

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Tese de Doutorado

**EFEITO DO BANDEAMENTO E TAXA DE RESFRIAMENTO NA
OCORRÊNCIA DE AUSTENITA RETIDA EM AÇO BAIXO CARBONO COM
ADIÇÕES DE MANGANÊS E SILÍCIO.**

Autor: Helder Carvalho Ferreira

Coorientador: Dr. Francisco Martins Boratto

Orientador: Prof. Dr. Vicente Tadeu Lopes Buono

Belo Horizonte, março de 2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Helder Carvalho Ferreira

EFEITO DO BANDEAMENTO E TAXA DE RESFRIAMENTO NA OCORRÊNCIA DE AUSTENITA RETIDA EM AÇO BAIXO CARBONO COM ADIÇÕES DE MANGANÊS E SILÍCIO.

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais.

Área de concentração: Metalurgia Física

Coorientador: Dr. Francisco Martins Boratto

Orientador: Prof. Dr. Vicente Tadeu Lopes Buono

Belo Horizonte

Escola De Engenharia da UFMG

2015

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que deram sua contribuição na elaboração deste trabalho e, em particular:

Aos meus pais, Sebastião Ferreira Neto e Anísia de Jesus Carvalho Ferreira, por terem me educado para a vida e as orações da minha mãe nesta caminhada;

À minha esposa Iolete Moreira Lemos o companheirismo e a compreensão. E, principalmente, por ter me preenchido de esperança nos momentos de incerteza. Agradeço aos nossos filhos, Alice e Daniel, que, além de nos deixar orgulhos e felizes, ofereceram serenidade e desprendimento para que eu me dedicasse a este projeto;

À ArcelorMittal Monlevade por ter me proporcionado a oportunidade de realizar o curso de doutorado e, em especial, ao diretor da Unidade de Negócios, João Henrique Palmer, pelo apoio e amizade;

Ao meu orientador, professor Vicente Buono, a calorosa acolhida, a paciência, a confiança, a solicitude para esclarecimentos de dúvidas e as preciosas orientações;

Ao professor Francisco Boratto a dedicação e a disposição em compartilhar conhecimentos e que, além de colaborar na orientação, não mediu esforços e sempre esteve ao meu lado neste projeto;

Ao diretor da Cia. Siderúrgica Belgo Mineira, Antônio José Polanczyk, pela iniciativa e incentivo à aproximação entre empresa e universidade;

Aos professores Dagoberto Brandão Santos e Paulo José Modenesi o apoio na realização dos ensaios de microscopia e medidas no ferritoscópio;

Ao Oleksii Kuznetsov, pesquisador do Inmetro, a grande ajuda prestada e a disposição para colaborar;

Aos colegas Caroline Persem, David Barbier e Chann Cheng, do R&D ArcelorMittal, a ajuda e orientação na realização dos ensaios de difração de raios X;

Ao colega João Garcia Ramalho, por ter aprovado o pedido e me incentivado para realização do doutorado;

Ao colega Joaquim Costa a serenidade, o apoio e a compreensão nesse período em que tive que me ausentar em alguns momentos das atividades rotineiras;

Ao colega Roney Lino o apoio na rotina de trabalho e por estar sempre disponível quando solicitado;

Ao colega Sebastião D'Avila a ajuda na preparação metalográfica de amostras e a contribuição na correção do texto;

Ao colega Genivaldo Mattos o empenho na realização de inúmeros ensaios Jominy;

Ao colega Ronaldo Felisberto o esmero na usinagem dos corpos de prova;

A colega Marília Brum o apoio e a disponibilidade na realização das análises de microscopia eletrônica de varredura;

Ao amigo Helder José Andrade as providências e a colaboração na usinagem dos corpos de prova;

Ao colega Marcos Gomes, responsável pela manutenção do difratômetro de raios X da ArcelorMittal Monlevade, a constante e significativa ajuda durante este período;

Aos colegas Geraldo Fonseca, Maurício Pereira e Wix dos Santos, forneiros do Laminador 2 da ArcelorMittal Monlevade, sempre dispostos para colaborar na realização dos tratamentos térmicos no Forno Combustol;

Ao Lucas Vilela, da Assessoria de Comunicação, a ajuda na confecção dos gráficos;

Aos colegas Cesar Sato, José Pantuza e Geraldo Ponciano, a ajuda na programação das experiências industriais;

Aos colegas da Belgo Bekaert Arames, Rodrigo Linhares, André Leite, José Vilas Boas, Maria Aparecida Costa e Ivo Ramos a imensa ajuda e apoio nas análises e realização dos testes de trefilação;

Ao amigo José Alberto da Cruz Júnior, colega de doutorado, que tanto me auxiliou nos ensaios de microscopia óptica no laboratório da Escola de Engenharia da UFMG;

Ao professor de inglês Charles Vardiero, da UpGrade Business School, o auxílio nas sugestões e correções dos artigos;

Aos técnicos da Shimadzu, Marcelo Sasaoka, Kozo Hirai, Ronaldo Freitas e Ocimar Carvalho, a presteza e profissionalismo no apoio para manutenção do difratômetro;

À servidora técnica da UFMG Andréia Bicalho, pela colaboração nos ensaios de difração de raios X;

A todos os funcionários e operadores da ArcelorMittal Monlevade o apoio recebido na realização dos programas de experiência;

À Universidade Federal de Minas Gerais a calorosa acolhida e os momentos vividos nesse período, que sempre ficarão vivos em minha memória.

“Se depender de mim, nunca ficarei plenamente maduro nem nas ideias nem no estilo, mas sempre verde, incompleto, experimental”.

Gilberto Freire

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE NOTAÇÕES	xii
RESUMO	xvii
ABSTRACT	xviii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1 Ocorrência de bandeamento em aço de baixo teor de carbono	7
3.2 Formação da martensita	10
3.3 Aspectos termodinâmicos da transformação martensítica	18
3.4 Efeito da pressão hidrostática na transformação martensítica	20
3.5 Reação bainítica	25
3.6 Aços multiconstituídos	26
3.6.1 Aspectos microestruturais dos aços multiconstituídos	27
3.6.2 Avaliação do teor de carbono na austenita retida	29
3.6.3 Efeito da composição química na estabilidade da austenita retida ..	32
3.6.4 Estabilidade da austenita retida na temperatura ambiente	35
3.7 Influência do bandeamento na ocorrência de estrutura multiconstituída ..	40
3.8 Identificação e quantificação da austenita retida	42
3.8.1 Através de métodos metalográficos	43
3.8.2 Através de difração de raios X	46
3.9 Modelos para otimização dos picos de DRX	52
3.10 Ocorrência do duplete $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$	55
4. METODOLOGIA	60
4.1 Material	60
4.2 Processo de fabricação do fio máquina	61
4.3 Procedimento para coleta e preparação de amostras	62
4.3.1 Coleta de amostras com estrutura bandeada	62
4.3.2 Obtenção de amostras com estrutura homogeneizada	63
4.3.3 Coleta de amostras em função da taxa de resfriamento	64
4.3.4 Coleta de amostras de fio máquina	66
4.3.5 Coleta de amostras de arame trefilado	68
4.4 Difração de raios X	68
4.4.1 Escolha dos parâmetros de operação	69
4.4.2 Posicionamento da amostra no porta-amostra do difratômetro	70
4.4.3 Determinação das raiais de difração a serem utilizadas	71
4.4.4 Modelamento dos picos austeníticos e ferríticos	72
4.4.5 Cálculo da intensidade dos picos de difração	73
4.4.6 Cálculo da fração volumétrica de austenita retida	74
4.4.7 Avaliação do teor de carbono presente na austenita retida	76

4.5 Ensaio de tração no fio máquina	76
4.6 Ensaio de microdureza Vickers	78
4.7 Caracterização metalográfica	78
4.8 Microscopia óptica (MO)	78
4.9 Ensaio eletrônico de varredura (MEV)	78
4.10 Espectroscopia de dispersão de comprimento de onda (EDS)	79
5. RESULTADOS	80
5.1 Caracterização microestrutural do material	80
5.2 Medidas do teor de carbono, manganês e silício para amostra bandeada e homogeneizada	80
5.3 Validação do método de difração utilizado	87
5.3.1 Saturação magnética	87
5.3.2 Difração de raios X para espectro com 2θ na faixa 48 - 128°	88
5.4 Quantificação da austenita retida em amostra bandeada – longitudinal e transversal	89
5.5 Quantificação da austenita retida em amostra homogeneizada – longitudinal e transversal	93
5.6 Efeito da taxa de resfriamento na ocorrência de austenita retida em amostra bandeada	96
5.7 Efeito da taxa de resfriamento na ocorrência de austenita retida em amostra homogeneizada	100
5.8 Efeito da taxa de resfriamento no teor de carbono da austenita retida	111
5.9 Correlação do parâmetro K da raia (200) α com a microestrutura majoritária	113
5.10 Distribuição da austenita retida ao longo da espira do fio máquina	116
5.10.1 Análise da estrutura presente no fio máquina	117
5.10.2 Quantificação da austenita retida no fio máquina	119
5.11 Correlação da austenita retida com resistência mecânica e ductilidade ao longo da espira	120
5.12 Redução da austenita retida ao longo da espira do fio máquina para uma liga com composição química modificada	122
5.13 Comparação dos resultados de trefilação para liga convencional e modificada	123
6. CONCLUSÕES	131
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	133
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	134
Publicações do autor relacionados à tese	142
Anexo – Bibliografia de Karl Pearson	143

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Microestrutura de arame de solda MIG, rompido na trefilação devido presença do constituinte MA (martensita – austenita). Seção longitudinal, Nital 2%	1
Figura 1.2	Evolução no período de 1970 a 2014 das publicações nas bases <i>Scopus e Web of Science</i> relacionadas às seguintes composições de palavras chaves: “steel + MIG”, “steel + MA + TRIP” e “steel + MA+ DP	3
Figura 3.1	Perfil de concentração de manganês (a) e silício (b) de uma amostra de aço na condição bandeadada, realizada na direção perpendicular à direção de laminação. Na parte superior dos gráficos as letras α e P, correspondem à ferrita pró eutetóide e à perlita, respectivamente	9
Figura 3.2	Efeito do carbono na temperatura M_s , ocorrência de martensita e austenita retida	11
Figura 3.3	Parâmetros de rede da martensita tetragonal para um aço carbono temperado	13
Figura 3.4	Modelo da <i>distorção de Bain</i> para a transformação de austenita (CFC) em martensita (TCC): (a) Célula unitária tetragonal destacada dentro da austenita; (b) Deformação da rede devido à compressão do eixo “c” para formar a martensita	14
Figura 3.5	Representação esquemática da deformação invariante na transformação martensítica (TM): (a) Mudança de forma na TM; (b) Acomodação por escorregamento; (c) Acomodação por maclação	15
Figura 3.6	Influência da temperatura de revenimento na (a) tetragonalidade da martensita; (b) fração de austenita; e na (c) ocorrência de cementita. Aço temperado e revenido a diferentes temperaturas. Adaptação feita do trabalho de AVERBACH et al	17
Figura 3.7	Reações no estado sólido durante o revenimento da martensita	18
Figura 3.8	Representação esquemática da energia livre entre as fases “mãe” (γ) martensita (α')	19
Figura 3.9	Ilustração da deformação invariante na transformação martensítica e sua resolução em dois componentes, segundo OTSUKA e WAY-MAN	20
Figura 3.10	Diagrama esquemático da energia livre de Gibbs como função da temperatura e pressão hidrostática	22
Figura 3.11	Variação nas temperaturas M_s e T_0 em função da pressão (Fe-Pt)	23
Figura 3.12	Mecanismo de formação da martensita em aço baixo carbono submetido à pressão hidrostática durante o resfriamento a partir da região austenítica	24

Figura 3.13	Representação esquemática da reação bainítica incompleta. A parte superior corresponde à energia livre para uma temperatura T_1 . Após a transformação nesta temperatura, a austenita terá composição dada pela linha T_0' e não pela curva de equilíbrio Ae_3	27
Figura 3.14	Microscopia eletrônica de Varredura para aço (0,20 %C; 1,51 %Si; 1,51 %Mn) austemperado à temperatura de (a) 350 °C; (b) 375 °C; (c) 400 °C; (d) 425 °C; (e) 450 °C; (f) 475 °C. Legenda: α_{bf} , α_b , α_q , α_m e γ_R : ferrita bainítica, bainita, quase-ferrita, martensita e austenita retida, respectivamente	30
Figura 3.15	Microestrutura no MET para as temperaturas de austempera de (a) 375 °C e (b) 450 °C. Legenda: α_{bf} e γ_R representam ferrita bainítica e austenita retida, respectivamente	30
Figura 3.16	Relação de martensita e austenita (martensita/austenita) em função do teor de carbono presente na austenita retida para um aço carbono revenido na temperatura de 270 °C e 363 °C	32
Figura 3.17	Análise quantitativa na interface martensita/austenita construída mediante sonda de tomografia atômica. As setas indicam o caminho da sonda para medida do manganês. (a) Estrutura mostrando as interfaces com distribuição dos átomos de manganês (azul); (b) Variação do teor de manganês em relação a distancia da interface martensita/austenita	33
Figura 3.18	Variação da fração volumétrica do constituinte MA com a taxa de resfriamento para três aços: \square - sem adição de Ti; \star - 0,018 %Ti; \diamond - 0,043 %Ti	34
Figura 3.19	(a) Ciclo de tratamento térmico. (b) Variação da fração volumétrica e concentração de carbono da austenita retida em função da temperatura intercrítica T_1 para o aço com composição de 0,20 %C; 1,50 %Mn e 2,0 %Si	36
Figura 3.20	Mapa de transformação para um aço aquecido na temperatura intercrítica de 730 °C por 5min e depois submetidos à temperatura de 370 °C. Composição da liga - C: 0,16 %; Mn: 1,30 %; Si: 0,38 %; Al: 0,030%	36
Figura 3.21	Variação da fração volumétrica da austenita retida (f_γ) com a temperatura da transformação bainítica para três aços com manganês variável - \square 1,99 %; \bullet 1,50 %; Δ 1,0 %	37
Figura 3.22	Modelo de transformação da austenita após tratamento intercrítico, seguido de transformação bainítica. Identificação das fases: ferrita (α); austenita (γ); ferrita transformada (α_T); bainita (α_b) e austenita retida (γ_R)	38
Figura 3.23	Resultados do ensaio de tração para avaliar a estabilidade da austenita retida em função da deformação, temperatura e teor de manganês: 0,50 %Mn; (b) 2,0 % Mn. Aço Fe-Mn-2,0Si e C:1,2 % (em peso) e V_γ^o : 0,1282.....	40

Figura 3.24	Efeito da adição de manganês na temperatura A_{r3} e composição eutetóide do um aço SAE5140: (a) 0,82 %Mn; (b) 1,83 %Mn (em peso)	41
Figura 3.25	Diagrama de transformação do aço SAE5140 com teores (a) 0,82 % Mn e (b) 1,83 %Mn - (em peso)	42
Figura 3.26	Microestrutura revelada pelo método de colorização em aquecimento. (a) e (c) microestruturas de aço sem adição de Nb; (b) e (d) microestruturas de aço com adição de Nb. (a) e (b) microestruturas antes do ensaio de tração; (c) e (d) microestruturas após deformação de 0,2. (α : ferrita, γ_R : austenita retida, α_m : martensita e α_b : bainita	46
Figura 3.27	Efeito da distorção do parâmetro de rede da célula no padrão de difração. As linhas que se mantêm com posições inalteradas são ligadas por linhas tracejadas. Adaptado de CULLITY.....	49
Figura 3.28	Variação no perfil da curva de <i>Pearson VII</i> em função dos parâmetros “M” e “K” da equação 3.23	55
Figura 3.29	Espectro de raios X para o molibdênio em função da voltagem	56
Figura 3.30	Espectro esquemático para o molibdênio como metal alvo e voltagem de aceleração de 35 kV ($K\alpha_1$:0,709 Å; $K\alpha_2$: 0,71 Å; $K\beta$: 0,632 Å. A diferença entre as figuras é apenas na escala horizontal do comprimento de onda	58
Figura 3.31	Separação do duplete $K\alpha$ em função do ângulo (2θ), com identificação dos planos cristalográficos da ferrita. (Parâmetro de rede da ferrita de 2,867 Å). Radiação Cu- $K\alpha$	58
Figura 3.32	Modelamento do pico (200) α através da função de <i>Pearson VII</i> . Os pontos são valores reais obtidos da DRX e a linha contínua preta é a curva calculada pelo modelo	59
Figura 4.1	Desenho esquemático do processo de resfriamento Stelmor®	62
Figura 4.2	Variação da segregação residual (δ_i) do manganês com o tempo para quatro temperaturas diferentes	64
Figura 4.3	(a) Representação esquemática do ensaio Jominy; (b) Taxa de resfriamento do corpo de prova em relação à distância da extremidade resfriada com água	65
Figura 4.4	Seccionamento do corpo de prova para calculo da taxa. A tabela abaixo da figura mostra as taxas para algumas cotas (distancia do plano à extremidade resfriada), conforme equação 4.1	66
Figura 4.5	Posição das espiras no Stelmor® e a identificação da posição da posição em relação ao sentido da laminação (sul/norte)	67
Figura 4.6	Perfil termográfico das espiras durante o resfriamento no Stelmor ...	67
Figura 4.7	Desenho esquemático da posição da amostra em relação á radiação incidência dos raios X. As linhas no interior da amostra representam a direção do bandeamento, quando foram analisadas amostras na longitudinal	70

Figura 4.8	Posição das raias para as estruturas cúbicas de corpo centrado (CCC), cúbica de face centrada (CFC) para o ferro para a faixa 2 θ de 0 - 130°. Radiação de cobalto	71
Figura 4.9	Difratograma do espectro teórico para um aço com fração volumétrica de austenita de 10 %. Faixa 2 θ de 0 - 130°, radiação de cobalto	72
Figura 4.10	Variação do carbono da austenita em função do parâmetro de rede segundo diversos autores. A linha pontilhada refere-se ao valor médio entre as sete medidas apresentadas	77
Figura 4.11	Dimensões do corpo de prova para ensaio de tração. A = 10 mm, B= 4,5 mm, D = 60 mm e R = 15 mm	77
Figura 5.1	Imagem da microestrutura através do MEV da liga ER70S-6 referente à amostra do perfil intermediário para dois aumentos. As setas indicam o sentido da laminação. Seção longitudinal, Nital 2 %	81
Figura 5.2	Microestrutura da amostra do perfil da tesoura 12 (liga ER70S-6) para duas condições: (a) bandeada e (b) homogeneizada. O traçado em amarelo (LHV) é a linha horizontal de varredura. Medidas pontuais realizadas por EDS. As setas indicam o sentido da laminação. Seção longitudinal, ataque Nital 2 %	82
Figura 5.3	Perfis de manganês e carbono, medidos ao longo da linha horizontal de varredura (LHV) mostrada na figura 5.2(a). Amostra bandeada do perfil da tesoura 12 (liga ER70S-6)	83
Figura 5.4	Perfis de concentração de carbono e manganês ao longo da linha LHV mostrada na figura 5.2 (b) na seção longitudinal da amostra homogeneizada. Amostra homogeneizada do perfil da tesoura 12 (ER70S-6)	84
Figura 5.5	Microestrutura da liga ER70S-6 antes (a) e após (b) o tratamento de homogeneização a 1200 °C por 170 h. A seta indica a direção de laminação. Seção longitudinal, ataque Nital 4 %	86
Figura 5.6	Correlação das medidas de fração volumétrica de austenita retida por difração de raios X (eixo da abcissa) e por saturação magnética (eixo da ordenada)	88
Figura 5.7	Correlação entre as medidas de austenita retida pelo método proposto na tese (eixo da ordenada) e o utilizado pelo R&D ArcelorMittal de Maizières/Metz (eixo da abcissa)	90
Figura 5.8	Espectro da difração para uma das medidas realizadas na amostra bandeada de seção transversal resfriada na taxa de 1,6 °C/s. A linha pontilhada da grossa corresponde ao comprimento de onda $\lambda_{K\alpha,1}$ e a linha fina a $\lambda_{K\alpha,2}$	92
Figura 5.9	Diagrama de radar dos valores individuais de γ_R (fração vol.%) para seções longitudinal e transversal de amostras bandeadas resfriadas na taxa de 1,6 °C/s. Não foi evidenciada diferença estatística entre os cortes longitudinal e transversal conforme pode ser visto na tabela V.4 (Stat-t < t crítico)	93

