



**República Federativa do Brasil**  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) PI 0519639-6 B1**

**(22) Data do Depósito:** 29/11/2005

**(45) Data de Concessão:** 22/03/2016  
**(RPI 2359)**



---

**(54) Título:** PROCESSO PARA FABRICAR UM AÇO CARBONO, E, AÇO CARBONO LIGADO

**(51) Int.Cl.:** C22C 38/18; C22C 38/34; C22C 38/38; C21D 6/00

**(30) Prioridade Unionista:** 29/12/2004 US 11/027334

**(73) Titular(es):** MMFX TECHNOLOGIES CORPORATION

**(72) Inventor(es):** GRZEGORZ J. KUSINSKI, GARETH THOMAS

## “PROCESSO PARA FABRICAR UM AÇO CARBONO, E, AÇO CARBONO LIGADO”

### FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

#### 1. Campo da invenção

[0001] Esta invenção diz respeito ao campo de aços ligados, particularmente aqueles de alta resistência, tenacidade, resistência à corrosão e ductilidade, e também a tecnologia do processamento de aços ligados para formar microestruturas que conferem ao aço propriedades físicas e químicas particulares.

#### 2. Descrição da Tecnologia Anterior

[0002] Aços ligados de alta resistência e tenacidade cujas microestruturas são compósitos de fases martensita e austenita são revelados nas patentes dos Estados Unidos e pedidos de patente internacionais publicados seguintes, cada um dos quais está aqui incorporado pela referência na sua íntegra:

4.170.497 (Gareth Thomas e Bangaru V.N. Rao), publicada em 9 de outubro de 1979 sobre um pedido depositado em 24 de agosto de 1977.

4.170.499 (Gareth Thomas e Bangaru V.N. Rao), publicada em 9 de outubro de 1979 sobre um pedido depositado em 14 de setembro de 1978 como uma continuação em parte do pedido anterior depositado em 24 de agosto de 1977.

4.619.714 (Gareth Thomas, Jae-Hwan Ahn e Nack-Joon Eam), publicada em 28 de outubro de 1986 sobre um pedido depositado em 29 de novembro de 1984, como uma continuação em parte de um pedido anterior depositado em 6 de agosto de 1984.

4.671.827 (Gareth Thomas, Nack J. Kim e Ramamoorthy Ramesh), publicada em 9 de junho de 1987 sobre um pedido depositado em 11 de outubro de 1985 6.273.968 B1 (Gareth Thomas), publicada em 14 de

agosto de 2001 sobre um pedido depositado em 28 de março de 2000.

6.709.534 B1 (Grzegorz J. Kusinski, David Pollack e Gareth Thomas), publicada em 23 de março de 2004 sobre um pedido depositado em 14 de dezembro de 2001.

6.746.548 (Grzegorz J. Kusinski, David Pollack e Gareth Thomas), publicada em 8 de junho 2004 sobre um pedido depositado em 14 de dezembro de 2001.

WO 2004/046400 A1 (MMFX Technologies Corporation; Grzegorz J. Kusinski e Gareth Thomas, inventores), publicado em 3 de junho de 2004.

[0003] A microestrutura exerce um papel chave no estabelecimento das propriedades de uma liga de aço particular, a resistência de tenacidade da liga dependendo não apenas da seleção e quantidades de elementos de liga, mas também das fases cristalinas presentes e de seus arranjos na microestrutura. Ligas destinadas ao uso em certos ambientes exigem maior resistência e tenacidade, enquanto outras exigem igualmente ductilidade. Geralmente, a combinação ideal de propriedades inclui propriedades conflitantes entre si, uma vez que certos elementos de liga, características microestruturais, ou ambos que contribuem para uma propriedade podem prejudicar uma outra.

[0004] As ligas reveladas nos documentos supralistados são ligas de aço carbono que têm microestruturas consistindo de ripas de martensita alternadas com filmes finos de austenita. Em alguns casos, a martensita está dispersa com precipitados de carbonetos produzidos pelo auto-revenimento. O arranjo no qual as ripas de martensita são separadas pelos filmes de austenita é referido como uma "ripa deslocada", ou simplesmente estrutura de "ripas", e é formada primeiramente pelo aquecimento da liga na faixa austenítica, em seguida pelo resfriamento da liga abaixo da temperatura de início de martensita,  $M_s$ , que é a temperatura na qual a fase martensita primeiramente

começa se formar. Este resfriamento final leva a liga para uma faixa de temperatura na qual a austenita transforma-se na estrutura de ripas de martensita-austenita, e é seguido pelo processamento metalúrgico padrão, tais como lingotamento, tratamento térmico, laminação e forjamento, para se atingir a forma desejada do produto e para refinar a estrutura de ripas como um arranjo alternado de ripas e filme fino. Esta estrutura de ripas é preferivelmente uma estrutura de martensita maclada, uma vez que a estrutura alternada de ripas e filme fino tem maior tenacidade. As patentes também revelam que o excesso de carbono nas regiões de martensita da estrutura precipita-se durante o processo de resfriamento para formar cementita (carboneto de ferro,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ). Esta precipitação é conhecida como "auto-revenimento". A patente '968 revela que o auto-revenimento pode ser evitado limitando-se a escolha dos elementos de liga de maneira tal que a temperatura de início de martensita  $M_s$  seja  $350^\circ\text{C}$  ou mais. Em certas ligas, os carbonetos produzidos pelo auto-revenimento aumentam a tenacidade do aço, enquanto em outros os carbonetos limitam a tenacidade.

[0005] A estrutura de ripas produz um aço de alta resistência que é tanto tenaz como dúctil, qualidades que são necessárias para resistência à propagação de trincas e para conformabilidade suficiente para permitir a fabricação bem-sucedida de componentes de engenharia a partir do aço. O controle da fase martensita para se conseguir uma estrutura de ripas, em vez de uma estrutura maclada, é um dos meios mais efetivos de se atingirem os níveis necessários de resistência e tenacidade, enquanto os filmes finos de austenita retida contribuem para a ductilidade e conformabilidade do aço. A obtenção da microestrutura de ripas sem a estrutura maclada é alcançada por meio de uma seleção criteriosa da composição da liga, que, por sua vez, afeta o valor de  $M_s$ , e por protocolos de resfriamento controlado.

[0006] Um outro fator que afeta a resistência e tenacidade do aço é a presença de gases dissolvidos. Gás hidrogênio em particular é conhecido por

causar fragilidade, bem como uma redução na ductilidade e capacidade de suportar carga. Sabe-se que trincamento e falhas por fratura frágil catastróficas ocorrem a tensões abaixo do limite de escoamento do aço, particularmente em aços de tubulações e aços estruturais. O hidrogênio tende a difundir ao longo dos contornos de grão do aço e combinar com o carbono no aço para formar gás metano. O gás acumula-se em pequenos vazios nos contornos de grão onde ele eleva a pressão que inicia as trincas. Um dos métodos pelos quais hidrogênio é removido do aço durante o processamento é degaseificação a vácuo, que tipicamente é feita no aço na forma fundida a pressões variando de cerca de 1 torr a cerca de 150 torr. Em certas aplicações, tais como aços produzidos em escala piloto, operações envolvendo fornos de arco elétrico, e operações envolvendo estações de metalurgia de panela, degaseificação a vácuo de aço fundido não é econômica, e tanto é usado um vácuo limitado como nenhum vácuo. Nessas aplicações, o hidrogênio é removido por meio de um tratamento térmico de recozimento. Condições típicas para o tratamento são uma temperatura de 300-700°C e um tempo de aquecimento de diversas horas, tal como doze horas. Isto remove o hidrogênio dissolvido, mas infelizmente também causa precipitação de carbonetos. Uma vez que a precipitação de carbonetos é o resultado da expulsão de carbono das fases que são supersaturadas com carbono, a precipitação ocorre nas interfaces das diferentes fases ou entre os grãos. Os precipitados nesses locais reduzem a ductilidade do aço e fornecem sítios onde a corrosão é facilmente iniciada.

