weight-tear test (DWTT) performance in order to establish correlation with the microstructural and crystallographic features of a steel with complex microstructure. Samples were analyzed at 55%, 65% and 75% of deformation during the finishing stage of rolling. The characterization of the samples involved electron backscatter diffraction (EBSD) technique for the determination and volume fraction quantification of the microconstituents and crystallographic texture analyses. The results showed that the plate with 55% of deformation displayed the lowest level of strength and the lowest DWTT shear area, while the plate with 65% of deformation exhibited the highest strength and DWTT toughness levels. EBSD results indicated that the plate produced with 65% of deformation had the largest dislocation density among all three samples and showed the highest intensity of the texture components concentrated along the α -fiber, particularly in the vicinity of the $\{113\}\langle 110\rangle$ and $\{112\}\langle 110\rangle$ components, responsible for activating ductile fracture, while samples 55% and 75% had a broader spread towards $\{001\}\langle 110\rangle$, and an overall higher intensity of the rotated cube components that favor cleavage fracture. For the plate with 75% of deformation, the mean flow stress (MFS) result suggested that partial recrystallization occurred during the finishing stage of hot rolling which was also proved by EBSD.

These findings have proven that low Mn steels processed at high temperatures have a crucial dependency on Nb for the development of deformation textures that will help sustain high levels of fracture toughness, particularly when dealing with heavy plates for offshore applications. It has been observed that this steel concept is inclined to experience loss of toughness due to the softening of austenite during the finishing stage of rolling, even though the temperatures were below the no-recrystallization temperature, and a proper rolling schedule must be selected to mitigate this effect.

The overall results showed that a rolling scheduled aiming at increasing the volume fraction of acicular ferrite and reducing the polygonal ferrite together with a higher level

of strain and crystallographic texture consisting of high intensity deformation components, will result in a better combination of strength and toughness.

Keywords: High temperature processed steel, drop-weight tear test, EBSD, thermomechanical rolling.

Introduction

Pipeline projects for extraction and transportation of oil and gas are becoming more demanding in terms of technical requirements and heavier wall thickness due to exploration in deeper fields combined with more aggressive environments. This scenario creates a major challenge for steel plate producers, as it requires specifications that combine high strength with low temperature toughness (Charpy and DWTT). To further elevate the technical difficulties, exploration of certain fields may require corrosion resistance, such as the pre-salt subsea reservoirs in Brazil, demanding resistance to hydrogen induced cracking (HIC) [1].

Plates used in sour service pipelines need special fabrication methods that involve steel making and hot rolling processes [2]. Slabs must have extremely low contents of sulfur, phosphorous and carbon. Also, the continuous casting process should have technological resources such as soft reduction and electromagnetic stirring. During hot rolling, low temperature finishing passes should be avoided, in order to minimize the presence of deformed ferrite and pearlite, which may compromise the HIC resistance [3]. Altogether, these required precautions make the fabrication of the steel plates increasingly expensive. Therefore, it is of interest to the entire oil and gas supply chain to explore less costly alternatives. Steels having low Mn with high Nb content are one of those alternatives [4].

When a low Mn steel is used, the yield and tensile strength may be reduced in comparison to a conventional steel due to the lower solid solution contribution to strengthening. This will be then compensated with additions of Cr and specially Nb, dislocating the hot rolling processing windows to higher temperature ranges. This type of steel is known as HTP [4] (high temperature processing). Studies show that low Mn HTP steels have a very significant advantage over conventional steels in terms of HIC resistance, due to their reduced centerline segregation of Mn [5] and increasing the MnS solubility. These features make the low Mn HTP steels more tolerant to higher S and P contents and to misalignments in the continuous casting machines. The downside, however, is that processing the finishing stage of rolling in higher temperatures can

facilitate the occurrence of undesirable recovery and/or recrystallization. These metallurgical phenomena can be detrimental to the mechanical properties of plates that have specifications for higher strength levels (X65 and X70), larger thickness (above 30 mm) and low temperature DWTT (-20°C as per customer specification) requirements. This makes low Mn/high Nb steels extra sensitive to the choice of slab reheating temperature and the hot rolling parameters (temperature and deformation schedule).

Taking the above considerations, the aim of the present study was to evaluate the influence of the hot rolling process in the microstructural and crystallographic characteristics of X65 sour service plates with a low Mn HTP alloy concept and its association with the DWTT performance.

Experimental Procedure

Samples were taken from X65 steel plates used for sour service application with high Nb content, hot rolled to 32 mm thickness. The non-recrystallization temperature (T_{nr}) was calculated using Eq. (1) developed by Boratto *et al.* based on the steel chemical composition [6].

$$T_{nr} = 887 + 464C + (6445Nb - 644\sqrt{Nb}) + (732V - 230\sqrt{V}) + 890Ti + 363Al - 357Si \quad (1)$$

The finishing rolling stage was carried out with 3 different amounts of deformation below T_{nr} and then water cooled from temperatures near the Ar_3 , calculated by Eq. (2) estimated by Ouchi [7].

$$Ar_3 = 910 - 310C - 80Mn - 20Cu - 15Cr - 55Ni - 80Mo + 0,35(t - 8) \quad (2)$$

where t is the plate thickness.

Other process parameters involving reheating furnace temperatures, rolling temperatures and accelerated cooling rate were kept approximately the same. The process is depicted schematically in Figure 6.1. The chemical composition is shown in Table 6.1. The samples identification and rolling parameters are shown in Table 6.2.

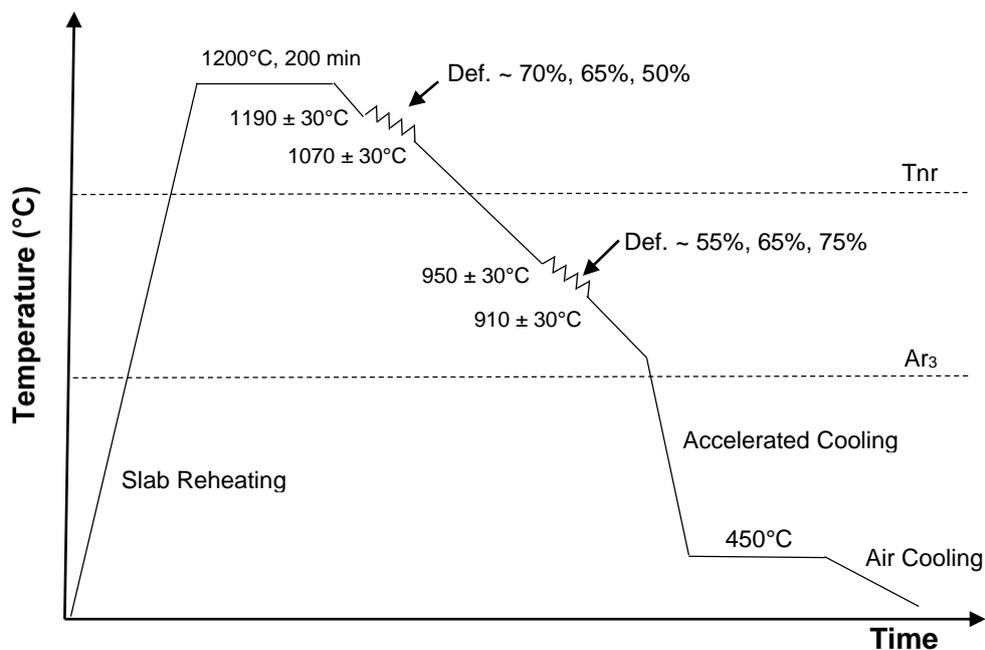


Figure 6.1. Thermomechanical schedule performed in the plate rolling mill.

Table 6.1. Chemical composition of the steel

C%	Mn%	Al%	P%	S%	Nb%	Ti%	Cu%	Ni%	Cr%	CEq%
0,05	0,70	0,038	0,012	0,0012	<0,070	<0,020	<0,25	<0,20	<0,25	0,23

$$CEq = C + Mn/6 + (Cr + V + Mo)/5 + (Ni + Cu)/15$$

Table 6.2. Rolling process parameters for the plates from where the samples were taken

Sample	RHT (°C)	2nd stage deformation (%)	FRT (°C)	SCT (°C)	FCT (°C)
1	1200	55	Ar ₃ + 10	Ar ₃ - 10	450
2	1200	65	Ar ₃ + 20	Ar ₃ + 10	450
3	1200	75	Ar ₃ + 20	Ar ₃ + 10	450

Where: RHT = reheating temperature; FRT = final rolling temperature; SCT = start cooling temperature; FCT = final cooling temperature.

Thermo-Calc [8] software (with database TCFE7) was used to calculate the phase fractions of the actual chemical composition taken from the slab as a function of temperature. Figure 6.2 exhibits the molar fraction of the Ti and Nb precipitates and their formation temperatures.

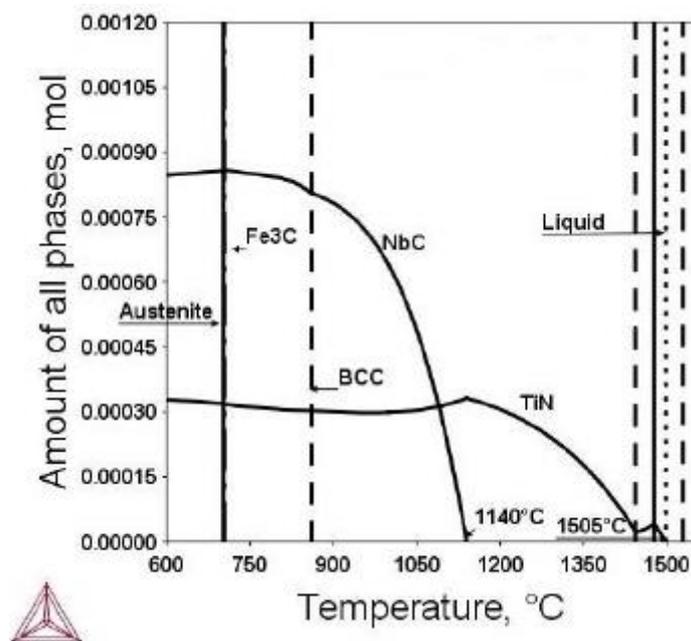


Figure 6.2. Molar volume fractions of Ti and Nb precipitates as a function of temperature.

The TiN precipitates are initially formed in the liquid phase at 1505°C reaching the peak volume fraction at 1150°C. It should be mentioned that the TiN precipitates formed in the liquid phase will become very coarse after solidification and should be avoided to improve the hydrogen induced cracking (HIC) resistance [9] that typically occurs in sour environment. The NbC precipitates start forming at 1140°C and peaks at around 730°C, near the A_{e1} temperature. All the available Nb should be dissolved during slab reheating, so that precipitation of NbC can be maximized during hot rolling. These precipitates have an important role in grain refinement and improvement of HIC resistance [10,11]. At 600°C the molar fractions of the precipitates stabilize, indicating that precipitation no longer occurs. For a low Mn steel, as the one used in the present study, solubilization of all the available Nb is particularly important to widen the temperature window between T_{nr} and A_{r3} , thus making it feasible to reach the adequate finishing rolling schedule on industrial production line.

Tensile tests were performed on a MTS 2000 kN universal machine for evaluation of the steel strength. Flat test specimens were prepared using a 50,8 mm gauge length and with the main axis at 0° and 90° to the rolling direction. Vickers hardness HV10 tests were done using a Duravision equipment, applying 4 measurements at the mid-thickness of the samples. Charpy V-notch impact tests (CVN) were performed for the evaluation of the resistance to unstable ductile fracture propagation. A Zwick/Roell machine with a 750 J capacity was used to measure the energy absorption. The CVN test utilized 10 x 10 mm specimens with the longitudinal axis taken transversely to the plate rolling direction and located at approximately mid-thickness position. The test temperature was established by a real pipeline project specification as being -40°C. Additionally, the ductile-brittle transition temperature (DBTT) was determined for a selected sample in the transverse direction. The DWTT was carried out to assess the capacity of the steel to transition from a brittle mode of fracture to a ductile mode of fracture. The tests were performed on an Imatek machine with a 100 kJ capacity. The test pieces had their thickness reduced to 19 mm according to API 5L3 [12] standard to minimize the occurrence of abnormal inverse fracture. In test pieces where this could not be avoided, the abnormal inverse fracture was counted as cleavage area so that the test would not be invalidated. The test temperature for the reference specification was -20°C, however, the test was carried out at -37°C due to the specimen reduction mentioned earlier. The shear area (SA) measurements were done visually and calculated with the help of the DWTT machine software.

The mean flow stress (MFS) of austenite was calculated using the actual rolling process parameters for each pass by Eq. (3):

$$MFS = \frac{P}{w\sqrt{R\Delta hQ}} \quad (3)$$

where P is the rolling load, w is the width of the rolling stock, R is the radius of the work rolls, Δh is the difference between the initial and final thicknesses of the rolling stock and Q is a dimensionless factor defined by the model to calculate hot rolling loads proposed by Sims [13]. Afterwards, the MFS curves were built for each sample and the trends were observed for evaluation of the different rolling schedules.

The microstructures were characterized by optical microscopy (OM) using an Olympus BX51M microscope and by a scanning electron microscopy (SEM) using a JEOL microscope model JSM-7100F with field emission gun (FEG). Samples were prepared using conventional grinding and polishing procedures and etched with nital 2%. For a further understanding of the microstructure, EBSD analyses were performed for the quantification of the microconstituents using grain orientation spread (GOS) mapping

function. For the characterization of the level of strain in each sample, the kernel average misorientation (KAM) mapping was used. The EBSD data was also applied for the determination of the inverse pole figure (IPF) maps, image quality (IQ) maps and the orientation distribution functions (ODFs) in order to establish the possible influence of different crystallographic texture components on the steel toughness performance. Samples for the EBSD analyses were prepared by grinding, polishing with diamond paste until 1 μm and finished with colloidal silica for 30 minutes. The acquisition of the EBSD data was carried out in the same SEM/FEG previously mentioned, equipped with a Nordlys-Max model detector from Oxford Instruments. The SEM operated at 20 kV and the samples were tilted with a 70° angle in relation to the electron beam and the step size used was 0,5 μm . After EBSD scanning the data was analyzed by Oxford Instruments Channel 5 software application.

Results

Mechanical behavior

The tensile tests results are shown in Table 6.3. All properties reached the X65 level of yield strength (YS), ultimate tensile strength (UTS) and total elongation (EL). The tensile tests performed at 90° and 0° to the rolling direction revealed that the transverse YS is 12 to 16 MPa higher than the longitudinal YS. For the UTS this difference ranged from 12 to 19 MPa, as shown in Table 6.3. This anisotropic behavior can be attributed to the crystallographic texture, particularly the α -fiber, centered in the $\{112\}\langle 110\rangle$, $\{113\}\langle 110\rangle$ and $\{223\}\langle 110\rangle$ components, resulting in lower longitudinal values [14]. The Vickers hardness tests agreed with the UTS results and showed no significant variation.

Table 6.3. Tensile and Hardness Tests

Sample	Tensile-T			Tensile-L			Hardness
	YS MPa	UTS MPa	EL %	YS MPa	UTS MPa	EL %	HV10
1	464	558	59	452	543	59	180
2	493	584	61	477	565	64	190
3	473	568	61	461	556	61	186

Where: YS = yield strength; UTS = ultimate tensile strength; EL = elongation.

The level of yield and tensile strength obtained for a 32 mm plate with a CE_q of only 0,23% was surprising. This result showed the powerful effect of Nb contribution to the grain refinement and hardenability of the steel as will be seen in following. It is reported that the Nb in solid solution can retard the austenite to ferrite transformation by interacting with the austenite grain boundary, lowering its surface energy [15].

Traditional fracture arrest evaluation methods, such as the Battelle two curve method (BTCM), cannot give accurate predictions for modern high-toughness steels [16]. In order to verify the effectiveness of different toughness criteria for a novel low Mn HTP steel, both CVN and DWTT were conducted to better assess the fracture propagation mechanics. The CVN and DWTT, results had very distinct performances, as shown in Table 6.4. The CVN absorbed energies were beyond 400 J at -40°C, and the DWTT shear area peaked at 58% at -37°C, as seen in Table 6.4. These results show that DWTT and CVN impact test have very different mechanisms for measuring toughness. While the CVN test uses a standard size test specimen and a machined V-notch, the DWTT uses a full thickness specimen and a pressed notch. There is a correlation between the 85% shear area transition temperature (SATT) of the CVN and DWTT tests, however the mentioned differences in the fracture mechanics of each test accounts for a shift in the SATT as the plate thickness and grade increases [17,18].

Table 6.4. Results of the DWTT and CVN Tests

Sample	Charpy at -40°C			DWTT at -37°C	
	Energy (1) J	Energy (2) J	Energy (3) J	SA (1) %	SA (2) %
1	442	444	448	13	18
2	449	454	455	48	58
3	444	443	444	22	25

Where: SA = shear area.

The ductile to brittle transition temperature, DBTT, was determined for sample 3 (75% of deformation) in the longitudinal and transverse directions, as shown in Figure 6.3. Both directions had a transition temperature between -90 and -100°C. The absorbed energies for both directions in all tested temperatures were very similar, practically showing no anisotropy.