- Figura 5.10** Espectro da difração para uma das medidas realizadas na amostra homogeneizada de seção transversal resfriada na taxa de 1,93 °C/s. A linha pontilhada grossa corresponde ao comprimento de onda $K_{\alpha 1}$ e a linha pontilhada fina a $K_{\alpha 2}$ 95
- Figura 5.11** Diagrama de radar dos valores individuais de γ_R (fração vol.%) para seções longitudinal e transversal de amostras homogeneizadas e resfriadas na taxa de 1,93 °C/s. Não foi evidenciada diferença estatística entre longitudinal e transversal, conforme pode ser visto na análise estatística mostrada na tabela V.6 96
- Figura 5.12** Difratoograma da amostra transversal bandeada resfriada na taxa de 30,3 °C/s. As linhas tracejadas correspondem ao comprimento de onda $\lambda_{K_{\alpha 1}}$ e as pontilhadas ao comprimento de onda $\lambda_{K_{\alpha 2}}$. Os pontos são medidas experimentais e a linha contínua o resultado do modelamento matemático completo 99
- Figura 5.13** Fração volumétrica de AR em função da taxa de resfriamento para amostra bandeada. Cada ponto é a média de seis medidas realizadas por difração de raios X, com radiação monocromática Co- $K_{\alpha 1}$ 100
- Figura 5.14** Diagrama da amostra transversal e homogeneizada, resfriada na taxa de 10 °C/s. As linhas tracejadas correspondem ao comprimento de onda $\lambda_{K_{\alpha 1}}$ e as pontilhadas ao comprimento de onda $\lambda_{K_{\alpha 2}}$. Os pontos são as medidas experimentais e a linha contínua o resultado do modelamento completo 101
- Figura 5.15** Micrografia da seção transversal de uma amostra homogeneizada e resfriada na taxa de 10 °C/s: (a) Microscopia óptica com ataque de Nital 2 %; (b) Imagem de elétrons secundários (MEV); (c) Ataque de colorização: martensita e bainita (azul), ferrita (amarelo ou marrom claro) e austenita retida (roxo), indicadas por setas 103
- Figura 5.16** Fração volumétrica da austenita retida em função da taxa de resfriamento para amostra homogeneizada. Cada ponto é a média de seis medidas realizadas por difração de raios X, com uso da radiação monocromática Co- $K_{\alpha 1}$ 104
- Figura 5.17** Fração volumétrica de austenita retida (% no eixo da ordenada) em função da taxa de resfriamento (escala logarítmica no eixo da abcissa) no ensaio Jominy. (a) amostra bandeada e (b) amostra homogeneizada 106
- Figura 5.18** Micrografia da liga ER70S-6 de amostra bandeada resfriada nas taxas (a) 1,0 °C/s; (b) 17,7 °C/s; (c) 56,75 °C/s; (d) 114 °C/s. Ataque Nital 2 % 107
- Figura 5.19** Micrografia da liga ER70S-6 de amostra homogeneizada resfriada taxas: (a) 0,95 °C/s; (b) 10 °C/s; (c) 57,8 °C/s; (d) 120 °C/s. Ataque Nital 2 % 109
- Figura 5.20** Teor de carbono da austenita retida em função da taxa de resfriamento para amostra: (a) bandeada e (b) homogeneizada 112

Figura 5.21	Varição do parâmetro K da equação de Pearson VII do pico (200) α com a taxa de resfriamento e comparação com o teor de austenita retida para material bandeado. As micrografias de MEV (ataque com Nital 2 %, aumento de 3000X no original), mostram as fases majoritárias em cada uma das três regiões principais. Os dois gráficos menores mostram como a forma do pico (200) α é afetada pela taxa de resfriamento	114
Figura 5.22	Varição do parâmetro K da equação de Pearson VII do pico (200) α com a taxa de resfriamento e comparação com o teor de austenita retida para material homogeneizado. As micrografias de MEV (ataque Nital 2 %, aumento de 3000X no original), mostram as fases majoritárias em cada uma das três regiões principais. Os dois gráficos menores mostram como a forma do pico (200) α é afetada pela taxa de resfriamento	115
Figura 5.23	Varição do parâmetro K da equação de Pearson VII do pico (200) α com a dureza (HV) do material homogeneizado. As setas indicam o sentido de aumento da fase indicada. Legenda: α – ferrita; α' – martensita; α_b – bainita	116
Figura 5.24	Micrografia óptica do fio máquina bitola 5,5 mm. Ataque de Nital 2 %, seguido de revenimento a 250 °C por 2,5 h, conforme procedimento colorização. Nota-se a presença de ferrita (regiões brancas e bege clara), martensita (azul) e austenita retida (roxo), indicado por setas	117
Figura 5.25	Micrografia no MEV para quatro posições do fio máquina diametralmente opostos na esteira do Stelmor®. Ataque Nital 2 %, original com aumento de 3000X	118
Figura 5.26	Micrografia ao MEV do fio máquina referente à posição 9 – oeste (vide desenho acima) no Stelmor®, ataque Nital 2 %. A figura da direita é reprodução com maior aumento, onde pode ser visto presença de martensítica	119
Figura 5.27	Varição da fração volumétrica de austenita retida (%) ao longo da espira do fio máquina no Stelmor®, fabricado com a liga convencional ER70S-6. Os resultados são médias de seis medidas realizadas por difração na seção transversal do fio máquina. As posições 6 e 12 refere-se ao sul e norte, respectivamente	120
Figura 5.28	(a) Variação da estrição (%), (b) resistência mecânica (MPa); (c) austenita retida (%) ao longo da espira do fio máquina no Stelmor®, fabricado com a liga . Os resultados são médias de seis medidas para cada um dos itens analisados	121
Figura 5.29	(a) Variação da estrição (%), resistência mecânica (MPa) e austenita retida (%) ao longo da espira no Stelmor® para liga modificada ER70S-6M, pontos vermelhos, comparados com os valores da liga convencional ER70S-6, pontos azuis. Os resultados são médias de seis medidas para cada um dos itens analisados	125

- Figura 5.30** Difratoograma de raios X para duas condições para a liga convencional ER70S-6: (a) Fio máquina antes da trefilação com 5,29 % de austenita retida; (b) arame bitola 4,80 mm 126
- Figura 5.31** Difratoograma de raios X para o arame 4,80 mm após tratamento de recristalização (540 °C, 1000 min) fabricado com a liga convencional ER70S-6 com a presença dos picos austeníticos (111) γ e (200) γ ... 127
- Figura 5.32** Liga convencional (tabela IV.1). Microestrutura do arame trefilado bitola 2,97 mm com presença de vazios (“voids”). Aumentos originais de 3000X e 10000X para as figuras superior e inferior, respectivamente 129
- Figura 5.33** Liga modificada (tabela V.9). Micrografia da liga com composição química modificada: (a) fio máquina 5,5 mm; (b) arame 4,69 mm; (c) arame 1,87 mm. Ataque Nital 2 %, aumento original de 3000X 130

LISTA DE TABELAS

Tabela III.1	Razão de partição na solidificação em equilíbrio para alguns elementos	8
Tabela III.2	Orientação e plano de hábito da martensita para ligas de Fe-C de com KURDJUMOV-SACHS e NISHIYAMA	16
Tabela III.3	Cálculo do parâmetro de rede da austenita ($a_i = a_0 + k_c \cdot \%C$). Os parâmetros destas equações foram calculados para temperatura de 20 °C sendo desprezadas as contribuições de outros elementos em relação à do carbono	81
Tabela III.4	Ataque de colorização das fases para aços multifásicos e suas limitações. (α : ferrita, α_b : bainita, α_m : martensita, P: perlita, γ_R : austenita retida, Θ_c : carbonetos)	45
Tabela III.5	Cálculo teórico da intensidade (R) para radiação Cr-K α . Comprimento de onda médio de 2,29092 Å, parâmetro de rede da ferrita e Austenita de 2,8664 Å e 3,60 Å, respectivamente. Os valores de f , $\Delta f'$ e $\Delta f''$ foram obtidos na tabela Internacional de de Cristalografia e norma ASTM	52
Tabela III.6	Comprimentos de onda (Å) das principais radiações para três elementos mais utilizadas em DRX	57
Tabela IV.1	Composição química (% peso) da liga estudada, ER70S-6	60
Tabela IV.2	Intensidade relativa teórica (R) para a radiação de cobalto, para comprimento de onda $K_{\alpha 1} = 1,78892$ Å e monocromador de grafita ($2\theta_m$ de 30,94°); parâmetros de rede da ferrita e austenita de 2,8664 Å e 3,6440 Å, respectivamente	75
Tabela V.1	Medições via EDS para o manganês e silício nas amostras da liga ER70S-6 com e sem tratamento de homogeneização, em cinco pontos distintos	85
Tabela V.2	Comparação de média entre o teor de manganês na ferrita e perlita, antes e após a homogeneização da liga ER70S-6	86
Tabela V.3	Parâmetros otimizados da equação de Pearson VII (seis medidas por radiação). Radiação $K_{\alpha 1}$ para os quatro picos compreendidos na faixa de 48 a 80°. Amostra bandeada e resfriada na taxa de 1,6 °C/s. O parâmetro M é adimensional e os demais têm unidades relacionadas à medição do espectro de difração	91
Tabela V.4	Valores individuais da austenita retida (%) para amostra bandeada, com taxa de resfriamento de 1,6 °C/s. Abaixo análise estatística referente às seis medidas	94

Tabela V.5	Parâmetros otimizados da equação de Pearson VII (seis medidas por difração). Radiação $K_{\alpha 1}$ para os quatro picos 2θ na faixa 48 - 80°. Amostra homogeneizada e resfriada na taxa de 1,93 °C/s. O parâmetro M é mensional e os demais têm unidades relacionadas à medição do espectro de difração	94
Tabela V.6	Valores individuais da austenita retida (%) para amostra homogeneizada, com taxa de resfriamento de 1,93 °C/s. Abaixo análise estatística referente às seis medidas	97
Tabela V.7	Parâmetros otimizados da função de Pearson VII para amostra transversal bandeada resfriada na taxa de 30,3 °C/s (figura 5.12). Comprimento de onda do cobalto $\lambda_{K_{\alpha 1}}$ e $\lambda_{K_{\alpha 2}}$ de 1,78892 Å e 1,79278 Å, respectivamente. O parâmetro M é adimensional e os demais têm unidades relacionadas à medição do espectro de difração	98
Tabela V.8	Parâmetros otimizados da função de Pearson VII, correspondente a uma amostra transversal e homogeneizada, resfriada na taxa de 10 °C/s (figura 5.14). Comprimento de onda do cobalto $\lambda_{K_{\alpha 1}}$ e $\lambda_{K_{\alpha 2}}$ de 1,78892 Å e 1,79278 Å, respectivamente. O parâmetro M é adimensional e os demais têm unidades relacionadas à medição do espectro de difração	102
Tabela V.9	Composição química (% em peso) da liga modificada, ER70S-6M	122
Tabela V.10	Valores médios de AR (%), estrição (%) e resistência (MPa) entre ligas ER70S-6 e ER70S-6M, sem e com adição de titânio, respectivamente	123
Tabela V.11	Parâmetros K e M da equação de Pearson VII para o pico (200) α para três condições de estrutura do material. Radiação de cobalto, comprimento de onda $\lambda_{K_{\alpha 1}}$	126

LISTA DE NOTAÇÕES

AR: austenita retida (γ_R)

A_S : Temperatura de superaquecimento para transformação α/γ

ASTM: norma internacional (*American Society for Testing and Materials*)

AWS ER70S: eletrodo MIG segundo a norma internacional AWS

AWS: norma internacional (*American Welding Society*)

BSE: elétrons retroespalhados (*back scatter electrons*)

C: relação de intensidade dos picos $K_{\alpha,1}/K_{\alpha,2}$

CCC: célula unitária cúbica de corpo centrado

CFC: célula unitária cúbica de face centrada

CI: intervalo de confiança

C_0 : composição média da liga

C_{LG} : concentração de carbono na liga

C_γ : concentração de carbono na austenita

C_L : concentração em equilíbrio do líquido

C_M : concentração de soluto no espaço interdendrítico no tempo t

C_m : concentração de soluto no braço de uma dendrita no tempo t

C_{M_0} : concentração de soluto no espaço interdendrítico no tempo t_0

C_{m_0} : concentração de soluto no braço de uma dendrita no tempo t_0

C_s : concentração em equilíbrio do sólido

D_{CCC} : coeficiente de difusão na ferrita

D_{CFC} : coeficiente de difusão na austenita

D_s : coeficiente de difusão no sólido

DP: bifásico (*dual-phase*)

DQ: desvio quadrático

DRX: difração de raios X

EDS: espectro da perda de energia dos elétrons (*energy dispersive X-ray spectroscopy*)

EELS: Espectro da perda de energia do elétron (*electron energy loss spectrum*)

EN440 G4Si1: eletrodo MIG segundo a norma internacional DIN

FEG: emissão por campo iônico (*field emission gun*)

F: fator de estrutura

FWHM: largura do pico no ponto médio (*full width at half maximum*)

I: intensidade da radiação difratada

I_0 : intensidade máxima da radiação difratada

K: parâmetro da função de *Pearson VII* que governa a largura da curva

K_{α} : radiação característica entre a camada atômica L e K

K_{β} : radiação característica entre a camada atômica M e K

LP: fator de polarização de Lorentz

LD: processo de fabricação de aço (*Linz e Donawitz*)

LHV: linha horizontal de varredura

M: parâmetro da função de *Pearson VII* que governa a taxa de decaimento da “cauda”

MA: constituinte formado por martensita e austenita

MEV: microscópio eletrônico de varredura

MET: microscópio eletrônico de transmissão

MFA: microscopia de força atômica

M_s : temperatura de início da transformação martensítica

MIG: eletrodo com proteção gasosa (*metal inert gas*)

N: recíproco do volume de uma célula unitária

N_{at} : número de átomos da célula unitária

P: perlita

R: intensidade teórica relativa de difração

R_{ab} : resíduo absoluto do erro

R_m : resistência mecânica

S: grau da ordem

SST: tempo de contagem (*scan step time*)

SSS: tamanho do passo (*scan step size*)

STEM: microscópio eletrônico de transmissão (*scanning transmission electron microscopy*)

SDQ: soma do desvio quadrático

SE: elétrons secundários (*secondary electrons*)

S/R: relação sinal/ruído

TRIP: transformação induzida por deformação (*transformation induced plasticity*)

T_q : temperatura de têmpera

T_0 : temperatura no equilíbrio de energia entre as fases ferrita e austenita

T_A : temperatura de austêmpera

TCC: célula tetragonal de corpo centrado

TM: transformação martensítica

V: volume

V_α : fração volumétrica da ferrita

V_γ : fração volumétrica da austenita

WDS: espectrômetro de dispersão de comprimento de onda (*wavelength dispersive spectrometer*)

Z: estrição

SWL: limite do menor comprimento de onda (*short wavelength limit*)

a : parâmetro de rede da célula unitária cúbica nas direções x , y e z

c : parâmetro de rede da célula unitária na direção z

c/a : relação de tetragonalidade da martensita

a_α : parâmetro de rede da célula unitária da ferrita

a_γ : parâmetro de rede da célula unitária da austenita

e^{-2D} : fator de temperatura *Debye-Walter*

f : fator de espalhamento atômico

f_b : fração de bainita (f_b)

f_γ : fração de austenita

f_s : fração volumétrica do sólido

h : incremento para a variável dependente

hkl : índices de Miller do plano

k_T : constante de proporcionalidade dependente da temperatura

k_p : razão de partição na solidificação

k_c : constante da equação ($a_i = a_0 + k_c \cdot \% C$)

l : metade da distância entre duas dendritas secundárias

p : fator de multiplicidade do plano cristalográfico

n : número de testes

s : desvio padrão da amostragem

uvw : coordenadas dos átomos nos eixos cartesianos

x_θ : posição angular para intensidade máxima do pico K_{α_1}

y_m : valor medido

y_c : valor calculado

α : ferrita, solução sólida do ferro (CCC) e carbono

α_b : bainita

α_q : quasi-bainita

α_m : martensita

α_{bf} : ferrita bainítica

α_p : ferrita pró eutetóide

α_T : ferrita transformada

δ_i : microsegregação na solidificação interdendrítica

δ : separação angular entre $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$

γ : austenita, solução sólida do ferro (CFC) e carbono

γ_R : austenita retida (AR)

ε : deformação verdadeira

$\dot{\epsilon}$: velocidade de deformação

Θ : ângulo de incidência dos raios X

Θ_c : carbonetos

Θ_m : ângulo teta do monocromador

λ : comprimento de onda da radiação

ΔG : variação de energia livre de Gibbs

ΔG_Q : variação de energia livre química

ΔG_M : variação de energia livre mecânica

ΔG_S : variação de energia livre de superfície

ΔT_0 : super resfriamento necessário para ocorrer a transformação martensítica

ΔV : variação de volume na transformação martensítica

$\Delta\lambda$: diferença entre comprimento de ondas

Δf : correção do fator de espalhamento atômico

ε_0 : variação de volume associado com a transformação martensítica

μ : coeficiente de absorção

v : volume da célula unitária

τ : tensão de cisalhamento

σ : tensão normal ao plano de hábito

RESUMO

Este trabalho apresenta uma investigação do efeito da taxa de resfriamento e da presença de bandeamento na ocorrência de austenita retida (AR) em um aço baixo teor de carbono com adição de manganês e silício, destinado à fabricação de eletrodo MIG, classe ER70S-6. O método de difração de raios X foi usado para quantificar nível baixo de AR (fração volumétrica < 6%) que se apresenta como bloco/filme ou constituinte martensita-austenita (MA). Foi feita decomposição dos comprimentos de onda $\lambda_{K\alpha 1}$ e $\lambda_{K\alpha 2}$, através da função de Pearson VII. Ensaio Jominy foram também utilizados para avaliar a influência da taxa de resfriamento na ocorrência de AR. Amostras foram coletadas a diversas distâncias da extremidade resfriada com jato de água. A avaliação do bandeamento foi realizada através de comparação de amostra no estado laminado contra outra que foi tratada termicamente à temperatura elevada e tempo longo. Desta forma, foi possível avaliar os efeitos da taxa de resfriamento e da estrutura na ocorrência de AR no aço estudado. Foi observado que a AR aumenta até uma determinada taxa de resfriamento, caindo em seguida e estabilizando para taxas maiores. Para o material no estado laminado, isto é, com estrutura bandeada, a maior ocorrência de AR é encontrada para taxa de resfriamento próxima de 16,7 °C/s. Já para material homogeneizado, esta ocorrência máxima se dá a uma taxa menor, aproximadamente 10 °C/s. A eliminação da ocorrência desta fase ocorre para taxas de resfriamento de 0,83 e 0,17 °C/s para as estruturas bandeadas e homogeneizadas, respectivamente. Comportamento similar foi evidenciado em relação à variação do teor de carbono na AR com a taxa de resfriamento. Para ambas as estruturas, as ocorrências dos máximos de fração volumétrica de AR coincidem com os máximos do teor de carbono. Na avaliação do fio máquina no processo de resfriamento Stelmor®, foi observado que a maior concentração de AR se encontra nas regiões de maior concentração de massa. Estas posições correspondem no ensaio de tração, aos maiores valores de resistência e os menores de estrição. Com a adição de titânio na composição, foi possível reduzir significativamente a fração volumétrica de AR do fio máquina e alcançar níveis satisfatórios de resistência e estrição, permitindo assim a trefilação direta do diâmetro 5,50 mm para 1,88 mm.

Palavras chave: fio máquina, eletrodo MIG, austenita retida, constituinte MA, Pearson VII.

ABSTRACT

This work presents the research of cooling rate effect and the presence of banding in occurrence of retained austenite (RA) in low-carbon steel with addition of manganese and silicon, used for the manufacture of MIG electrode, ER70S-6 class. X-ray diffraction was used to quantify low level of RA (volume fraction below 6%), presented as block/film or martensite-austenite constituent (MA). It was performed decomposition of $\lambda_{K\alpha 1}$ and $\lambda_{K\alpha 2}$ wavelengths through optimization of Pearson VII. Jominy tests were also used to evaluate the influence of cooling rate on occurrence of RA. Samples were collected at several distances from the water cooled end. The evaluation of occurrence of banding on RA was carried out by comparing as-rolled samples with samples treated at high temperature and long length of time. As a result, it was possible to combine the effects of cooling rate and structure in the occurrence of RA in the studied steel. It was observed that RA increases with the cooling rate, reaches a peak and stabilizes at high rates. For the as-rolled sample, i.e. with banded structure, the peak of RA is found close to the cooling rate of 16.7 °C/s, and for homogenized material, this peak occurs at a lower rate, approximately 10 °C/s. For banded and homogenized structures, the total elimination of the occurrence of this phase occurred at cooling rates of 0.83 and 0.17 °C/s, respectively. Similar behavior was seen regarding the variation of carbon content in RA at cooling rate. For both structures, the occurrences of RA maxima volume fraction coincide with maxima in the carbon content of the austenite. In the evaluation of the wire rod passed through Stelmor® cooling process, it was observed that the greatest concentration of RA is in the regions of greater mass concentration. These positions correspond, in the tensile test, to the highest strength levels and smallest values of necking. By adding titanium to the steel composition, it was possible to reduce significantly the volume fraction of RA in the as-rolled wire rod, and to reach satisfactory levels of resistance and necking, thereby allowing direct drawing from the 5.50 mm to 1.88 mm wire gauge.

Keywords: wire rod, MIG electrode, retained austenite, MA constituent, Pearson VII.

1- INTRODUÇÃO

A fabricação de eletrodo MIG (*metal inert gas*) é realizada a partir de fio máquina de aço de baixo teor de carbono com adições de manganês e silício, conforme previsto em normas internacionais EN440 G4Si1-SG3 e AWS A5.18 ER70S. O fio máquina bitola de diâmetro 5,5 mm, obtido da laminação a quente de tarugo de seção quadrada (155x155 mm), é trefilado para bitolas de arame na faixa de 0,80 – 2,0 mm. Dependendo do tipo de produto final o fio máquina é submetido previamente a um tratamento térmico de recozimento para eliminação de estruturas indesejáveis. Em seguida o fio máquina é trefilado e no final do processo, o arame recebe uma camada de deposição de cobre na sua superfície para ser utilizado em diversas aplicações de soldagem.

Durante a trefilação do fio máquina, é comum a ocorrência de fratura associada à presença de austenita retida que pode estar presente na forma de bloco/filme na matriz ferrítica ou associada à martensita formando um constituinte mais duro que a matriz, comumente chamado de constituinte MA (martensita-austenita). O aspecto da microestrutura do arame na região próxima de uma ruptura é mostrado na figura 1.1. Conforme pode ser visto nesta figura, existe formação de vazios chamados de “voids” entre a matriz e este constituinte MA de dureza mais elevada, o que leva a ruptura do arame nos passes subsequentes de trefilação.