[0007] Em muitos casos, a precipitação de carbonetos é muito difícil de se evitar, particularmente uma vez que a formação de aço multifásico necessariamente envolve transformações de fase pelo aquecimento ou resfriamento, e o nível de saturação de carbono em uma fase particular varia de uma fase para a seguinte. Assim, baixa ductilidade e suscetibilidade a corrosão são geralmente problemas que não são facilmente controláveis.

## SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[0008] Descobriu-se recentemente que são fabricados aços carbonos e aços ligas duros, dúcteis e resistentes a corrosão com um menor risco de falha por causa dos precipitados de carbonetos por meio de um processo que inclui a formação de uma combinação de regiões de ferrita e regiões de ripas de martensita-austenita (regiões contendo ripas de martensita alternadas com filmes finos de austenita), com sítios de nucleação nas regiões de ferrita para precipitação de carbonetos. Os sítios de nucleação direcionam a precipitação de carbonetos para os interiores das regiões de ferrita e desfavorecem assim a precipitação nos contornos de fases ou grãos. O processo inicia com a formação de uma fase austenita substancialmente sem martensita ou por uma combinação de austenita sem martensita e ferrita como fases separadas. O processo então continua com o resfriamento da fase austenita para converter uma parte da austenita a ferrita, permitindo ainda que carbonetos precipitem na massa da ferrita recém-formada. Esta fase ferrita recém-formada que contém pequenos precipitados de carbonetos nos sítios sem ser os contornos de fase é denominada "bainita inferior". As fases combinadas resultantes (austenita, bainita inferior e em alguns casos ferrita) são então resfriadas a uma temperatura abaixo da temperatura de início de martensita para transformar a fase austenita em uma estrutura de ripas de martensita-austenita. O resultado final é, portanto, uma microestrutura que contém uma combinação da estrutura de ripas e bainita inferior, ou uma combinação da estrutura de ripas, bainita inferior e ferrita (sem carbonetos), e pode ser conseguida tanto pelo resfriamento contínuo como pelo resfriamento combinado com tratamentos térmicos. Os precipitados de carbonetos formados durante a formação da bainita inferior protegem a microestrutura de precipitação de carbonetos indesejados nos contornos de fase e contornos de grãos durante resfriamento subsequente e qualquer processamento térmico adicional. Esta invenção baseia-se tanto no processo como nas ligas

multifásicas produzidas pelo processo. Efeitos análogos resultarão de se deixar que nitretos, carbonitretos ou outros precipitados se formem na massa da região de ferrita, onde eles servirão como sítios de nucleação que impedirão precipitação de quantidades adicionais dessas espécies nos contornos de fases ou grãos.

[0009] Esses e outros recursos, objetivos, vantagens e modalidades da invenção ficarão mais bem entendidos a partir da descrição seguinte.

#### DESCRIÇÃO RESUMIDA DAS FIGURAS

[00010] A figura 1 é um diagrama cinético temperatura-tempo-transformação esquemático para um aço liga de acordo com o escopo da presente invenção.

[00011] A figura 2 é um diagrama cinético temperatura-tempo-transformação esquemático para um segundo aço ligado, diferente daquele da figura 1, mas ainda de acordo com o escopo da presente invenção.

[00012] A figura 3 é uma representação de um protocolo de resfriamento de acordo com o escopo da invenção e os estágios da microestrutura resultante para a liga da figura 1.

[00013] A figura 4 é uma representação de um protocolo de resfriamento diferente e os estágios microestruturais correspondentes para a liga da figura 1, fora do escopo da invenção.

[00014] A figura 5 é uma representação de um protocolo de resfriamento de acordo com o escopo da invenção e os estágios da microestrutura resultante para a liga da figura 2.

[00015] A figura 6 representa similarmente a liga da figura 2, mas com um protocolo de resfriamento e estágios microestruturais correspondentes que estão fora do escopo da invenção.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO E DE MODALIDADES PREFERIDAS

[00016] O termo "precipitados de carbonetos" refere-se a

agrupamentos ou fases de componentes de carbono, basicamente  $\text{Fe}_3\text{C}$  (cementita) e  $\text{M}_x\text{C}_y$  em geral (onde "M" representa um elemento metálico e os valores "x" e "y" dependem do elemento metálico) que são fases separadas independentes dos reticulados cristalinos das fases austenita, martensita e ferrita. Quando precipitados de carbonetos estão presentes na fase ferrita massiva, os precipitados são envolvidos pela ferrita, mas não são parte do reticulado de ferrita. Expressões que estabelecem que não existe "substancialmente nenhum precipitado de carbonetos" nos contornos de fase ou em outros contornos querem dizer que, se de algum modo houver algum precipitado de carboneto nesses contornos, a quantidade de tal precipitado é muito pequena a ponto de não contribuir significativamente para a suscetibilidade da liga a corrosão, ou de afetar adversamente a ductilidade da liga. O termo "sem carbonetos" é aqui usado para indicar uma ausência de precipitados de carbonetos, mas não necessariamente uma ausência de átomos de carbono.

[00017] Fases cristalinas que consistem em ferrita com pequenos precipitados de carbonetos dispersos na massa da ferrita, mas não nos contornos de fases, são também referidos aqui como "bainita inferior". Os precipitados de carbonetos nessas fases de bainita inferior são preferivelmente de um tamanho tal que a maior dimensão dos precipitados típicos seja cerca de 150 nm ou menos, e mais preferivelmente de cerca de 50 nm a cerca de 150 nm. O termo "maior dimensão" denota a maior dimensão linear do precipitado. Para precipitados que são aproximadamente esféricos, por exemplo, a maior dimensão é o diâmetro, ao passo que, para precipitados que são de forma retangular ou alongada, a maior dimensão é o comprimento do lado maior ou, dependendo da forma, a diagonal. Bainita inferior deve ser diferenciada de "bainita superior", que se refere a ferrita com precipitados de carboneto que são em geral de maior tamanho que os da bainita inferior e que residem nos contornos de grãos e nos contornos de fases, em vez (ou em



adição) aos que residem na massa da ferrita. O termo "contornos de fases" é aqui usado para referir-se a interfaces de regiões de fases diferentes, e inclui interfaces de ripas de martensita e filmes finos de austenita, bem como interfaces de regiões de martensita-austenita e regiões de ferrita, ou entre regiões martensita-austenita e regiões de bainita inferior. Bainita superior é formada a menores velocidades de resfriamento do que as pelas quais forma-se bainita inferior e a maiores temperaturas. A presente invenção procura evitar microestruturas que contêm bainita superior.

[00018] As composições de liga usadas na prática desta invenção são aquelas que têm uma temperatura de início de martensita  $M_s$  de cerca de  $330^{\circ}\text{C}$  ou mais, e preferivelmente  $350^{\circ}\text{C}$  ou mais. Embora elementos de liga em geral afetem a  $M_s$ , o elemento de liga que exerce a maior influência na  $M_s$  é carbono, e a limitação da  $M_s$  na faixa desejada é em geral conseguida limitando-se o teor de carbono da liga a um máximo de 0,35%. Em modalidades preferidas da invenção, o teor de carbono está na faixa de cerca de 0,03% a cerca de 0,35% e, em modalidades mais preferidas, na faixa de cerca de 0,05% a cerca de 0,33%, todas em peso.

[00019] Conforme notado anteriormente, esta invenção é aplicável tanto a aços carbono como aços liga. O termo "aços carbono" na forma usada na tecnologia tipicamente refere-se a aços cujo teor de elementos de liga total não excede 2%, enquanto o termo "aços liga" tipicamente refere-se a aços com maiores teores totais de elementos de liga. Nas composições de liga preferidas desta invenção, cromo é incluído a um teor de pelo menos cerca de 1,0%, e preferivelmente de cerca de 1,0% a cerca de 11,0%. Manganês pode também estar presente em certas ligas de acordo com o escopo desta invenção e, quando manganês estiver presente, seu teor é no máximo cerca de 2,5%. Um outro elemento de liga que pode também estar presente em certas ligas dentro do escopo da presente invenção é o silício, o qual, quando presente, preferivelmente terá de cerca de 0,1% a cerca de 3%. Exemplos de outros

elementos de liga incluídos nas várias modalidades da invenção são níquel, cobalto, alumínio e nitrogênio, tanto individualmente como em combinações. Elementos de microligas, tais como molibdênio, nióbio, titânio e vanádio, podem também estar presentes. Todas porcentagens neste parágrafo estão em peso.