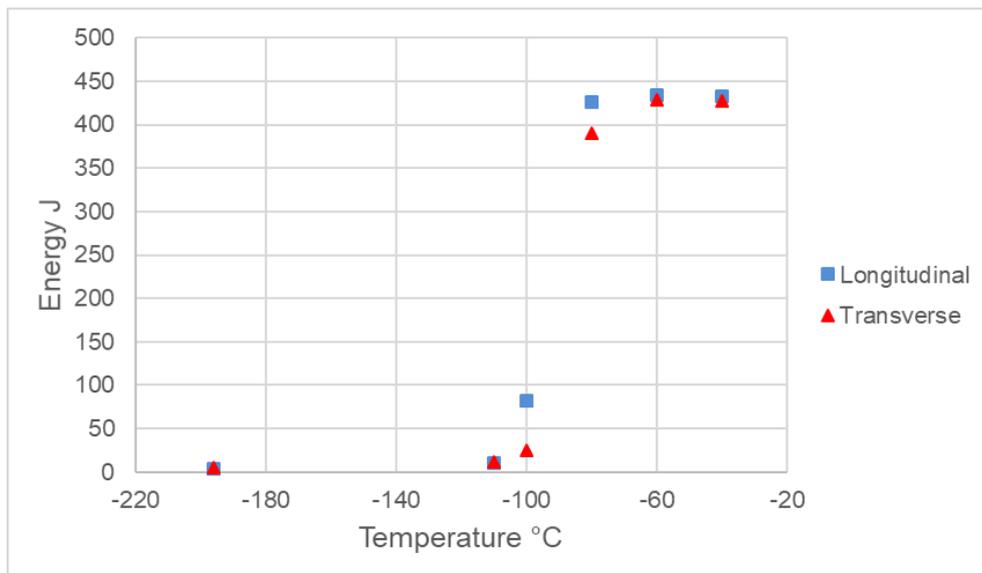
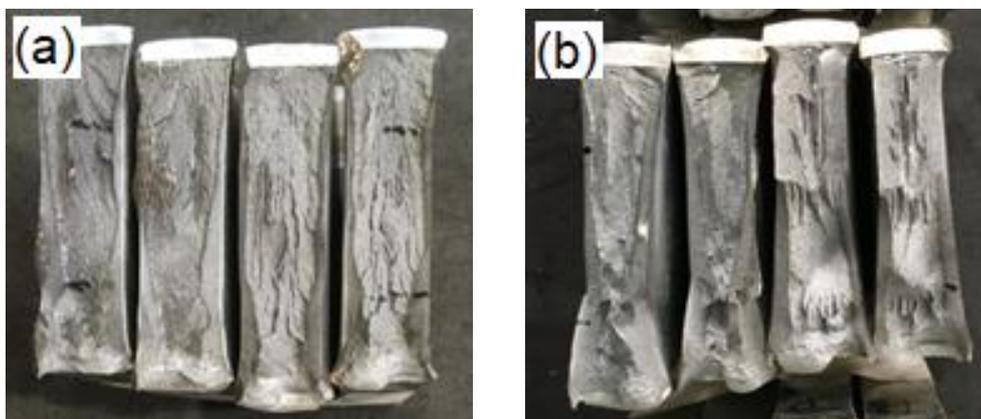


Figure 6.3. Charpy impact tests performed in the longitudinal and transverse directions.

The DWTT shear areas were similar for plates with 55% and 75% of deformation (samples 1 and 3, respectively), while the plates with 65% of deformation (sample 2) had the highest amount of shear fracture as shown in Figure 6.4(a) to (c). The set of specimens associated with sample 2 had wider lateral shear lips and exhibited an overall larger reduction in cross section due to the greater amount of plastic deformation. These observations are closely related to the toughness of the material. It is also worth mentioning that one individual DWTT specimen from sample 2 had the occurrence of abnormal inverse fracture that advanced beyond the hammer impacted region. The quantified DWTT shear area percentage was unexpected, as the usual trend for toughness is for it to improve as the austenite deformation increases during the finishing stage of rolling. A specimen from sample 2 was further examined for the fracture characterization, as shown in Figure 6.5(a) to (e).



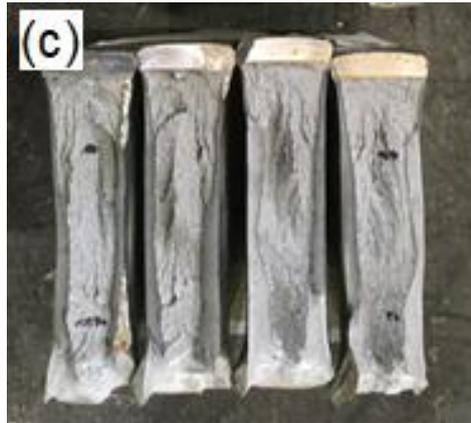


Figure 6.4. DWTT fracture surfaces from test pieces for (a) sample 1, (b) sample 2 and (c) sample 3.

Figure 6.5(a) has the areas subject to fractographic examination, where the crack initiation region and the shear lips are highlighted. An observation of the fracture surface reveals the nucleation site for cleavage located in the mid-thickness region of the specimen, where the triaxial state of stress is favored. As the crack propagates towards the edges of the specimen, the triaxial state of stress diminishes and ductile fracture can be more easily be activated. Figure 6.5(b) depicts the detail of the fracture nucleation site near the notch area, confirming the cleavage initiation in the mid-thickness of the specimen. Figure 6.5(c) shows the fracture morphology, exhibiting cleavage facets from where the crack propagated. In Figure 6.5(d) is the detail of the shear lips, where it is evident a much higher quantity of plastic deformation in the form of peaks and valleys. Figure 6.5(e) captured the occurrence of dimples in various ranges of widths and depths, characterizing the ductile fracture propagation.

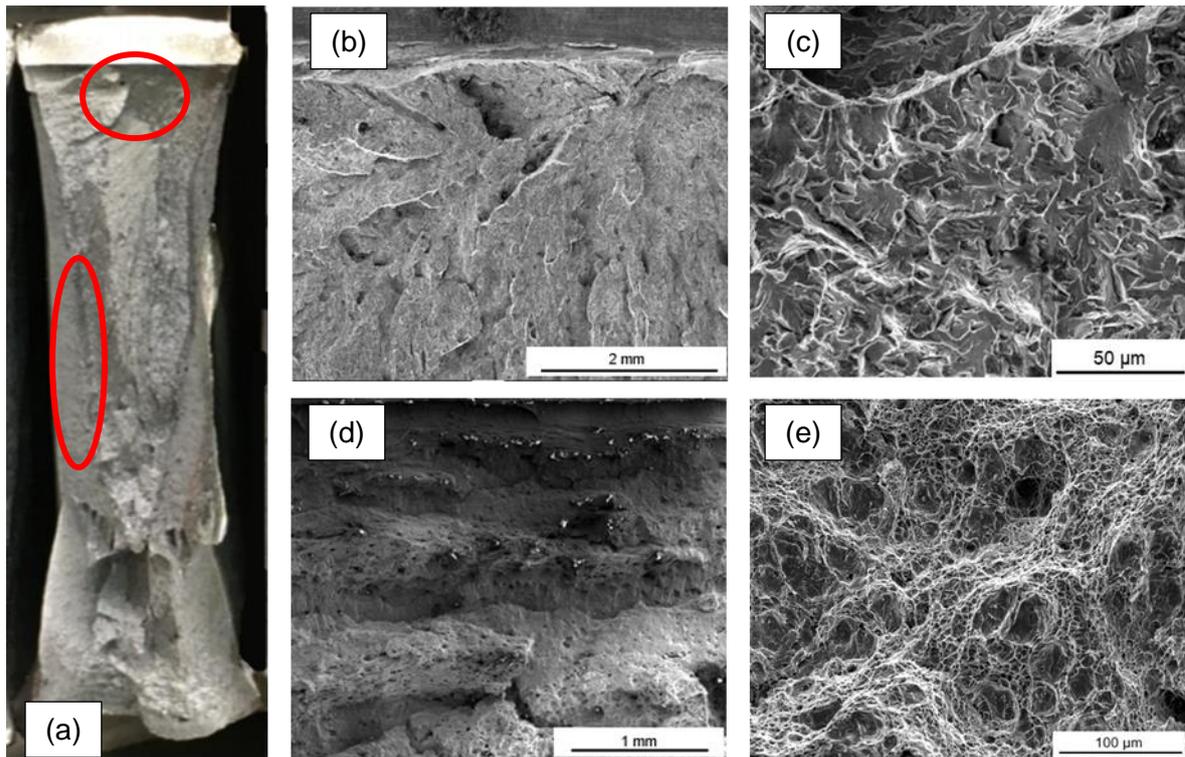


Figure 6.5. (a) Fracture surface of the DWTT specimen coming from sample 2. (b) Crack initiation site near the pressed notch where in (c) cleavage facets can be seen in detail. (d) Peaks and valleys revealing larger plastic deformation in the shear lip region and (e) details of dimples from the same area.

The overall percentage of brittle fracture found in the DWTT specimens could not be correlated to the steel cleanliness, as the content of S and P were kept in very low levels and the MnS inclusions were modified by Ca treatment during secondary ladle refinement.

Figures 6.6(a) to (c) show the actual mean flow stress behavior for each of the rolled plates. All of them exhibited a full recrystallization behavior during the roughing stage (passes R1 to Rn in blue) and cumulative stress growth during the finishing stage, below the T_{nr} temperature (F1 to Fn in green). However, sample 3 had a much smoother slope for the mean flow stress between passes F1 and F5, even though the temperatures were practically the same for all three samples.

This behavior suggests that sample 3 experienced partial recrystallization, probably due to the higher holding thickness, allowing the maintenance of temperature for a longer time in the slab core. As the finishing stage starts, the heat is released to the outer layers of the slab and the deformation enables the occurrence of partial recrystallization.

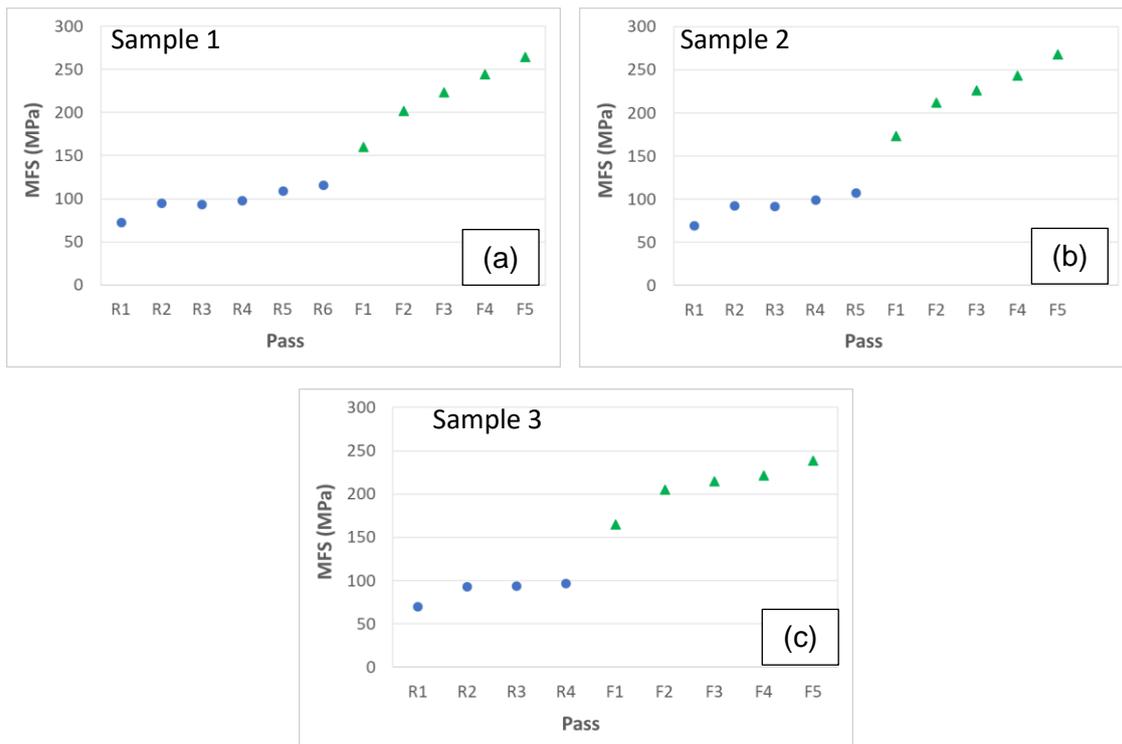


Figure 6.6. Actual mean flow stress for (a) sample 1, (b) sample 2 and (c) sample 3. The roughing passes are identified as “R” and plotted as blue circles. The finishing passes are identified as “F” and plotted as green triangles.

Microstructure analyses

The OM micrographs represented in Figures 6.7(a) to (f) show that the microstructures for all samples were complex, having a variety of bainite (B), acicular ferrite (AF) and polygonal ferrite (PF). Figures 6.7(a), (c) and (e) are from the region approximately at $\frac{1}{4}$ of the plate thickness, while (b), (d) and (f) were taken from approximately $\frac{1}{2}$ of the plate thickness. No significant microstructural banding is observable due to the high temperature rolling process of the plates, with no deformation being carried out below A_{r3} . Therefore, it is not expected that this kind of microstructural feature had an influence on the DWTT results.

From the micrographs in Figure 6.7 it is evident that sample 2 had the most refined microstructure, especially when comparing the $\frac{1}{2}$ thickness region. The micrographs also show that sample 1 had a higher quantity of PF, most likely due to the slightly lower starting cooling temperature immediately before the start of the accelerated cooling process.

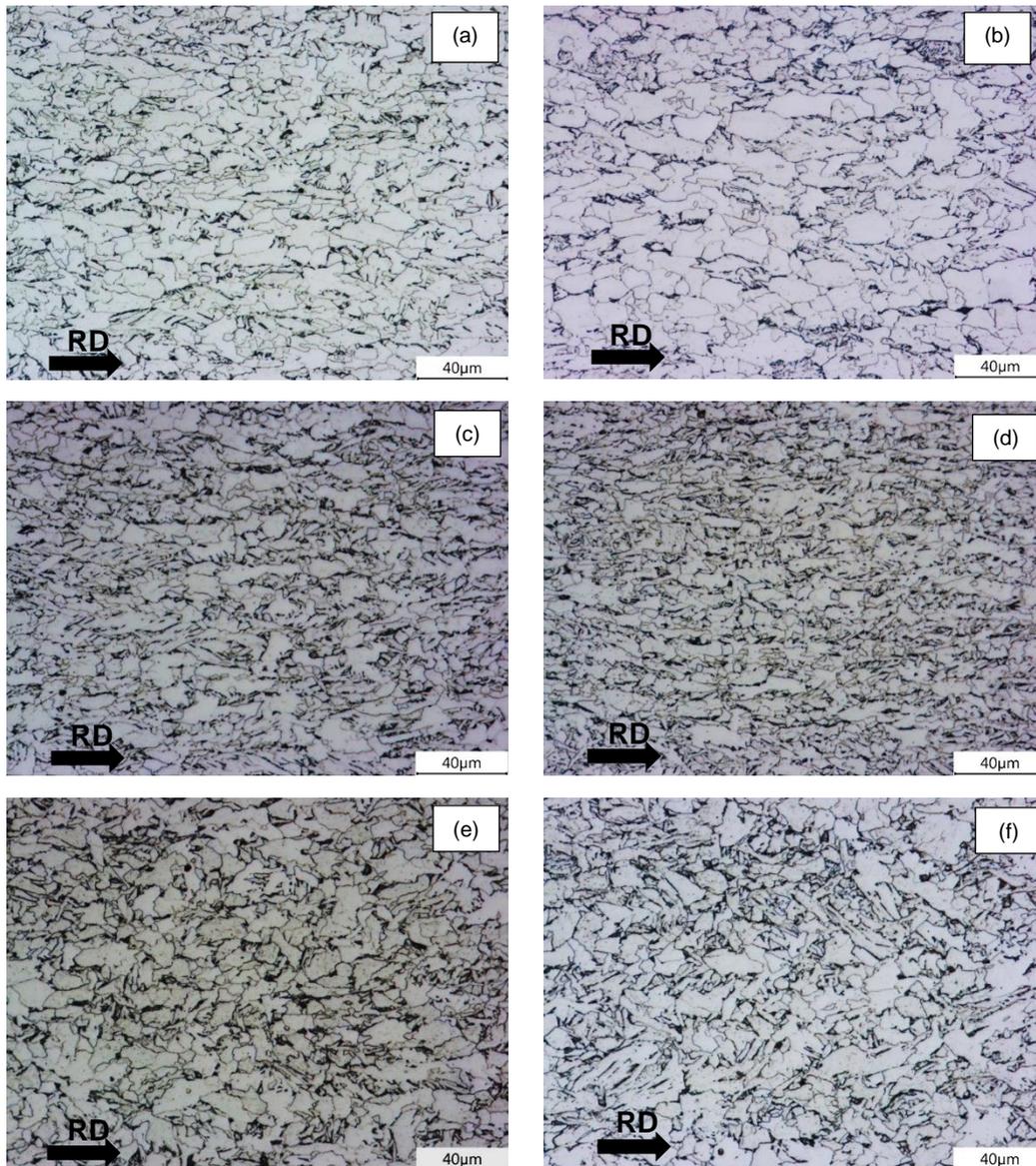


Figure 6.7. Optical micrographs (a) and (b) for sample 1, $\frac{1}{4}$ and $\frac{1}{2}$ of the plate thickness, respectively. (c) and (d) sample 2, $\frac{1}{4}$ and $\frac{1}{2}$ the plate thickness, respectively. (e) and (f) sample 3, $\frac{1}{4}$ and $\frac{1}{2}$ the plate thickness, respectively. RD indicates the rolling direction.

Figure 6.8 presents SEM images from approximately $\frac{1}{2}$ thickness of the plates. Figures 6.8(a), (c) and (e) have an original magnification of 1000x while (b), (d) and (f) display a magnification of 2000x.

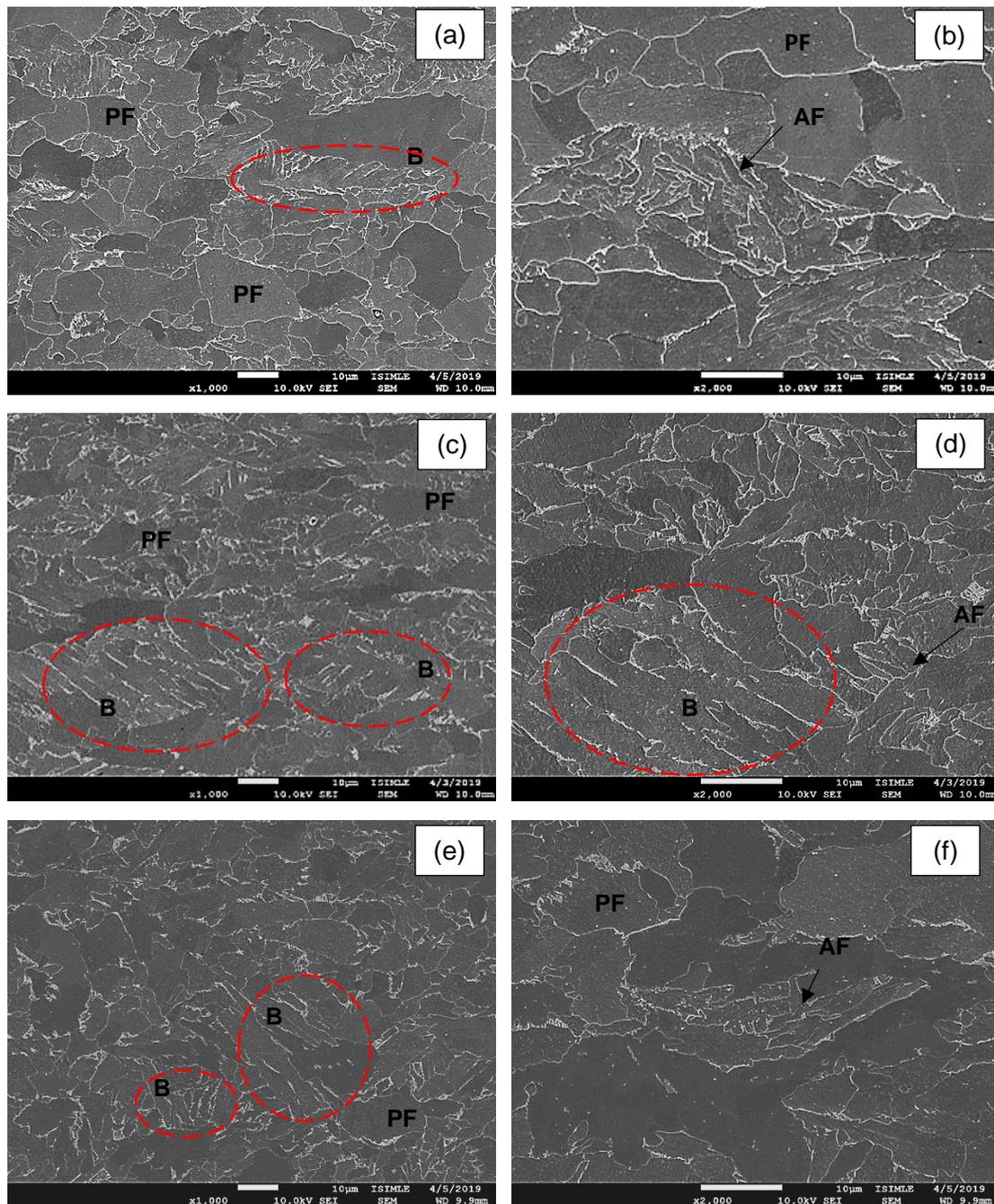


Figure 6.8. SEM micrographs for (a,b) sample 1, (c,d) sample 2 and (e,f) sample 3. Examples of bainite areas are circled in red and acicular ferrite is indicated by black arrows. Bainite = B, acicular ferrite = AF and polygonal ferrite = PF.