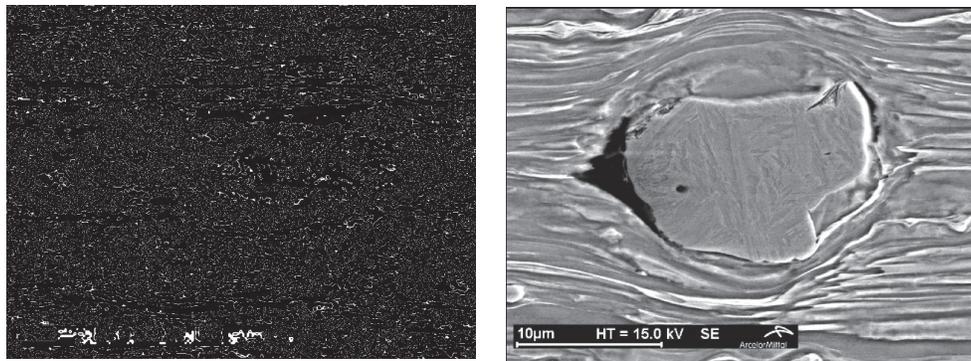


Figura 1.1 – Microestrutura de arame de solda MIG, rompido na trefilação devido presença do constituinte MA (martensita – austenita). Seção longitudinal, Nital 2 %.

Nos aços para fabricação de MIG, onde os teores de manganês e silício são elevados, a presença do constituinte MA é responsável pela perda de ductilidade e, conseqüente da queda na trefilabilidade do fio máquina devido à presença destes “voids”. Portanto, é importante o entendimento do mecanismo da formação do constituinte MA, com objetivo de minimizar sua ocorrência. Elementos estabilizadores da austenita, mesmo em níveis residuais, normalmente estão presentes em concentrações mais elevadas nas últimas porções de austenita a ser transformada, contribuindo assim para a ocorrência deste constituinte frágil. Dos elementos estabilizadores da austenita, carbono e manganês são os elementos que mais fortemente contribuem para a formação do constituinte MA. Apesar de não estabilizador da austenita, o silício tem um efeito indireto neste fenômeno, pois retarda a precipitação de carbonetos (Fe_3C), aumenta a concentração de carbono em solução sólida na austenita e, conseqüentemente, contribuindo para sua estabilização ⁽¹⁾.

A experiência industrial na empresa ArcelorMittal mostra que, para a trefilação direta do fio máquina, sem necessidade de tratamento térmico, duas condições devem ser atendidas: a redução de área na estrição, após ensaio de tração na condição laminada, deve ser superior a 74,5 %, e resistência do fio máquina inferior a 580 MPa ⁽²⁾. Para valores de resistência acima deste nível, é necessário tratamento térmico de recozimento no fio máquina antes da trefilação, com o objetivo de eliminar ou minimizar a presença de fases duras presentes na estrutura.

Devido à similaridade de composição química e de estrutura entre os aços para fabricação de arame consumível MIG e os aços TRIP (*transformation induced plasticity*) e DP (*dual phase*), associada a pouca disponibilidade de literatura relacionada à presença de austenita retida e constituinte MA como possíveis causas de falha na trefilação será utilizado neste trabalho, o conhecimento adquirido nos estudos já realizados para estes dois últimos aços. A figura 1.2 mostra a evolução da publicação de artigos relacionados às palavras chave “steel”, “MIG”, “TRIP” e “DP” nas bases de pesquisa *Web of Science* e *Scopus*. Como pode ser visto, existe um crescente interesse no tema eletrodo MIG, alcançando uma média anual de 50 artigos no período de 2000 a 2014. Já as publicações envolvendo o termo MA (martensita-austenita) apresentam um média anual de 6 artigos no mesmo período. No entanto, não foi identificado nenhum

trabalho publicado no período pesquisado, quando são citadas as palavras chaves “retained austenite” e MIG. Alterando a pesquisa para as palavras “TRIP” e “retained austenite”, nos mesmos bancos de dados, é encontrado média anual de 40 artigos para os últimos 10 anos.

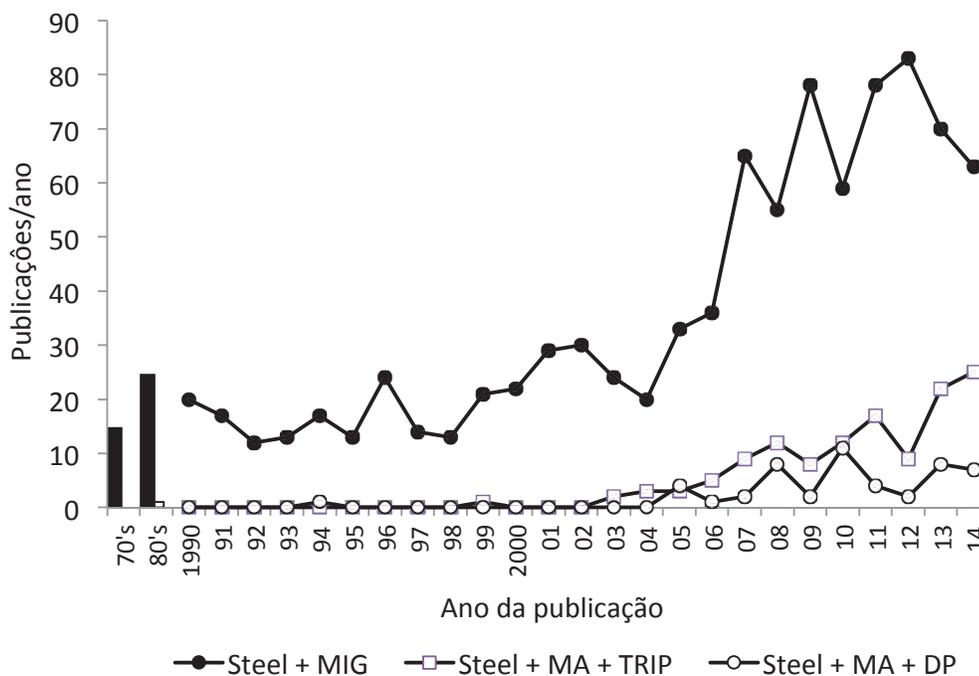


Figura 1.2 – Evolução no período de 1970 a 2014 das publicações nas bases *Scopus* e *Web of Science* relacionadas às seguintes composições de palavras chaves: “steel + MIG”, “steel + MA + TRIP” e “steel + MA + DP”.

Ao contrário dos aços TRIP, que necessitam apresentar fração volumétrica de austenita retida em uma faixa visada para garantir o efeito da transformação induzida por deformação, aqui, a proposta é entender o mecanismo de formação desta fase, de modo que possam ser estabelecidas e controladas as variáveis de processo para sua redução ou mesmo eliminação na condição laminada do fio máquina. A presença da austenita retida em bloco/filme, ou associada a martensita, formando o constituinte MA pode levar a

ruptura do arame durante a trefilação. Neste trabalho foi avaliada a ocorrência de austenita retida e, conseqüentemente do constituinte MA, para duas condições de estrutura: amostra laminada, aqui considerada “bandeada” e a outra condição tratada termicamente para eliminação da estrutura bandeada, considerada como “homogeneizada”.

2 - OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é o estudo das principais variáveis que controlam a formação da austenita retida presente de forma isolada ou associada ao constituinte MA (martensita-austenita), em aço de baixo teor de carbono com adições de manganês e silício, e, secundariamente o desenvolvimento de metodologia para medição do teor da austenita retida em baixos níveis de fração volumétrica ($< 6\%$) em amostras de aço para fabricação de eletrodo MIG.

Os objetivos específicos em amostras de laboratório, obtidas de perfis intermediários do laminador de fio máquina, são:

- Avaliar o efeito do “bandeamento” na ocorrência da austenita retida presente e/ou associada ao constituinte MA;
- Estudar a influência da taxa de resfriamento na ocorrência da austenita retida;
- Verificar se a eliminação do “bandeamento” traz redução na fração volumétrica da austenita retida e, conseqüentemente, do constituinte MA;
- Caracterizar as fases presentes na estrutura multiconstituída da liga estudada;
- Determinar o teor de carbono presente na austenita retida presente.

Objetivos específicos em relação ao fio máquina e arame trefilado:

- Determinar a fração volumétrica da austenita retida e sua dispersão ao longo da espira do fio máquina no estado laminado;
- Propor um modelo para medição dos baixos níveis de austenita retida encontrados nas ligas estudadas, através da difração de raios X;
- Fornecer informação para determinação dos parâmetros críticos de fabricação para obtenção de estrutura do fio máquina, na condição laminada, com minimização de austenita retida e/ou constituinte MA, viabilizando, assim, a eliminação do tratamento térmico antes da trefilação;

- Propor uma nova liga para atender as especificações internacionais europeia e americana, de tal forma a minimizar a ocorrência de austenita retida e/ou constituinte MA para o fio máquina na condição laminada.

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Ocorrência de bandeamento em aço de baixo teor de carbono

“Bandeamento” em aço é um termo utilizado para descrever a ocorrência de microestrutura constituída de camadas alternadas de ferrita pró eutetóide e perlita ou outros constituintes. O mecanismo de formação do bandeamento está relacionado à segregação de elementos substitucionais, que apresentam baixo coeficiente de difusão no estado sólido. Durante a solidificação, os elementos com maior tendência a segregar, são rejeitados a partir das dendritas formadas e levados para regiões líquidas cada vez mais ricas em soluto. Ao final do processo de solidificação, as últimas porções a serem solidificadas entre as ramificações dendríticas apresentam concentração de soluto elevada. Durante o processo posterior de laminação a quente, estas regiões intercaladas e ricas em soluto ficam alinhadas na direção longitudinal de laminação⁽³⁾, constituindo assim o fenômeno do bandeamento.

Para uma dada temperatura, considerando C_S e C_L as concentrações em equilíbrio do soluto no sólido e no líquido, respectivamente, a razão de partição na solidificação é definido como:

$$k_p = \frac{C_S}{C_L} \quad (3.1)$$

Supondo que o resfriamento acontece no equilíbrio, com completa difusão do soluto no líquido e desprezível no sólido, SCHEIL⁽⁴⁾ propôs a seguinte expressão para avaliar a redistribuição do soluto no sólido:

$$C_S = k_p C_0 (1 - f_S)^{k_p - 1} \quad (3.2)$$

Onde C_0 é a composição média da liga e f_S a fração volumétrica do sólido para determinada temperatura. A equação 3.2 fornece uma boa indicação da distribuição de soluto. A tabela III.1 lista os valores de k_p , assumido ser independente da temperatura para alguns elementos normalmente encontrados nos aços.

Tabela III.1 – Razão de partição na solidificação em equilíbrio para alguns elementos ⁽⁵⁾.

<i>Elemento</i>	<i>k_p</i>
P	0,14
Nb	0,23
Cr	0,33
Si	0,60
Mn	0,71
Ni	0,83

Solutos com valores baixos de k_p têm grande tendência a segregar. Observa-se, entre os elementos citados, que o fósforo é aquele que apresenta forte tendência a segregar. Devido ao baixo teor de fósforo nos aços e teores elevados de manganês e silício, estes elementos, mesmo com valores de k_p superiores ao do fósforo, desempenham papel mais importante no bandeamento dos aços ⁽⁶⁾.

Uma forma de quantificar a segregação dendrítica é através da avaliação do espaçamento entre as dendritas secundárias. Vários pesquisadores citados em KRAUSS ⁽³⁾ relacionam o espaçamento das dendritas secundárias com parâmetros de processo. Para minimizar o espaçamento interdendrítico, que é uma medida indireta da segregação, é sugerido aumentar a taxa de resfriamento e o nível de agitação no molde no lingotamento, assim como reduzir o super-resfriamento durante a solidificação.

Uma vez estando o bandeamento presente no tarugo solidificado, a laminação a quente não elimina sua ocorrência, podendo apenas reduzir seu efeito. Estudos realizados em material trabalhado a quente com deformação elevada, evidenciam existência de camadas alternadas de regiões com alta e baixa concentração de elementos substitucionais, em função de apresentarem difusão desprezível para condições de processamento industrial ^(3,5,7).

A correlação entre o bandeamento de estrutura e o bandeamento químico foi investigada por THOMPSON e HOWELL ⁽⁷⁾ para os elementos manganês e silício e é mostrada na figura 3.1. As posições das regiões de ferrita pró eutetóide (α) e perlita (P) são também

identificadas nesta figura. Também pode ser visto que a variação da concentração de manganês e silício está em fase com o bandeamento estrutural. Outra constatação é que a ferrita está localizada em regiões pobres e a perlita em regiões ricas destes elementos substitucionais.

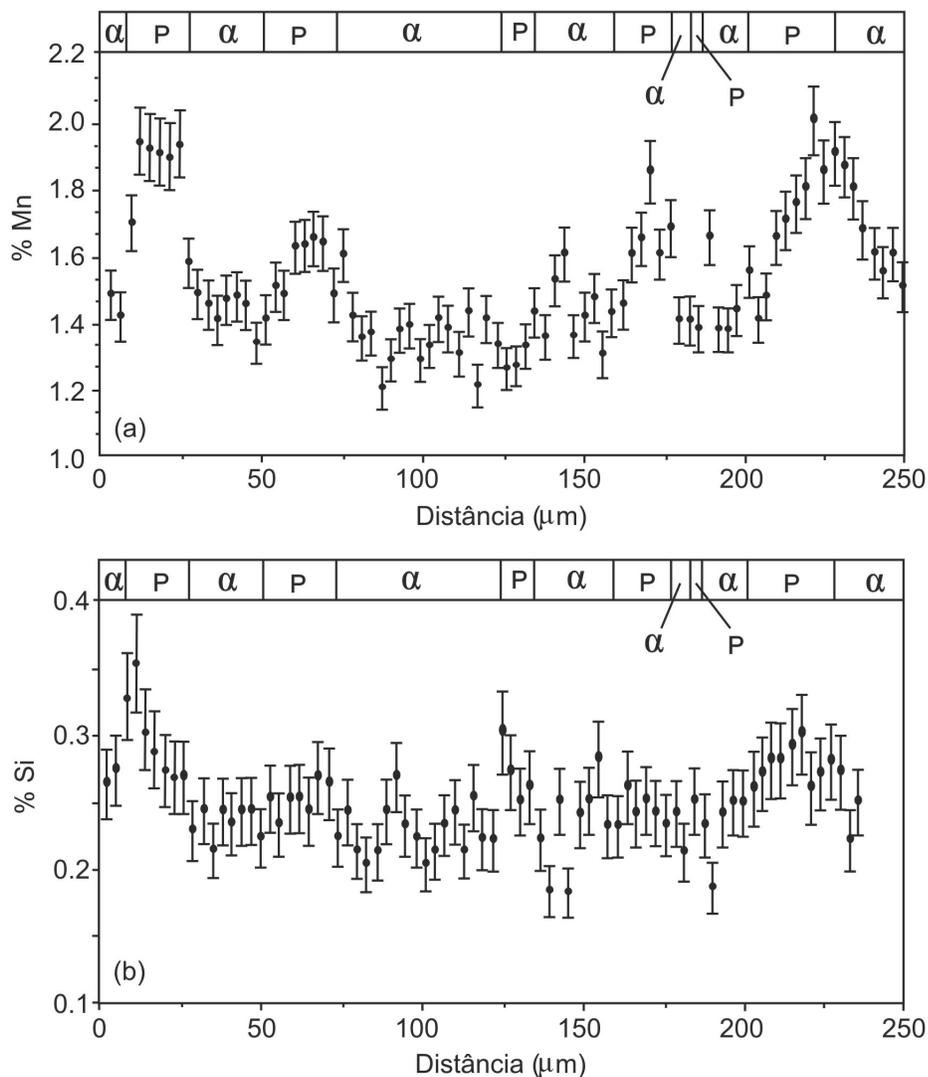


Figura 3.1 – Perfil de concentração de manganês (a) e silício (b) de uma amostra de aço na condição bandeada, realizada na direção perpendicular à direção de laminação. Na parte superior dos gráficos as letras α e P, correspondem à ferrita pró eutetóide e à perlita, respectivamente ⁽⁸⁾.

FLEMINGS⁽⁹⁾ realizou estudo para estimar os parâmetros críticos para cálculo da microsegregação residual interdendrítica através do parâmetro (δ_i):

$$\delta_i = \frac{(C_M - C_m)}{(C_{M_0} - C_{m_0})} \quad (3.3)$$

Onde:

C_M é a concentração de soluto no espaço interdendrítico no tempo t ;

C_m é a concentração de soluto no centro do braço de uma dendrita no tempo t ;

C_{M_0} é a concentração de soluto no espaço interdendrítico no tempo t_0 ;

C_{m_0} é a concentração de soluto no centro do braço de uma dendrita no tempo t_0 .

A segregação residual (δ_i) pode ser estimada por⁽⁹⁾:

$$\delta_i = \exp\left[-\pi^2\left(\frac{D_S t}{l^2}\right)\right] \quad (3.4)$$

Onde:

D_S é o coeficiente de difusão na temperatura considerada;

t é o tempo no forno;

l é metade do espaço entre dois braços de dendritas.

Para um espaçamento interdendrítico médio de 100 μm , seria necessário tempo de aproximadamente 80 h a 1100 °C para reduzir a segregação de um soluto substitucional típico em 50 %, o que pode ser considerado inviável para a prática industrial.

3.2 Formação da martensita

O resfriamento rápido a partir da temperatura de estabilidade da austenita pode levar à formação de uma nova fase chamada martensita. A característica básica da transformação martensítica (TM) é que a nova fase formada apresenta mesma composição da fase estável à temperatura elevada, porém com estrutura cristalina

diferente. Considerando que a composição inicial e final das fases não sofrem alterações significativas, esta transformação apresenta característica adifusional.

A transformação martensítica se inicia na temperatura designada M_S a qual, conforme ilustrado na figura 3.2 e pela equação 3.5, decresce fortemente com o aumento do teor de carbono ⁽¹⁰⁾.

$$M_S = 539 - 423C - 30,4Mn - 17,7Ni - 12,1Cr - 7,5Mo \quad (3.5)$$

Sendo os elementos desta equação fornecidos em % peso.

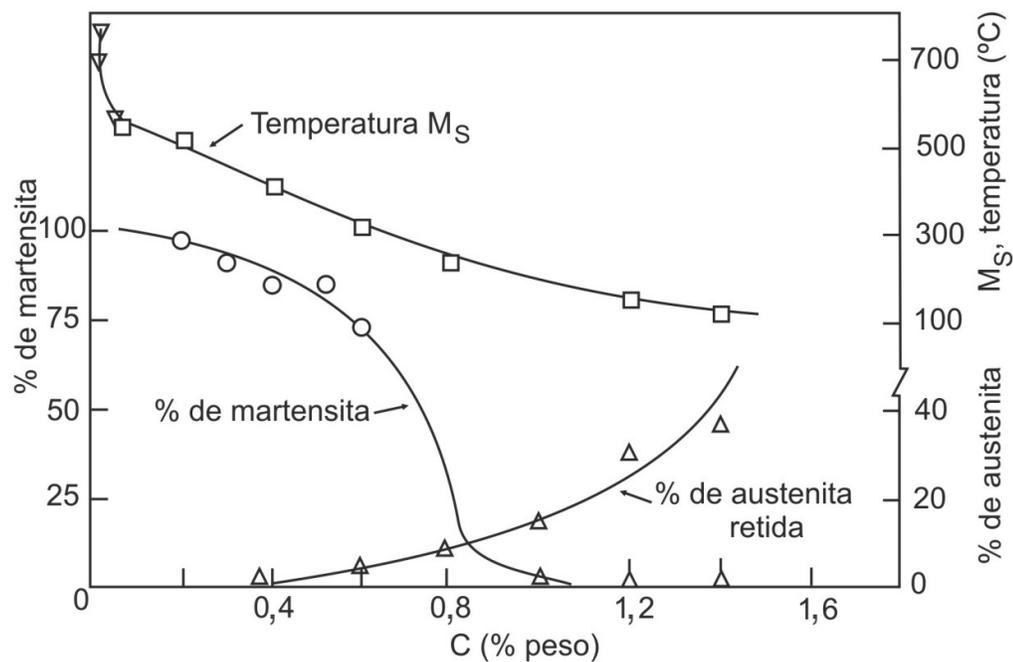


Figura 3.2 – Efeito do carbono na temperatura M_S , ocorrência de martensita e austenita retida ⁽¹¹⁾.

A martensita, produto da TM, apresenta estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado (TCC), supersaturada de carbono em solução sólida. Nesta estrutura, os eixos cristalográficos formam entre si ângulos retos, porém o parâmetro de rede c do

reticulado tem valor diferente do parâmetro a e ambos variam com o teor de carbono (% em peso) conforme as equações ⁽¹²⁾:

$$a = 2,861 - 0,013\%C \quad (3.6)$$

$$c = 2,861 + 0,116\%C \quad (3.7)$$

A tetragonalidade da martensita, medida pela razão c/a , também aumenta com o teor de carbono, segundo a equação 3.8:

$$\frac{c}{a} = 1 + 0,045\%C \quad (3.8)$$

Na ausência de carbono, a estrutura da martensita passa a ser cúbica de corpo centrado (CCC), livre de distorção. A estrutura cristalina TCC pode ser considerada uma célula CCC com eixo vertical mais alongado. A figura 3.3 mostra a variação da tetragonalidade e dos parâmetros de rede com os teores dos elementos intersticiais (C e N) para a martensita tetragonal. Como pode ser visto, os valores reais obtidos por vários autores encontram-se em conformidade com as equações citadas anteriormente.