[00020] Tanto a microestrutura intermediária quanto a microestrutura final desta invenção contêm um mínimo de dois tipos de regiões espacial e cristalograficamente distintas. Em certas modalidades, as duas regiões na estrutura intermediária são bainita inferior (ferrita com pequenos precipitados de carboneto dispersos na massa da ferrita) e austenita, e na estrutura final as duas regiões são regiões de bainita inferior e ripas de martensita-austenita. Em certas outras modalidades, uma estrutura preliminar é primeiramente formada antes da formação de bainita, a estrutura preliminar contendo grãos de ferrita (que são sem carbonetos) e grãos de austenita (que são tanto sem martensita quanto sem carbonetos). Esta estrutura preliminar é então resfriada para se conseguir primeiramente a estrutura intermediária (contendo ferrita, bainita inferior e austenita) e em seguida a estrutura final. Na estrutura final, os grãos de ferrita sem carbonetos e as regiões de bainita inferior são retidas, enquanto os grãos de austenita sem martensita e sem carbonetos restantes são transformados na estrutura de martensita e austenita retida (ripas alternadas e filme fino) e grãos de bainita inferior.

[00021] Em cada uma dessas estruturas, os grãos, regiões e diferentes fases formam uma massa contínua. O tamanho de grão individual não é crítico e pode variar bastante. Para melhores resultados, os tamanhos de grão em geral têm diâmetros (ou outra dimensão linear característica) que caem na faixa de cerca de 2 microns a cerca de 100 microns, ou preferivelmente na faixa de cerca de 5 microns a cerca de 30 microns. Na estrutura final na qual os grãos de austenita foram convertidos à estrutura de ripas de martensita-austenita, as ripas de martensita têm em geral cerca de 0,01 micron a cerca de

0,3 micron de largura, preferivelmente de cerca de 0,05 micron a cerca de 0,2 micron, e os filmes de austenita fina que separam as ripas de martensita são em geral de menor largura que as ripas de martensita. Os grãos de bainita inferior podem também variar bastante no conteúdo em relação à fase austenita ou martensita-austenita, e as quantidades relativas não são críticas para a invenção. Na maioria dos casos, entretanto, melhores resultados serão obtidos quando os grãos de austenita ou martensita-austenita constituírem de cerca de 5% a cerca de 95% da microestrutura, preferivelmente de cerca de 15% a cerca de 60%, e mais preferivelmente de cerca de 20% a cerca de 40%. As porcentagens neste parágrafo são em volume, em vez de peso.

[00022] Embora esta invenção estenda-se a ligas com as microestruturas supradescritas independentes das etapas de processamento metalúrgico particulares usadas para se alcançar a microestrutura, certos procedimentos de processamento são preferidos. Para certas microestruturas, os procedimentos começam pela combinação dos componentes apropriados necessários para formar uma liga da composição desejada, em seguida a homogeneização ("encharque") da composição por um período de tempo suficiente e a uma temperatura suficiente para se atingir uma estrutura austenítica uniforme substancialmente sem martensita, com todos elementos e componentes em solução sólida. A temperatura será uma que está acima da temperatura de recristalização da austenita, que pode variar com a composição da liga. Entretanto, em geral, a temperatura apropriada ficará facilmente aparente aos versados na técnica. Na maioria dos casos, os melhores resultados são alcançados pelo encharque a uma temperatura na faixa de 850°C a 1.200°C, e preferivelmente de 900°C a 1.100°C. Laminação, forjamento ou ambos são opcionalmente realizados na liga nesta temperatura.

[00023] Uma vez que a fase austenita esteja formada, a composição da liga é resfriada a uma temperatura em uma região intermediária, ainda acima da temperatura de início de martensita, a uma velocidade que fará com que

uma parte da austenita se transforme em bainita inferior, deixando o restante como austenita. As quantidades relativas de cada uma das duas fases irão variar tanto com a temperatura na qual a composição é resfriada quanto com os níveis de elementos de liga. Conforme notado antes, as quantidades relativas das duas fases não são críticas para a invenção, e podem variar, com certas faixas sendo preferidas.

[00024] A transformação de austenita em bainita inferior antes do resfriamento na região de martensita é controlada pela velocidade de resfriamento, isto é, a temperatura na qual a austenita é abaixada, a duração de tempo na qual a queda de temperatura é estendida, e a duração de tempo na qual a composição é deixada a qualquer dada temperatura ao longo do caminho de resfriamento no gráfico de temperatura em função do tempo. À medida que a duração de tempo que a liga é mantida a temperaturas relativamente altas é prolongada, regiões de ferrita tendem se formar, primeiramente sem carbonetos e, em seguida, com altos níveis de carbonetos para resultar em fases ferrita contendo carbonetos que são denominadas perlita e bainita superior com carbonetos em interfaces de fases. Tanto perlita como bainita superior são preferivelmente evitadas, e assim a transformação de uma parte da austenita é conseguida pelo resfriamento rápido o bastante para que a austenita se transforme tanto em ferrita simples como em bainita inferior (ferrita com pequenos carbonetos dispersos na massa de ferrita). O resfriamento que segue a qualquer dessas transformações é então realizado a uma alta velocidade suficiente para novamente evitar a formação de perlita e bainita superior.

[00025] Em certas modalidades desta invenção, conforme notado anteriormente, a estrutura final inclui grãos de ferrita simples além das regiões de bainita inferior e estruturas de ripas de martensita-austenita. Um estágio inicial na formação desta estrutura final é um em que a fase austenita coexiste com a fase ferrita simples. Este estágio pode ser alcançado por qualquer das

duas maneiras – tanto encharcando para produzir completa austenitização seguida pelo resfriamento para transformar parte da austenita em ferrita simples, como formando a combinação austenita-ferrita diretamente pelo aquecimento controlado dos componentes da liga. De qualquer maneira, este estágio preliminar uma vez formado é então resfriado para transformar uma parte da austenita em bainita inferior, essencialmente sem nenhuma mudança nas regiões de ferrita simples. Isto é então seguido por resfriamento adicional a uma velocidade alta o bastante para simplesmente converter a austenita na estrutura de ripas substancialmente sem transformação adicional, tanto na região de ferrita simples como de bainita inferior. Isto é conseguido passando por uma região de tempo-temperatura onde uma parte da austenita é transformada em bainita inferior e em seguida na região onde a austenita remanescente é transformada na estrutura de ripas. Quando são seguidos protocolos que não envolvem a formação preliminar de regiões de ferrita simples (sem carbonetos), o resultado é uma microestrutura final que inclui regiões de bainita inferior e regiões da estrutura de ripas martensita-austenita, sem nenhuma região de ferrita simples e sem precipitados de carboneto em nenhum dos contornos entre as várias regiões. Quando são seguidos protocolos que incluem a formação preliminar de regiões de ferrita simples, o resultado é uma microestrutura final que inclui regiões de ferrita simples, regiões de bainita inferior e regiões de estrutura de ripas de martensita-austenita, novamente sem precipitados de carbonetos em nenhum dos contornos entre as várias regiões.

[00026] O termo "contínuo" é usado aqui para descrever regiões que compartilham um contorno. Em muitos casos, o contorno compartilhado é plano ou no mínimo tem um contorno alongado relativamente plano. As etapas de laminação e forjamento citadas no parágrafo anterior tendem formar contornos que são planos ou pelo menos alongados e relativamente planos. Regiões "contíguas" nesses casos são assim alongadas e substancialmente

planas.