The SEM micrographs suggest that sample 1 has a greater volume fraction of PF among the 3 samples. Samples 2 and 3 are predominantly bainitic with the presence of some AF. Dispersed carbide particles are present in all samples. Bainite is distinguishable by packets ranging from 10 to 40 μm in diameter, irregular grain boundaries and the presence of cementite distributed in the lath boundaries [19]. Acicular ferrite presented

itself with grain sizes from 2 to 5 μm . AF is desirable for its capacity to arrest cleavage crack propagation, due to the presence of a large proportion of high angle grain boundaries (HAGBs) [20], enhancing the steel toughness.

In a previous article [21], the authors used samples of the same chemical composition as the steel of the present study to build a CCT diagram. The CCT diagram was determined by the dilatometry thermal cycle presented in Figure 6.9. The temperatures, deformations and cooling rates were chosen based on the actual industrial process.

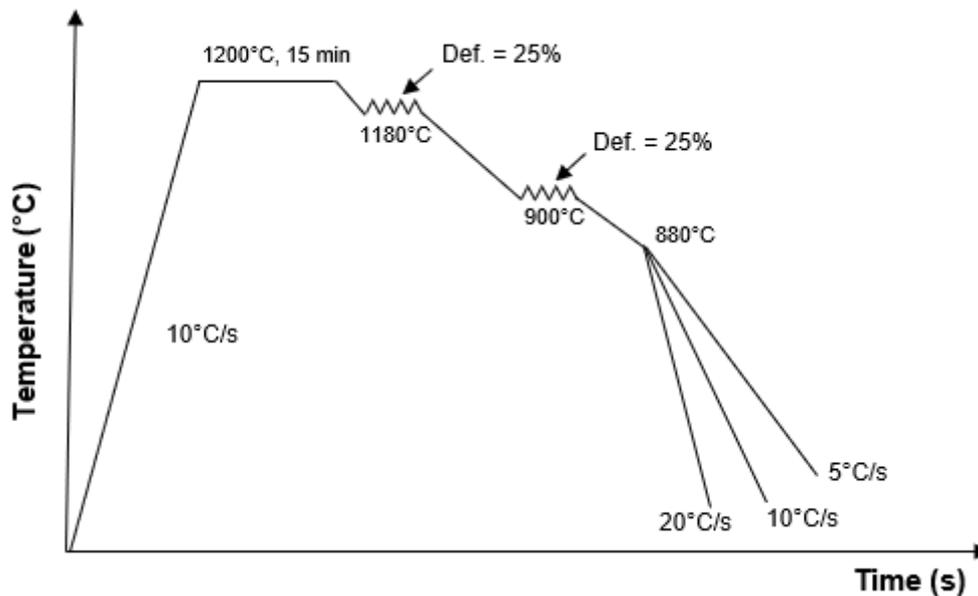


Figure 6.9. Thermal cycle used in dilatometry tests for the construction of the CCT diagram. Temperatures and cooling rates were chosen based on the actual industrial rolling process.

The microstructure for each simulated cooling rate were characterized by SEM and are highlighted in Figure 6.10(a) to (c). The sample cooled at 5°C/s was mostly constituted by polygonal ferrite, followed by bainite and small fractions of acicular ferrite and pearlite, as seen in Figure 6.10(a). At 10°C/s polygonal ferrite and pearlite were completely absent, and the microstructure matrix was composed by a mixture of bainite and acicular ferrite, shown in Figure 6.10(b). Figure 10(c) displays the microstructure for the sample cooled at 20°C/s, where the amounts of bainite and acicular ferrite were very similar to those found for 10°C/s cooling rate. The main difference observed was a reduction in the quantity of granular bainite and a replacement by upper bainite when the cooling rate increased. The CCT diagram [21] predicted a higher volume fraction of bainite and

acicular ferrite than the actual industrial samples, due to the inherent heterogeneous cooling in the full-scale industrial process, leading to some austenite transforming into polygonal ferrite, as verified in Figure 6.8.

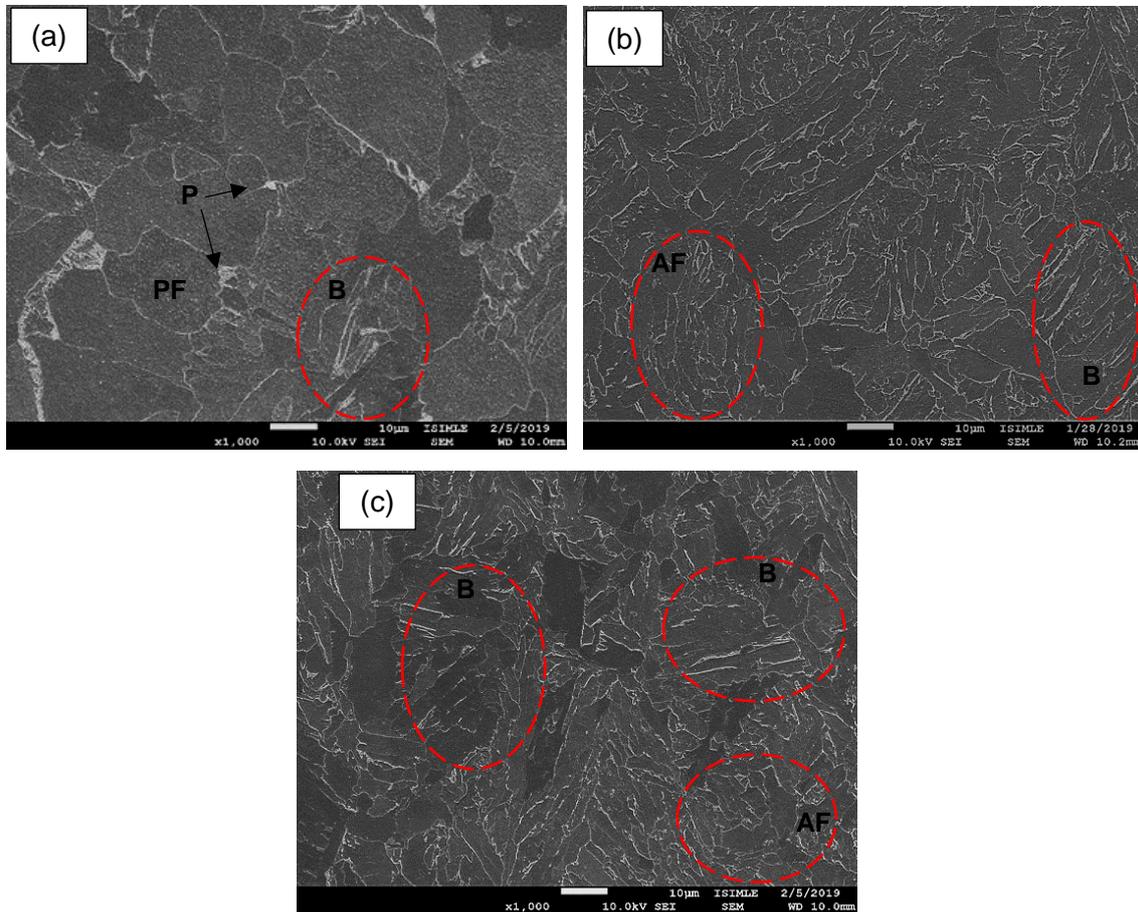


Figure 6.10. SEM microstructures of the dilatometry samples. Sample cooled at 5°C/s exhibiting polygonal ferrite, bainite and pearlite (a). Sample cooled at 10°C/s showing granular bainite, upper bainite and acicular ferrite (b). Sample cooled at 20°C having predominantly upper bainite and acicular ferrite. Bainite = B, acicular ferrite = AF, polygonal ferrite = PF and P = pearlite.

Grain boundary and crystallographic analysis

The EBSD results for inverse pole figures (IPF), image quality (IQ), microstructural quantification, kernel average misorientation (KAM), grain boundary misorientations and texture are discussed in the following paragraphs. Figure 6.11 displays the IPF (a, c, e) and IQ (b, d, f) maps for all samples. By analyzing the IPF and IQ maps, sample 1 has the most distinguishable microstructure, with a larger quantity of equiaxed grains and is overall more heterogeneous. Sample 3 has a more homogeneous IQ distribution,

showing a clearer diffraction pattern and sample 2 exhibits the highest deformation level. The IPF maps were similar in terms of grain orientation distribution, with a higher density of the $\{110\}$ and $\{111\}$ orientations and a scattered presence of the $\{100\}$ orientation.

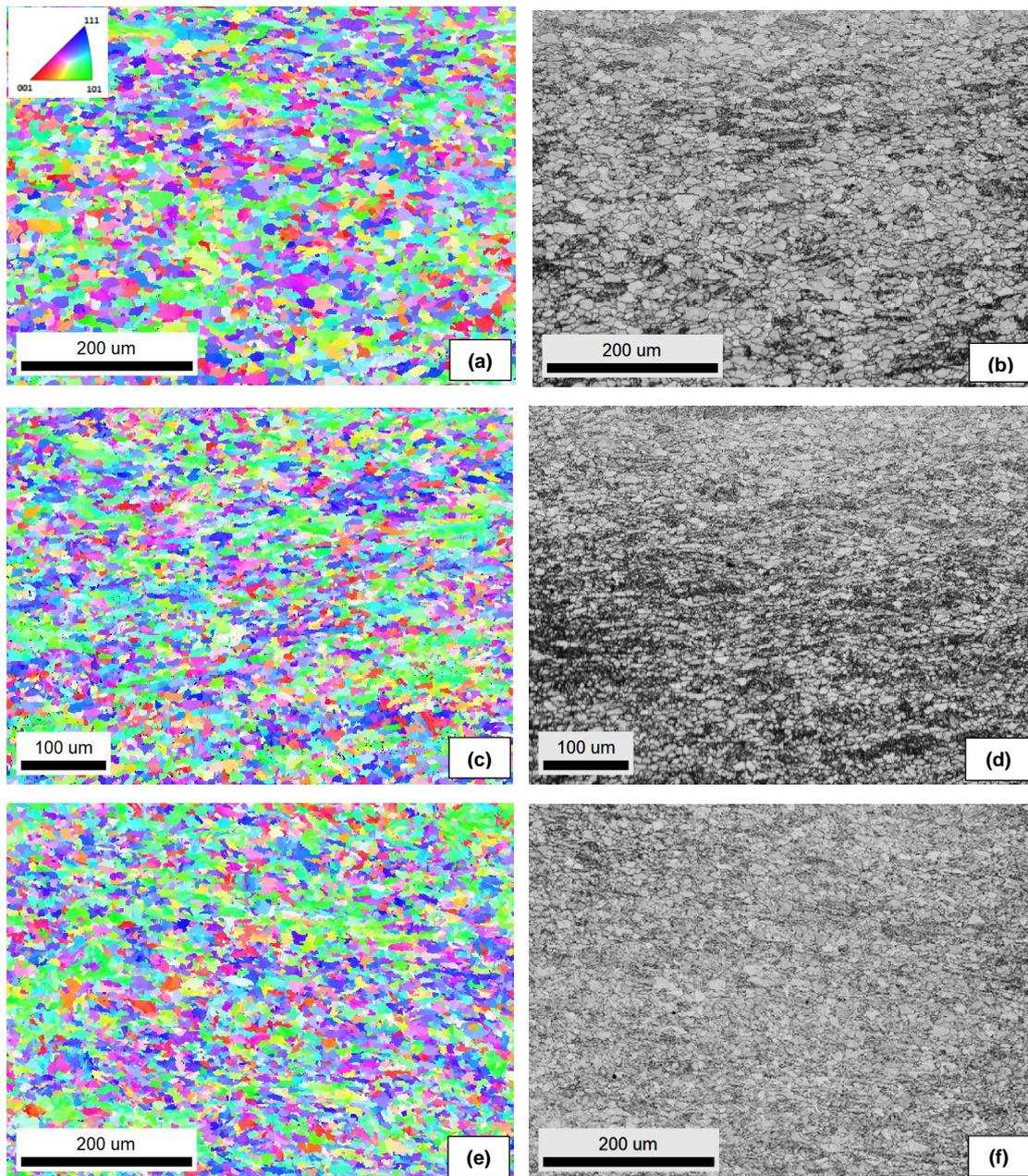


Figure 6.11. IPF and IQ maps for sample 1(a,b) sample 2(c,d) and sample 3 (e,f).

For the microconstituents quantification a method using the grain orientation spread (GOS) and the grain size was carried out for the characterization of the samples [22]. Figure 6.12(a) to (i) shows the GOS maps for each microconstituent for each sample.

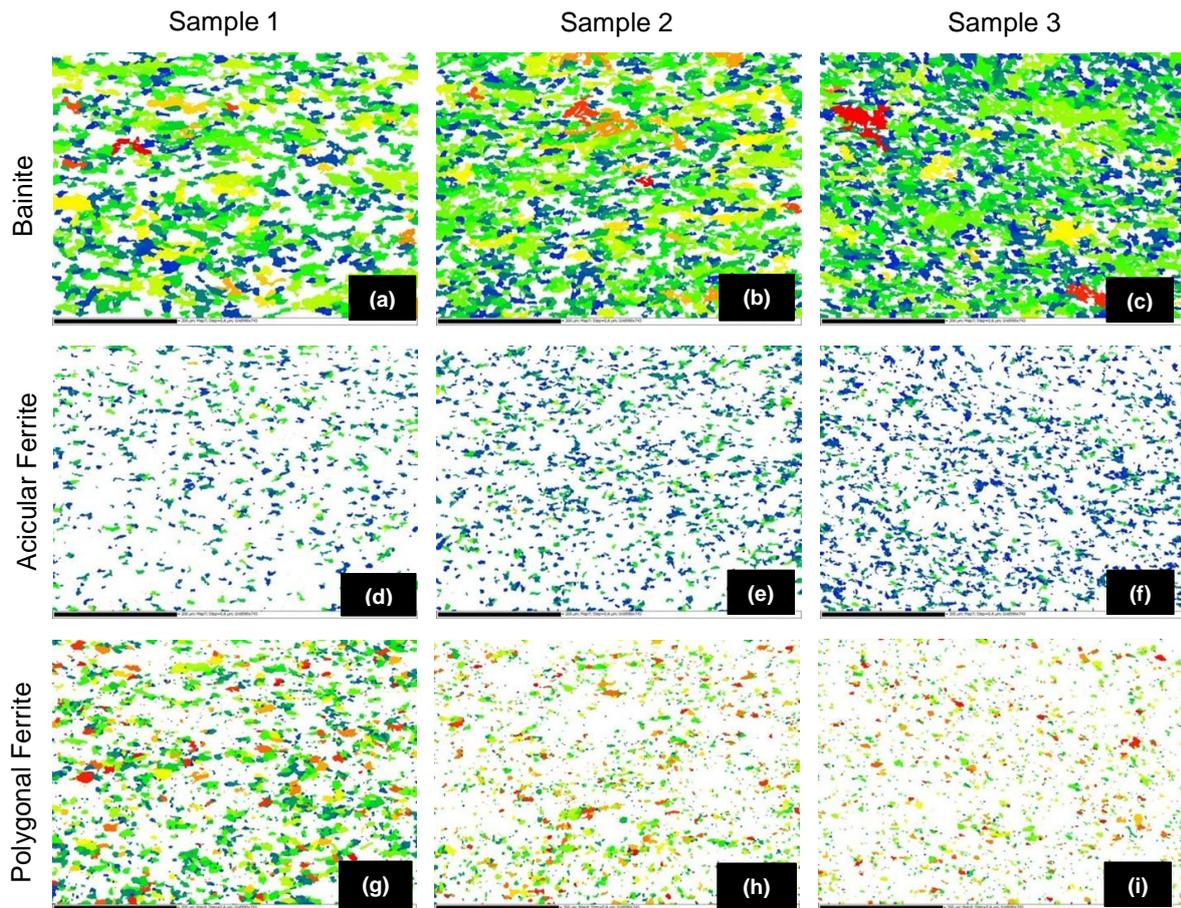


Figure 6.12. GOS maps for microconstituent quantification: (a,b,c) bainite, (d,e,f) acicular ferrite and (g,h,i) polygonal ferrite. (a,d,g) sample 1, (b,e,h) sample 2 and (c,f,i) sample 3.

Based on the GOS distribution frequency bainite and acicular ferrite were separated from polygonal ferrite. The grain size distribution then made it possible to distinguish bainite from acicular ferrite. A summary of the volume fraction for each microconstituent is presented in Table 6.5. The EBSD results confirm that sample 1 had the highest volume fraction of polygonal ferrite, whereas samples 2 and 3 show greater amount of bainite, as seen in the OM and SEM analysis. Acicular ferrite represented little more than 20% for samples 2 and 3, and 15% for sample 1.

Table 6.5. Microconstituent volume fraction estimated by EBSD

Sample	B (%)	AF (%)	PF (%)
1	56	15	29
2	65	22	13
3	69	23	8

Where: B = bainite; AF = acicular ferrite; PF = polygonal ferrite.