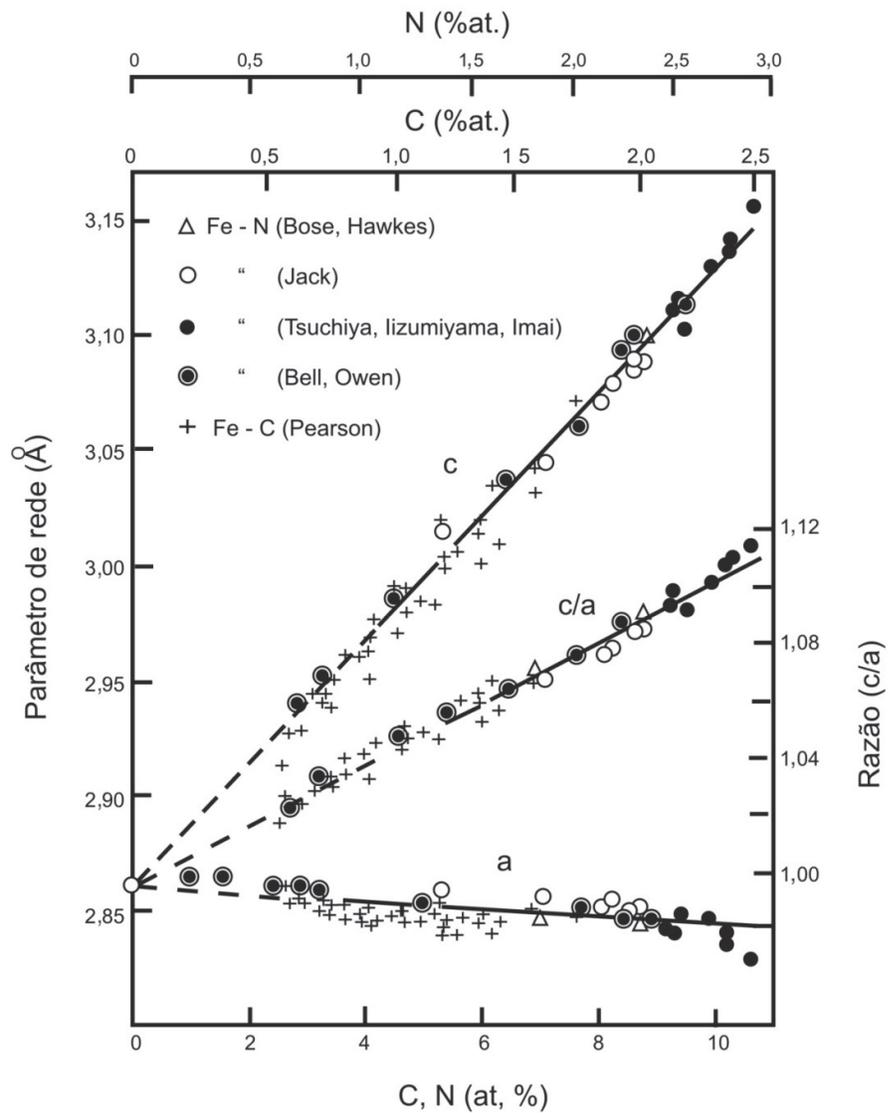


Figura 3.3 – Parâmetros de rede da martensita tetragonal para um aço carbono temperado⁽¹³⁾.

O modelo cristalográfico mais aceito para explicar a transformação da austenita em martensita é conhecido como *distorção de Bain*. Este mecanismo de distorção proposto, visualizado na figura 3.4, converte um reticulado cúbico de face centrada em um reticulado tetragonal de corpo centrado com o mínimo movimento atômico.

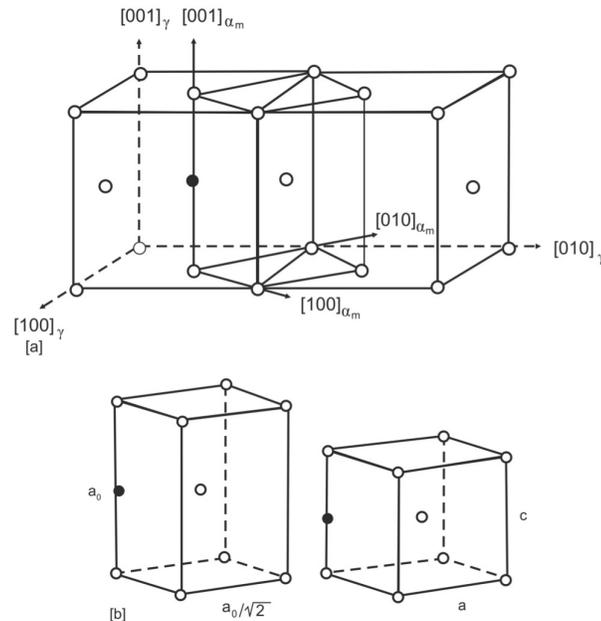


Figura 3.4 – Modelo da *distorção de Bain* para a transformação de austenita (CFC) em martensita (TCC): (a) Célula unitária tetragonal destacada dentro da austenita; (b) Deformação da rede devido à compressão do eixo “c” para formar a martensita ⁽¹⁴⁾.

Em ambas as estruturas, CFC e CCC, os átomos de carbono ocupam, preferencialmente, sítios octaédricos. Na estrutura CFC os seis átomos de ferro vizinhos ao átomo intersticial carbono formam um sítio octaédrico regular. Já na estrutura CCC, o sítio octaédrico não é regular, pois é mais curto na direção $[001]$ do eixo z, causando assim maior deslocamento dos átomos de ferro nesta direção. O sítio “achatado” da estrutura CCC tem somente um eixo de simetria do tipo *4-fold* na direção mais curta ao contrário do sítio octaédrico regular da estrutura CFC que possui três eixos de simetria do tipo *4-fold*. Este aumento na distorção da estrutura (CFC \rightarrow TCC), causado pela presença do carbono, explica o aumento de dureza da martensita.

Considerando que a TM envolve mudança de forma, é previsível o surgimento de deformações na interface martensita e austenita, pois a acomodação destas deformações

é importante nos processos de nucleação e crescimento da martensita. Existem duas ocorrências que explicam uma possível acomodação desta deformação, conforme descrito na figura 3.5. Estes mecanismos são denominados deformações invariantes de rede, pois não provocam mudança na cristalina da martensita. Qualquer que seja o mecanismo de acomodação envolvido, a forma da estrutura martensítica é similar à da fase “mãe” austenita.

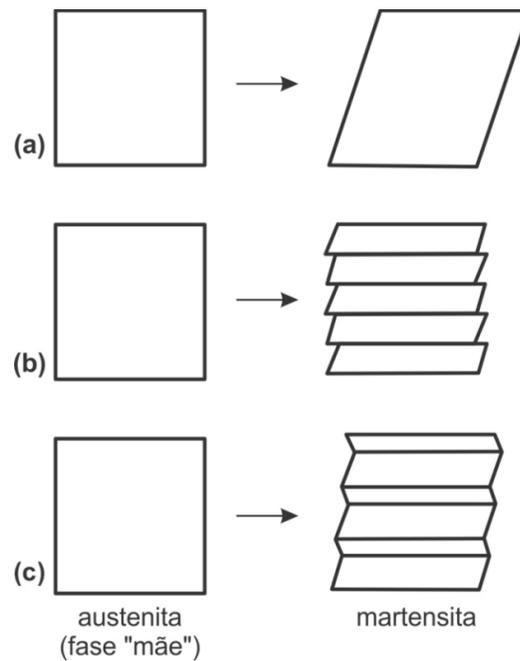


Figura 3.5 – Representação esquemática da deformação invariante na transformação martensítica (TM). (a) Mudança de forma na TM; (b) Acomodação por escorregamento; (c) Acomodação por maclação ⁽¹⁵⁾.

A formação da martensita envolve movimentos coordenados de átomos, sendo, então, necessária uma íntima inter-relação entre as redes da fase “mãe” (austenita) e o produto (martensita), uma vez que não existe um processo termicamente ativado. Uma das explicações é a possível existência de um “plano de hábito” comum a ambas as fases e macroscopicamente não distorcido durante a transformação. Dentro de um grão, o

crescimento das placas ocorre para um limitado numero de orientações. No caso de ligas de ferro, a tabela III.2 mostra as relações possíveis de orientação e planos de hábitos para três faixas de carbono, segundo NISHIYAMA ⁽¹³⁾.

Tabela III.2 – Orientação e plano de hábito da martensita para ligas de Fe-C de acordo com KURDJUMOV-SACHS e NISHIYAMA ⁽¹³⁾.

Liga Fe	Transformação	Orientação	Plano de hábito
(0–0,40 C, % peso)	CFC → TCC	$(111)_\gamma // (011)_{\alpha'}$ $[1\bar{0}1]_\gamma // [11\bar{1}]_{\alpha'}$	$\{111\}_\gamma$
(0,5–1,40 C, % peso)	CFC → TCC	$(111)_\gamma // (011)_{\alpha'}$ $[1\bar{0}1]_\gamma // [\bar{1}1\bar{1}]_{\alpha'}$	$\{225\}_\gamma$
(1,5–1,80 C, % peso)	CFC → TCC	$(111)_\gamma // (011)_{\alpha'}$ $[1\bar{0}1]_\gamma // [\bar{1}1\bar{1}]_{\alpha'}$	$\{259\}_\gamma$

A transformação adifusional martensítica prevê a conversão das estruturas com menor número de movimentos atômicos. Entretanto, não existe um plano invariante associado a esta distorção, de modo que a deformação associada a esta transformação não pode ser explicada pela *distorção de Bain*. Considerando que existe macroscopicamente um plano invariante, apesar da impossibilidade da sua existência em escala atômica, é aceito que a deformação devido ao deslizamento ou maclação não modifica a estrutura do cristal, mas sim, cria um plano único macroscópico.

A estrutura tetragonal da martensita pode ser considerada uma estrutura intermediária entre as estruturas cúbicas de alta e baixa temperatura. Pelo fato de apresentar nível de deformação de rede elevado, proporcional à concentração de elementos intersticiais, esta fase é instável termodinamicamente. Quando aquecida, mesmo em temperaturas da ordem de 200 °C, os átomos intersticiais (C e N) deixam a rede, aliviando assim o nível de tensão, devido à perda gradual da tetragonalidade. A figura 3.6 mostra um diagrama

citado em AVERBACH⁽¹⁶⁾ relativo às modificações na estrutura com o aquecimento a baixas temperaturas de um aço previamente temperado.

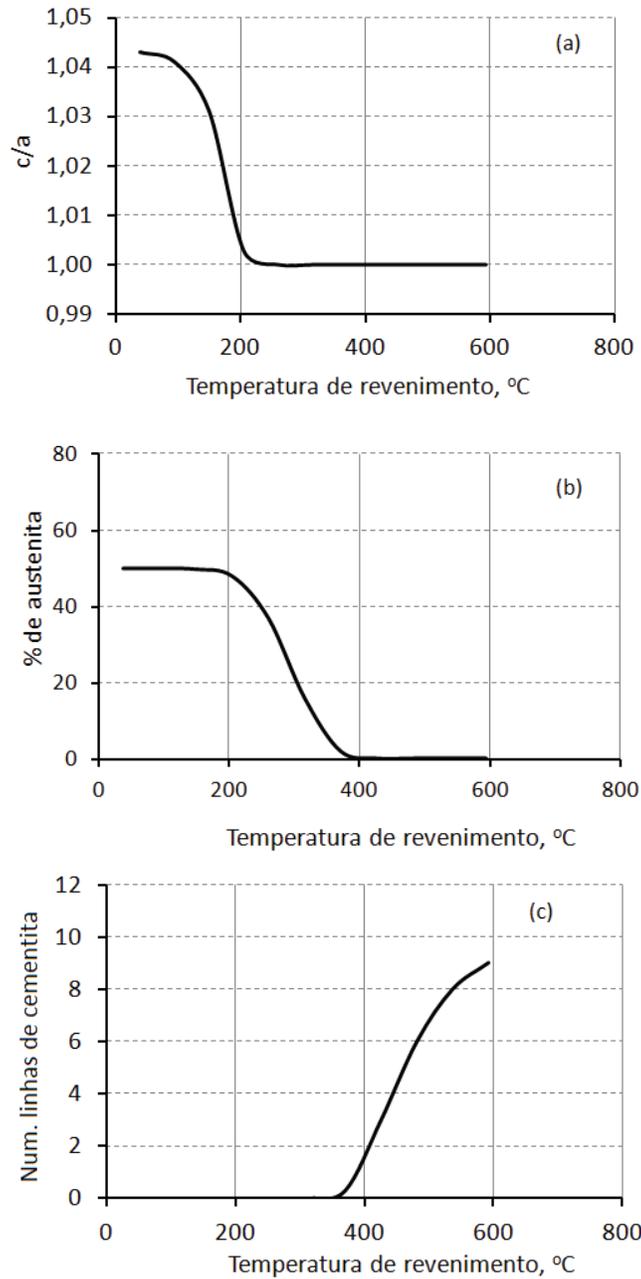


Figura 3.6 – Influência da temperatura de revenimento na (a) tetragonalidade da martensita, (b) fração de austenita e na (c) ocorrência de cementita. Aço temperado e revenido a diferentes temperaturas. Adaptação do trabalho de AVERBACH et al.⁽¹⁶⁾.

Durante o revenimento da martensita após a têmpera, várias reações no estado sólido podem ocorrer entre as quais pode-se destacar a precipitação de carbonetos e a transformação da austenita retida. A figura 3.7 mostra de forma esquemática as principais reações no estado sólido durante o revenimento da martensita em função da temperatura.

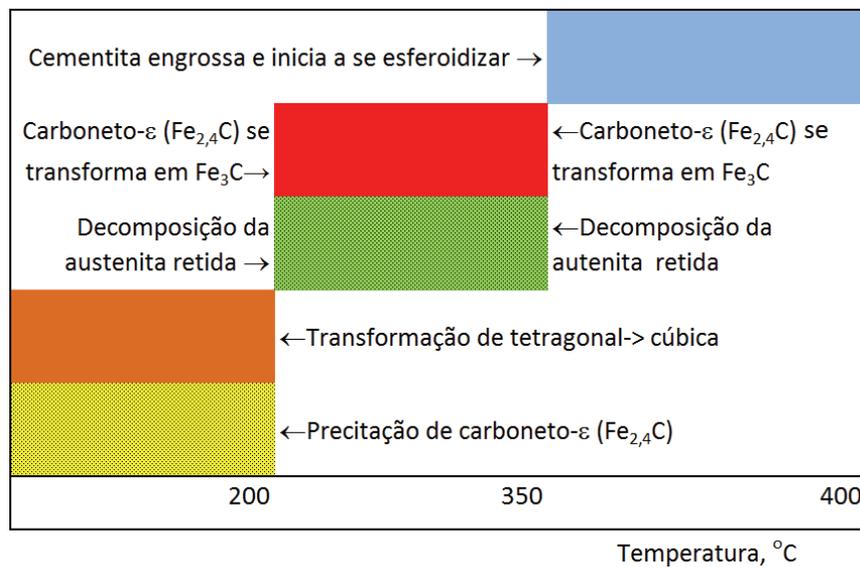


Figura 3.7 - Reações no estado sólido durante o revenimento da martensita ⁽¹⁷⁾.

3.3 Aspectos termodinâmicos da transformação martensítica

A transformação martensítica é adifusional, na qual os átomos movem de forma cooperativa por mecanismo de cisalhamento. Usualmente, a fase “mãe” é cúbica e estável a elevadas temperaturas, enquanto a martensita apresenta menor simetria cristalográfica e é metaestável a baixas temperaturas. Uma vez que esta transformação não está associada a alterações na composição química, a energia livre de ambas as fases pode ser representada esquematicamente conforme mostrado na figura 3.8. A força motriz para ocorrência da transformação é dada pela diferença de energia entre as fases e está representada por ΔG , necessária para vencer a barreira da energia interfacial e de deformação. Conforme pode ser visto, existe necessidade de super-resfriamento

(T_0 - M_S) para nucleação da martensita, ou superaquecimento (A_S - T_0) para ocorrência da transformação reversa.

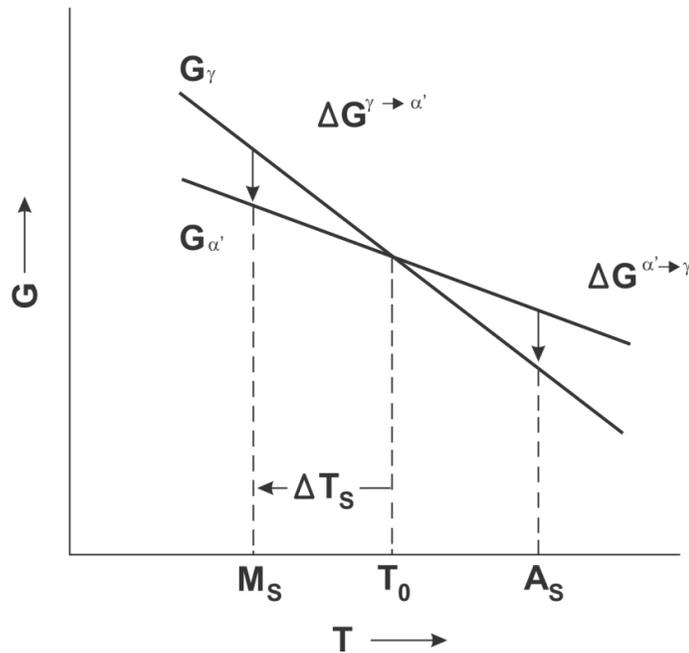


Figura 3.8 – Representação esquemática da energia livre entre as fases “mãe” (γ) e martensita (α')^(18,19).

A variação na energia livre da transformação martensítica pode estar associada a outras contribuições, tais como, energia química (ΔG_Q), energia de superfície (ΔG_S) e energia mecânica (ΔG_M) entre as fases. Desta forma, a variação na energia livre resultante pode ser decomposta em contribuição química e não química conforme equação 3.9:

$$\Delta G = \Delta G_Q + \Delta G_S + \Delta G_M \quad (3.9)$$

Em muitas situações, a contribuição não química pode ser tão expressiva quanto à contribuição química e, portanto, não pode ser desprezada. Por este motivo, é necessário que um mínimo super-resfriamento (ΔT) seja alcançado para que a reação ocorra.

3.4 Efeito da pressão hidrostática na transformação martensítica

Conforme já abordado anteriormente, a transformação martensítica ocorre por mecanismo de cisalhamento e, portanto, responde à tensão aplicada. Este assunto foi inicialmente estudado por PATEL e COHEN'S⁽²⁰⁾. Este tema tem sido amplamente abordado em ligas com presença do efeito memória. De acordo com estes autores o trabalho realizado no sistema pela aplicação da tensão pode ser representado pela equação 3.10:

$$\Delta G^s = m_1(p)\tau + m_1(n)\sigma_n \quad (3.10)$$

Onde τ é a tensão de cisalhamento na direção $d_1(p)$, σ_n é a tensão normal ao plano de hábito. O significado dos termos da equação 3.10 pode ser visualizado na figura 3.9.

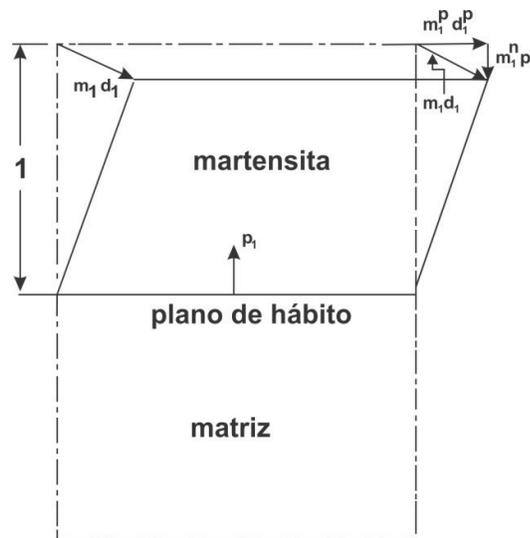


Figura 3.9 – Ilustração da deformação invariante na transformação martensítica e sua resolução em dois componentes, segundo OTSUKA e WAYMAN⁽²¹⁾.

Por convenção σ_n é positivo para tensão trativa e negativa para compressiva. O coeficiente $m_1(n)$ é a medida da variação relativa de volume ($\Delta V/V$) associada à

transformação. Desta forma, o sinal do segundo termo da equação 3.10 dependerá do sinal da tensão, enquanto o sinal do primeiro termo será sempre positivo⁽¹⁵⁾. Assim, a tensão de cisalhamento irá sempre contribuir para a transformação martensítica, enquanto a tensão normal poderá contribuir ou não, dependendo do sinal da tensão e da variação de volume envolvido nesta transformação. Com a presença de pressão hidrostática a tensão de cisalhamento é nula, anulando assim o primeiro termo da equação 3.10. Desta forma, o sinal de ΔG_S irá depender do sinal de $m_1(n)$. Estes resultados são confirmados experimentalmente para dois casos distintos. Para ligas Au-Cd, onde o valor de $m_1(n)$ é negativo, a pressão hidrostática contribui para a transformação. Já em ligas a base de Fe-Ni, onde o valor de $m_1(n)$ é positivo, ocorre efeito contrário^(22,23).

A figura 3.10 ilustra esquematicamente a influência da pressão hidrostática sobre a energia livre química, conforme estudo de PATEL e COHEN'S⁽²²⁾. Quando a pressão hidrostática é aplicada no sistema, a energia livre de cada uma das fases varia de forma diferente. No caso mostrado, que representa uma liga à base de ferro, a variação da energia livre da fase “mãe” é menor do que a da fase martensita, devido ao maior volume desta fase comparado à outra. Como resultado, a temperatura de equilíbrio (T_0) na presença da componente hidrostática é diminuída, como mostrado nesta figura.