[00027] As velocidades de resfriamento apropriadas necessárias para formar fase ferrita contendo precipitados de carbonetos e evitar a formação de perlita e bainita superior (ferrita com precipitados de carbonetos relativamente grandes nos contornos de fases) são evidentes a partir do diagrama de tempo-temperatura-transformação cinético para cada liga. O eixo vertical do diagrama representa a temperatura e o eixo horizontal representa o tempo, e as curvas no diagrama indicam as regiões onde cada fase existe tanto por si própria como em combinação com uma ou mais outras fases. Esses diagramas são bem conhecidos na tecnologia e encontram-se facilmente disponíveis na literatura publicada. Um diagrama típico como esses está mostrado em Thomas, patente U.S. 6.273.968 B1, supra-referida. Dois diagramas adicionais estão mostrados nas figuras 1 e 2.

[00028] As figuras 1 e 2 são diagramas de tempo-temperatura-transformação cinéticos para duas ligas que são escolhidas para ilustrar a invenção. As regiões de temperatura e tempo nas quais diferentes fases são formadas estão indicadas nesses diagramas pelas linhas curvas que são os limites das regiões indicando onde cada fase primeiramente começa se formar. Em ambas as figuras, a temperatura de início de martensita  $M_s$  está indicada pela linha horizontal 10, e o resfriamento acima da linha até abaixo da linha resultará na transformação de austenita em martensita. A região que fica fora (nos lados convexos) de todas as curvas e acima da linha  $M_s$  em ambos os diagramas representa a fase toda de austenita. Os locais das linhas limites para cada uma das fases mostradas nos diagramas irá variar com a composição da liga. Em alguns casos, uma pequena variação em um único elemento deslocará uma das regiões a uma distância significativa para a esquerda ou direita, ou para cima ou para baixo. Certas variações farão com que uma ou mais regiões desapareçam por completo. Assim, por exemplo, uma variação de 2% no teor de cromo ou uma variação similar no teor de

manganês pode causar uma diferença similar à que existe entre as duas figuras. Por conveniência, cada diagrama é dividido em quatro regiões I, II, III, IV, separadas por linhas inclinadas 11, 12, 13. As regiões de fase delineadas pelas curvas são uma região de bainita inferior 14, uma região de ferrita simples (sem carbonetos) 15, uma região de bainita superior 16 e uma região de perlita 17.

[00029] Nas ligas tanto da figura 1 como da figura 2, se o estágio inicial do processo for austenitização completa e o caminho de resfriamento subsequente para completa austenitização for mantido na região do diagrama designada pelo número romano I, o protocolo de resfriamento produzirá a estrutura de ripas de martensita-austenita (ripas de martensita alternadas com filmes finos de austenita) exclusivamente. Em ambos os casos igualmente, se o protocolo de resfriamento permanecer na região designada pelo número romano II, isto é, entre a primeira linha inclinada para trás 11 e a segunda linha inclinada para trás 12, a liga passará pela região de bainita inferior 14 na qual uma parte da fase austenita transformará em uma fase bainita inferior (isto é, uma fase ferrita contendo pequenos carbonetos dispersos por toda a massa da ferrita) coexistindo com a austenita remanescente. À medida que o resfriamento continua além de  $M_s$ , esta fase bainita inferior permanecerá, enquanto a austenita remanescente transforma-se na estrutura de ripas de martensita-austenita. O resultado é uma microestrutura de quatro fases de acordo com a presente invenção.

[00030] Se o resfriamento a partir da condição inicial toda de austenita for realizada a uma menor velocidade em ambas as ligas, o caminho de resfriamento entrará na região designada pelo número romano III. Na liga da figura 1, uma velocidade de resfriamento que é suficientemente baixa seguirá um caminho de resfriamento que entra na região de ferrita simples 15 na qual parte da austenita é convertida a grãos de ferrita simples (sem carbonetos) que coexistem com a austenita remanescente. Em virtude de os locais das várias

regiões na figura 1, uma vez que os grãos de ferrita simples tenham sido formados pelo resfriamento através da região de ferrita simples 15, a liga, com a continuidade do resfriamento, passará através da região de bainita superior 16 na qual grandes precipitados de carbonetos formam-se nos contornos de interfases. Com esta liga particular, isto pode ser evitado somente por meio de uma velocidade de resfriamento que seja alta o bastante para evitar tanto a região de ferrita simples 15 quanto à região de bainita superior 16. O resfriamento final além de  $M_s$  transforma a austenita remanescente na estrutura de ripas de martensita - austenita.

[00031] Na liga da FIG. 2, os locais da fase de ferrita simples 15 e da fase de bainita inferior 16 são deslocados um em relação ao outro. Nesta liga, ao contrário da FIG. 1, o "nariz" ou a extremidade mais à esquerda da região de ferrita simples 15 está à esquerda do "nariz" da região de bainita superior 16, e, assim, um trajeto de resfriamento pode ser concebido que irá permitir que os grãos de ferrita simples se formem, sem também formar bainita superior durante o resfriamento adicional a temperaturas abaixo da temperatura de início da martensita. Nas ligas de ambas as figuras, perlita será formada se as ligas forem mantidas em temperaturas intermediárias o tempo suficiente para fazer com que o trajeto de resfriamento atravesse a região de perlita 17. Quanto mais a curva de resfriamento continuar a partir das regiões de perlita 17 e de bainita superior 16, menor a probabilidade de que precipitados de carboneto irão se formar e regiões com exceção na massa das fases de ferrita, isto é, em regiões com exceção daquelas que ocorrem na região 14 do diagrama. Novamente, é enfatizado que os locais das curvas nestes diagramas são apenas ilustrativos. Os locais podem ser variados ainda mais com as variações na composição da liga. Em qualquer caso, as microestruturas com regiões de ferrita simples e regiões de bainita inferior, mas sem bainita superior, só podem ser formadas, se a região de ferrita simples 15 puder ser alcançada antes da região de bainita superior 16. Isto é



verdadeiro na liga da FIG. 2, mas não na liga da FIG. 1.

[00032] Os protocolos de resfriamento individuais são demonstrados nas figuras seguintes. As FIGS. 3 e 4 ilustram protocolos realizados na liga da FIG. 1, enquanto que as FIGS. 5 e 6 ilustram protocolos realizados na liga da FIG. 2. Em cada caso, o diagrama de transformação - temperatura - tempo da liga é reproduzido na porção superior de cada Figura e as microestruturas em diferentes pontos ao longo do trajeto de resfriamento são mostradas na parte inferior.

[00033] Na FIG. 3 (que se aplica à liga da FIG. 1), um protocolo de resfriamento é mostrado em duas etapas, começando com o estágio todo-austenita ( $\gamma$ ) 21, representado pelas coordenadas no ponto 21a no diagrama, continuando para o estágio intermediário 22 representado pelas coordenadas no ponto 22a no diagrama, e, finalmente, para o estágio final 23 representado pelas coordenadas no ponto 23a no diagrama. A velocidade de resfriamento a partir do estágio todo-austenita 21 para o estágio intermediário 22 é indicada pela linha tracejada 24, e a velocidade de resfriamento a partir do o estágio intermediário 22 para o estágio final 23 é indicada pela linha tracejada 25. O estágio intermediário 22 é constituído por austenita ( $\gamma$ ) 31 contígua com regiões de bainita inferior (ferrita 32 com precipitados de carboneto 33 dentro da massa da ferrita). No estágio final 23, as regiões austeníticas foram transformadas na estrutura de ripas de martensita-austenita consistindo de ripas de martensita 34 alternadas com filmes finos de austenita retida 35.

[00034] O protocolo de resfriamento da figura 4 difere daquele da figura 3 e está fora do escopo da invenção. A diferença entre esses protocolos é que o estágio final 26 do protocolo da figura 4 e seu ponto correspondente 26a no diagrama foram atingidos passando pela rota indicada pela linha tracejada 27 que passa pela região de bainita superior 16. Conforme notado anteriormente, bainita superior contém precipitados de carbonetos 36 nos contornos de grãos e contornos de fases. Esses precipitados interfases são

detrimentais para as propriedades de corrosão e ductilidade da liga.