Figures 6.13(a), (b) and (c) shows the KAM maps for samples 1, 2 and 3, respectively. The maps were taken from the center region of the plates and calculated using the third nearest neighbor. Figure 14 shows a comparison between the samples in terms of the KAM angle distribution for a better understanding of the maps displayed in Figure 13. This distribution was limited to a maximum of $2,25^\circ$, where at least 97% of the data were concentrated.

The austenite in sample 1 suffered the least amount of deformation during finishing rolling and had the lowest volume fraction of B, so lower local misorientations were expected. Figure 14 confirms this observation by showing that sample 1 had the highest frequency of KAM values at $0,05^\circ$. The map for sample 2 exhibited a larger area covered by KAM values between 1° and 2° , which indicates that the microstructure has a higher dislocation density and local plastic strain [23]. The angle distribution in Figure 6.14 shows that this sample always had the highest frequency for misorientations above $0,65^\circ$. The map for sample 3 displayed an intermediate level of misorientation, having the highest frequency from $0,25^\circ$ up to $0,65^\circ$.

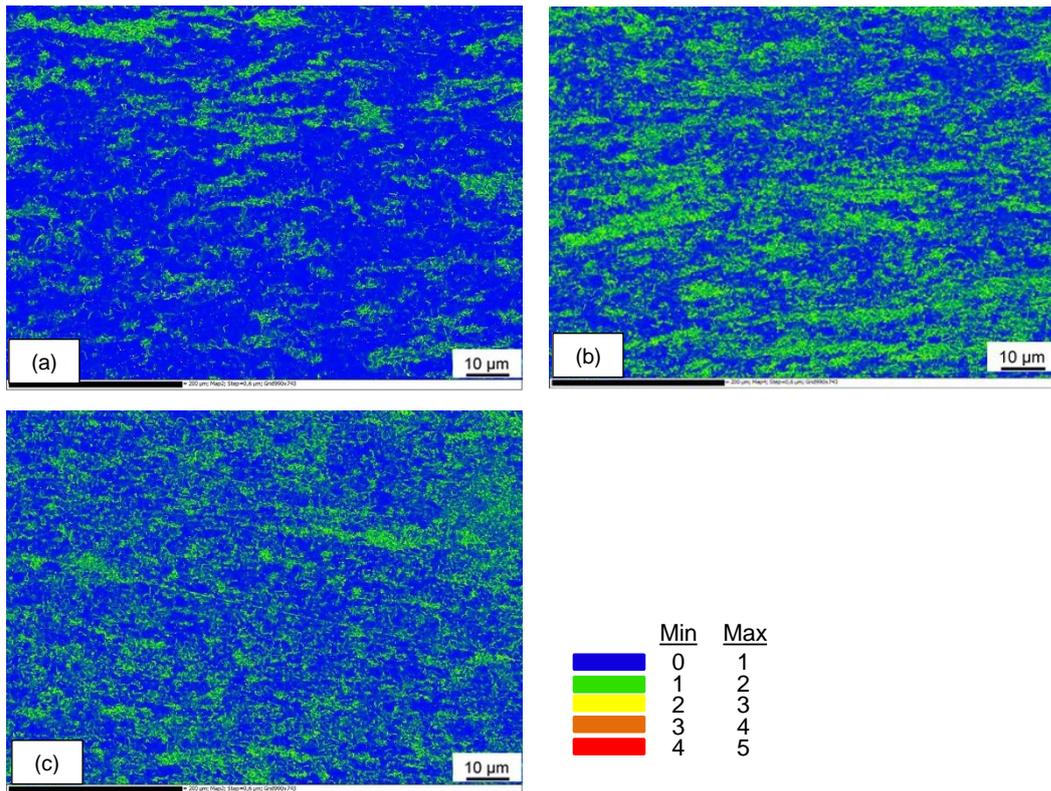


Figure 6.13. Kernel average misorientation maps for (a) sample 1, (b) sample 2 and (c) sample 3.

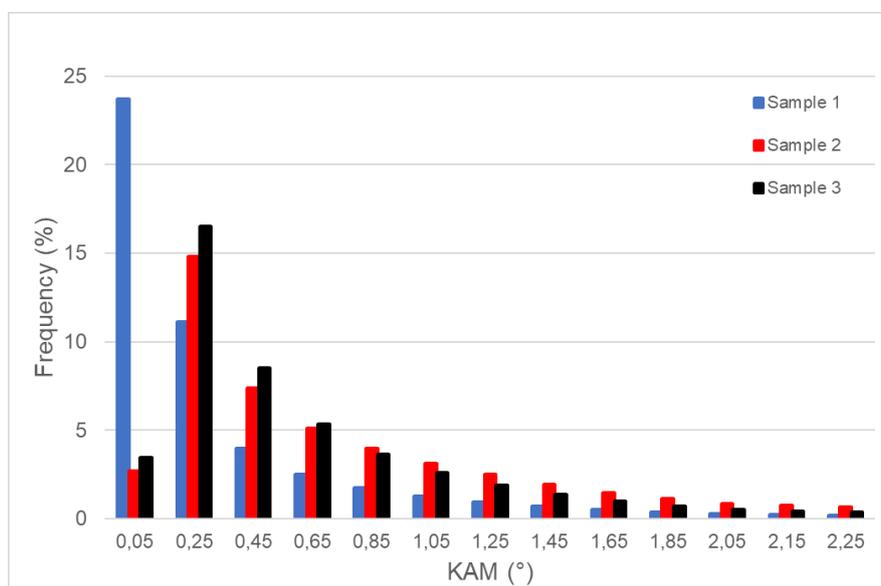


Figure 6.14. KAM distribution frequency for samples 1, 2 and 3.

The quantity of low angle grain boundaries (LAGBs) and high angle grain boundaries (HAGBs) were determined and are displayed in Figures 6.15(a) to (c). The red lines represent the LAGBs, where misorientations between 2° and 15° were considered.

Misorientations above 15° were considered for the quantification of HAGB, represented by the black lines. Figure 6.16 shows the frequency distribution of LAGBs and HAGBs for each sample.

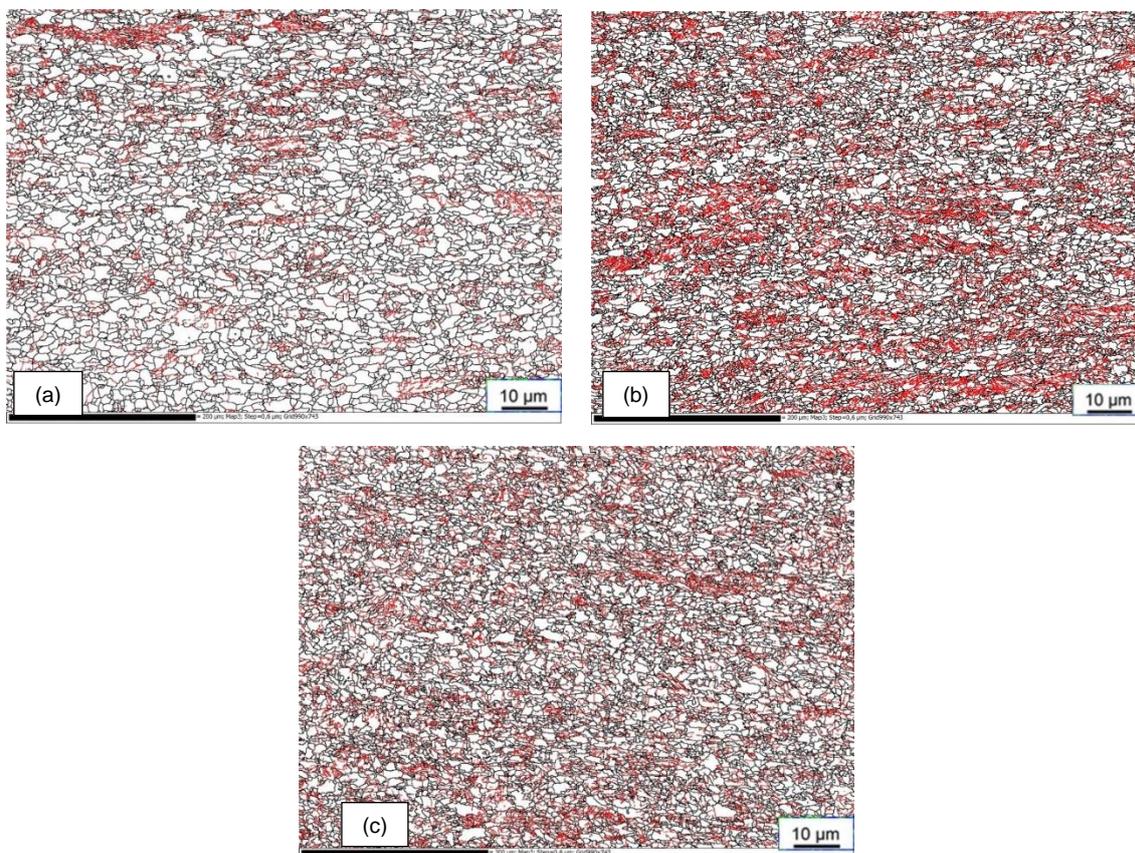


Figure 6.15. Grain boundary misorientation maps for (a) sample 1, (b) sample 2 and (c) sample 3. Red lines represent LAGBs and black lines HAGBs.

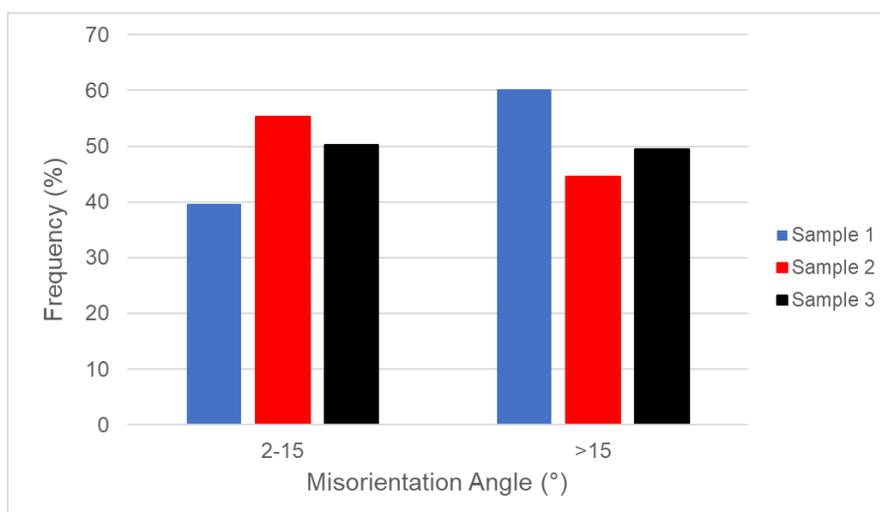


Figure 6.16. Distribution of low (2° - 15°) and high ($>15^\circ$) grain boundary misorientation for each sample.

Sample 1 had the highest amount of HAGBs due to the larger volume fraction of polygonal ferrite, as seen in section 3.3. Sample 2 displayed the highest frequency of LAGBs and lowest of HAGBs. Sample 3 had a 50-50% ratio for LAGB and HAGB.

The microtexture was obtained by EBSD in the center thickness region of all samples. Figure 6.17(a) to (c) shows the ODF for the 3 samples. Figure 6.18(a) to (c) displays a comparison of the intensity of the major texture components for each sample.

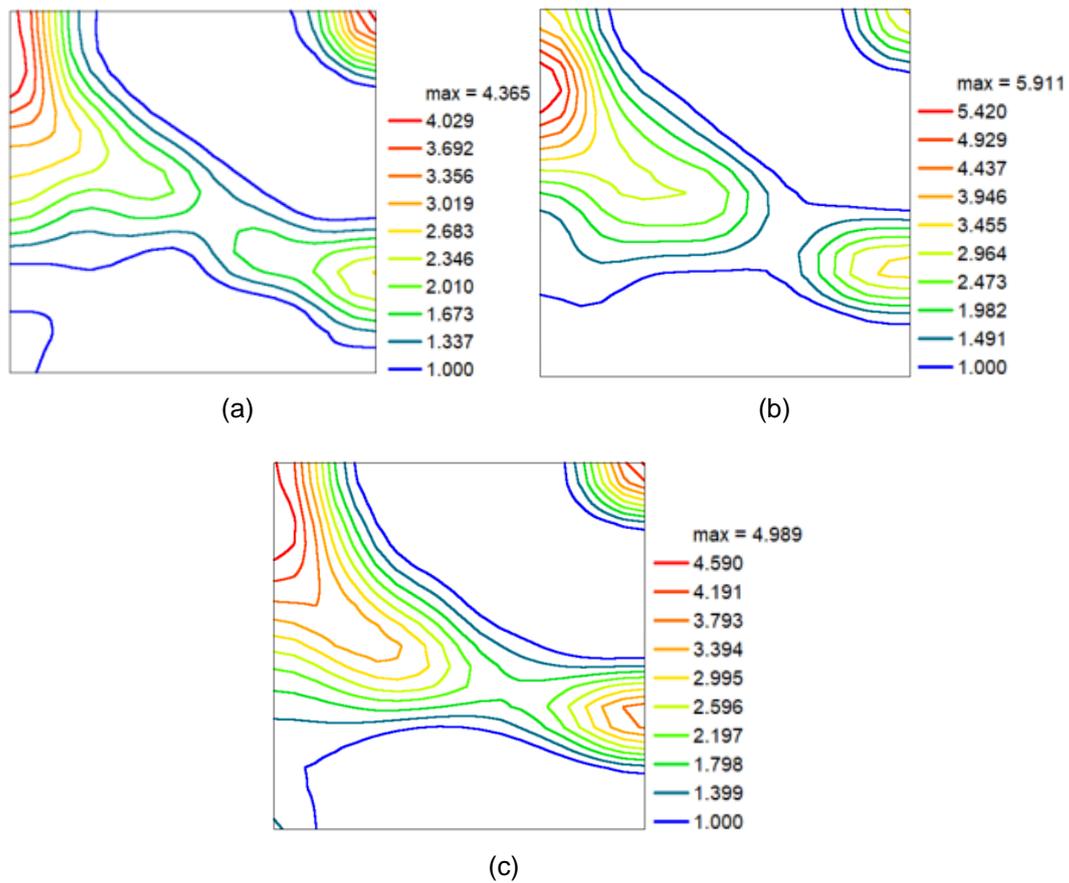


Figure 6.17. ODFs for ϕ_2 angle at 45° . (a) Sample 1, (b) sample 2 and (c) sample 3.

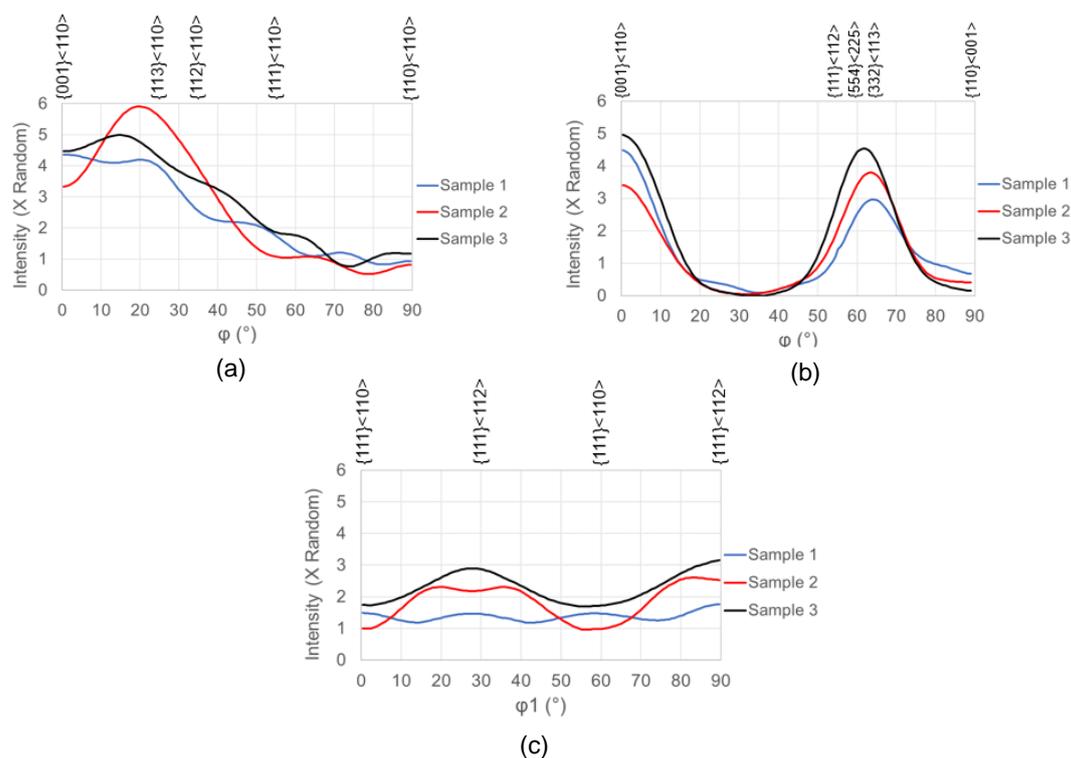


Figure 6.18. Skeleton plots showing the intensity of the major texture components for each sample. (a) α -Fiber, (b) ϵ -Fiber and (c) γ -Fiber.

The ODF demonstrated that all samples had similar texture components, however sample 1 had the lowest intensity range, sample 2 had the highest intensity range and sample 3 had an intermediate intensity range. The main texture identified for $\phi_2 = 45^\circ$ was concentrated along the α -fiber, particularly in the vicinity of the $\{113\}\langle 110 \rangle$ and $\{112\}\langle 110 \rangle$ components, with samples 1 and 3 having a broader spread towards $\{001\}\langle 110 \rangle$, as displayed in Figure 6.17(a) and (c), respectively. As mentioned previously, the $\{113\}\langle 110 \rangle$ and $\{112\}\langle 110 \rangle$ sets of crystallographic components are responsible for raising the tensile anisotropy. The highest intensity of these components observed in sample 2 contributed to the largest difference between longitudinal and transverse tensile tests results, Table 6.3.

All samples had a weak presence of the γ -fiber extending towards the ϵ -fiber, where the texture intensifies in the region neighboring $\{111\}\langle 112 \rangle$, $\{554\}\langle 225 \rangle$ and $\{332\}\langle 113 \rangle$ components. Sample 3 had the most intense texture centered in these components, which may have contributed to the lower anisotropy in terms of tensile and Charpy results, particularly the $\{554\}\langle 225 \rangle$ and $\{332\}\langle 113 \rangle$ [14,24]. Figure 6.18 shows that as deformation of austenite increased from 55% in sample 1 up to 75% in sample 3, the

maximum intensity for the ϵ -fiber shifted from $\{332\}\langle 113\rangle$ to $\{554\}\langle 225\rangle$. The $\{001\}\langle 110\rangle$ was present in all samples, exhibiting higher intensities in samples 1 and 3.