A temperatura M_S também sofre uma redução na presença da pressão hidrostática. No trabalho de PATEL e COHEN'S^(22,24) é considerado que a variação na energia livre ($G_p - G_m$) é a mesma independente da presença de pressão hidrostática. Considerando essas condições, foi obtida a equação 3.11 para estimar a dependência da pressão com a temperatura de transformação:

$$\Delta G(M_S, 0) - \Delta G(M'_S, 0) = -\epsilon_0 \cdot p \quad (3.11)$$

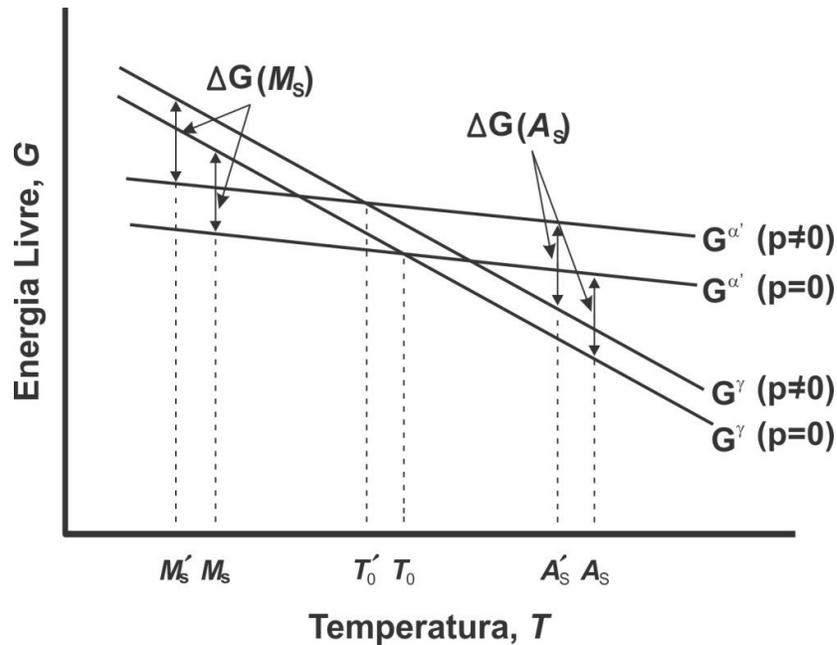


Figura 3.10 – Diagrama esquemático da energia livre de Gibbs como função da temperatura e pressão hidrostática ⁽¹⁸⁾.

A validade da equação 3.11 foi confirmada para ensaios sob tensão uniaxial ^(22,25). No entanto, com presença de tensão hidrostática, a queda das temperaturas M_s e T_0 tem comportamento parabólico e não pode ser descrita por esta equação. Para avaliar o efeito da componente hidrostática, KAKESHITA et al. ⁽²⁴⁾ utilizaram ligas Invar (Fe e Ni) onde a resistividade elétrica foi utilizada para mensurar a temperatura de transformação martensítica. Neste estudo, foi considerada a influência da deformação da estrutura cristalina devido à presença de campos magnéticos (magnetostricção), através do grau de ordem (S). A figura 3.11 mostra o efeito da pressão hidrostática na temperatura M_s e T_0 .

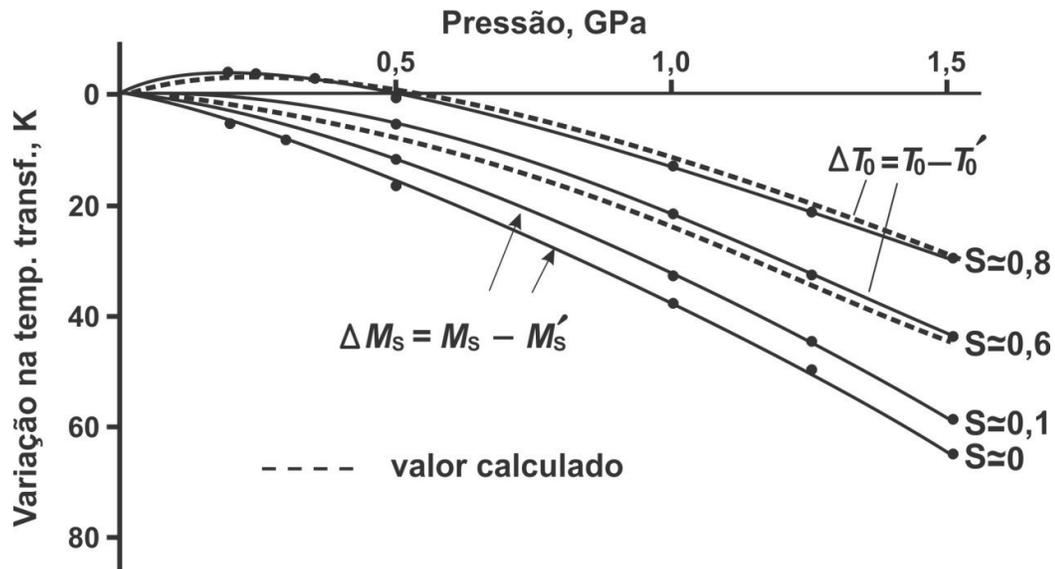


Figura 3.11 – Variação nas temperaturas M_s e T_0 em função da pressão (Fe-Pt) ⁽¹⁸⁾.

Pode ser visto na figura anterior que para $S=0,8$ a temperatura T_0 aumenta quando a pressão hidrostática cai para valores abaixo de 0,25GPa, diminuindo para valores maiores de pressão. Este fenômeno pode estar associado à mudança no sinal variação de volume da transformação martensítica (ΔV) para esta faixa de pressão. Para outros valores de ordenação magnética é verificado queda sistemática nas temperaturas M_s e T_0 com o aumento da pressão hidrostática.

Experimentos realizados por GHAZANI *et al.* ⁽²⁶⁾ em amostras de aço com baixo teor de carbono, submetidas a elevados níveis de pressão durante o resfriamento, comprovam o efeito da pressão hidrostática no abaixamento da temperatura A_{r3} e, conseqüentemente, na transformação martensítica. A experiência consistiu em aquecer amostras até temperaturas pré-selecionadas (650, 930 e 1100°C), seguidas de resfriamento moderado após alívio abrupto na pressão. A figura 3.12 mostra que a transformação ($\gamma \rightarrow \alpha$) foi suprimida devido ao abaixamento da temperatura A_{r3} imposto pela pressão hidrostática durante o resfriamento.

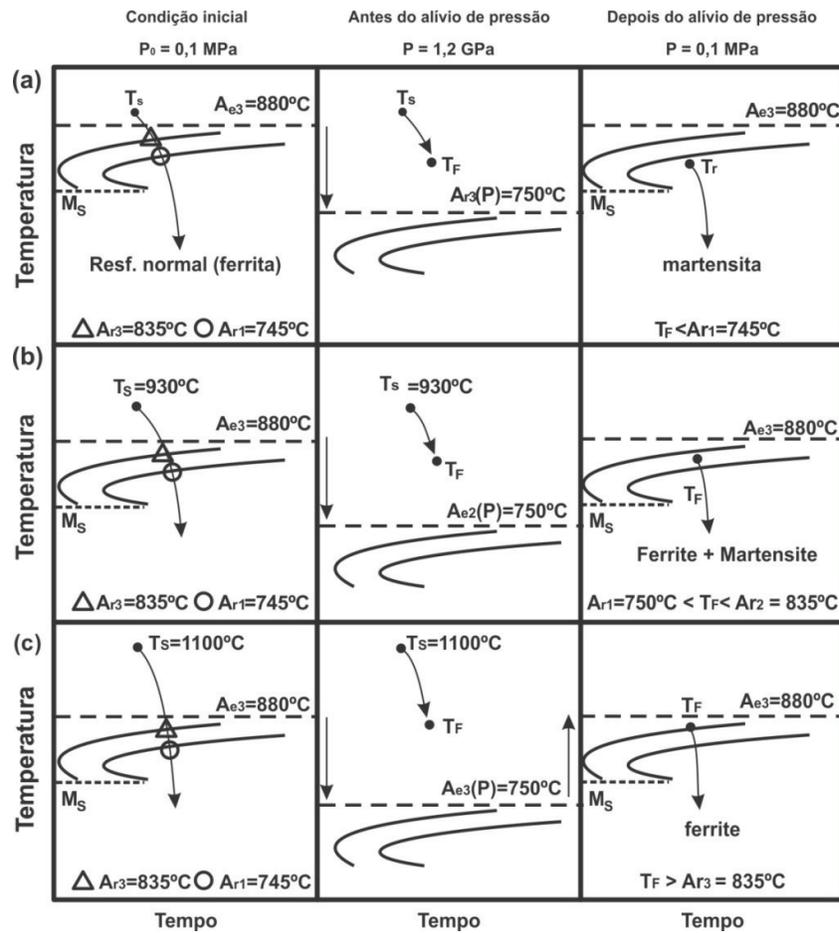


Figura 3.12 – Mecanismo de formação da martensita em aço baixo carbono submetido à pressão hidrostática durante o resfriamento a partir da região austenítica ⁽²⁶⁾.

Para condições em que a temperatura T_f é menor do A_{r1} no momento de alívio da pressão, foi evidenciada microestrutura puramente martensítica. Microestrutura bifásica formada por martensita e ferrita foi observada para temperatura T_f entre A_{r1} e A_{r3} . Para a condição em que a temperatura T_f está acima de A_{r3} , foi observada microestrutura formada totalmente por ferrita.

3.5 Reação bainítica

Considerando que em uma determinada liga a transformação perlítica ocorre na faixa de 550-720 °C e que a formação da martensita se inicia em temperaturas abaixo de 250 °C, existe uma faixa de temperatura entre 250 e 550 °C, na qual nenhuma destas transformações citadas ocorre. É nesta faixa intermediária que um agregado de ferrita em forma de plaquetas finas e cementita é formado e recebe o nome de bainita. Este constituinte é considerado uma microestrutura ainda não conhecida completamente e repleta de controvérsias quanto ao seu mecanismo de nucleação e crescimento ⁽¹⁴⁾.

Existem duas hipóteses a respeito do mecanismo de formação da bainita. A primeira admite que o mecanismo controlador seja do tipo “displativa”, na qual a interface move de forma similar ao da transformação martensítica sem saltos aleatórios dos átomos, isto é, sem contribuição de ativação térmica. De acordo com a segunda hipótese, o mecanismo é controlado pela difusão de curto alcance dos átomos da rede ⁽²⁷⁾.

As características da bainita são modificadas com a redução da temperatura de transformação. Para transformação na faixa de 550 – 400 °C a microestrutura recebe o nome de bainita superior, formada em placas de ferrita com espessura próxima de 0,2 µm e 10 µm de comprimento e com carbonetos presentes entre os cristais de ferrita. A bainita inferior se forma na faixa de temperatura 400 – 250 °C. A principal diferença é que para a bainita inferior a precipitação de carbonetos ocorre dentro das placas de ferrita, gerando carbonetos da ordem de 500 nm de comprimento. Desta forma, existe ocorrência de dois tipos de precipitados: aqueles que crescem a partir da austenita enriquecida em carbono e separam as placas de ferrita bainítica, e outros que se precipitam no interior da ferrita bainítica ⁽²⁸⁾.

Para temperaturas elevadas, a difusão do carbono é rápida e não ocorre a precipitação de carbonetos no interior da ferrita bainítica, gerando o constituinte bainita superior. A cementita pode precipitar a partir da austenita residual e, neste caso, ter morfologia de filmes finos. Para o caso da bainita inferior, associado a menor difusão, o carbono normalmente precipita na forma de carbonetos finos dentro da ferrita bainítica.

De acordo com BHADSHIA ⁽²⁸⁾ o excesso de carbono presente na bainita difunde para a austenita durante a reação, de tal forma que a bainita formada subsequente cresça a partir de uma austenita enriquecida ainda mais de carbono. A transformação continua, enquanto a energia livre for favorável, finalizando quando a concentração de carbono na austenita residual até o ponto onde a ferrita e austenita estão em equilíbrio. Este fenômeno é descrito na figura 3.13, onde a curva T_0 é o local no qual a ferrita e austenita de mesma composição têm energias livres iguais. Nesta figura é também mostrado a curva T'_0 , de mesmo conceito de T_0 , porém considera o efeito da energia de deformação da ferrita devido ao mecanismo de cisalhamento da transformação. Desta forma, a reação bainítica é considerada incompleta, pois a austenita não alcança a composição de equilíbrio representada pela curva Ae_3 .

3.6 Aços multiconstituídos

São aços em que a estrutura é composta de uma matriz contínua de ferrita com presença de “ilhas” de outras fases. Para obtenção da microestrutura desejada, normalmente é realizado tratamento térmico intercrítico. Os aços bifásicos DP e TRIP são exemplos destas ligas multiconstituídas, pois são formados pela presença de diversos constituintes e conseguem aliar diversas características mecânicas de ductilidade e resistência. Dentre estas ligas multiconstituídas, os aços TRIP têm destaque especial, desenvolvidos a partir do final da década de 1960 e têm como atrativo altos níveis de resistência e elevada capacidade de deformação uniforme, devido à presença de austenita retida e martensita em uma matriz ferrítica.

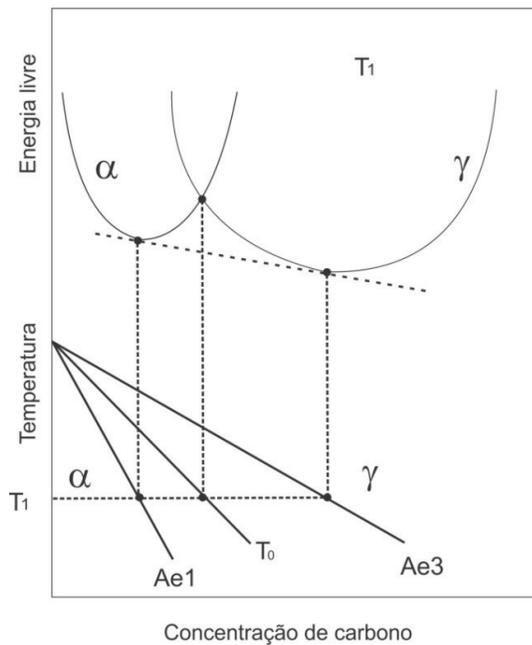


Figura 3.13 - Representação esquemática da reação bainítica incompleta. A parte superior corresponde à energia livre para uma temperatura T_1 . Após a transformação nesta temperatura, a austenita terá composição dada pela linha T_0' e não pela curva de equilíbrio Ae_3 ⁽²⁹⁾.

3.6.1 Aspectos microestruturais dos aços multiconstituídos

Os aços bifásicos DP (*dual-phase*) são aços de baixo teor de carbono com microestrutura constituída de martensita dispersa em matriz ferrítica. Já os aços TRIP apresentam microestrutura composta de matriz ferrítica (tipicamente próximo de 50%), bainita (próximo de 30%), austenita retida (20-30%) e, em alguns casos, também de estrutura martensítica (até 10%) para garantir maior resistência. Nos aços TRIP, a austenita retida desempenha um papel de destaque, pois promove ganho na deformação uniforme através da sua transformação em martensita. A contribuição da austenita retida em promover propriedade adequada nos aços TRIP depende de várias características, entre as quais pode-se destacar: fração volumétrica da fase, concentração de carbono, tamanho de grão e presença de textura. Dentre estes fatores, é aceito que as

principais contribuições são devidas à fração volumétrica e à concentração de carbono na austenita ⁽³⁰⁾.

Normalmente, as microestruturas dos aços multiconstituídos são complexas e sua caracterização envolve uma combinação de técnicas metalográficas, microscopia óptica, difração de raios X (DRX) e, eventualmente, microscopia eletrônica de transmissão (MET) para a identificação das fases presentes.

A microestrutura dos aços multiconstituintes depende do tipo de tratamento intercrítico utilizado. O resultado do tratamento térmico é a presença de segunda fase, formada pelas “ilhas” de martensita e/ou de martensita-austenita (MA). SUGIMOTO et al. ⁽³¹⁾ destacam que a austenita retida nos aços TRIP pode estar presente em três formas: (1) situada entre partículas de bainita e contornos de grão da ferrita; (2) no contorno de dois grãos de ferrita; (3) como partículas isoladas no interior dos grãos de ferrita. A fração volumétrica da segunda fase aumenta com a presença de elementos de liga, como por exemplo, manganês ou silício, sendo o efeito do primeiro maior comparado com o do último.

Nos aços utilizados para fabricação de eletrodo MIG, a queda na trefilabilidade pode estar associada à presença do constituinte MA. Adição de elementos, mesmo em níveis residuais, os quais aumentam a estabilidade da austenita podem favorecer a ocorrência deste constituinte, como o manganês e carbono. Apesar de não estabilizador da austenita, o silício desempenha indiretamente um papel importante neste fenômeno, devido sua característica de inibir a precipitação da cementita, contribuindo para elevação no teor de carbono da austenita e, conseqüentemente, sua estabilização.

Um outro elemento que tem efeito determinante na ocorrência do constituinte MA é o nitrogênio, mesmo em baixas concentrações. Por exemplo, o início da transformação da perlita pode ser retardada em até 30°C com o aumento do nitrogênio de 30 para 110ppm para uma taxa de resfriamento de 3,5 °C/s ⁽¹⁾. Para taxa de 5,2 °C/s o aumento na fração do constituinte MA pode ser de até 8 %, para os mesmos teores de nitrogênio. A adição de titânio pode ser uma alternativa para reduzir o nível de nitrogênio em solução sólida na austenita, quando for desejável a eliminação do constituinte MA.

A figura 3.14 mostra microestrutura típica de um aço baixo carbono, com adição de 1,5 %Mn e 1,5 %Si. A microestrutura é caracterizada pela matriz ferrítica com presença de bainita, austenita retida e constituinte MA. Como pode ser visto, a microestrutura é alterada em função da temperatura de austêmpera (T_A), de 350 a 475 °C. Para temperaturas T_A acima de M_S (417 °C), foi evidenciada maior quantidade de martensita coexistindo com bainita e austenita retida. Com ajuda de microscopia eletrônica foi possível identificar que a microestrutura é constituída principalmente de austenita retida intercalada em ripas de bainita, conforme pode ser visto com uso de maior aumento na figura 3.15.

3.6.2 Avaliação do teor de carbono na austenita retida

A avaliação do teor de carbono (C_γ) pode ser calculada em função da medida do parâmetro de rede da austenita (a_γ), cuja relação é apresentada por diversos autores conforme mostrado na tabela III.3. O teor de carbono da austenita retida (C_γ) determina sua estabilidade para diversas condições de tratamentos térmicos e por isto tem despertado grande interesse na obtenção de valores cada vez mais precisos do teor deste elemento.

Estudos de DYSON⁽³²⁾ mostram que a influência do silício é desprezível em relação ao efeito do carbono. Já o manganês tem efeito ligeiro, conforme VAN DIJK et al.⁽³³⁾ e deve ser considerado quando é necessária precisão elevada.

SUGIMOTO^(30,33) realizou medição do teor de carbono da austenita retida em aços através do cálculo do parâmetro de rede com uso da DRX. Foram avaliadas ligas com teores de carbono fixo em 0,20 %, variando silício e manganês na faixa de 1,0 a 2,5 %. Foi evidenciada redução no teor de carbono da austenita, na faixa de 1,13 a 1,53 % (em peso), com o aumento do teor de silício e manganês.

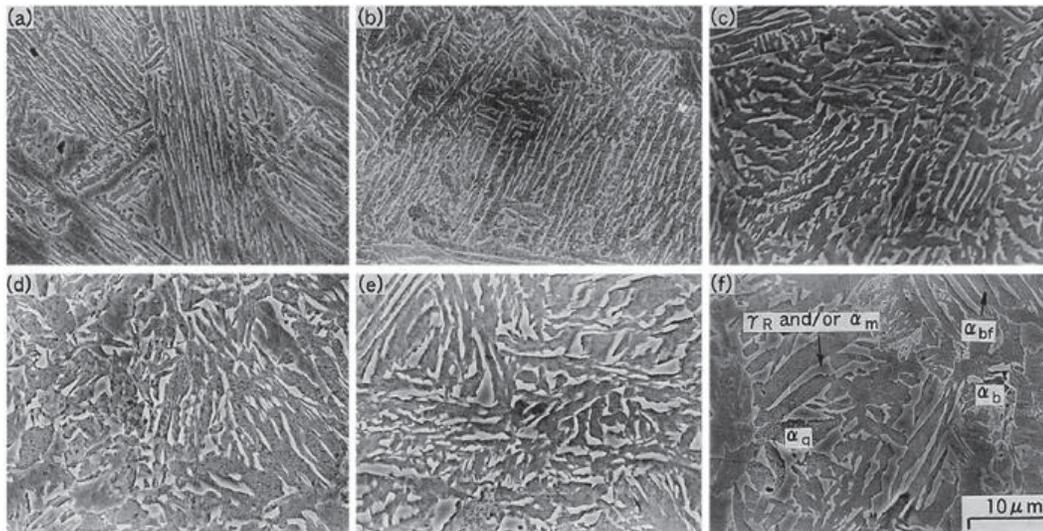


Figura 3.14 – Microscopia eletrônica de Varredura para aço (0,20 %C; 1,51 %Si; 1,51 %Mn) austemperado à temperatura de (a) 350 °C; (b) 375 °C; (c) 400 °C; (d) 425 °C; (e) 450 °C; (f) 475 °C. Legenda: α_{bf} , α_b , α_q , α_m e γ_R : ferrita bainítica, bainita, quase-ferrita, martensita e austenita retida, respectivamente ⁽³⁴⁾.

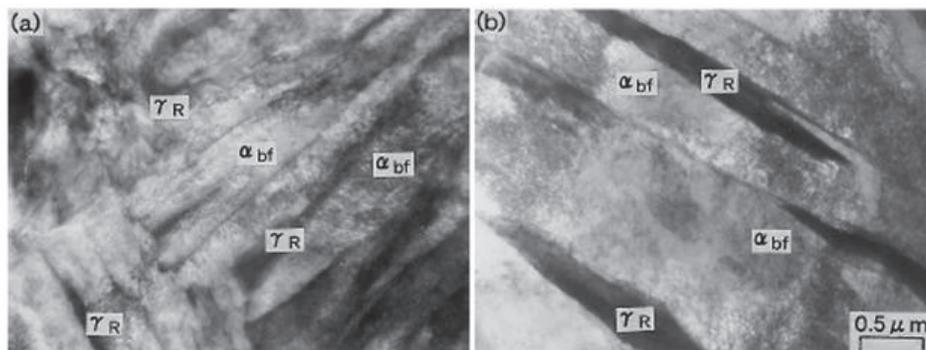


Figura 3.15– Microestrutura no MET para as temperaturas de austempera de (a) 375 °C e (b) 450 °C. Legenda: α_{bf} e γ_R representam ferrita bainítica e austenita retida, respectivamente ⁽³⁴⁾.