[00035] As figuras 5 e 6 similarmente representam dois diferentes protocolos de resfriamento, mas aplicados à liga da figura 2. O protocolo de resfriamento da figura 5 começa na região toda austenita e continua nessa região até atingir um ponto 41a no diagrama onde a microestrutura continua toda austenita 41. Por causa das localizações relativas das regiões de ferrita simples 15 e bainita superior 16, pode ser escolhido um caminho de resfriamento que passará pela região de ferrita simples 15 em um ponto de tempo anterior ao da liga da figura 1, e também em um ponto de tempo anterior ao ponto anterior no qual bainita superior 16 formará. No ponto 42a no diagrama, parte da austenita transformou-se em ferrita simples, resultando em uma microestrutura intermediária 42 que contém tanto grãos de austenita ( $\gamma$ ) 44 como de ferrita simples ( $\alpha$ ) 43. Com as posições relativas das regiões de fase no diagrama tempo-temperatura-transformação desta liga, o resfriamento a partir deste estágio intermediário até uma temperatura abaixo da temperatura de início de martensita 10 pode ser feito a uma velocidade alta o bastante para evitar passar pela região de bainita superior 16. Este resfriamento segue um caminho indicado pela linha tracejada 44, que primeiramente passa pela região de bainita inferior 14 para fazer com que uma parte da austenita converta a bainita inferior 46, e em seguida atravesse a temperatura de início de martensita para formar a estrutura de ripas de martensita-austenita 47. Durante essas transformações, as regiões de ferrita sem carbonetos 43 permanecem inalteradas, mas a estrutura final 45, representada pelas coordenadas no ponto 45a no diagrama, contém regiões de ferrita simples 43, além das regiões de ripas de martensita-austenita 47 e das regiões de bainita inferior 46.

[00036] O protocolo de resfriamento da figura 6 difere daquele da figura 5 e está fora do escopo da invenção. A diferença é que o resfriamento no protocolo da figura 6 que segue a transformação para o estágio

intermediário 42 segue um caminho 51 que passar pela região de bainita superior 16 antes de atravessar a temperatura de início de martensita 10 para formar a microestrutura final 52, 52a. Na região de bainita superior 16, os precipitados de carbonetos 53 formam-se nos contornos de fases. Como a microestrutura final da figura 4, esses precipitados interfase são detrimenais para as propriedades de corrosão e ductilidade da liga.

[00037] Os exemplos seguintes são apresentados com propósitos apenas de ilustração.

#### EXEMPLO 1

[00038] Para um aço liga contendo 9% de cromo, 1% de manganês e 0,08% de carbono, o resfriamento da fase austenítica a uma velocidade maior que cerca de 5°C/segundo resultará em uma microestrutura com ripas de martensita-austenita que não contém precipitados de carbonetos. Se for usada uma velocidade de resfriamento mais baixa, a saber, uma na faixa de cerca de 1°C/segundo a cerca de 0,15°C/segundo, o aço resultante terá uma microestrutura contendo regiões de ripas de martensita alternadas com filmes finos de austenita, bem como regiões de bainita inferior (grãos de ferrita com pequenos precipitados de carbonetos na ferrita) mas nenhum precipitado de carbonetos nas interfaces de fase e, portanto, estará de acordo com o escopo da presente invenção. Se a velocidade de resfriamento for reduzida ainda mais abaixo de cerca de 0,1°C/segundo, a microestrutura resultante conterá perlita fina (troostita) com precipitados de carbonetos nos contornos de fase. Pequenas quantidades desses precipitados podem ser toleradas, mas, em modalidades preferidas desta invenção, sua presença é mínima.

[00039] Ligas cujas microestruturas são desenvolvidas de acordo com este exemplo sem entrar nas regiões de bainita superior ou de perlita que em geral terão as seguintes propriedades mecânicas: limite de escoamento 90-120 ksi; limite de resistência 150-180 ksi, alongamento 7-20%.

#### EXEMPLO 2

[00040] Para um aço ligado contendo 4% de cromo, 0,5% de manganês e 0,08% de carbono, o resfriamento a partir da fase austenítica a uma velocidade superior a cerca de 100°C/segundo resultará em uma microestrutura de ripas de martensita-austenita que não contém precipitados de carbonetos. Se for usada uma velocidade de resfriamento mais baixa, a saber, uma que é menor que 100°C/segundo, mas maior que 5°C/segundo, o aço resultante terá uma microestrutura contendo regiões de ripas de martensita alternadas com filmes finos de austenita, bem como regiões de bainita inferior (grãos de ferrita com pequenos precipitados de carbonetos na ferrita) mas sem precipitados de carbonetos nas interfaces de fases, e, portanto, estará de acordo com o escopo da presente invenção. Se a velocidade de resfriamento for reduzida ainda mais para uma faixa de 5°C/segundo a 0,2°C/segundo, a microestrutura resultante conterá bainita superior com precipitados de carbonetos nos contornos de fases, ficando assim fora do escopo desta invenção. Isto pode ser evitado usando uma baixa velocidade de resfriamento seguida por uma alta velocidade de resfriamento. Perlita fina (troostita) será formada a velocidades de resfriamento inferiores a 0,33°C/segundo. Da mesma forma aqui pequenas quantidades de perlita fina podem ser toleradas, mas, na prática preferida desta invenção, somente quantidades mínimas de perlita na melhor das hipóteses estarão presentes.

[00041] Resultados análogos podem ser obtidos com outras composições de ligas de aço. Por exemplo, uma liga contendo 4% de cromo, 0,6% de manganês e 0,25% de carbono e preparada como anteriormente, evitando-se a formação de bainita superior, terá um limite de escoamento de 190-220 ksi, um limite de resistência de 250-300 ksi e um alongamento de 7-20%.

[00042] O exposto é apresentado basicamente com propósito de ilustração. Modificações e variações adicionais dos vários parâmetros da composição de liga e dos procedimentos e condições de processamento

podem ser feitas que ainda incorporam os conceitos básicos e inéditos desta invenção. Esses ocorrerão facilmente aos versados na técnica e estão incluídos no escopo desta invenção. Nas reivindicações anexas, o termo "compreendendo" é usado em um sentido não restritivo para significar "incluindo", e não para significar que elementos adicionais são necessariamente excluídos.

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo para fabricar um aço carbono, o dito processo caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) aquecer uma composição de liga a uma temperatura suficientemente alta para formar uma microestrutura de partida compreendendo uma fase austenita sem martensita, a dita composição de liga tendo uma temperatura de início de martensita de pelo menos 330°C e consistindo de ferro e elementos de liga compreendendo de 0,03% a 0,35% de carbono, de 1,0% a 11,0% de cromo e no máximo 2,5% de manganês;

(b) resfriar a dita microestrutura de partida sob condições que causam sua conversão a uma microestrutura intermediária de austenita, ferrita e carbonetos, a dita microestrutura intermediária compreendendo fases contíguas de austenita e ferrita com precipitados de carbonetos dispersos nas ditas fases ferrita e sem precipitados de carbonetos nos contornos de fases; e

(c) resfriar a dita microestrutura intermediária sob condições que causam sua conversão a uma microestrutura final de martensita, austenita, ferrita e carbonetos, a dita microestrutura final compreendendo regiões de martensita-austenita consistindo de ripas de martensita alternadas com filmes finos de austenita, regiões de ferrita contínuas com as ditas regiões de martensita-austenita, e precipitados de carbonetos dispersos nas ditas regiões de ferrita, sem precipitados de carbonetos nas interfaces das ditas ripas de martensita e os ditos filmes finos de austenita, ou nas interfaces das ditas regiões de ferrita e as ditas regiões de martensita-austenita.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os ditos precipitados de carbonetos têm as dimensões maiores de 150 nm ou menos.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os ditos precipitados de carbonetos têm dimensões maiores de 50 nm a 150 nm.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a dita microestrutura de partida compreende adicionalmente uma fase ferrita desprovida de precipitados de carbonetos, e as ditas microestruturas intermediária e final compreendem cada qual regiões de ferrita sem carbonetos.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a microestrutura de partida consiste em austenita.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a dita composição de liga tem uma temperatura de início de martensita de pelo menos 350°C.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a dita microestrutura de partida é desprovida de carbonetos.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os ditos elementos de liga compreendem adicionalmente de 0,1% a 3% de silício.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os ditos elementos de liga compreendem de 4,0% a 11% de cromo.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que os ditos elementos de liga compreendem de 4,0% a 11% de cromo.