Discussion

Hot rolling schedules in elevated temperatures, exclusively above A_{r3} , impose difficulties in obtaining good toughness performance at low temperatures because of the absence of microconstituents with high angle grain boundaries, such as polygonal ferrite (PF), unfavorable grain size distribution [25, 26, 27] or even the lack of a beneficial crystallographic texture. These features had no negative effect on the CVN impact toughness. The steel cleanness, low carbon content and fine grain size were sufficient to sustain very high absorbed energy values. The drop-weight shear area, on the other hand, depends on more complex factors because of the full thickness test piece and multi-dimensional state of stress. The CVN results had no correlation with the DWTT shear area percentage, confirming the inadequacy of a CVN absorbed energy criteria for the evaluation of the fracture arrest mechanics in this HTP low Mn steel.

The IPF maps displayed on Figure 6.11 (a, c, e) confirmed the absence of low temperature crystallographic texture represented by the development of high intensity $\{100\}$ planes parallel to the rolling direction. These crystallographic planes offer the least resistance to cleavage crack propagation [24, 28] and are responsible for the formation of separations in the DWTT fracture surface, which are important to the general DWTT shear area results [29]. With the rolling temperature limitation, the DWTT performance must rely on other toughening mechanisms, such as the management of the deformation per pass, associated with a proper mean flow stress (MFS). The correct choice of temperatures and deformations during rolling results in the maximum amount of recrystallization during the roughing stage and the optimum amount of strain accumulation in the austenite during the finishing stage. The improper rolling schedule will result in the occurrence of partial recrystallization, that will compromise the toughness due to the loss of deformation bands in austenite and loss of favorable crystallographic texture. The results showed that the highest holding thickness in industrial practice did not translate into the best mechanical properties. The most well-known trend is for the toughness properties to improve as the holding thickness increases. The fracture toughness is related to the effective grain size which depends on the thickness of the flat austenite grain [30]. However, it is also important to assess the consequences of a large holding thickness at elevated temperatures on the microstructure and the crystallographic texture, as detailed in the following sections.

Microstructure formation

The higher volume fraction of PF and lower volume fraction of B and AF present in sample 1 can be explained by the following metallurgical and process conditions: (1) lower start cooling temperature, which allowed a higher amount of transformation by means of diffusional mechanisms. (2) larger quantity of deformation in the roughing stage, resulting in finer austenite grain size lowering the hardenability. (3) shortest holding time due to the lowest holding thickness, preventing excessive grain growth and by consequence lowering the hardenability due to finer austenite grain size. This quantitative characterization agrees with the tensile test results, where the sample with the lowest volume fraction of acicular microconstituents had the lowest level of strength, Table 6.3.

As displayed on Table 6.5, samples 2 and 3 revealed remarkably similar microconstituent volume fractions, as a result of having practically the same processing temperatures. The difference in the percentage of deformation of austenite between the two samples did not reflect in significant changes in the quantities of B and AF, contrary to what has been reported by other authors [25, 31]. This result suggests that the occurrence of partial recrystallization in sample 3 eliminated intragranular nucleation sites favorable to the nucleation acicular ferrite.

The KAM maps agreed with the superior yield and tensile strength values observed in sample 2 [26], especially in comparison to sample 3, where no significant differences were observed between both samples in terms of microconstituent volume fraction. This lower KAM intensity in sample 3 is an indication that there might have been the annihilation of dislocations because of the partial recrystallization that occurred during the finishing rolling of the correspondent plate.

The grain boundary misorientation maps revealed further information regarding the fracture arrest behavior for each sample. LAGBs are formed preferably in locations with high stored energy, where the accumulated dislocations may rearrange as grain boundaries. HAGBs, on the other hand, are formed by grain rotations activated by recrystallization mechanisms [32]. As the KAM maps showed, sample 2 had the highest dislocation density, justifying the largest quantity of low angle misorientations. Sample 3 had a 50-50% ratio, also agreeing with the KAM mapping results. These observations indicate that the quantity of HAGBs mapped in the samples were insufficient to positively contribute to the DWTT performance.

Increasing the volume fraction of acicular ferrite, in detriment of bainite, will have a very positive impact on the DWTT performance, while maintaining the level of strength. In a

study involving a X70 steel, conducted in 2 different sets of rolling parameters, samples rolled above Ar_3 showed lower 85% shear area transition temperature (85% SATT) than samples rolled below Ar_3 [33]. The microstructure observations revealed only acicular ferrite and polygonal ferrite in the samples rolled above Ar_3 , therefore confirming the effectiveness of HAGB in the shear area percentage of DWTT. In addition, acicular ferrite presents itself with very fine laths, growing in various directions, imposing an effective barrier against the propagation of cracks. For the enhancement of acicular ferrite, studies have shown that the deformation of the parent austenite grains increases its volume fraction. Acicular ferrite is an intragranular nucleation microconstituent, so the work hardening of austenite below T_{nr} produces deformation bands within the grains provide the formation of acicular ferrite [25, 31, 34]. Bainite, on the other hand, nucleates preferably at the previous austenite boundaries [35]. The scenario with 100% of B, however, will not favor the DWTT performance, as this microconstituent is mostly surrounded by low angle grain boundaries. Hara and other researchers [36] analyzed DWTT results from single phase and dual phase samples. The single phase sample was composed of 100% volume fraction of B, showing a much lower shear area percentage and absorbed energy than the dual phase sample, composed of a mixture of bainite and polygonal ferrite.

The challenge for improving the DWTT performance in the low Mn HTP steel is, therefore, to increment the volume fraction of AF in a full-scale industrial scenario. The microstructural characterization of samples 1, 2 and 3 demonstrated that this increment can be explored by the correct selection of reheating temperature, rolling temperatures and deformation schedules capable of minimizing the occurrence of partial recrystallization.

Crystallographic texture

The ODF maps showed high intensities for specific components and an overall sharpening was not produced, specially at the γ -fiber. For this low Mn HTP steel there is an inherent difficulty on developing sharp deformation textures as the intragranular deformation bands are annihilated at higher temperatures and the nucleation of ferrite/bainite takes place preferably at the previous austenite grain boundaries. These grain boundary nuclei grow into adjacent austenite grains, to which they do not share an orientation relationship (such as the K-S relationship). As a result, the transformation textures are weakened. Rolling exclusively in the austenite field also leads to a more random or weak texture [37], however, the results suggest that, even though the rolling

took place above the Ar_3 temperature, there was a significant presence of high intensity texture in some components, especially in sample 2. Nb plays an important role in obtaining these texture components when processing the plates in high temperatures, as larger inter-pass times in reversible mills will allow abundant precipitation of Nb(C,N) that will prevent the austenite from recrystallizing. With low inter-pass times, such as those observed in hot strip mills, there will be no precipitation of Nb rich particles and dynamic recrystallization is expected to occur. This scenario will lead to a more randomized ferrite texture. The ODFs suggest that the main texture present in the parent austenite were deformation components, namely the copper (Cu) $\{112\}\langle 111\rangle$, brass (Br) $\{110\}\langle 112\rangle$, S $\{123\}\langle 634\rangle$, and Goss $\{110\}\langle 001\rangle$, as a result of rolling below T_{nr} and above the Ar_3 temperature. After transformation to bainite the copper component gives place to the $\{113\}\langle 110\rangle$, $\{112\}\langle 110\rangle$ and a small fraction to the $\{110\}\langle 110\rangle$. The Goss component contributes partially to the $\{112\}\langle 110\rangle$ and partly to the $\{111\}\langle 110\rangle$. The brass texture transforms mainly in $\{111\}\langle 112\rangle$, $\{554\}\langle 225\rangle$ and has a smaller contribution to the $\{001\}\langle 110\rangle$ [37, 38].

To better exemplify the deformation textures from austenite, Jonas [39] evaluated an actual ODF for a TRIP steel, where both fcc and bcc components can be evaluated in the same sample. The texture found for the fcc phase was that of deformation components Br and Cu, while the bcc phase was $\{113\}\langle 110\rangle$, $\{112\}\langle 110\rangle$ transformed from Cu and $\{554\}\langle 225\rangle$, $\{001\}\langle 110\rangle$ transformed from Br. This texture for bcc was similar to the material analyzed in the current study, indicating that in fact the major components found on all samples originated predominantly from deformed austenite.

The lowest texture intensity was observed in sample 1 because it experienced the lowest quantity of deformation below T_{nr} . Although sample 3 had the highest holding thickness that could potentially produce the highest texture intensity, this condition did not materialize due to the occurrence of partial recrystallization, as explained in the microstructure analyses section and evidenced in the grain boundary and crystallographic analysis section. The presence of high intensity rotated cube $\{001\}\langle 110\rangle$ and a small fraction of the $\{110\}\langle 110\rangle$, which are recrystallization components, in sample 3 also suggests the occurrence of some degree of recrystallization of austenite during its finishing rolling. In Nb microalloyed steels with low Mn content the precipitation of Nb(CN) particles occurs rapidly and could prematurely grow even in the roughing stage. This would deplete the Nb dissolved in austenite in the early stages of the finishing rolling, lowering the solute drag effect and enabling recrystallization. The rotated cube component originated from recrystallized austenite is particularly detrimental to the DWTT as it promotes cleavage fracture [40] and should be

avoided by assuring that austenite is fully deformed in the mid thickness of the plate before transformation. In situations where the recrystallization texture cannot be minimized, the {100} cleavage planes must display angles below 35° between grain boundaries to mitigate the drop on toughness. These types of grains form a cleavage unit with higher crack deflection capacity than HAGB [41]. Sample 2 had the lowest amount of texture components associated with the {100} planes, where the low intensity rotated cube could have originated from the contribution of the brass component from austenite. Sample 2 also showed a complete absence of the {110}<110> component.

The {110} set of planes is the main system responsible for increasing toughness in the ductile mode of fracture, as the {110}<111> is the main slip system for plastic deformation in the bcc lattice. Crystallographic texture components that favor activation of the {110}<111> system will consequently increase toughness. This contribution comes from {112}<110> and {113}<110> of the α -fiber. For this reason, sample 2 had the highest DWTT toughness as it displayed the maximum intensity for these crystallographic components, Figures 17 and 18.

All samples lacked a larger intensity of the γ -fiber that can also offer crystallographic components for the activation of the {110}<111> slip system and give an additional increment to toughness in the ductile fracture mode [42]. Increasing these texture components intensity could potentially contribute to achieving higher shear area in the DWTT results.

These texture observations agree with the DWTT results, as the sample exhibiting the most intense deformation texture also had a greater shear area percentage [43].

5. Conclusions

Based on the present results, the following conclusions could be taken:

- Sample 1 had the highest amount of HAGB due to the larger volume fraction of polygonal ferrite. Sample 2 displayed the highest frequency of LAGB and lowest of HAGB. KAM maps showed for sample 2 the highest dislocation density, justifying the largest quantity of low angle misorientations. Sample 3 had a 50-50% ratio, also agreeing with the KAM mapping results. These observations indicate that the quantity of HAGB mapped in the samples were insufficient to positively contribute to the DWTT performance.

- The MFS result for the plate with 75% of deformation suggested that partial recrystallization occurred during the finishing stage of hot rolling. EBSD maps for KAM and microtexture agreed with this finding.
- The 65% deformation plate showed the highest intensity of the texture components, identified for $\phi_2 = 45^\circ$ were concentrated along the α -fiber, particularly in the vicinity of the $\{113\}\langle 110\rangle$ and $\{112\}\langle 110\rangle$ components, which are responsible for activating ductile fracture. Samples 55% and 75% had a broader spread towards $\{001\}\langle 110\rangle$, and an overall higher intensity of the rotated cube components that favor cleavage fracture. As deformation of austenite increased from 55% in sample 1 up to 75% in sample 3, the maximum intensity for the ϵ -fiber shifted from $\{332\}\langle 113\rangle$ to $\{554\}\langle 225\rangle$. The $\{001\}\langle 110\rangle$ was present in all samples, exhibiting higher intensities in samples 1 and 3.
- The overall results showed that a rolling schedule aiming at increasing the volume fraction of acicular ferrite and reducing the polygonal ferrite together with a higher level of strain and crystallographic texture consisting of high intensity deformation components, will result in a better combination of strength and toughness.

Acknowledgments

The authors are thankful for the technical support given by CBMM, Gerdau for providing all the materials as well as the mechanical and chemical testing, and CIT SENAI for the research facilities. The authors appreciate the efforts from all the professionals involved in the manufacturing of the steel, the laboratory tests, and the technical guidance.

Data availability

The raw/processed data required to reproduce these findings cannot be shared at this time due to confidentiality reasons.

References

- [1] Hincapie-Ladino D, Falleiros NA. Trincamento induzido pelo hidrogênio em aços microligados. *Tecnol. Metal. Mater. Miner.* 2014; 1-12
- [2] Tamehiro H, Takeda T, Matsuda S, Yamamoto K, Okumura N. Effect of accelerated cooling after controlled rolling on the hydrogen induced cracking resistance of line pipe steel. *Trans. ISIJ.* 1985; 25: 982-988.

- [3] Ishikawa N, Endo S, Muraoka R, Kakihara S, Kondo J. Material design of high strength/heavy gauge linepipes for sour service. In: *Microalloyed Steels for Sour Service International Seminar*; 2012; São Paulo, Brazil. p. 135-154.
- [4] Gray JM. United States Patent 5.993.570, 30, 1999.
- [5] Williams JG. New alloy design perspectives for high strength steels. *Proceedings of Third International Conference on Thermomechanical Processing of Steels*; 2008 September; Padua, Italy. p. 68 – 69.
- [6] Boratto F, Barbosa R, Yue S, Jonas JJ. Effect of chemical composition on the critical temperatures of microalloyed steels. *Thermec 88, ISIJ*. 1988: 383-390.
- [7] Ouchi C, Sampei T, Kozasu I. The Effect of Hot Rolling Condition and Chemical Composition on the Onset Temperature of γ - α Transformation after Hot Rolling. *Trans. ISIJ*. 1982; 22: 214-222.
- [8] Andersson JO, Helander T, Hoglund L, Shi P.F, Sundman B, Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science. *Calphad*. 2002; 26: 273-312.
- [9] Liou HY, Shieh RI, Wei FI, Wang SC. Roles of Microalloying Elements in Hydrogen Induced Cracking Resistant Property of HSLA Steels. *Corros. Sci*. 1993; 49 (5): 389-398.
- [10] Shiqi Z, Endian F, Jifang W, Jing L, Yunhua H, Xiaogang L. Effect of Nb on the hydrogen-induced cracking of high-strength low-alloy steel. *Corros. Sci*. 2018; 139: 83-96.
- [11] Miao CL, Shang CJ, Zhang GD, Subramanian SV. Recrystallization and strain accumulation behaviors of high Nb-bearing line pipe steel in plate and strip rolling. *Mater. Sci. Eng. A*. 2010; 527: 4985-4992.
- [12] API Recommended Practice 5L3 Drop-Weight Tear Tests on Line Pipe, Fourth Edition, 2014.
- [13] Sims RB, The calculation of roll force and torque in hot rolling mills. *Proc. Inst. Mech. Eng*. 1954; 168: 191-200.
- [14] Venkatsurya PKC, Jia Z, Misra RDK, Mulholland MD, Manohar M, Hartmann JE. Understanding mechanical property anisotropy in high strength niobium-microalloyed linepipe steels. *Mater. Sci. Eng. A*. 2012; 556: 194-210.
- [15] Fossaert C, Rees G, Maurickx T, Bhadeshia HKDH, The effect of niobium on the hardenability of microalloyed austenite. *Metall. Mater. Trans. A*. 1995; 26A: 21-30.
- [16] Imai Y, Mitsuya M, Toyoda M. Verification of applicability of Battelle Two-Curve Method to ultrahigh-pressure rich-gas pipelines based on a full scale burst test. *Proceedings of 12th international pipeline conference*; 2018 Sep 24– 28; Alberta, Canada. p. 1 – 11.

- [17] Wilkowski G, Rudland D, Wolterman R. Predicting the brittle-to-ductile fracture initiation transition temperature for surface-cracked pipe from Charpy data. Proc. ASME PVP. 2005; 6: 545-550.
- [18] Wilkowski G, Rudland D, Xu H, Sanderson N. Effect of grade on ductile fracture arrest criteria for gas pipelines. Proc. ASME IPC 2006; 3: 369-384.
- [19] Zajac S, Schwinn V, Tacke KH. Characterization and quantification of complex bainitic microstructures in high and ultra-high strength linepipe steels. Mat. Sci. Forum. 2005; 500-501: 387-394.
- [20] Kim YM, Lee H, Kim NJ, Transformation behavior and microstructural characteristics of acicular ferrite in linepipe steels. Mater. Sci. Eng. A. 2008; 478: 361-370.
- [21] Castro CSB, Nogueira TC, Barbosa R, Escobar DP. Metodologia para construção de curvas TRC de aços ARBL para serviço ácido com uso combinado de técnicas de dilatométrica com deformação e MEV/EBSD. 74th ABM Annual Congress. 2019 Oct 01 – 03, São Paulo, Brazil. p. 1-11.
- [22] Tomaz RF, Santos DB, Camey K, Barbosa R, Andrade MS, Escobar DP. Complex phase quantification methodology using electron backscatter diffraction (EBSD) on low manganese high temperature processed steel (HTP) microalloyed steel. J. Mater. Res. Technol. 2019; 8(2): 2423-2431.
- [23] Mayo U, Isasti N, Jorge-Badiola D, Rodriguez-Ibabe JM, Uranga P. An EBSD-based methodology for the characterization of intercritically deformed low carbon steel. Mater. Charact. 2019; 147: 31-42.
- [24] Bakshi SD, Dhande T, Javed N, Sasidhar KN, Sharma V, Mukherjee M, Ghosh B, Mahashabde VV. Effect of hot deformation and crystallographic texture on toughness anisotropy and fracture behavior of Nb+V microalloyed API X70 steel. Int. J. Pres. Ves. Pip. 2019; 171: 162-172.
- [25] Zhao J, Hua W, Wang X, Kang J, Yuan G, Di H, Misra R D K. Effect of microstructure on the crack propagation behavior of microalloyed 560 MPa (X80) strip during ultra-fast cooling. Mater. Sci. and Eng. A 2016; 666: 214–224.
- [26] Larzabal G, Isasti N, Rodriguez-Ibabe JM, Uranga P. Evaluating strengthening and impact toughness mechanisms for ferritic and bainitic microstructures in Nb, Nb-Mo and Ti-Mo microalloyed steels. Metals. 2017; 7 (65), 1-18.
- [27] Sung HK, Sohn SS, Shin SY, Lee S, Kim NJ, Chon SH, Yoo JY. Effects of finish rolling temperature on inverse fracture occurring during drop weight tear test of API X80 pipeline steels. Mat. Sci. Eng. A. 2012; 541: 181-189.
- [28] Baczynski GJ, Jonas JJ, Collins LE. The influence of rolling practice on notch toughness and texture development in high-strength linepipe. Metall. Mater. Trans. A. 1999; 30: 3045-3054.