Tabela III.3 – Cálculo do parâmetro de rede da austenita ($a_r = a_0 + k_c \cdot \%C$). Os parâmetros destas equações foram calculados para temperatura de 20°C sendo desprezadas as contribuições de outros elementos em relação à do carbono.

Autor	Ano	Ref	a_0 (nm)	k_c (nm/%peso)
Roberts	1953	(12)	0,3555	0,0044
Ridley et al.	1969	(35)	3,573	0,0330
Dyzon e Holmes	1970	(32)	3,578	0,0330
Nishiyama	1971	(13)	3,5467	0,0467
Cheng L. et al.	1990	(36)	3,553	0,0105
Onik et al	1993	(37)	3,5667	0,00895
Van Dijk et al.	2005	(33)	3,556	0,0453

O uso de DRX para determinação do parâmetro de rede tem sido um recurso muito utilizado para avaliação do teor de carbono da austenita retida. No entanto, este método apresenta limitações, por ser um método indireto de medição e, portanto, sujeito a erros na medida do parâmetro de rede, devido à presença de elementos de liga e tensão residual interna. Adicionalmente a estas limitações, o método de DRX fornece a composição média de um volume coberto pela radiação e, portanto, pouco preciso para medidas pontuais.

Uma técnica alternativa para medida do carbono na austenita retida foi desenvolvida pelo centro de pesquisas da ArcelorMittal⁽³⁸⁾. Quando um feixe de elétrons incide sobre uma folha fina, certo número de colisões com os elétrons da espécie em estudo são inelásticas. Esta perda de energia é característica do número atômico e do tipo de camada eletrônica envolvida (K, L, M). Os elementos presentes na região analisada na amostra apresentaram picos característicos que puderam ser quantificados pelo EELS – *electron energy loss spectrum*. Segundo os autores, para testes realizados em microscópio Philips CM200 FEG/STEM, equipado com espectrômetro Gatan 666 EL/P, foi possível obter teores de carbono mínimo de até 0,04 % (em peso), com erro relativo estimado de 3 %.

3.6.3 Efeito da composição química na estabilidade da austenita retida

Dos elementos estabilizadores do constituinte MA presentes nas ligas em estudo, manganês e carbono desempenham um papel de destaque. Embora não estabilizador da austenita, o silício indiretamente pode aumentar a estabilidade deste constituinte, devido sua capacidade de inibir a formação da cementita, disponibilizando assim aumento do carbono em solução sólida na austenita, com conseqüente aumento da estabilidade do constituinte MA. A figura 3.16 mostra a estabilidade da austenita residual em função do teor de carbono. Como pode ser visto, a medida que aumenta o teor deste elemento, diminui a razão martensita/austenita.

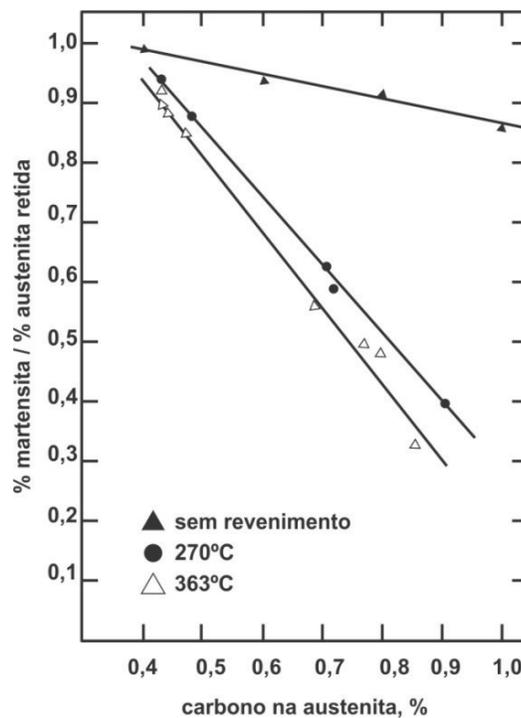


Figura 3.16 – Relação de martensita e austenita (martensita/austenita) em função do teor de carbono presente na austenita retida para um aço carbono revenido na temperatura de 270 °C e 363 °C ⁽³⁹⁾.

O manganês por apresentar menor coeficiente de difusão na austenita ($5,86 \times 10^{-24} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) comparação com ferrita ($1,75 \times 10^{-22} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) e elevada tendência à segregação, apresenta forte tendência de partição na interface. Conseqüentemente, a austenita cresce com composição do manganês dado pelo equilíbrio local. O uso da técnica de sonda por tomografia computadorizada realizado por Dmitrieva⁽⁴⁰⁾ mostrou que o teor deste elemento pode chegar a 27 (% atômica) na austenita próxima da interface, ao passo que para regiões distantes da interface este valor pode chegar a 12 (% atômica). Já o teor de manganês na martensita próxima da interface pode chegar a 6 (% atômica) ao passo que para regiões afastadas da interface o a concentração deste elemento é de 10 (% atômica). Este fenômeno é ilustrado na figura 3.17 onde é mostrado também um mapa com as fases e interfaces analisadas.

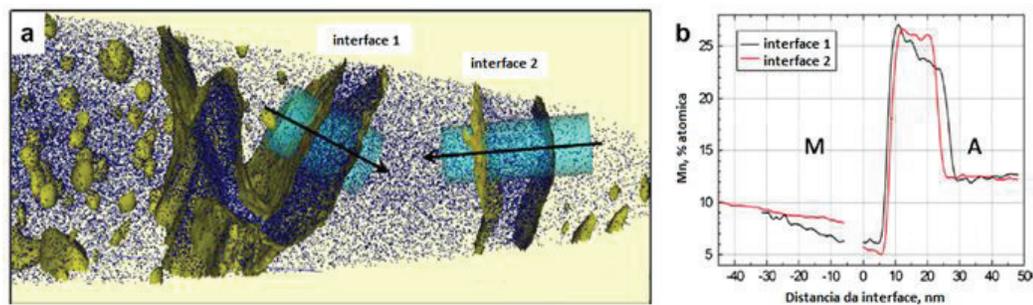


Figura 3.17 – Análise quantitativa na interface martensita/austenita construída mediante sonda de tomografia atômica. As setas indicam o caminho da sonda para medida do manganês. (a) Estrutura mostrando as interfaces com distribuição dos átomos de manganês (azul); (b) Variação do teor de manganês em relação a distancia da interface martensita/austenita⁽⁴⁰⁾.

Entre os elementos presentes em menor quantidade, o nitrogênio tem sido extensivamente estudado quanto ao seu efeito no envelhecimento de arame trefilado. Entretanto, sua contribuição em relação a outros fenômenos, tais como aumento na resistência em aço baixo carbono, somente mais recentemente tem despertado maior interesse. Estudos da microestrutura de solda tem mostrado que a concentração do nitrogênio está diretamente relacionado à formação do constituinte MA^(1,41-44). Em aços

baixo teor de carbono com elevadas adições de manganês, a martensita e austenita retida estão diretamente relacionadas com a queda na ductilidade do material. Portanto, é importante o entendimento do mecanismo de formação do constituinte MA, para que sua ocorrência possa ser controlada e minimizada. Uma alternativa que pode ser utilizada para neutralização do efeito do nitrogênio tem sido a adição de titânio, mediante redução de sua presença em solução sólida. Desta forma, é possível promover a transformação perlítica em temperaturas maiores, reduzindo ou mesmo evitando a formação do constituinte MA no fio máquina para a condição bandeada. A figura 3.18 mostra a evolução da fração volumétrica do constituinte MA com a taxa de resfriamento. Pode ser visto que, para taxas de resfriamento de até 5 °C/s, o titânio tem efeito significativo na redução deste constituinte indesejável no fio máquina para trefilação.

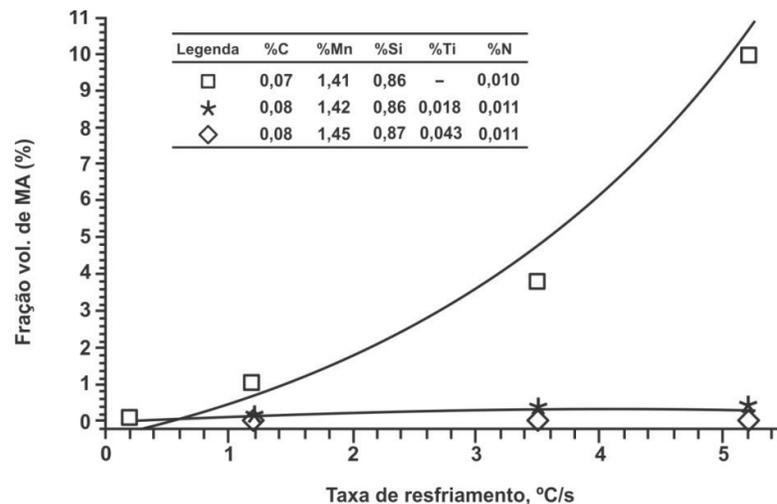


Figura 3.18– Variação da fração volumétrica do constituinte MA com a taxa de resfriamento para três aços: □ - sem adição de Ti; ★ - 0,018 %Ti; ◇ - 0,043 %Ti⁽¹⁾.

3.6.4 Estabilidade da austenita retida na temperatura ambiente

Os principais fatores relacionados à estabilidade da austenita retida são atribuídos a sua morfologia e ao aumento na concentração de carbono. Nos aços TRIP a austenita retida deve ser suficientemente estável de modo que a transformação para martensita ocorra somente em níveis de deformação elevados. Uma forma de garantir estas propriedades é mediante combinação da adição de elementos químicos (Mn e Si) e de tratamentos térmicos específicos. A estabilização da austenita foi amplamente estudada em SUGIMOTO e diversos outros autores^(30,31,34,45-51).

O tratamento térmico realizado nos aços TRIP para obtenção da fração volumétrica ideal de austenita retida na temperatura ambiente consiste em dois estágios. Inicialmente, o material é aquecido na região crítica ($\gamma + \alpha$) e depois resfriado rapidamente e mantido por determinado tempo no patamar da transformação bainítica. No segundo estágio, o carbono rejeitado da bainita é redistribuído e enriquece a austenita. Com o objetivo de evitar precipitação de cementita durante a transformação bainítica, os aços TRIP contêm teores elevados de silício (1,0 a 2,5 % em peso), ou de outros elementos que inibem a precipitação da cementida^(42,52,53). A estabilidade da austenita retida é fortemente influenciada pela temperatura intercrítica, conforme pode ser visto na figura 3.19.

A concentração de carbono permanece praticamente estável para a faixa de temperatura correspondente a fração volumétrica máxima de austenita retida. O aumento na concentração de carbono para temperaturas maiores é atribuído à ocorrência de filmes de austenita retida enriquecida de carbono. Estes filmes, ricos em carbono, apresentam maior estabilidade mecânica para maiores graus de deformação. Já a austenita retida em forma de blocos pode transformar em martensita não revenida e com característica frágil, mesmo diante de baixo grau de deformação.

A figura 3.20 mostra a evolução dos diversos constituintes presentes em aço TRIP, em função da temperatura de transformação bainítica. Como pode ser observado, no início

do tratamento intercrítico, existe uma proporção de ferrita e austenita de 75 % e 25 %, respectivamente.

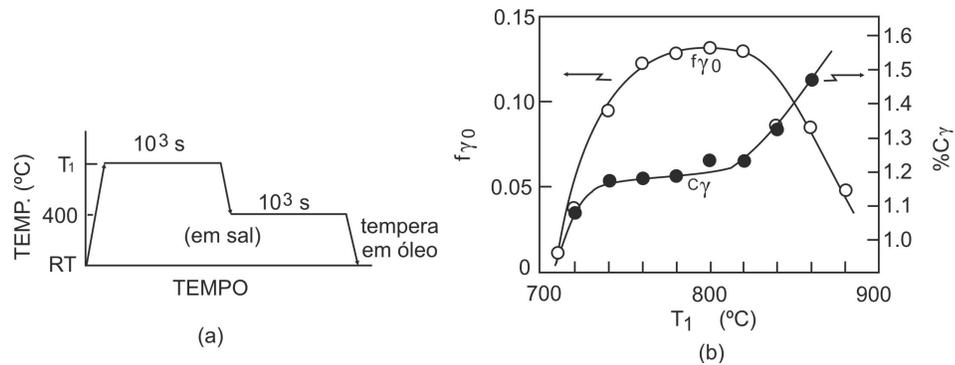


Figura 3.19 – (a) Ciclo de tratamento térmico. (b) Variação da fração volumétrica e concentração de carbono da austenita retida em função da temperatura intercrítica T_1 para o aço com composição de 0,20 %C; 1,50 %Mn e 2,00 %Si⁽³⁰⁾.

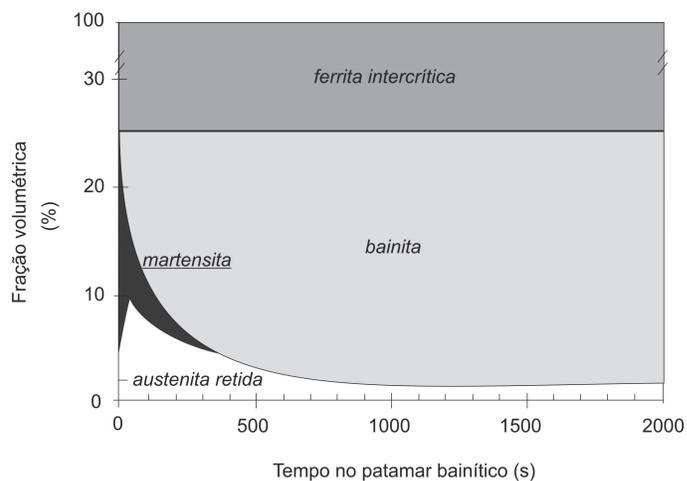


Figura 3.20 – Mapa de transformação para um aço aquecido na temperatura intercrítica de 730 °C por 5min e depois submetidos à temperatura bainítica de 370 °C. Composição da liga - C: 0,16 %; Mn: 1,30 %; Si: 0,38 %; Al: 0,030 %⁽⁴²⁾.

Dependendo do tempo mantido na temperatura bainítica, é possível obter quantidades variadas de constituintes, incluindo a austenita retida. Resultados similares foram obtidos em estudos de outros pesquisadores^(30,54) sobre a estabilidade da austenita para tempo constante na região intercrítica e temperaturas diferentes de transformação bainítica.

Em temperaturas de transformação bainítica elevadas, mantido o tempo fixo, é possível ocorrer a transformação da austenita em bainita, conforme mostrado na figura 3.19. No tempo fixo de 600 s, a austenita retida é estável em temperaturas abaixo de 400 °C. Em temperaturas superiores, os autores confirmaram que a austenita retida se decompõe em bainita⁽³⁰⁾. Além disso, durante o resfriamento pode ocorrer transformação parcial da austenita em martensita para menores tempos de tratamentos isotérmicos conforme mostrado na figura 3.21. Isso acontece porque a austenita não se enriquece de carbono o suficiente para que a temperatura de início de transformação da martensita (M_s) permaneça abaixo da temperatura ambiente.

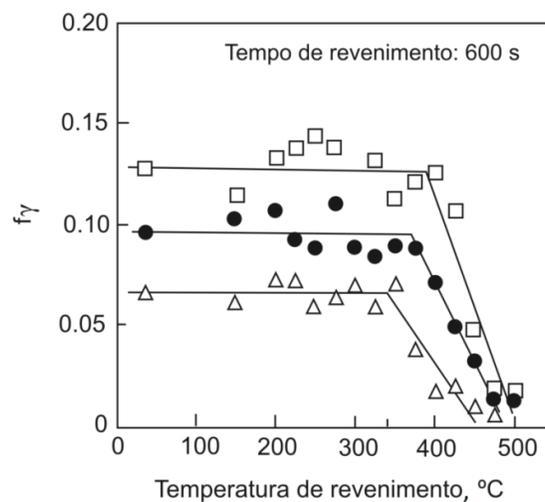


Figura 3.21 – Variação da fração volumétrica da austenita retida (f_γ) com a temperatura da transformação bainítica para três aços com manganês variável – □ 1,99 %; ● 1,50 %; △ 1,0 %⁽³⁰⁾.

Com isso, parte da austenita se transforma em martensita, formando desta forma uma microestrutura do aço TRIP multiconstituído de ferrita, bainita, austenita retida e martensita.

O teor de carbono (C_γ) na austenita residual pode ser estimado através da concentração de carbono da liga (C_{LG}), do carbono na ferrita bainítica ($C_b \cong 0,03$ % peso) e da fração de bainita (f_b), conforme proposto por BHADESHIA ⁽⁵⁵⁾:

$$C_\gamma = C_{LG} + \frac{f_b(C_{LG} - C_b)}{1 - f_b} \quad (3.12)$$

Um modelo para decomposição da austenita retida durante a reação bainítica foi proposto em CHEN et al. ⁽⁵⁶⁾, o qual é representado na figura 3.22. Nesta figura, são apresentados de forma esquemática três grãos de ferrita (α) e um grão de austenita (γ) em equilíbrio na temperatura intercrítica. Ao ser resfriado para temperatura da transformação bainítica, parte da austenita se transforma em ferrita, promovendo a difusão do carbono para parte da austenita não transformada.

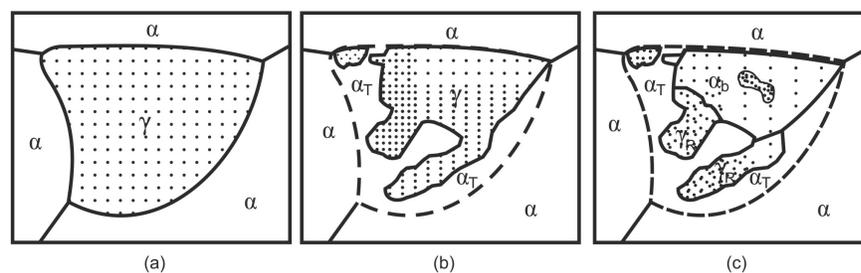


Figura 3.22 – Modelo de transformação da austenita após tratamento intercrítico, seguido de transformação bainítica. Identificação das fases: ferrita (α); austenita (γ); ferrita transformada (α_T); bainita (α_b) e austenita retida (γ_R) ⁽⁵⁶⁾.

No processo de enriquecimento de carbono, parte da austenita agora se transforma em bainita. A rejeição de carbono da transformação bainítica torna a austenita não

transformada ainda mais rica em carbono. Com o aumento do carbono da austenita, a temperatura de início de transformação austenita-martensita (M_s) pode alcançar níveis abaixo da temperatura ambiente, resultando em uma metaestabilidade da austenita retida.

A transformação induzida pela deformação da austenita para martensita é reconhecida como uma importante contribuição para os aços TRIP. Desta forma, grande esforço também tem sido necessário na previsão da estabilidade da austenita retida, através do cálculo de sua fração volumétrica em função da deformação. Considerando que a variação na fração volumétrica da martensita ($V_\gamma^o - V_\gamma$) pelo incremento de deformação ($d\varepsilon$) seja proporcional à fração de austenita retida (V_γ), BHADSHIA et al. ⁽⁵⁷⁾ propuseram a equação 3.13:

$$\frac{d(V_\gamma^o - V_\gamma)}{d\varepsilon} = k_T V_\gamma \quad (3.13)$$

Onde k_T é função da composição química e da temperatura de transformação. Cálculos da fração volumétrica da austenita retida em função da deformação são mostrados na figura 3.23 para deformações realizadas no ensaio de tração. Nesta figura, é mostrado que o aumento da temperatura e do teor de manganês torna a austenita retida mais estável. Diversos outros autores ^(41,46,58,59,60,61) avaliaram a estabilidade da austenita com a deformação em ensaio de tração com resultados similares. Nota-se em todas as referências pesquisadas que a deformação ocorreu para ε positivo, ou seja, com aplicação de deformação através de esforço em tração. Para deformação com ε negativo, como no caso da trefilação, o comportamento pode não ser similar ao apresentado em tração simples em função do modo de deformação em compressão hidrostática.

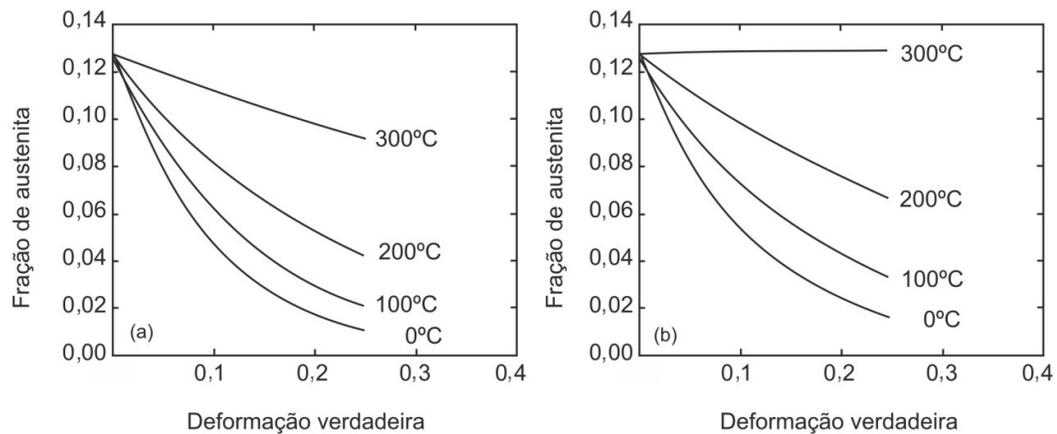


Figura 3.23 – Resultados do ensaio de tração para avaliar a estabilidade da austenita retida em função da deformação, temperatura e teor de manganês: (a) 0,50 %Mn; (b) 2,0 % Mn. Aço Fe-Mn-2,0Si e C:1,2 % (em peso) e V_{γ}^o : 0,1282⁽⁵⁷⁾.