11. Aço carbono ligado produzido por um processo de acordo com a reivindicação 1, em que o dito aço carbono ligado consiste de ferro e elementos de liga compreendendo de 0,03% a 0,35% de carbono, de 1,0% a 11,0% de cromo e no máximo 2,5% de manganês, dito aço carbono ligado sendo caracterizado pelo fato de ter uma microestrutura consistindo de regiões de martensita-austenita consistindo de ripas de martensita alternadas com filmes finos de austenita, regiões de ferrita contíguas com as ditas regiões de martensita-austenita, e precipitados de carbonetos dispersos nas ditas regiões

de ferrita, sem precipitados de carbonetos nas ditas interfaces das ditas ripas de martensita e dos ditos filmes finos de austenita, ou nas interfaces das ditas regiões de ferrita e as ditas regiões de martensita-austenita.

12. Aço carbono ligado, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que a dita microestrutura compreende adicionalmente regiões de ferrita desprovidas de precipitados de carbonetos.

13. Aço carbono ligado, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que as ditas regiões de martensita-austenita são desprovidas de precipitados de carbonetos.

14. Aço carbono ligado, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que a dita microestrutura consiste em regiões de martensita-austenita consistindo de ripas de martensita alternadas com filmes finos de austenita, regiões de ferrita contíguas com as ditas regiões de martensita-austenita, e precipitados de carbonetos dispersos nas ditas regiões de ferrita, sem precipitados de carbonetos nas interfaces das ditas ripas de martensita e nos ditos filmes finos de austenita, ou nas interfaces das ditas regiões de ferrita e nas ditas regiões de martensita-austenita.

15. Aço carbono ligado, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que os ditos elementos de liga compreendem adicionalmente de 0,1% a 3% de silício.

16. Aço carbono ligado, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que a dita microestrutura compreende grãos de 10 microns ou menos de diâmetro, cada grão compreendendo uma região de martensita-austenita e uma região de ferrita contígua com a dita região de martensita-austenita.

17. Aço carbono ligado, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que os ditos precipitados de carboneto têm as maiores dimensões de 150 nm ou menos.

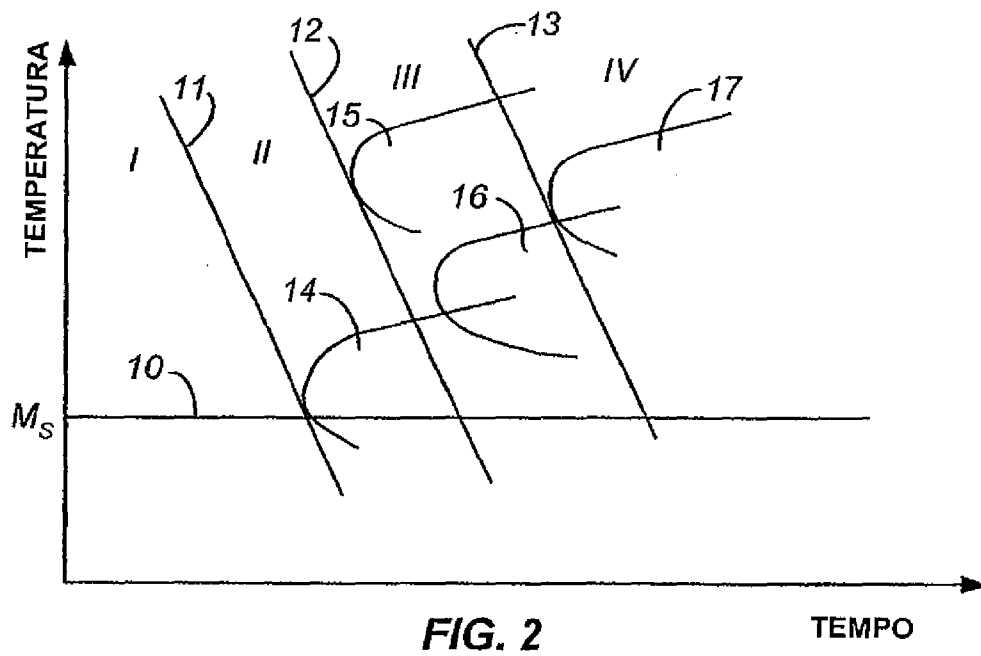
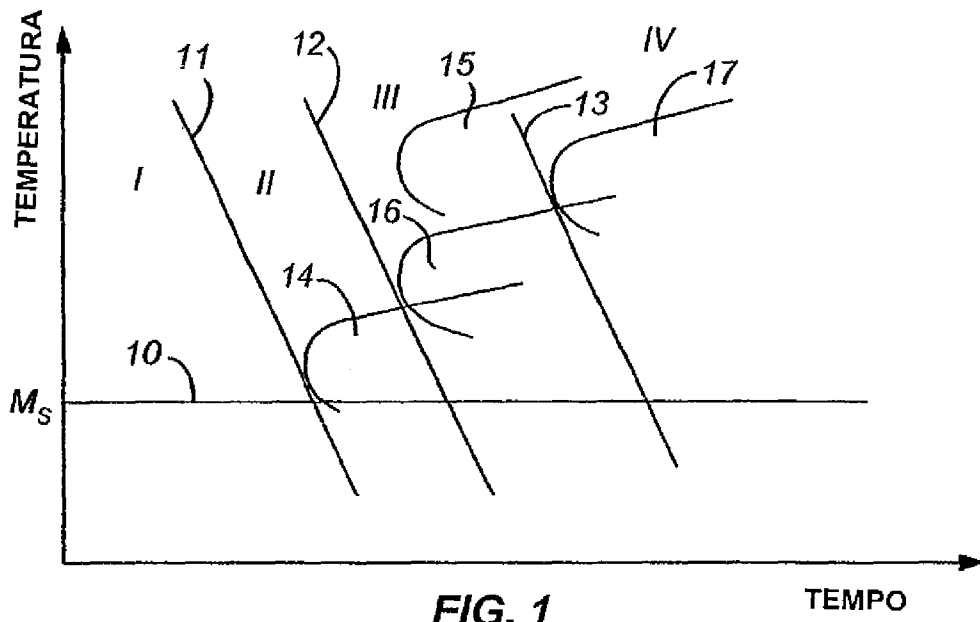
18. Aço carbono ligado, de acordo com a reivindicação 9,



caracterizado pelo fato de que os ditos precipitados de carboneto têm as maiores dimensões de 50 nm a 150 nm.

19. Aço carbono ligado, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que os ditos elementos de liga compreendem de 4,0% a 11% de cromo.

20. Aço carbono ligado, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que os ditos elementos de liga compreendem de 4,0% a 11% de cromo.