- [29] Lobanov ML, Danilov SV, Pastukhov VI, Pyshmintsev IY, Urtsev VN. Effect of structure and texture on failure of pipe steel sheets produced by TMCP. In: XIX International scientific-technical conference: The Ural school-seminar of metal scientists young researchers. 2019: 121- 127.
- [30] Wang H, Bao Y, Liu Y, Wang M, Wang J, Su C. Effect of microstructure and grain size on DWTT properties of 22mm thick X80M hot rolled steel strip. *Metall. Res. Technol.* 2019; 116, 220: 1-9.
- [31] Tang Z, Stumpf W. The role of molybdenum additions and prior deformation on acicular ferrite formation in microalloyed Nb–Ti low-carbon line-pipe steels. *Mater. Charact.* 2008; 59: 717-728.
- [32] Joodaki R, Alavi Zaree SR, Gheisari KH, Eskandari M. Effect of annealing treatments on the microstructure and texture development in API 5L X60 microalloyed pipeline steel. *J. Mater. Eng. Perform.* 2017; 26(5): 2003-2013.
- [33] Hwang B, Shin SY, Lee S, Kim NJ, Ahn SS. Effect of microstructure on drop weight tear properties and inverse fracture occurring in hammer impacted region of high toughness X70 pipeline steels. *Mater. Sci. Tech.* 2008; 24 (8): 945-956.
- [34] Qiao GY, Cao YB, Liao B, Xiao FR. Effect of hot deformation and Nb precipitation on continuous cooling transformation of a high-Nb steel. *Ironmak. Steelmak.* 2017; 44 (5): 359-367.
- [35] Lee SJ, Park JS, Lee YK. Effect of austenite grain size on the transformation kinetics of upper and lower bainite in a low-alloy steel. *Scr. Mater.* 2008; 59 (1): 87–90.
- [36] Hara T, Shinohara Y, Asahi H, Terada Y. Effects of microstructure and texture on DWTT properties for high strength line pipe steels. In: *Proceedings of ASME IPC 2006*; 3: 245-250.
- [37] Raabe B, Overview on basic types of hot rolling textures of steels, *Steel Research.* 2003; 74 (5): 327-337.
- [38] Jonas JJ. Transformation textures associated with steel processing. In: *Proceedings of international conference on microstructure and texture in steels and other materials*; 2008 Feb 5 – 7; Jamshedpur, India. p. 3 – 17.
- [39] Jonas JJ. Effect of austenite recrystallization on toughness of pipeline steels. *Mat. Sci. Forum.* 2013; 753: 546-553.
- [40] Subramanian S, Ma X, Wang X, Shang C, Zhang X, Miao C, Collins L. Control of percentage shear area in DWTT at low temperature in niobium microalloyed line pipe steel. *Proceedings of 12th international pipeline conference*; 2018 Sep 24–28; Alberta, Canada. p. 1 – 10.

- [41] Niu Y, Jia S, Liu Q, Tong S, Li B, Ren Y, Wang B. Influence of effective grain size on low temperature toughness of high-strength pipeline steel. *Materials*. 2019; 12, 3672: 1-15.
- [42] Bakshi SD, Javed N, Sasidhar KN, Dhande T, Sharma V, Mukherjee M. Effect of microstructure and crystallographic texture on mechanical anisotropy of Ti-Nb microalloyed hot rolled 800 MPa HSLA steel. *Mater. Charact.* 2018; 136: 346-357.
- [43] Inoue T, Ueji R. Improvement of strength, toughness and ductility in ultrafine-grained low-carbon steel processed by warm bi-axial rolling. *Mater. Sci. Eng. A*. 2020; 786: 1-11.

7. ARTIGO 2: ISIJ INTERNATIONAL

Characterization of the phase transformation products in a low Mn high Nb X65 steel produced by accelerated cooling

Abstract

The identification of acicular ferrite (AF) and bainite (B) in linepipe steels is important for the determination of toughness by means of drop-weight tear test (DWTT), as those microconstituents give different responses for crack propagation during pipe usage. For this assessment, the phase transformation behavior in a low Mn and high Nb microalloyed steel plate was investigated for the characterization of AF and B, through dilatometry and SEM examination. The local misorientation was determined through electron backscatter diffraction, EBSD, (kernel average misorientation - KAM) for further assessment of the microstructure. The findings from this study showed no evidence for the distinction between AF and B in terms of start and finishing temperatures, as well as cooling rates. Results suggest that AF and B cannot be separated by distinguishable process conditions in this particular steel and other toughening mechanisms should be activated to improve the response to crack propagation.

Keywords: phase transformation; bainite; acicular ferrite; dilatometry; EBSD

Introduction

For the development of steel plates applied in offshore sour service pipelines, phase transformation of austenite is a fundamental mechanism towards obtaining high levels of strength, toughness and resistance against hydrogen induced cracking (HIC).

For strength the main contribution comes from the presence of very fine AF grains and from low angle grain boundaries (LAGB) misorientations, typically found in bainite ^{1,2}. Toughness performance relies on the presence of high angle grain boundaries (HAGB), above 15° ³, capable of deflecting the crack propagation. This type of misorientation is prevalent in AF due to its inherent intragranular nucleation nature. The presence of intragranular sites, such as deformation bands and non-metallic inclusions, are beneficial to the maximization of AF ^{4,5}. Since non-metallic inclusions are severely detrimental to the HIC performance in steels for sour service applications, these nucleation sites are more commonly pursued in welds. The type of AF focused on this study nucleates from deformation bands and dis-location substructures, displaying and displays fine irregular

grains. For this purpose Nb plays an important role by delaying the recrystallization of austenite, allowing the proper conditioning of the latter.

In HSLA steels, AF was defined by Smith et al. in 1972⁶⁾ as a highly substructured, non-equiaxed ferrite that forms upon continuous cooling by a mixed diffusion and shear mode of transformation that begins at a temperature slightly higher than the upper bainite transformation range. Although AF in HSLA steels nucleates intragranularly and its transformation mechanism is bainitic^{4, 5, 7)}.

As AF is the preferred microconstituent regarding to combining strength and toughness, and the temperature conditions are like those of B⁷⁾, it is important to assess the phase transformation products of austenite to obtain the optimal processing parameters during the industrial hot rolling.

Materials and Methods

Samples were taken from low Mn, high Nb X65 steel plate hot rolled to 32 mm thickness and cylindrical test pieces were machined with 5 mm diameter and 10 mm length. The chemical composition consisted of 0.06%C, 0.97%Mn, 0.07%Nb, 0.012%Ti, 0.24%Cu, 0.14%Cr and 0.25%Ni. The non-recrystallization temperature (T_{nr}) was determined by multi-pass hot torsion tests applying the method developed by Boratto et al.^{8, 9)} was 1010°C. The Ar_3 temperature was determined during the same hot torsion test and was measured at 770°C¹⁰⁾.

The thermomechanical cycles were performed in a DIL805 A/D/T dilatometer coupled with a compression module. Two different deformation schedules were specified to evaluate the influence of the austenite conditioning in the transformation products and to determine the transformation temperatures within the industrial cooling range. The start and finish transformation temperatures were determined by analyzing the test piece length variation versus temperature curves and applying the method described in¹¹⁾. The derivative curves were also determined as an additional support for confirming the inflexions representing the phase transformations. All test pieces were heated at 1250°C and kept for 15 min. Cycle 1 consisted of a 25% roughing pass at 1230°C and a 25% finishing pass at 850°C. Cycle 2 consisted of a 15% roughing pass at 1230°C and a 40% finishing pass at 850°C. The deformation temperatures were selected based on actual industrial rolling schedules and the cooling rates (10, 20 and 30°C/s) represent the actual range possible for a 32 mm plate. The thermomechanical cycles are showed in Figure 7.1. Additionally, the austenite grains were characterized by quenching the

microstructure using helium gas (100 °C/s cooling rate) at three different stages: before the first pass (AG 1), before the 40% finishing pass (AG 2) and before the cooling stage (AG 3).

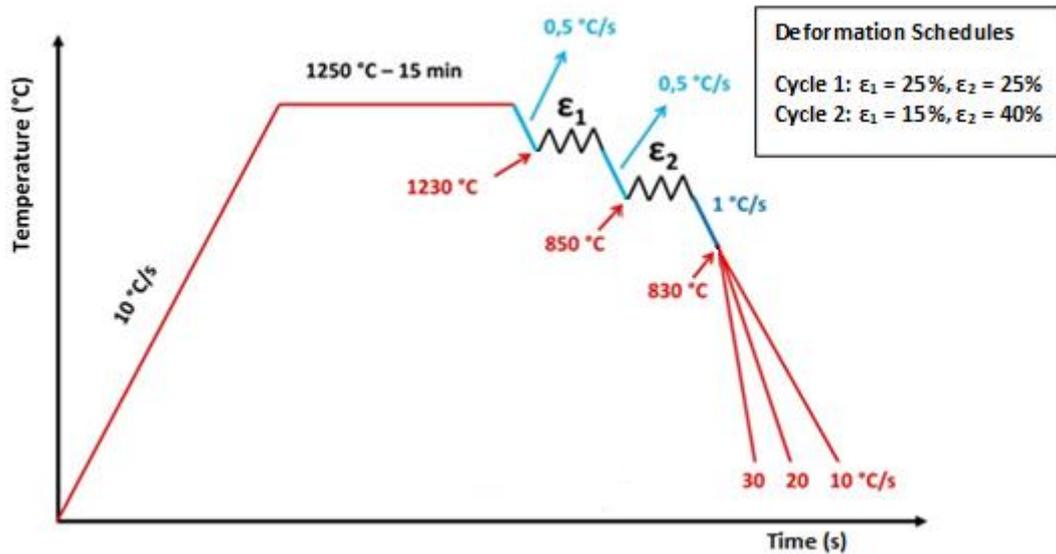


Figure 7.1. Thermomechanical cycles applied for the dilatometry tests.

The microstructure was characterized by optical microscopy (OM) using an Olympus BX51M microscope and by scanning electron microscopy (SEM) using a JEOL microscope model JSM-7100F with field emission gun (FEG). Samples were prepared by conventional grinding and polishing procedures and etched with nital 2%. EBSD analyses were carried out for the characterization of the level of strain in each sample by using the kernel average misorientation map-ping and the preparation followed standard procedures. The step size for data acquisition was 0,5 μm and analyses was done by Oxford Instruments Channel 5 software application.

Vickers hardness measurements were carried out with a 5 kgf load (HV5) applying 4 indentations on random areas of the test pieces.

Results

Previous Austenite Grains

For the purpose of verifying the previous microstructural condition to cooling step, the austenite grain size was determined in 3 different stages of thermomechanical cycle 2:

AG1, AG2 and AG3. AG1 is shown on Figure 7.2a and represents the austenite condition after the reheating process and immediately prior to the roughing deformation. The measured grain size was 57 μm . AG2 is displayed on Figure 7.2b and shows the austenite grains after recrystallization from the first deformation pass and after the holding process, when temperature drops to 850°C. The grain size is reduced to 40 μm . Figure 7.2c shows the austenite grains after the finishing pass and before the accelerated cooling process starts. The micrograph (Fig. 7.2c) shows pancaked grains, confirming the absence of austenite recrystallization during the finishing stage.

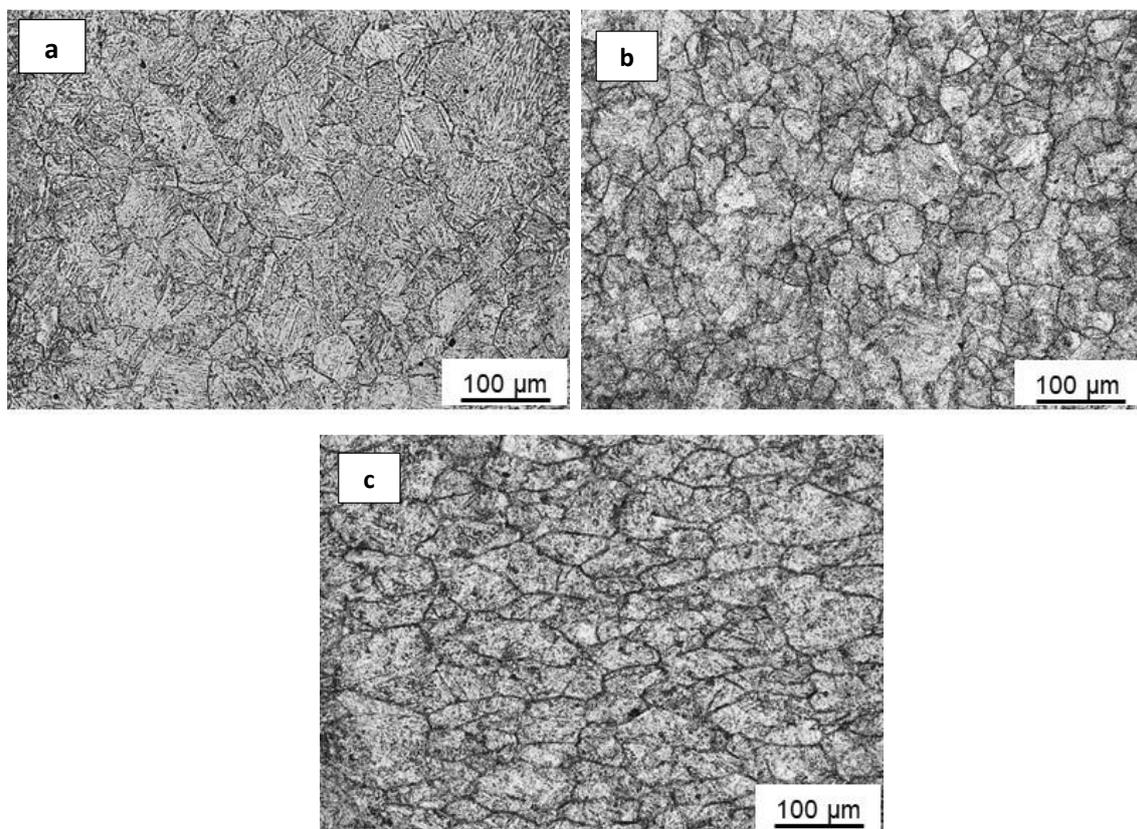


Figure 7.2. Austenite grains after different stages of the dilatometry tests (a) AG1, (b) AG2 and (c) AG3.

Typically, the initial austenite grain size of a reheated slab lies between 150 – 400 μm , which is significantly larger than the one found on the tested sample. However, since dilatometry is incapable to deliver deformation levels like the actual industrial rolling process, the initial grain size of 57 μm was adequate to promote a final grain size compatible to the actual plate at 40 μm ¹²⁾.

Transformation Temperatures

The start and finish temperatures of austenite transformation are displayed in Table 7.1. The length variation versus the temperature curves demonstrated only inflexions for the start and finish of a single phase transformation, as displayed on Figure 7.3. Various studies have showed CCT diagrams where B and AF were separated in different fields^{13, 14}), as well as B and PF¹⁵). The microstructures showed the presence of B, AF and in one particular condition polygonal ferrite (PF).

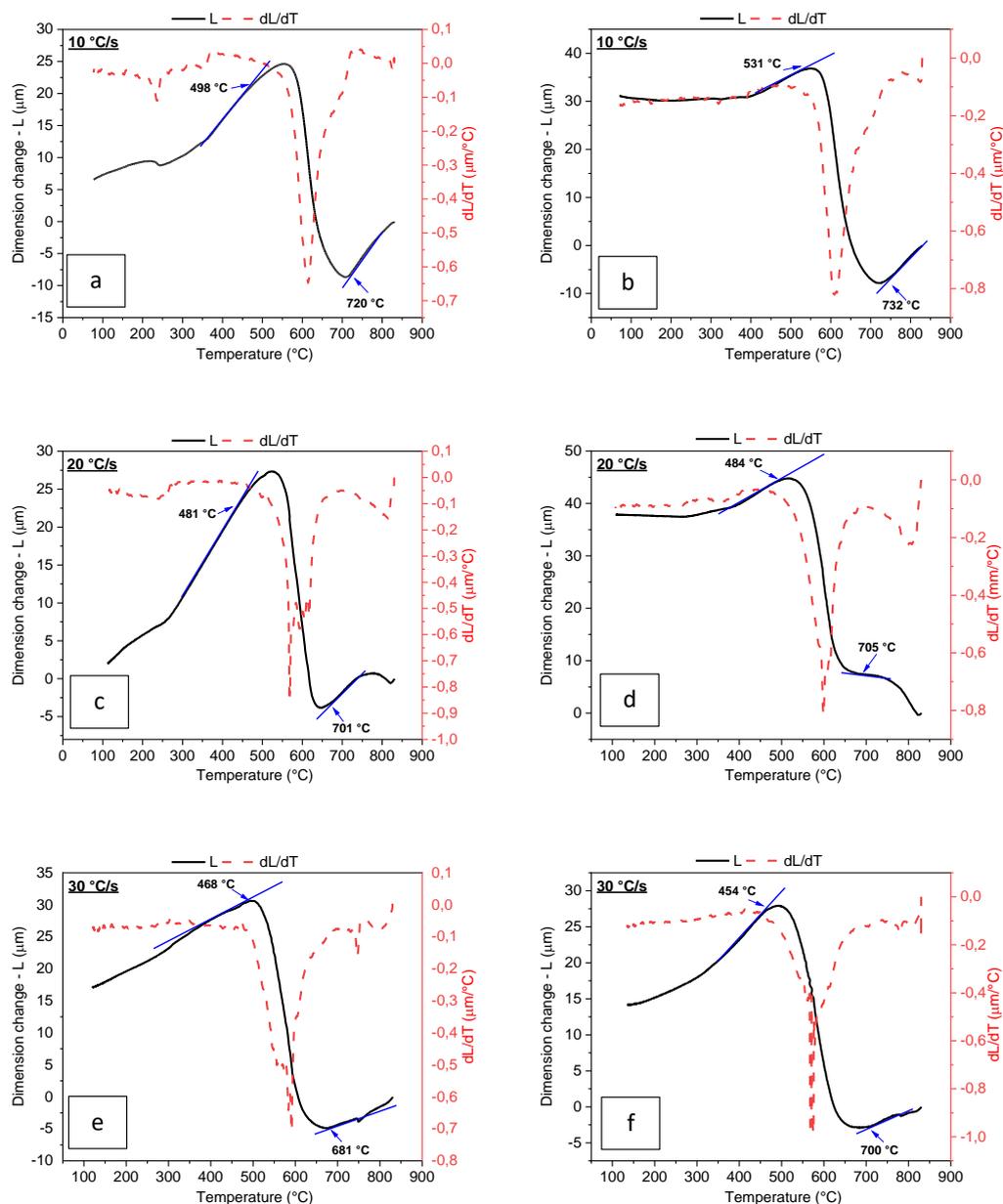


Figure 7.3. Length variation of the test pieces during cooling along with the differentiated curve and the start and the finish transformation temperatures. (a, c, e) Refer to thermocycle 1 at cooling

rates of 10°C, 20°C and 30°C, respectively. (b, d, f) Refer to thermocycle 2 at cooling rates of 10°C, 20°C and 30°C, respectively.