3.7 Influência do bandeamento na ocorrência de estrutura multiconstituída

O processo de solidificação do aço gera a partição do soluto entre o líquido e a fase sólida. Este fato leva à obtenção do produto final solidificado com presença de heterogeneidade química a nível macroscópico e microscópico. Segundo KIRKALDY et al.⁽⁶²⁾ existem duas possibilidades para ocorrência da segregação em bandas alternadas: (a) “pré-segregação” com origem durante a solidificação dendrítica e (b) “trans-segregação” com ocorrência durante as transformações no estado sólido. A explicação para este fenômeno está na diferença do coeficiente de difusão entre os elementos presentes nos aços. Ao contrário do carbono, os elementos substitucionais apresentam baixo coeficiente de difusão. Dentre estes elementos substitucionais, o manganês ocupa posição de destaque, pois normalmente é adicionado em grandes quantidades e promove a formação de bandas da perlita, uma vez que influencia fortemente a atividade do carbono durante a transformação da austenita.

O manganês está entre os principais elementos, quando se considera o projeto de ligas de alta resistência, devido a seu efeito na estabilidade da austenita, na energia de falha

de empilhamento e na cinética de transformação⁽⁴⁰⁾. Outro aspecto importante deste elemento está relacionado à sua baixa taxa de difusão na austenita e elevada tendência de segregar na interface. O seu efeito no abaixamento da temperatura A_{r3} , pode ser visto na figura 3.24. Durante a laminação, as bandas são alongadas e dispostas em camadas alternadas. Já no resfriamento, os primeiros cristais de ferrita pró eutetóide serão formados nas regiões de A_{r3} elevados, ou seja, pobre em concentração de manganês.

Com o progresso da ocorrência de ferrita, o carbono é rejeitado para regiões ricas em manganês, até atingir a concentração eutetóide. Desta forma, a perlita é formada nestas regiões com concentração de manganês mais alta. Com a ocorrência do bandeamento é possível que as estruturas apresentem características diferentes para as regiões ricas e pobres em manganês. A figura 3.25 mostra as microestruturas possíveis de serem obtidas para o aço SAE5140 com teores de manganês diferentes e submetidos a diferentes taxas de resfriamento. No aço com baixo teor de manganês, é possível que a transformação austenita-perlita ocorra completamente em taxa de 1,0 °C/s. Já no aço com teor mais elevado de manganês submetido a esta mesma taxa de resfriamento, é possível obter uma estrutura multiconstituída em uma matriz ferrítica.

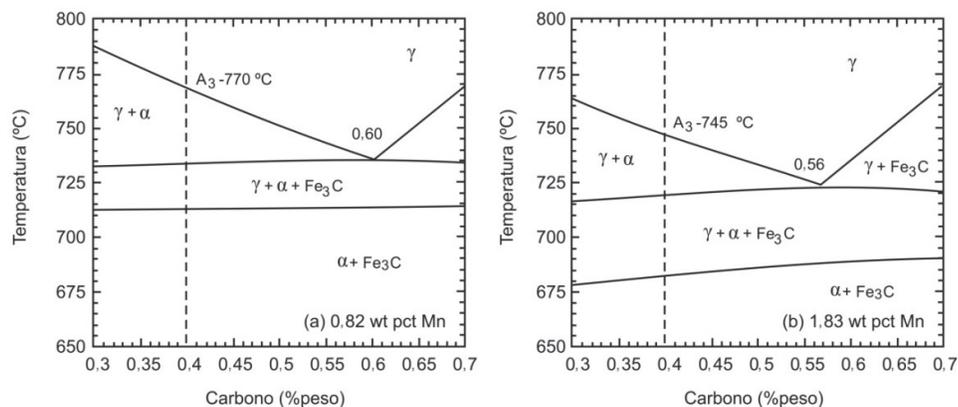


Figura 3.24 – Efeito da adição de manganês na temperatura A_{r3} e composição eutetóide do um aço SAE5140: (a) 0,82 %Mn; (b) 1,83 %Mn (em peso)⁽⁶³⁾.

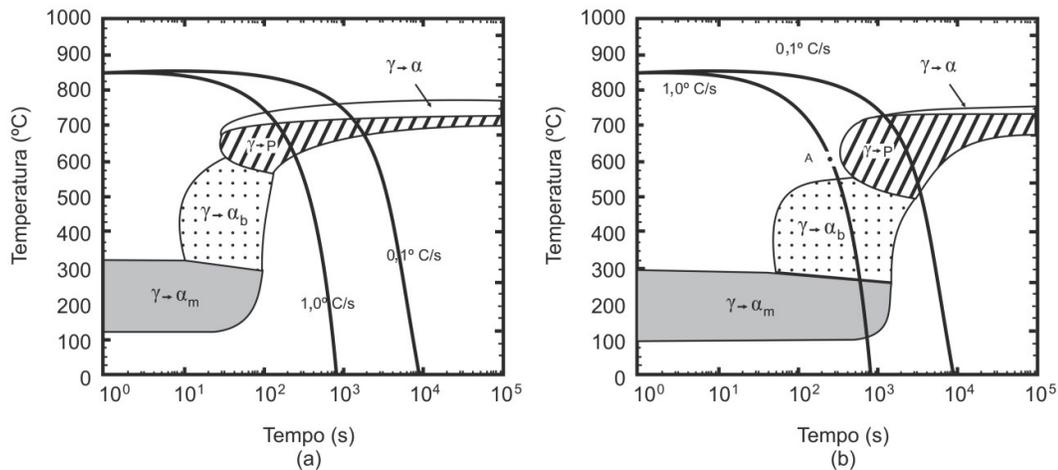


Figura 3.25 – Diagrama de transformação do aço SAE5140 com teores de (a) 0,82 %Mn e (b) 1,83 %Mn - (em peso) ⁽⁶³⁾.

3.8 Identificação e quantificação da austenita retida

O grande interesse na quantificação da austenita retida iniciou-se com o desenvolvimento dos aços TRIP a partir da década de 80. Estes aços apresentam uma estrutura composta basicamente de ferrita, bainita, austenita retida e martensita. Entre todas as fases presentes, a austenita retida desempenha um papel de destaque, pois garante propriedades diferenciadas de resistência, tenacidade e deformação uniforme. A contribuição da austenita retida na melhoria destas propriedades depende de vários fatores, entre os quais, conforme já destacado, a fração volumétrica e a concentração de carbono.

Desta forma, para garantir as propriedades dos aços TRIP é crucial uma determinação precisa de fração volumétrica das fases presentes, assim como a concentração de carbono. Dentre as técnicas disponíveis para quantificação da austenita retida, pode-se destacar a microscopia óptica mediante uso de ataques específicos, a difração de raios X e a de saturação magnética. Atualmente, há grande interesse no desenvolvimento de novas técnicas, baseadas em diferenças de propriedades, como a difusividade térmica

das fases, orientação cristalográfica dos grãos ou através de fases com respostas diferentes ao ultrassom a laser.

Dentre todas as técnicas, a metalográfica óptico-eletrônica e a difração de raios X ocupam posição de destaque no estudo da austenita retida. Com a difração de raios X, além da quantificação relativamente fácil da fração volumétrica, também é possível estimar indiretamente, mas com grande precisão, a concentração de carbono através da medida do parâmetro de rede das fases presentes.

3.8.1 Através de métodos metalográficos

A forte dependência das propriedades físicas e mecânicas com a microestrutura faz do exame metalográfico um recurso importante na etapa de caracterização e desenvolvimento de novos materiais. Para revelar as características estruturais das diversas fases presentes nos aços, vários métodos para identificação e caracterização foram desenvolvidos com uso de diversos tipos de ataques químicos. Nesta técnica utiliza-se o processo de corrosão diferenciado, devido à diferença no potencial químico ou a heterogeneidade física entre as fases. Para aços que apresentam estrutura constituída basicamente de ferrita e grãos ferríticos com contorno de cementita, o reagente mais utilizado é o Nital (solução de ácido nítrico em álcool etílico). Já para aços multifásicos, que contêm dispersão de martensita em uma matriz ferrítica, este reagente passa a não ser mais satisfatório.

A revelação fica mais complexa quando a microestrutura tem a presença simultânea de austenita e martensita na segunda fase. Para aços multifásicos, o procedimento mais utilizado consta do ataque em dois estágios. JACQUES et al.⁽⁶⁴⁾ recomendam que a amostra seja atacada inicialmente por 30 segundos em uma solução 4 % Picral (4 g de ácido pícrico em 100 ml de etanol). Em seguida, a amostra é lavada em água corrente e imediatamente imersa por 8-10 s em solução com 10 % de metabissulfeto de sódio em meio aquoso. A amostra é então lavada novamente com água corrente, depois etanol e secada com ar aquecido. Neste ponto, é possível observar ao microscópio óptico, com luz de halogênio, uma estrutura formada de ferrita e austenita com tonalidade branca e

martensita com coloração marrom clara. No caso da presença de carbonetos, estes poderão ser identificados pela coloração preta. No estudo de aços DP (*dual-phase*), a dificuldade na separação entre as fases austenita e martensita não é importante, devido ao baixo nível da primeira fase. Normalmente, a sua presença é apenas mencionada como constituinte MA (martensita-austenita) sem a necessidade de distinção entre elas.

Já nos aços TRIP, a microestrutura é composta de quatro fases (ferrita, bainita, martensita e austenita), sendo importante a caracterização de cada uma delas, com ênfase para a austenita retida, que desempenha papel importante nas características físicas e mecânicas destes aços. Diante da necessidade de identificar a austenita separadamente da martensita, tem sido utilizado uma técnica de colorização através de ligeiro aquecimento^(41,65). A amostra é lixada e polida conforme procedimento convencional de preparação, em seguida atacada em solução Nital 2 % por 15 s. A próxima etapa consiste em aquecer a amostra em forno sem atmosfera protetiva, na temperatura de 260 °C por 2,5 h e seguida de resfriamento ao ar até temperatura ambiente. Com esta técnica, as fases de interesse assumem tonalidades diferentes, quando observadas no microscópio óptico. A ferrita e bainita apresentam tonalidade bege, a austenita retida roxa e a martensita tonalidade azul escura. Análises com microscopia eletrônica de varredura e através de raios X foram realizadas em amostras antes e após este ensaio e não evidenciaram alteração na fração volumétrica nem na estabilidade da austenita retida⁽⁴¹⁾, o que valida este procedimento para revelar estrutura multiconstituída. A tabela III.4 resume as diversas técnicas de colorização das fases muito utilizadas em aços multifásicos. Um exemplo da técnica de colorização pelo aquecimento foi utilizada em PERELOMA et al.⁽⁴¹⁾ para avaliação do comportamento das fases no ensaio de deformação através de tração. A figura 3.26 mostra a microestrutura de dois aços antes e após a deformação.

Tabela III.4 – Ataque de colorização das fases para aços multifásicos e suas limitações. (α : ferrita, α_b : bainita, α_m : martensita, P: perlita, γ_R : austenita retida, Θ_c : carbonetos) ⁽⁶⁵⁾.

Solução	Colorização	Limitações
2,5 % Nital seguido de 10% de metabissulfeto de sódio em água destilada	α , γ_R : branca α_b , α_m , P: escura	α_b , P, Θ_c e α_m sem distinção
Le Pera ⁽⁶⁶⁾ , proporção de reagentes 1:1 (a) 1 % de metabissulfeto de sódio em água destilada; (b) 4 % picral em álcool etílico.	α : amarela/azul α_m : marrom γ_R , α_m : branca	γ e α_m não são separadas visualmente
4 % picral e 2 % de metabissulfeto de sódio em água destilada	α : marrom α_m : branca γ_R : branca	γ e α_m não são separadas visualmente
2 % Nital, seguido de aquecimento em forno.	α , α_b : bege γ_R : roxo α_m : azul escuro	Tratamento térmico adicional

A quantificação da austenita retida através de observação microscópica, normalmente, é realizada pelo método de contagem de pontos, através da seleção aleatória de cinco campos em cada amostra, observada com aumento de 500X ⁽⁶⁴⁾. Este método apresenta limitações para fração volumétrica de austenita retida para valores abaixo de 10 %.

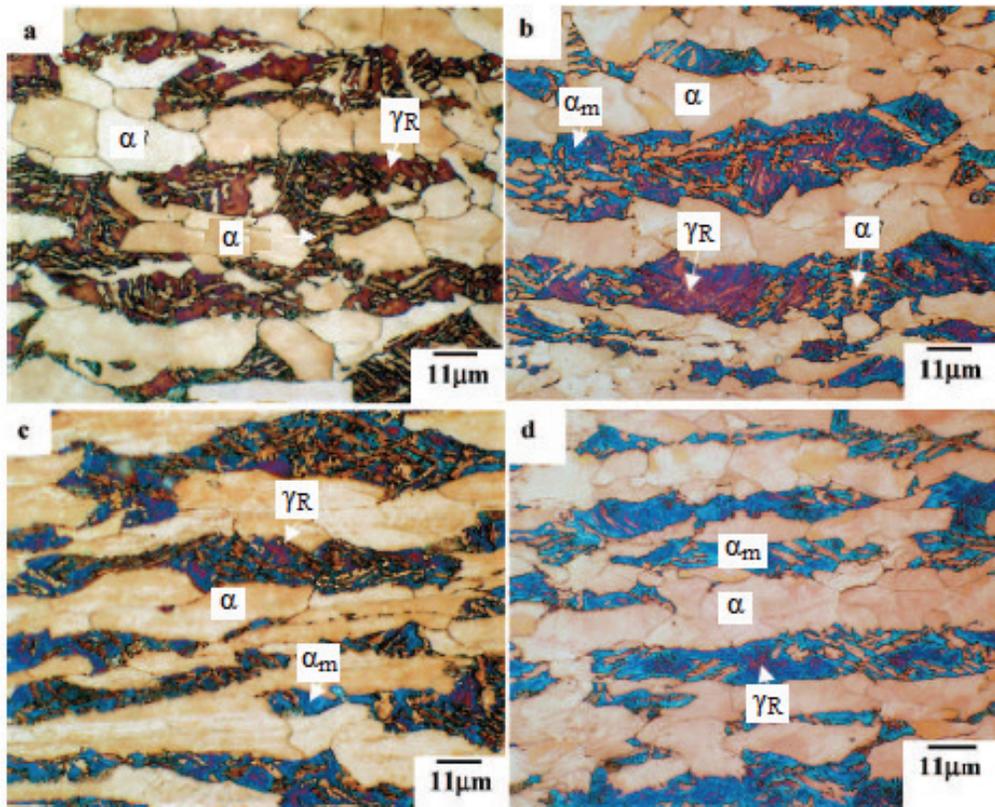


Figura 3.26 – Microestrutura revelada pelo método de colorização em aquecimento. (a) e (c) microestruturas de aço sem adição de Nb; (b) e (d) microestruturas de aço com adição de Nb. (a) e (b) microestruturas antes do ensaio de tração; (c) e (d) microestruturas após deformação de 0,2. (α : ferrita, γ_R : austenita retida, α_m : martensita e α_b : bainita) ⁽⁴¹⁾.

3.8.2 Através de difração de raios X

Os fundamentos dos procedimentos atuais para medição da austenita retida em aços foram desenvolvidos a partir de recursos bastante limitados. A literatura ⁽⁶⁷⁾ cita que a primeira tentativa para quantificação da austenita retida através de difração de raios X foi realizada em TAMARU e SEKITO, na década de 1930. Neste experimento, foi utilizada uma câmara de Deybe-Scherrer, onde uma amostra em rotação era posicionada no centro. A intensidade da austenita presente na amostra era comparada com a

intensidade de outra amostra de ouro. Outras técnicas similares foram desenvolvidas nesta época, como a câmara de Phragmen. Neste caso a calibração da intensidade era feita com uma série de aços onde o percentual de austenita era conhecido mediante uso prévio de técnicas metalográficas. Para evitar a interferência do ruído devido à fluorescência do ferro e de elementos de liga, AVERBACH e COHEN ⁽⁶⁸⁾ utilizavam radiação monocromática Co-K α .

Com o desenvolvimento da tecnologia de difração, houve também evolução na capacidade de medição da austenita retida. Com os resultados obtidos quanto à intensidade dos picos de difratograma de raios X, MARBURGER e KOISTENEN ⁽⁶⁹⁾ estabeleceram uma relação empírica para cálculo da austenita retida (f_γ), em aços com carbono na faixa 0,37-1,10 %:

$$f_\gamma = \exp[-0,011(M_s - T_q)] \quad (3.14)$$

Onde:

M_s : temperatura de início da transformação martensítica

T_q : temperatura de têmpera

Uma dificuldade para melhorar a precisão das medições foi atribuída à presença de textura na amostra. Esta limitação foi, inicialmente, apontada em MILLER ⁽⁷⁰⁾ que propôs a formulação de picos múltiplos para minimizar este problema. Para reduzir ao mínimo este efeito, este autor projetou e construiu um porta-amostra com possibilidade de rotação e alteração na sua inclinação.

Em setembro de 1979, foi publicado pela SAE – *Society Automotive Engineers* um manual descrevendo os procedimentos e técnicas para medição da austenita retida através de difração de raios X, assim como métodos de controle desta fase. Atualmente, o procedimento para quantificação da austenita retida se tornou uma rotina e, na maioria das vezes, é automatizada, com precisão cada vez maior mesmo para níveis baixos de fração volumétrica da austenita de até 0,5 %. As radiações normalmente utilizadas na difração de raios X são de cobre (Cr-K α), Cobalto (Co-K α), Cromo (Cr-K α) ou Molibdênio (Mo-K α), sendo que cada uma apresenta vantagens e desvantagens. Por

exemplo, a radiação Cu-K α e Mo-K α são as que apresentam menores e maiores penetrações, respectivamente ⁽⁷¹⁾.

A aplicação da técnica de difração através de raios X se baseia na diferença cristalina das fases presentes e na intensidade difratada dos planos cristalográficos, segundo a indexação do padrão de difração dado pela *lei de Bragg*. Por exemplo, um cristal cúbico irá difratar somente para ângulos cujo $\text{sen}^2\theta$ satisfaça a equação 3.15:

$$\frac{\text{sen}^2\theta}{(h^2 + k^2 + l^2)} = \frac{\lambda^2}{4a^2} \quad (3.15)$$

Sendo:

λ : comprimento da onda incidente

θ : ângulo de incidência

a : parâmetro de rede da fase

hkl : índices de Miller do plano

Considerando que a soma dos quadrados dos índices de Miller é sempre um número inteiro e que o segundo termo será sempre uma constante para uma dada condição (comprimento de onda e parâmetro de rede constantes), a indexação do sistema cúbico ficará resolvida para todos os números inteiros (hkl) que fornecerem valores da razão entre $\text{sen}^2\theta$ e a $(h^2+k^2+l^2)$ igual ao segundo termo da expressão.

No caso dos sistemas com menor simetria, como por exemplo, o tetragonal, a indexação dos índices se torna mais complicado, pois existem dois parâmetros (a e c) a serem investigados. Neste caso, um cristal tetragonal irá difratar somente para ângulos cujo $\text{sen}^2\theta$ satisfaça a equação 3.16:

$$\frac{\text{sen}^2\theta}{(h^2 + k^2) + \left(\frac{al}{c}\right)^2} = \frac{\lambda^2}{4a^2} \quad (3.16)$$

A relação a/c , que é uma medida da tetragonalidade da célula, irá introduzir uma perda de simetria em relação à célula cúbica e, conseqüentemente, aumento no número de linhas. Desta forma, novas linhas irão aparecer no espectro de difração, conforme mostrado na figura 3.27. Maiores detalhes deste procedimento podem ser obtidos em literatura especializada sobre o assunto ⁽⁷²⁻⁷⁴⁾.

Como mostrado anteriormente, usando-se a *equação de Bragg* é possível identificar as posições angulares dos planos cristalográficos para cada fase presente, mas não há informações quanto à intensidade destes planos. O cálculo da intensidade é também de grande interesse nos trabalhos de DRX, pois fornece informações precisas para a estimativa da fração volumétrica de uma determinada fase em relação às demais presentes.

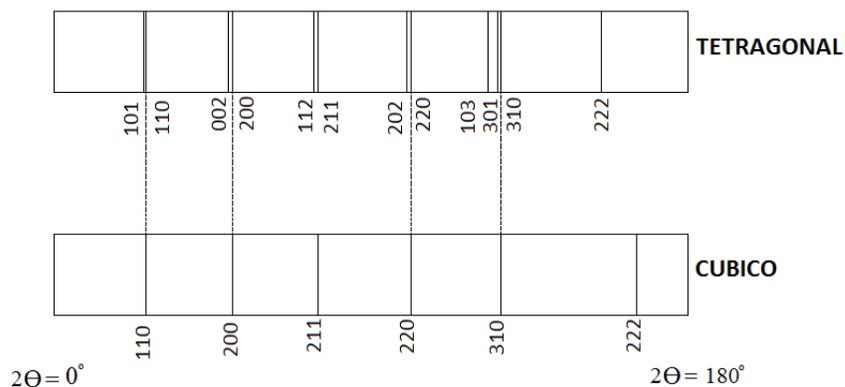


Figura 3.27 – Efeito da distorção do parâmetro de rede da célula no padrão de difração. As linhas que se mantêm com posições inalteradas são ligadas por linhas tracejadas. Adaptado de CULLITY⁽⁷²⁾.

A intensidade de uma difração de um plano (hkl) , relativo a uma determinada fase (α), é dada pela equação 3.17:

$$I_{\alpha}(hkl) = KR_{\alpha}(hkl) \frac{V_{\alpha}}{2\mu} \quad (3.17)$$

Sendo:

$I_{\alpha}(hkl)$: intensidade da radiação difratada do plano hkl na fase α ;

K: constante que agrupa os fatores que dependem da amostra e equipamento;

V_{α} : fração volumétrica da fase α ;

μ : coeficiente de absorção da amostra.