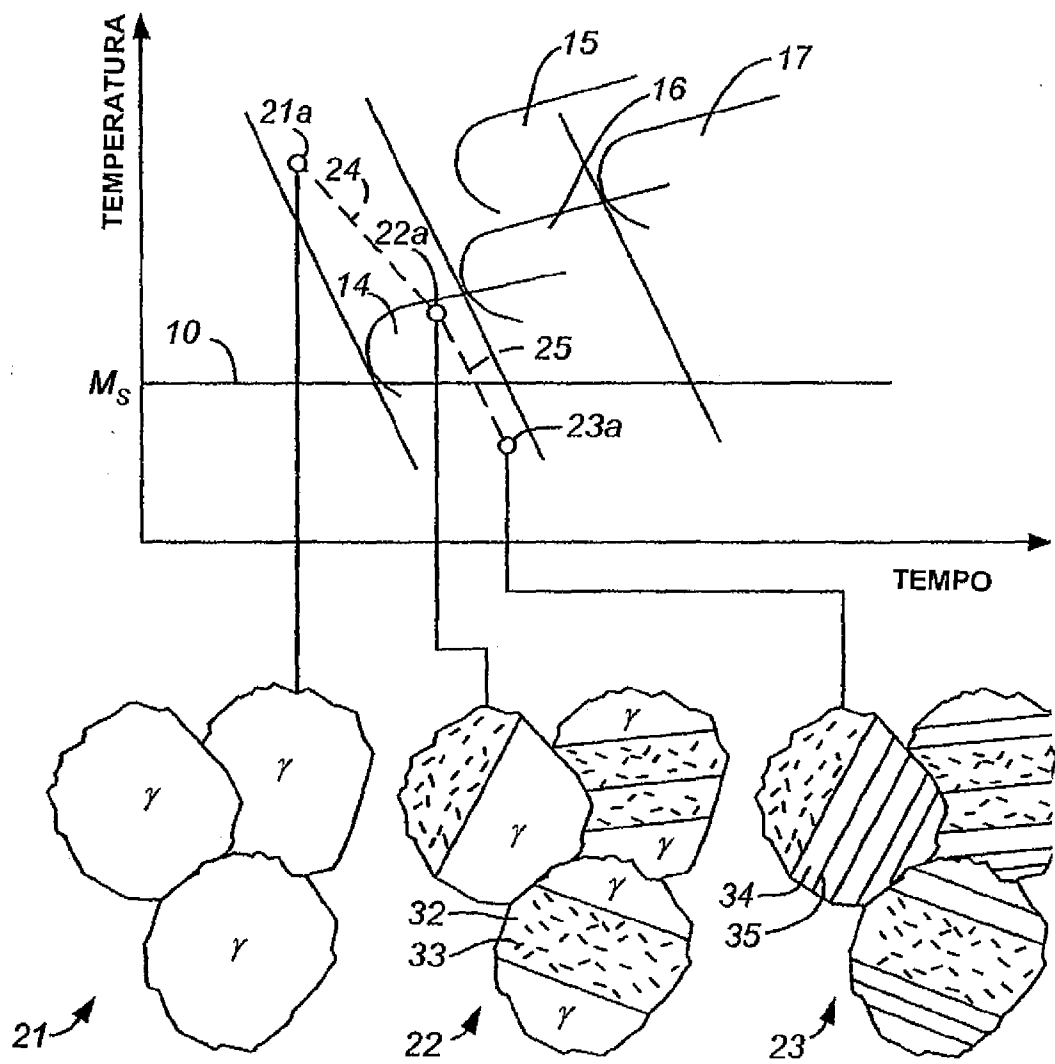


FIG. 3

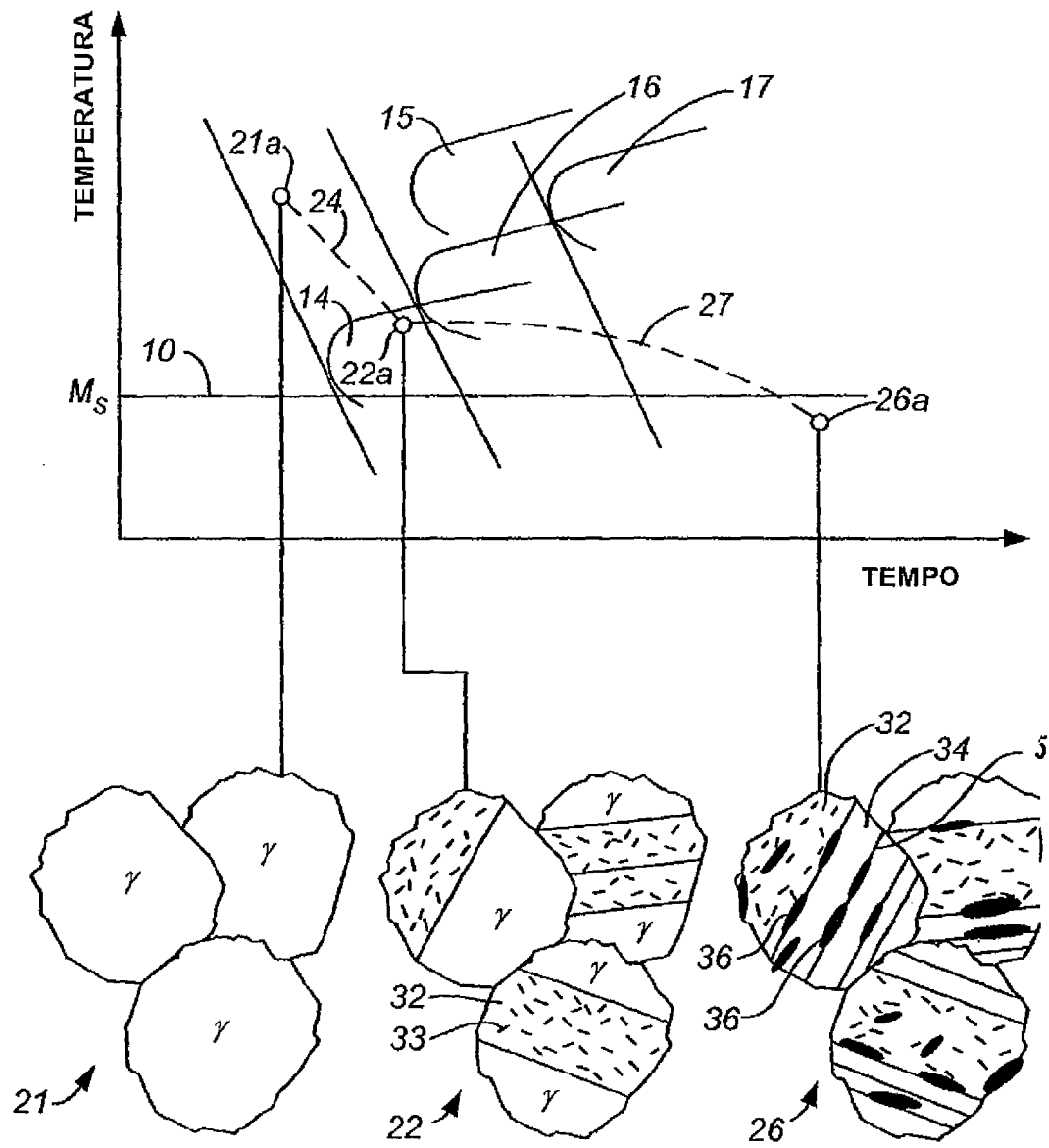


FIG. 4

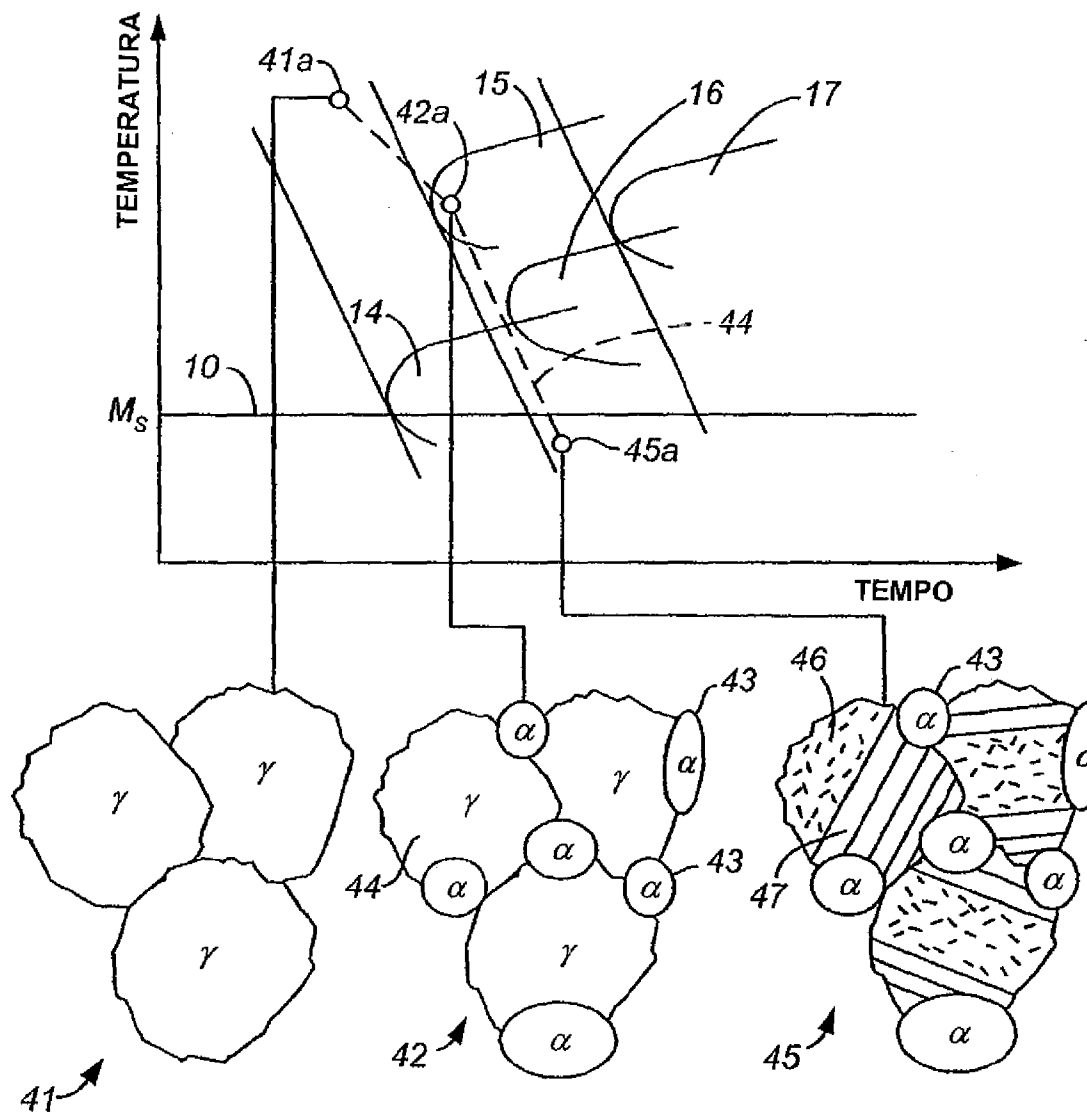


FIG. 5

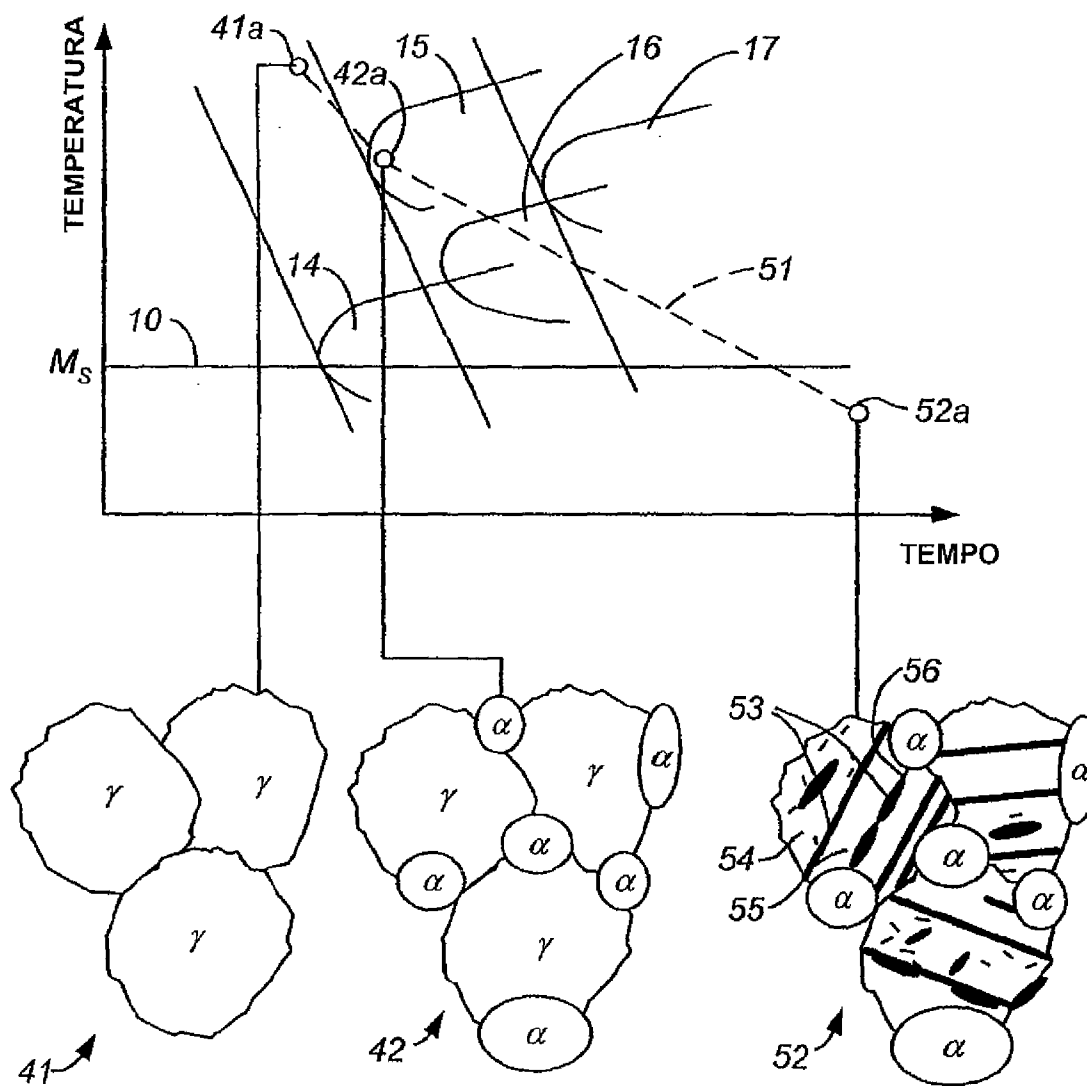


FIG. 6

RESUMO**“PROCESSO PARA FABRICAR UM AÇO CARBONO, E, AÇO CARBONO LIGADO”**

A presente invenção refere-se a um processo para fabricar um aço carbono de alta resistência, dúctil, resistente a corrosão, o dito processo compreendendo:

(a) aquecer uma composição de liga a uma temperatura suficientemente alta para formar uma microestrutura de partida compreendendo uma fase austenita sem martensita;

(b) resfriar a dita microestrutura de partida sob condições que causam sua conversão a uma microestrutura intermediária de austenita, ferrita e carbonetos; e

(c) resfriar a dita microestrutura intermediária sob condições que causam sua conversão a uma microestrutura final de martensita, austenita, ferrita e carbonetos.

A presente invenção refere-se ainda a um aço carbono ligado consistindo de ferro e elementos de liga compreendendo 0,03% a 0,35% de carbono, 1,0% a 11,0% de cromo e no máximo 2,5% de manganês, dito aço carbono ligado tendo uma microestrutura compreendendo regiões de martensita-austenita consistindo de ripas de martensita alternadas com filmes finos de austenita, regiões de ferrita contíguas com as ditas regiões de martensita-austenita, e precipitados de carbonetos dispersos nas ditas regiões de ferrita, sem precipitados de carbonetos nas ditas interfaces das ditas ripas de martensita e dos ditos filmes finos de austenita, ou nas interfaces das ditas regiões de ferrita e as ditas regiões de martensita-austenita.