Table 7.1. Start and finish temperatures of austenite transformations for each cooling rate and deformation cycle.

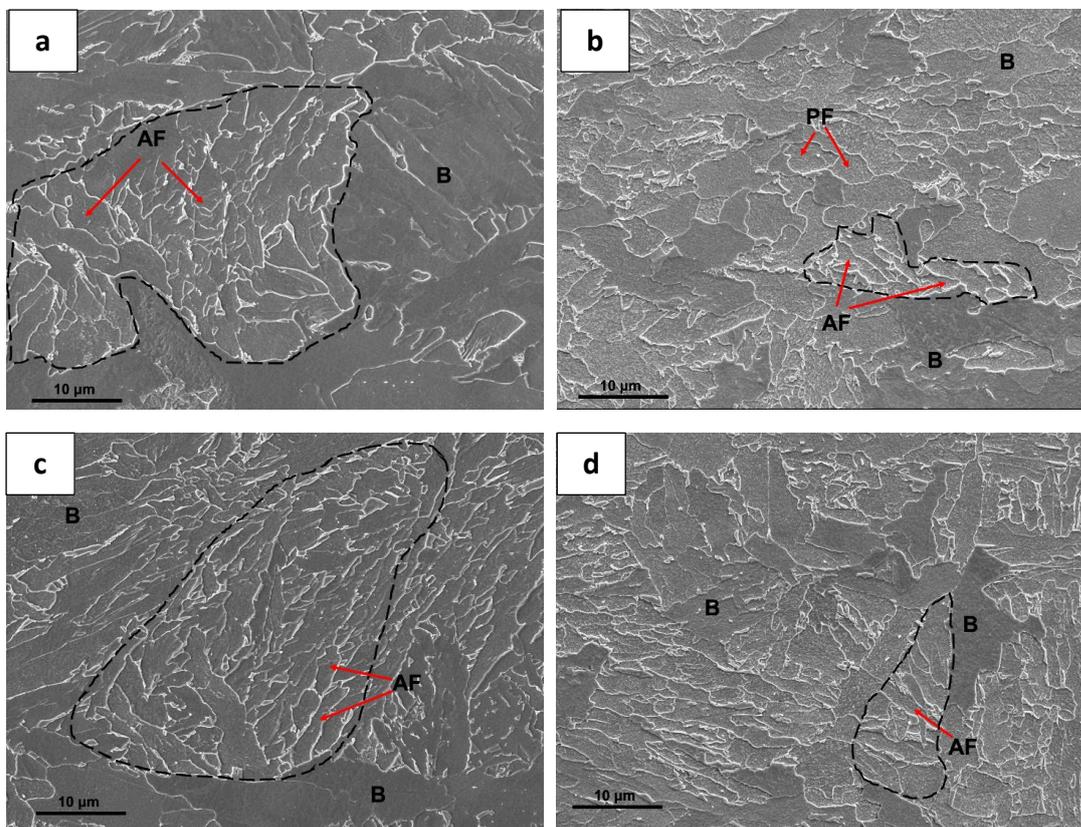
Cooling Rate (°C/s)	Start Temp.(°C)	Finish Temp. (°C)
Deformation Cycle 1		
10	720	498
20	701	481
30	681	468
Deformation Cycle 2		
10	732	531
20	705	484
30	700	454

Microstructural Characterization

The microstructures from cycles 1 and 2 were evaluated by SEM and are depicted on Figure 7.4a-h. The main microconstituents observed were B (granular and upper bainite) and AF. The exception for this observation was found in the sample cooled at 10°C/s and deformed according to the cycle 2 schedule, where a small amount of PF was identified. Dashed lines were drawn to highlight an estimate of the previous austenite grain boundaries and the red arrows point out examples of the AF grains. The SEM images displayed on Figures 7.4a-f show the grain size difference between B and AF, with the latter being much finer and presenting ferrite plates with a non-parallel orientation. This feature originates from the intragranular nucleation behavior of AF, which is augmented by the presence of deformation bands. The nucleation of AF at the deformation bands in low carbon steels was evidenced by various studies¹⁶⁻¹⁹, exhibiting similar microstructures as presented in Figure 7.5. Bai et al. analyzed the effect of deformation and cooling rate on the microstructures of low carbon Nb-B steels. Using TEM micrographs made from the rapidly cooled sample, the authors found that the lengths of the lath ferrite (AF) can attain 20 µm and the width can be as narrow as 0.3 µm. Several individual ferrite laths, also called subunits are parallel and of identical crystallographic orientation to form a packet. These packets grow into the austenite in a specific direction until they meet one another or are interrupted by austenite grain

boundaries or other interfaces. There was no evident occurrence of interlath or intralath carbides observed in this steel ¹⁹⁾. Austenitizing conditions, continuous cooling rate, and isothermal quenching time and temperature have a significant influence on acicular ferrite formation. However, the controversy on whether displacive-controlled or C atoms diffusion-controlled mechanism during acicular ferrite formation remains ⁷⁾.

The microstructure revealed granular bainite sites delimited by polygonal grain boundary regions originated from the primary austenite. MA constituents are formed in carbon-enriched regions and their origin is attributed to the partitioning of carbon contained in austenite during its transformation to ferrite. Dispersed MA in the matrix may be related to the rapid diffusion process that occurs after shear. In regions where carbon segregation occurs, mainly in the grain boundaries, the formation of the MA constituent is identified, as shown in Figure 7.4g and 7.4h.



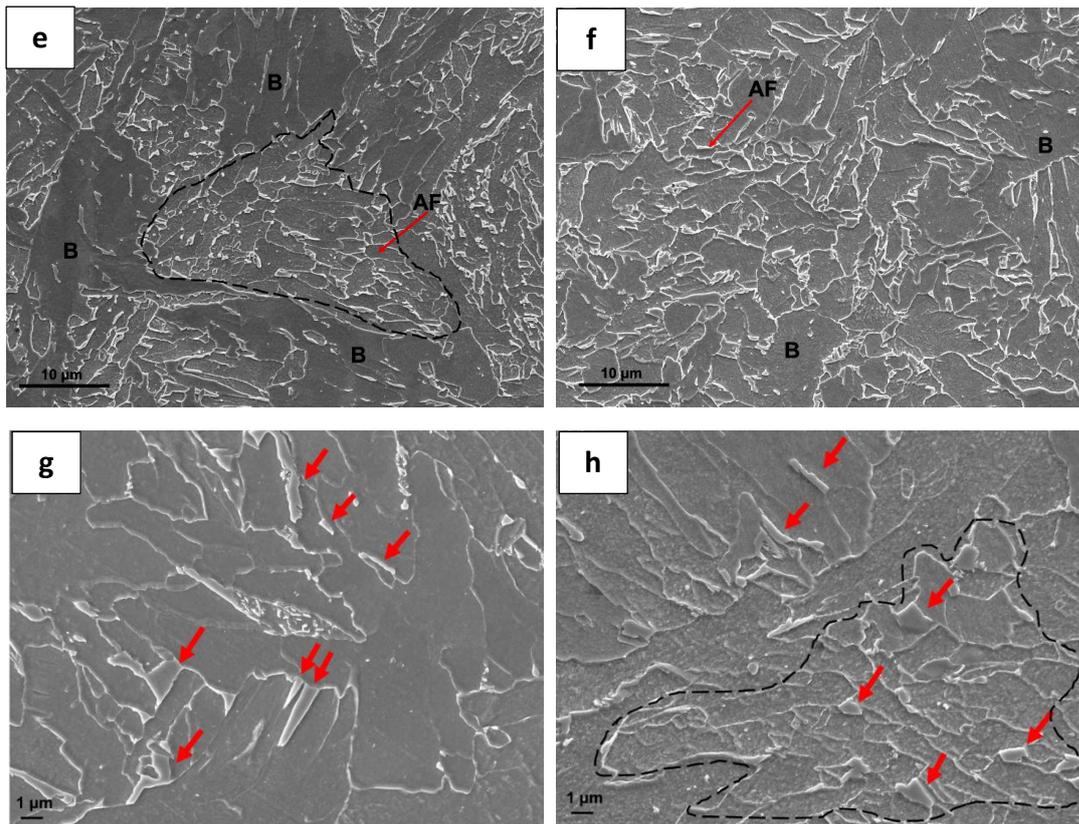


Figure 7.4. Cycle 1 at different cooling rates: (a) 10°C/s, (c) 20°C/s and (e) 30°C/. Cycle 2 at different cooling rates (b) 10°C/s, (d) 20°C/s and (f) 30°C/. MA morphologies are shown in (g) thermomechanical cycle 1 at 10°C/s cooling rate showing a bainite field associated with elongated MA. (h) thermomechanical cycle 2 at 10°C/s cooling rate showing a region with bainite associated with elongated MA and acicular ferrite associated with equiaxed MA.

Figure 7.5 shows an optical micrograph of the cycle 2 sample cooled at 30°C/s as an example of the overall microstructure. The micrograph demonstrates the characteristics of AF, granular bainite (GB) and upper bainite (UB).

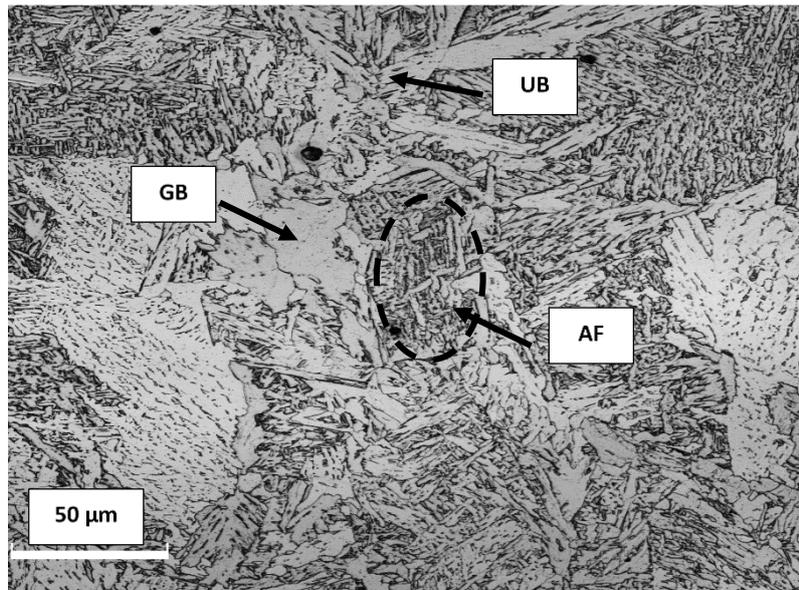


Figure 7.5. Optical micrograph from showing examples of acicular ferrite (AF), granular bainite (GB) and upper bainite (UB).

Vickers HV5 hardness measurements were taken from every sample, as demonstrated on Figure 7.6. For each thermomechanical cycle, faster cooling rates promoted higher hardness, as the microconstituents formed at lower temperatures. When raising austenite deformation from 25% in cycle 1 to 40% in cycle 2, hardness was slightly lower on the latter, although within the margin of error. The exception was at 30°C/s, where the cycle 2 sample displayed 10 HV below the cycle 1 sample. This occurred because at 30°C/s there was the largest difference in the transformation start temperatures between the cycles 1 and 2. Although PF was identified in cycle 2 cooled at 10°C/s, the quantity was insufficient to promote hardness differences from the cycle 1 sample cooled at the same rate.

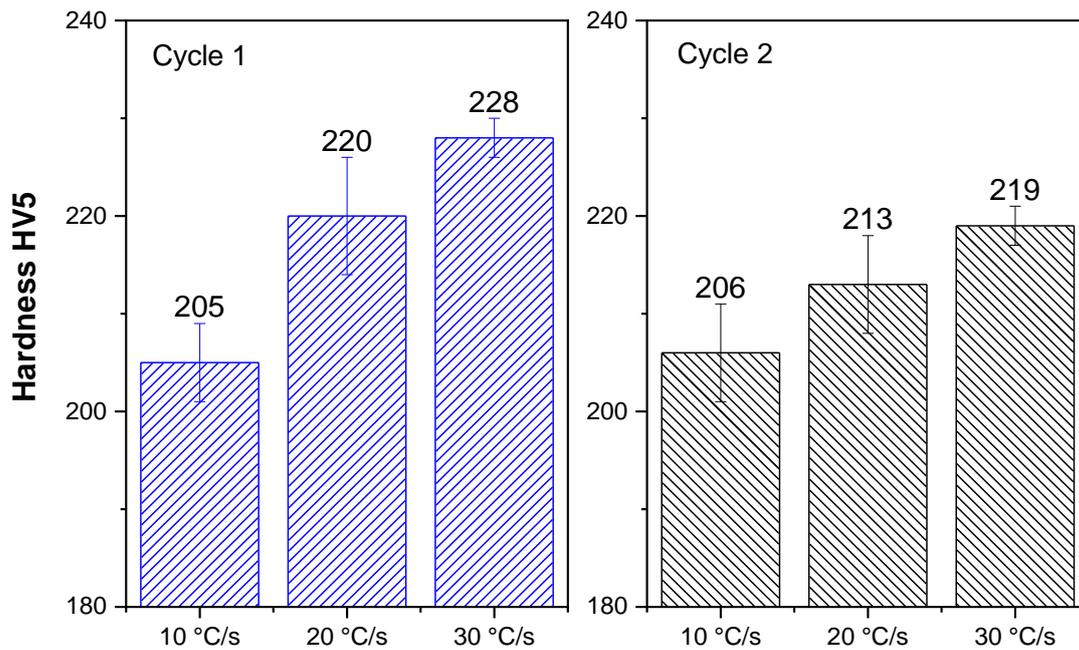


Figure 7.6 – Vickers hardness (HV5) from samples cooled at 10, 20 and 30 °C/s rates. Four individual measurements were taken from each sample and the mean value is presented. (a) Cycle 1 e (b) Cycle 2.

To confirm if B and AF are forming simultaneously, an interrupted dilatometry test was performed as per thermomechanical cycle 1 at 10°C/s and interrupted by quenching. Based on the transformation start temperature obtained by dilatometry, the test was interrupted at 690°C where some amount of transformation was expected to have taken place. The microstructure was analyzed by optical microscopy and Vickers microhardness tests were taken from different microconstituents, as seen on Figure 7.7a-c. Three different microconstituents were identified as acicular ferrite (AF), bainite formed before quenching (B_a), bainite formed during quenching (B_b) and the microhardness tests resulted in 223, 236 and 247 HV₁₀₀, respectively.

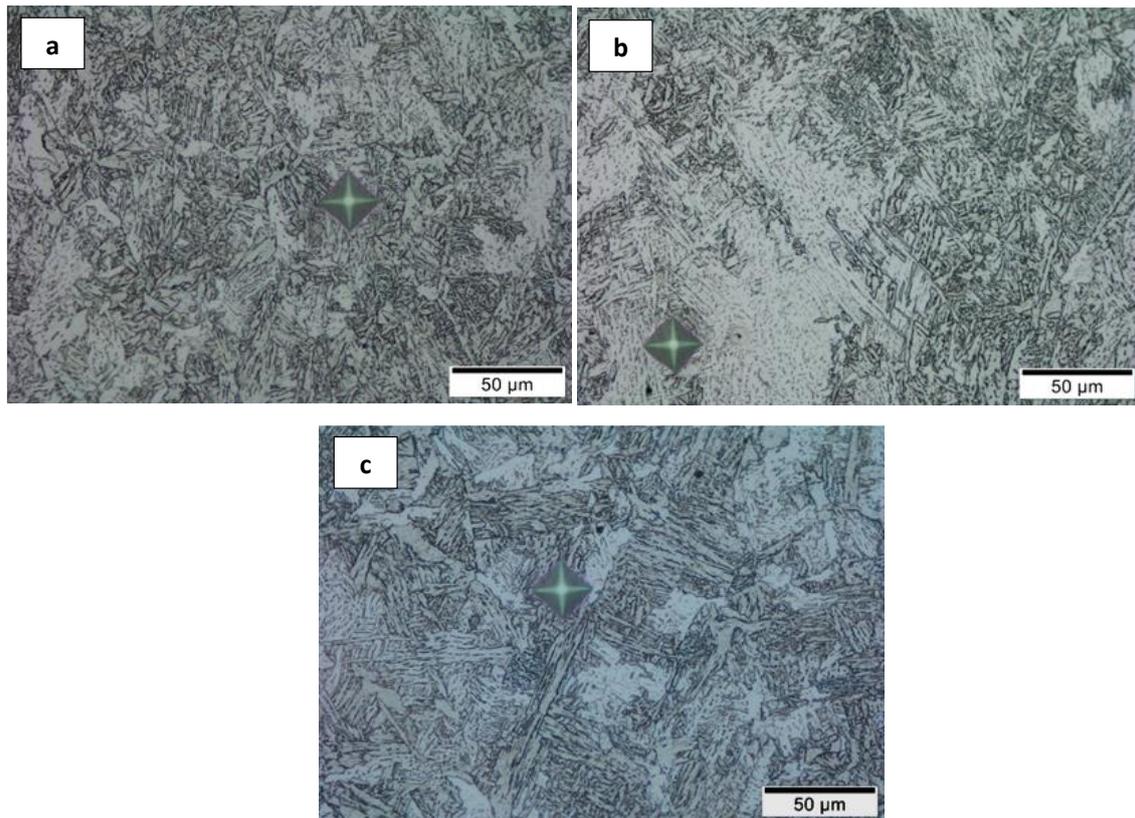


Figure 7.7. Micrographs obtained after thermomechanical cycle 1 and interruption at 690°C. (a) indentation aimed at acicular ferrite, (b) Vickers indentation at bainite formed prior to the cooling interruption (B_a) and (c) Vickers indentation at bainite formed during the cooling interruption (B_b).

Local Misorientation

KAM data were extracted for each sample for a comparison on the level of local misorientation. The variation of the local misorientation is an indication of the level of plastic strain and the dislocation density within the microstructure^{20, 21}). In general, KAM angles above 1° characterize deformed grains with high dislocation density, while recrystallized grains are represented by angles below 1°²²). Figure 7.8 shows KAM maps and local misorientation angles distribution, comparing the influence of the deformation schedule on the misorientation for the 3 cooling rates.

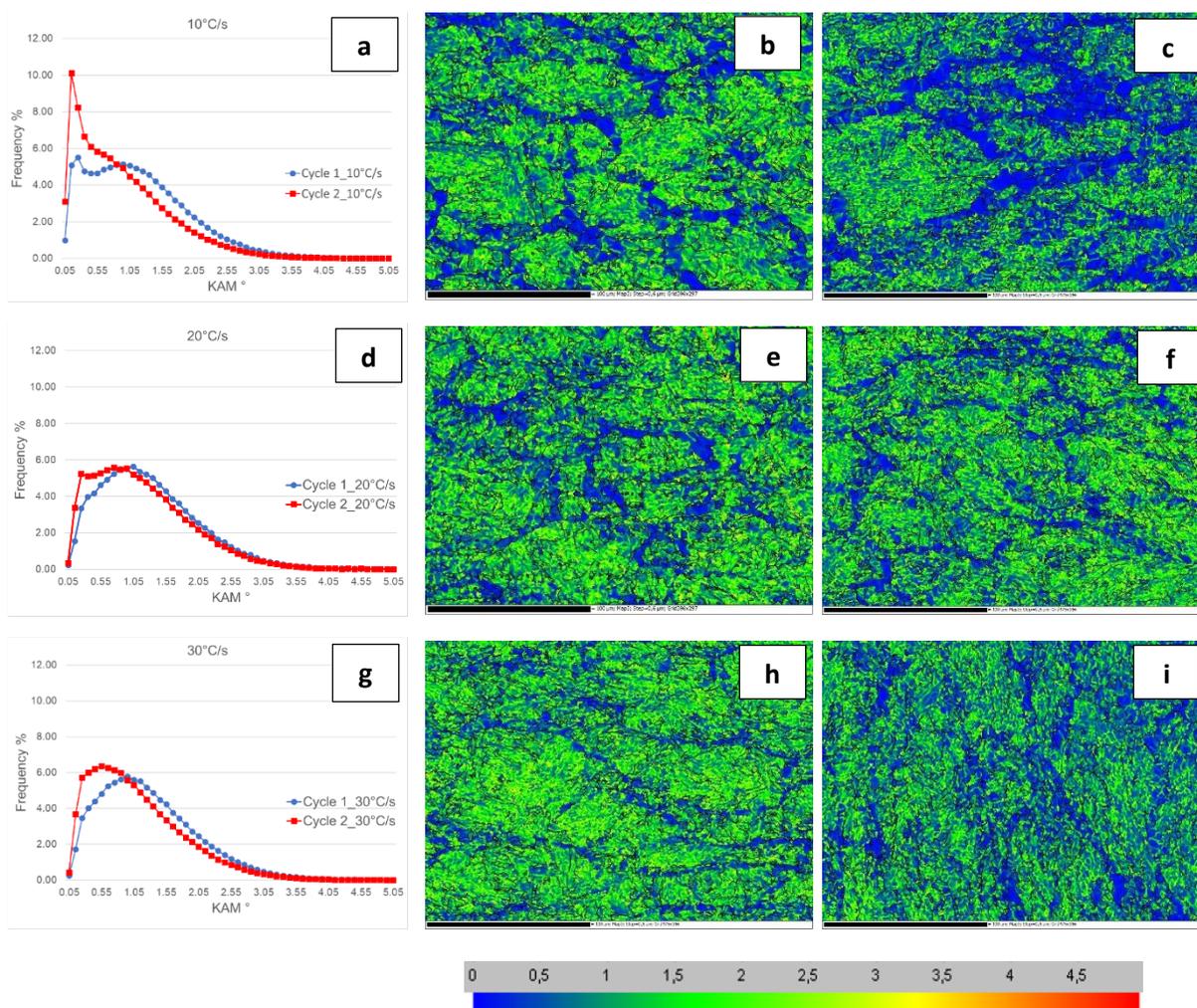


Figure 7.8. (a,d,g) Graphs showing the KAM distribution for each test piece after cooling rates of 10°C/s, 20°C/s and 30°C/s, respectively. Thermomechanical cycle 1 is presented in blue circles and cycle 2 is presented in red squares on the graphs. (b,e,h) KAM maps for cycle 1 in cooling rates of 10°C, 20°C and 30°C/s, respectively. (c,f,i) KAM maps for cycle 2 in cooling rates of 10°C/s, 20°C/s and 30°C/s, respectively.

Discussion

According to the results exposed on Table 7.1, the transformation starting temperatures increase for lower cooling rates and also when higher deformation levels below T_{nr} were applied. The deformation of austenite is responsible for raising the transformation start temperatures, due to the increase in the stored energy. This will promote an increment in the driving force for transformation. The coupling between a higher level of deformation in austenite and lower cooling rate, favored a diffusion based transformation due to an increasing quantity of nucleation sites, enabling the transformation to PF. This result is consistent with the findings from other authors^{23, 24}. The length variation versus the

temperature curve most likely did not register the PF transformation because the volume fraction of this microconstituent was below the detection limit of the instrument. The transformation to ferrite enables the migration of carbon to the neighboring austenite, promoting the stabilization of the latter and delaying the transformation to bainite. As the cooling rate increases there is insufficient time for the diffusion of carbon and austenite transforms to bainite.

The bainitic microconstituents in all samples were identified as granular bainite (GB) and upper bainite (UB). These types of bainite can be categorized as BI and BII, respectively, as per the classification criteria established by Ohmori et al.²⁵⁾ GB presented irregular grain boundaries and the absence of carbide particles between the bainite sub-units. GB is formed first and the partitioned carbon will stabilize the remaining austenite that will generate second phases at the end of the cooling process, such as degenerated pearlite and MA. The cooling conditions also allowed the formation of UB showing a lath type morphology associated with cementite precipitated from carbon enriched austenite.

The austenite condition prior to the cooling process can play an important role on the nucleation of AF and/or B. As the previous austenite grain size becomes smaller, the restriction to the growth of bainitic displacive transformation intensifies. Additionally, when strain is imposed to austenite, deformation bands and higher dislocation density will further suppress the B laths. In contrast AF is restricted by other adjacently nucleated AF instead of the austenite grain boundaries and the austenite deformation substructures²⁶⁾. This leads to AF having small grain sizes in all transformed microstructures.

Gourgues et al. studied in detail the acicular ferrite, bainite, and martensite microstructures found in three low alloy steels. EBSD was used to assess crystallographic features of these microstructures. In each area studied by EBSD mapping, crystallographic packets defined as clusters of points sharing the same crystallographic orientation were compared with morphological packets observed in the corresponding micrograph, as illustrated in Figures 7.4a, b, d and h, and Figure 7.5. Microtexture studies suggested that acicular ferrite and upper bainite grow with Nishiyama–Wassermann relationships with the parent austenite phase, whereas lower bainite and martensite consist of Kurdjumov–Sachs relationships with the parent phase. In summary, EBSD analysis showed that the acicular microstructure consisted of highly intricate, highly misoriented plates having internal low angle boundaries²⁷⁾.

Studies have shown that increasing the deformation in austenite leads to a maximization of AF^{4, 26, 28)}. The higher amount of strain applied in cycle 2, however, did not reflect in the increase of the AF volume fraction. This observation suggests an insufficient amount

of favorable intragranular nucleation sites promoted by the deformation of austenite. Long periods of time between the roughing pass and the finishing pass (Figure 1) can potentially trigger the precipitation of Nb on the recrystallized austenite as the temperature slowly decreases. As a result, there is not enough Nb in solution to activate the solute drag effect and/or deformation induced precipitation that enables the work hardening of austenite during the finishing stage of rolling.

The observation of elongated MA constituents, as depicted on Figure 7.4g, give an indication of the presence of B, whereas equiaxed MA is associated with AF, as indicated within the dashed polygon on Figure 7.4h. This behavior was observed in other works^{29, 30}). The explanation for this difference in morphology is due to the transformation process, where bainite is formed in an organized manner with parallel lath packages and with similar crystallographic orientations³¹), thus the remaining austenite present between the laths will transform in MA with an elongated and coarse morphology. On the other hand, acicular ferrite grows randomly in different directions resulting in an equiaxed and fine MA shape, as presented in Figure 7.4h. The presence of coarse MA constituent can have a detrimental effect on toughness, therefore, the refinement of MA constituent through austenite deformation can mitigate this negative effect on toughness³²).

The interrupted dilatometry test revealed morphological and mechanical differences between B and AF. The bainite formed in high temperature (B_a), prior to the rapid cooling, was characterized as having a granular morphology, exhibiting irregular grains, while the acicular ferrite presented a much finer morphology. Both microconstituents were found to originate simultaneously at 690°C, contrary to what other authors have found in their studies²⁸), where AF is formed at higher temperatures and/or lower cooling rates than B. After rapid cooling, bainite (B_b) was presented as a mixture of upper and lower bainite, having elongated laths accompanied with cementite.

The KAM maps shown on Figure 7.8 revealed that cycle 1, as a general, presented higher local misorientation angles as the cooling rate increased, this implying on the formation of microconstituents with higher strain and dislocation levels when the start of transformation occurred at lower temperatures. This suggests that the predominant kind of bainite found on the continuously cooled samples were the BII type. Cycle 2, however, presented higher KAM levels when cooled at 20°C/s. The KAM distribution demonstrated a shift from the highest frequencies towards lower local misorientations when the deformation increased from 25% in cycle 1 to 40% in cycle 2 at all cooling rates (Figures 7.8 a, d and g). This shift was less prominent for the samples cooled at 20°C/s because the transformation temperatures were practically the same for both cycles, as shown on

Table 7.1. As mentioned previously, at 30°C/s the dilatometry test registered the largest difference between the transformation temperatures in cycles 1 and 2. The lower hardness found on cycle 2 for this cooling rate agrees with the KAM results, as shown on Figure 7.8g.

The KAM distribution at 10°C/s in Figure 7.8a showed a high frequency for low misorientation angles when the de-formation below T_{nr} increased (cycle 2). This result shows that the combination of lower cooling rate and higher austenite deformation favored the formation of low dislocation density microconstituents, enabling some degree of nucleation via diffusion, such as PF. The presence of PF in cycle 2 caused strain relief, lowering the peak frequency to 0.15°. This observation agrees with the microstructure showed on Figure 7.4b.

Conclusions

Dilatometric tests for continuous and interrupted cooling schedules, paired with OM and SEM images, along with microhardness measurements, demonstrated the simultaneous formation of AF and B. Additionally, the precipitation of Nb on the recrystallized austenite during the long period of time between the roughing pass and the finishing pass may have hindered the formation of favorable intragranular nucleation sites for AF after the second deformation pass was applied. These findings suggest that maximizing the volume fraction of AF is an inefficient route for improving toughness in the industrial production of this type of steel. In this scenario other approaches should be pursued for improving the steel mechanical performance, such as improving the overall quality of the continuously cast slab.

The KAM maps and local misorientation distributions revealed a decrease in the internal strain as the percentage of deformation in the austenite increased from 25% to 40%, leading to the identification of polygonal ferrite at the lowest cooling rate. This observation, along with the hardness results, suggests that cycle 1 is favorable for specifications where toughness requirements are less stringent and tensile properties are the main concern.

Acknowledgments: The authors are thankful for the technical support given by CBMM, Gerdau and CIT SENAI. The authors appreciate the efforts from all the professionals involved in the manufacturing of the steel, the laboratory tests, and the technical guidance.

References

1. N. Pourkia, M. Abedini: Proc. ASME IPC, 7th International Pipeline Conference (2008).
2. S. Nafisi, M.A. Arafin, L. Collins, J. Szpunar: Mater. Sci. Eng. A. **531** (2012) 2, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.09.072>.
3. Y.M. Kim, H. Lee, N.J. Kim: Mater. Sci. Eng. A. **478** (2008) 361, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.06.035>.
4. Z. Tang, W. Stumpf: Mater. Charac. **59** (2008) 717, <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2007.06.001>.
5. D.S. Sarma, V. Karasev, P.G. Jönsson: ISIJ Int. **49** (2009) 1063, <https://doi:10.2355/isijinternational.49.1063>.
6. Y. Smith, A. Coldren, R. Cryderman: Climax Molybdenum Company (Japan) Ltd, Kyoto, (1972), 119.
7. Y. Shao, C. Liu, Z. Yan, H. Li, Y. Liu: J. Mater. Res. Technol. **34** (2018) 737, <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.11.020>.
8. F. Boratto, R. Barbosa, S. Yue, J.J. Jonas: Thermec 88, ISIJ (1988) 383.
9. F. Boratto, S. Yue, J.J. Jonas, T.H. Lawrence: Thermec 88, ISIJ (1988) 519.
10. Center for Innovation and Technology SENAI FIEMG, Unpublished internal report, (2021).
11. R.A. Farrar, Z. Zhang: J. Mater. Sci. Lett. **12** (1993) 1606.
12. P.E. Repas: International Conference of Technology and Application of HSLA Steels. 1983; 3.
13. M-C. Zhao, K. Yang, F-R. Xiao, Y. Shan: Mater. Sci. Eng. A. **355** (2003) 126. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00074-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00074-1).
14. Z. Tang, W. Stumpf: Mater. Sci. Eng. A. **25** (2008) 391. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.01.060>.
15. J.M. Cabrera, I. Mejía, S. Medina: 22^a. Conferencia del Acero IAS, 1a. ed. Instituto Argentino de Siderurgia, (2018), 1 (in Spanish).
16. J.R. Yang, C.Y. Huang, C.S. Chiou: ISIJ Int. **35** (8) (1995), 1013. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.35.1013>.

17. S. Yamamoto, H. Yokoyama, K. Yamada, M. Niikura: *ISIJ Int.* **35 (8)** (1995), 1020.
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.35.1020>.
18. C.S. Chiou, J.R. Yang, C.Y. Huang: *Mater. Chem. Phys.* (2001), 113.
[https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(00\)00379-5](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(00)00379-5)
19. D.Q. Bai, S. Yue, T.M. Maccagno, J.J. Jonas: *ISIJ Int.* **38 (4)** (1998), 371.
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.38.371>.
20. E.P. Kwon, S. Fujieda, K. Shinoda, S. Suzuki: *Mater. Sci. Eng. A* **528** (2011), 5007. <http://doi:10.1016/j.msea.2011.03.033>.
21. S. Ghosh, J. Kömi, S. Mula: *Mater. Des.* **186** (2020), 108297 1.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108297>.
22. H. Li, E. Hsu, J. Szpunar: Utsunomiya, H.; Sakai, T: *J. Mater. Sci.* **43**, (2008), 7148. <http://10.1007/s10853-008-3021-3>.
23. X. Zhou, Y. Chen, Y. Jiang, Y. Li: *Mater. Res. Express* **6** (2019), 1.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab6e7c>.
24. M. Ali, T. Nyu, A. Kaijalainen, V. Javaheri, H. Tervo, J. Hannula, M. Somani, J. Komi: *Mater. Sci. Eng. A.* **819** (2021), 141453 1.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141453>.
25. Y. Ohmori, H. Ohtani, T. Kunitake: *ISIJ Int.* **11** (1971), 1690.
https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.57.10_1690.
26. H. Zhao, E.J. Palmiere: *Mater. Charact* **145** (2018), 479.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.09.013>.
27. A.-F. Gourgues, H.M. Flower, T.C. Lindley: *Mater. Sci. Technol.* **16** (2000), 26.
<https://doi.org/10.1179/026708300773002636>.
28. H. Zhao, B.P. Wynne, E.J. Palmiere, *J. Mater. Sci.* **53** (2018), 3785.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.09.013>.
29. H. Zhao, E.J. Palmiere: *Metall Mater Trans A.* **48** (2017), 3389.
<https://doi.org/10.1007/s11661-017-4197-4>.
30. I.A. Yakubtsov, J.D. Boyd: *Mater. Sci. Technol.* **17** (2001) 296.
<http://dx.doi.org/10.1179/026708301773002491>.
31. H.K.D.H. Bhadeshia, J.W. Christian: *Metall. Mater. Trans A.* **21** (1990), 767.
<https://doi.org/10.1007/BF02656561>.

32. E. Bonnevie, G. Ferriere, A. Ikhlef, D. Kaplan, J.M. Orain: Mater. Sci. Eng. A. **385** (2004) 352. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.06.033>.

8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este estudo contemplou a avaliação da influência dos parâmetros do processo de laminação (quantidade de deformação na fase de acabamento) e de resfriamento nas características microestruturais e cristalográficas de um aço microligado de baixo Mn e alto Nb, de modo a otimizar as propriedades mecânicas do aço, particularmente de DWTT. Com base nos resultados obtidos, é possível concluir que:

- Para a liga HTP70 foi constatado que a amostra laminada com deformação de 65% na fase de acabamento (Sample 2) apresentou a melhor combinação de resistência mecânica e DWTT, associada aos maiores valores de KAM e maior intensidade de texturas de deformação.

- A amostra da liga HTP70 laminada com deformação de 75% no acabamento indicou valores de KAM e textura de deformação intermediários, apesar da maior espessura de espera. Este resultado sugere que está ocorrendo recuperação e/ou recristalização parcial na fase de acabamento, conforme também indicado no comportamento da curva de MFS.

- A caracterização microestrutural da liga HTP70 mostrou que a quantidade de contornos de alto ângulo (HAGB) foi insuficiente para entregar um resultado de DWTT satisfatório.

- As simulações de ciclos termomecânicos por dilatométrica da liga HTP95 mostraram que a bainita e a ferrita acicular são formadas simultaneamente neste aço, não sendo possível fazer uma separação de campos distintos por curvas TRC. Isto implica que a maximização da ferrita acicular é um método ineficiente para aumentar a tenacidade na prática industrial.

- Os resultados microestruturais obtidos nas simulações com a liga HTP95 sugerem que tempos de espera entre desbaste e acabamento muito prolongados podem provocar a precipitação de Nb na austenita recristalizada. Este Nb não contribuirá para o encruamento da austenita durante o acabamento, podendo levar à recuperação ou recristalização parcial dela, eliminando sítios intragranulares para nucleação da ferrita acicular.

- As simulações de ciclos termomecânicos por dilatométrica da liga HTP95 associadas às caracterizações via KAM, mostraram que maiores deformações da austenita podem implicar na ativação de transformações difusionais se as taxas e as temperaturas de

início de resfriamento não forem suficientemente altas, acarretando perda de resistência mecânica.

9. SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

Para trabalhos e publicações futuras sugere-se coletar mais evidências da ocorrência da precipitação de partículas de Nb na austenita recristalizada durante o tempo de espera entre desbaste e acabamento. Com isto será possível desenhar um processo de laminação que permita melhor aproveitamento do Nb para a precipitação induzida por deformação no acabamento ou mesmo para precipitação interfásica durante o resfriamento, dependendo das propriedades mecânicas desejadas.