A intensidade relativa da fase α para o plano (hkl) é dado pela expressão ^(72, 73, 74):

$$R_{\alpha}(hkl) = \frac{1}{v^2} |F_{\alpha}(hkl)|^2 pLPe^{-2D} \quad (3.18)$$

E o fator de estrutura $F_{\alpha}(hkl)$ tem a seguinte expressão:

$$F_{\alpha}(hkl) = \sum_1^{N_{at}} f_{corr} e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)} \quad (3.19)$$

Sendo,

v : volume da célula unitária da fase considerada

LP: fator de *polarização de Lorentz* ⁽⁷⁵⁾ igual a $\frac{(1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\theta_m)}{\sin^2 \theta \cos \theta}$

(θ_m é o ângulo do monocromador)

e^{-2D} : fator de *temperatura Debye-Walter* ($D = B \sin^2 \theta / \lambda^2$; $2B = 0,71$)

$f_{corr} = f + \Delta f' + i\Delta f''$ (fator de *espalhamento atômico*)

uvw : coordenadas dos átomos nos eixos cartesianos

N_{at} : número de átomos na célula

p : fator de multiplicidade do plano cristalográfico

N : recíproco do volume de uma célula

Os valores de R são normalmente fornecidos em normas internacionais para as radiações mais utilizadas ou podem ser calculados teoricamente. A combinação adequada da equação 3.16, aplicada a um plano hkl da fase austenita a outros planos das fases ferrita e/ou martensita, permite a determinação da percentagem de austenita presente em um aço temperado. Não obstante, combinações de distintos planos hkl das fases presentes em uma mesma amostra, podem conduzir a valores irrealistas devidos, por exemplo, ao efeito da textura. Para evitar este problema, é recomendável o uso de dispositivo que permita a rotação e inclinação da amostra em relação ao feixe de radiação incidente, assim como uso de picos de difração múltiplos.

O fator de absorção é um parâmetro muito complicado para se calcular, pois este depende da fração volumétrica das fases. Na aplicação de método direto⁽⁷²⁻⁷⁴⁾ que é muito utilizado para agregados policristalinos, este parâmetro pode ser considerado uma constante, sendo assim eliminado no cálculo da razão das frações volumétricas:

$$\frac{V_{\alpha}}{V_{\gamma}} = \frac{I_{\alpha}(hkl)R_{\gamma}(hkl)}{I_{\gamma}(hkl)R_{\alpha}(hkl)} \quad (3.20)$$

Quando apenas duas fases estão presentes (α e γ), o cálculo da fração volumétrica de uma fase pode ser calculado através da expressão:

$$V_{\gamma} = (I_{\gamma}(hkl)/R_{\gamma}(hkl)) / [(I_{\alpha}(hkl)/R_{\alpha}(hkl)) + (I_{\gamma}(hkl)/R_{\gamma}(hkl))] \quad (3.21)$$

Considerando “n” picos da fase γ e “m” picos da fase α , a expressão anterior pode ser reescrita da seguinte forma generalizada:

$$V_{\gamma} = \frac{1}{n} \sum_{\gamma} (I_{\gamma}(hkl)/R_{\gamma}(hkl)) / \left[\frac{1}{n} \sum_{\gamma} (I_{\gamma}(hkl)/R_{\gamma}(hkl)) + \frac{1}{m} \sum_{\alpha} (I_{\alpha}(hkl)/R_{\alpha}(hkl)) \right] \quad (3.22)$$

A quantificação da austenita retida em aços é normalizada pela ASTM⁽⁷⁶⁾, através da norma E975-03 – *Standard Practice for X-Ray Determination of Retained Austenite in Steel with Near Random Crystallographic Orientation* e descrita em CULLITY⁽⁷²⁾. A

determinação é realizada através do cálculo da área abaixo do pico e acima do *ruído de fundo*, dado pelo difratograma de raios X, com uso de radiação Cr-K α , Mo-K α ou Cu-K α . A fração volumétrica da austenita retida é determinada pela comparação entre a intensidade difratada (área calculada abaixo da curva) das fases austenita e ferrita.

O cálculo teórico das intensidades relativas (R) pode ser obtido para cada tipo de radiação utilizada e plano cristalográfico correspondente. Como exemplo, a tabela III.5 mostra os valores de R para a radiação de cromo, valores estes padronizados na norma ASTM E975. Neste trabalho, cuja radiação utilizada foi de cobalto, uma tabela similar foi construída.

Tabela III.5 – Cálculo teórico da intensidade (R) para radiação Cr-K α . Comprimento de onda médio de 2,29092 Å, parâmetro de rede da ferrita e austenita de 2,8664 Å e 3,60 Å, respectivamente. Os valores de f , $\Delta f'$ e $\Delta f''$ foram obtidos na tabela Internacional de Cristalografia ⁽⁷⁷⁾ e norma ASTM ⁽⁷⁶⁾.

hkl	θ	F	$\Delta f'$	$\Delta f''$	$ F ^2$	LP	p	e^{-2D}	$1/v$	R
(110) _{α}	34,41	18,474	-1,6	0,9	1142,2	4,290	12	0,9577	0,001803	101,5
(200) _{α}	53,06	15,218	-1,6	0,9	745,0	2,805	6	0,9172	0,001803	20,73
(211) _{α}	78,20	13,133	-1,6	0,9	534,6	9,388	24	0,8784	0,001803	190,8
(111) _{γ}	33,44	18,687	-1,6	0,9	4684,4	4,554	8	0,9597	0,0004594	75,24
(200) _{γ}	39,52	17,422	-1,6	0,9	4018,3	3,317	6	0,9467	0,0004594	34,78
(220) _{γ}	64,15	14,004	-1,6	0,8	2472,0	3,920	12	0,8962	0,0004594	47,88

3.9 Modelos para otimização dos picos de DRX

O grande interesse no refino do modelo para ajuste dos picos de DRX está no fato de que a fração volumétrica de uma fase é proporcional à área abaixo do pico (valores de I_a e I_f na equação 3.21). Vários modelos para cálculo da área dos picos são propostos, entre os quais se destacam: *Gauss*, *Lorentz*, *Pearson VII*, *Voigt* e *pseudo-Voigt*. Com o advento da computação, tem sido cada vez mais utilizada a técnica de refinamento pelo *método de Rietveld* ⁽⁷⁸⁾, a qual usa estes modelos de forma combinada dependendo do nível de simetria apresentada pelos picos. A assimetria dos picos pode estar relacionada

à divergência axial do feixe difratado para baixos ângulos ou alguma outra característica do equipamento e amostra utilizados. KHATTAK et al.⁽⁷⁹⁾ mostram que podem existir problemas no ajuste das linhas de difração através do uso simples de funções de *Gauss* e de *Lorentz*. Estes autores afirmam que os melhores ajustes para difração de raios X são obtidos com as funções de *Pearson VII*, *Voigt* ou *pseudo-Voigt*. A função de *Voigt* é na verdade uma convolução das funções de *Gauss* e de *Lorentz* e *pseudo-Voigt*, é uma combinação ao invés de convolução.

Independente do tipo de modelo escolhido para ajuste, a sua contribuição relacionada à intensidade difratada do pico deve ser estabelecida para uma determinada faixa. Como regra geral, é aceito que a área do pico pode ser considerada desprezível quando a intensidade atinge a faixa de 0,1 – 1,0 % da intensidade máxima. Dentro desta faixa, a percentagem apropriada vai depender do formato do pico. Para picos com “caudas” longas, ou seja, com características *Lorenziana*, uma maior faixa FWHM (*full width at half maximum*) será necessária, comparado com picos característicos da *Gausiana*.

Uma dificuldade adicional para modelamento dos picos de uma fase ocorre quando estes apresentam intensidades baixas comparadas com picos de outras fases presentes. Neste caso, em que a fase a ser determinada encontra-se em níveis muito baixos, ou seja, baixa intensidade dos picos correspondentes pode ser mais adequado o modelamento individual dos picos escolhidos para integração.

O método de Rietveld foi desenvolvido para estruturas cristalinas, com ênfase no refinamento a partir da difração de amostras em pó. Para amostras maciças este refinamento através do método de Rietveld não foi o foco principal dos estudos, não sendo assim possível certificar da eficiência do método para esta condição⁽⁷⁸⁾.

Dentre as distribuições citadas, conforme já comentado, as funções *Pearson VII* e a *pseudo-Voigt* apresentam os melhores ajustes no modelamento dos picos de difração⁽⁷⁸⁾.

Uma forma de apresentar a função de *Pearson VII* é através da seguinte expressão:

$$f(x) = I_0 \left[1 + \frac{K^2(x - x_0)^2}{M} \right]^{-M} \quad (3.23)$$

Sendo x o valor do ângulo 2θ e I_0 a intensidade máxima do pico. O parâmetro “K” governa a largura da curva, x_0 a posição do pico $K_{\alpha 1}$ e “M” a taxa de decaimento das “caudas”. Para valores de “M” próximos de um, a curva assume perfil puramente de *Cauchy*. Para “M” igual a dois, o aspecto é de uma *Lorentziana* e para “M” infinito o perfil é *Gaussiano*. Como exemplo, a figura 3.28 ilustra o comportamento da distribuição de *Pearson VII* para alguns valores de “K” e “M” hipotéticos.

Como a radiação não é totalmente monocromática e possui comprimentos de onda distintos, $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$, o modelamento considera cada pico do espectro como a soma de picos individuais, somado ao *ruído de fundo* dado através de variação linear, p e q sendo qualquer número real, do tipo:

$$f_R(x) = px + q \quad (3.24)$$

Se $I(x)$ é a intensidade como função da posição angular, a forma geral da função descrevendo o duplete $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}$ é dada por:

$$I(x) = If(x - x_0) + ICf(x - x_0 - \delta) + f_R(x) \quad (3.25)$$

Sendo:

$f(x)$: função de distribuição de *Pearson VII*;

I : altura máxima do pico para um determinado comprimento de onda;

x_0 : posição do ângulo 2θ para intensidade máxima do pico $K_{\alpha 1}$;

C : relação de intensidade dos picos $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$;

δ : separação angular do duplete $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}$.

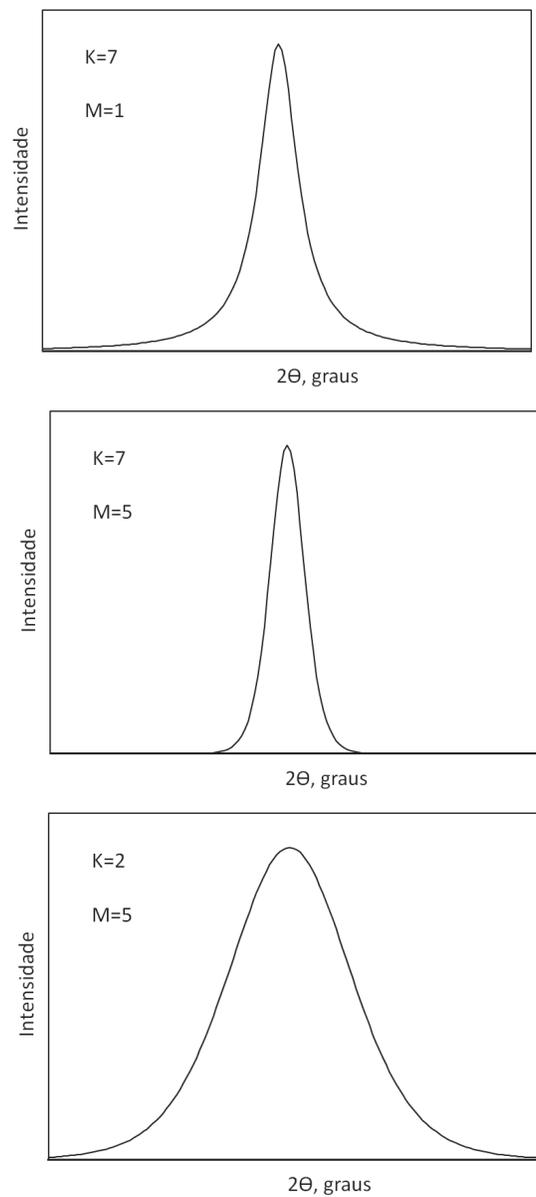


Figura 3.28 - Variação no perfil da curva de *Pearson VII* em função dos parâmetros “M” e “K” da equação 3.23.

3.10 Ocorrência do duplete $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$

A produção de raios X origina-se basicamente de uma fonte de elétrons, dois eletrodos mantidos a elevada diferença de potencial e um anteparo formado pelo metal alvo. Os

elétrons acelerados pela diferença de potencial colidem com o metal alvo, gerando grande quantidade de energia em forma de calor e uma pequena fração em forma de radiação. Quando a voltagem é aumentada, acima de certo valor específico para cada metal alvo, é gerada uma descontinuidade no espectro de elevada intensidade e comprimento de onda definido, conhecido como “espectro característico” do metal alvo. Como pode ser visto na figura 3.29, o espectro característico ocorre a partir de um valor mínimo da voltagem aplicada.

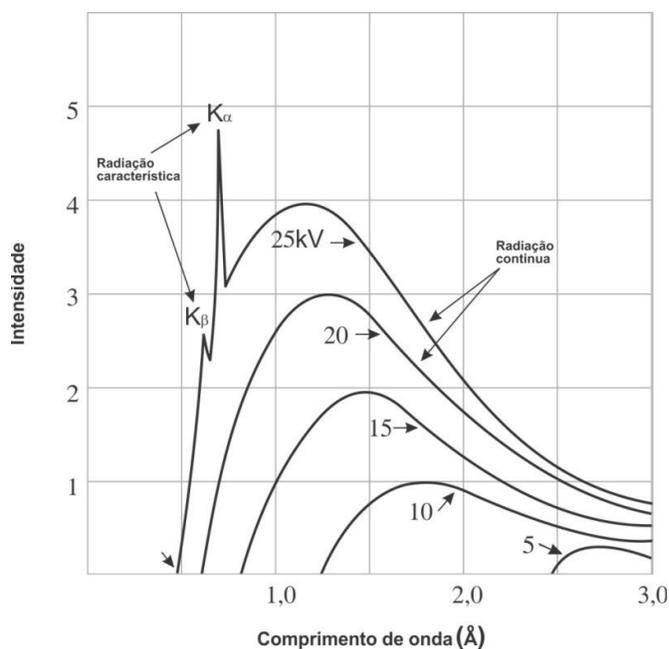


Figura 3.29 – Espectro de raios X para o molibdênio em função da voltagem ⁽⁷²⁾.

Estes picos de descontinuidade gerados estão relacionados às camadas eletrônicas K, L, M etc. Os picos correspondentes a transições para a camada K apresentam os menores comprimentos de ondas (maiores energias) e, por isto, têm grande aplicação no estudo de estruturas atômicas. Na verdade, existem vários picos característicos provenientes da transição eletrônica para a camada K, mas somente as radiações $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ e K_{β} são observadas em experimentos de DRX. A tabela III.6 mostra os comprimentos de onda para três elementos mais utilizados em DRX.

Tabela III.6 – Comprimentos de onda (Å) das principais radiações para três elementos mais utilizadas em DRX ⁽⁷²⁾.

Elemento	K α_1	K α_2	K β
Co	1,792850	1,788965	1,62079
Cu	1,544390	1,540562	1,392218
Mo	0,713590	0,709300	0,632288

Destas três radiações, K α_1 e K α_2 merecem mais atenção, pois possuem comprimentos de onda muito próximos, e são, portanto, de difícil resolução (filtragem). Quando resolvidas, elas recebem o nome de duplete K α , ou quando não resolvidas, apenas de K α . A figura 3.30 mostra o espectro para o molibdênio para duas escalas de comprimento de onda, onde a figura da direita a escala é menor para evidenciar a presença das duas radiações características.

A relação de intensidade entre os picos K α_1 e K α_2 é de $0,51 \pm 0,03$ ^(72,73,80) e a posição do pico $\theta_{K\alpha_2}$ pode ser obtida em função de $\theta_{K\alpha_1}$, através da *equação de Bragg* pela expressão:

$$\theta_{K\alpha_2} = \text{sen}^{-1} \left(\left(\frac{\lambda_{K\alpha_2}}{\lambda_{K\alpha_1}} \right) \text{sen}(\theta_{K\alpha_1}) \right) \quad (3.26)$$

Onde $\lambda_{K\alpha_1}$ e $\lambda_{K\alpha_2}$ são os comprimentos de onda das radiações e $\theta_{K\alpha_1}$ o ângulo correspondente à máxima intensidade do pico K α_1 . A separação do duplete é desprezível para ângulos baixos, mas torna-se progressivamente significativa com o aumento do ângulo de difração, conforme pode ser visto na figura 3.31.

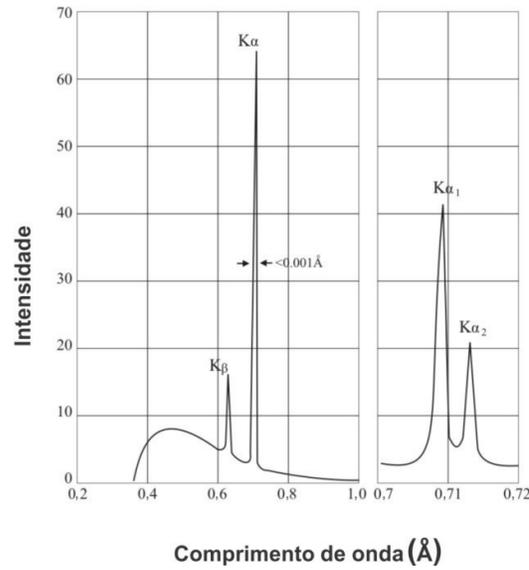


Figura 3.30 – Espectro esquemático para o molibdênio como metal alvo e voltagem de aceleração de 35 kV ($K\alpha_1$: 0,709 Å; $K\alpha_2$: 0,71 Å; $K\beta$: 0,632 Å). A diferença entre as figuras é apenas na escala horizontal do comprimento de onda ⁽⁷²⁾.

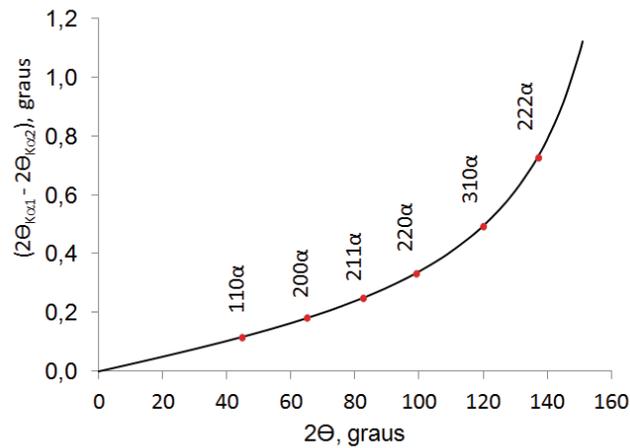


Figura 3.31 – Separação do dupletto $K\alpha$ em função do ângulo (2θ), com identificação dos planos cristalográficos da ferrita. (Parâmetro de rede da ferrita de 2,867 Å). Radiação Cu- $K\alpha$.

Para determinação precisa do teor de austenita retida, a resolução do duplete deverá ser feita através do uso da equação 3.26 associada ao fato de que a intensidade do pico $K\alpha_2$ é da ordem de 0,52 do pico $K\alpha_1$. A figura 3.32 mostra, como exemplo, o resultado do modelamento para o pico $(200)\alpha$ com radiação de Cu- $K\alpha$. Note a decomposição do duplete K_{α_1} e K_{α_2} , onde são mostradas as curvas correspondentes a cada radiação individual. A minimização dos erros quadráticos, entre os valores medidos e os teoricamente calculados através do modelo, será realizada com uso do programa *Solver*, a ser apresentado no item 5.7.1.

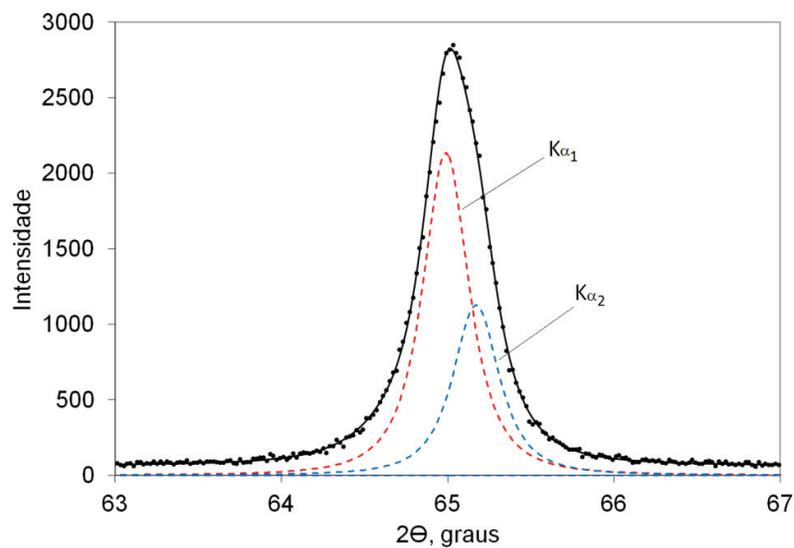


Figura 3.32 – Modelamento do pico $(200)\alpha$ através da função de *Pearson VII*. Os pontos são valores reais obtidos da DRX e a linha contínua preta é a curva calculada pelo modelo.

4 - METODOLOGIA

Neste capítulo é apresentada a metodologia proposta para quantificação da austenita retida em uma liga utilizada para fabricação de eletrodo MIG, em função da estrutura e da taxa de resfriamento. Foi utilizada a técnica de difração de raios X para a quantificação da fase austenítica presente na liga estudada.

4.1 Material

O material estudado é um aço utilizado para fabricação de eletrodos MIG, com composições químicas previstas em normas internacionais, europeia (EN440 G4Si1 SG3) e americana (AWS A5.18 ER70S-6). Este aço apresenta estrutura multiconstituída semelhante ao de aço TRIP, cuja composição química corresponde a um material de baixo teor de carbono com adições de manganês e silício. Amostras de perfis intermediários do trem de laminação, do fio máquina e de arame trefilado foram objetos de estudo para caracterização por difração de raios X e por ensaios metalográficos. A composição química da liga estudada, aqui denominada ER70S-6, é mostrada na tabela IV.1.

Tabela IV.1 – Composição química (% peso) da liga estudada, ER70S-6.

Liga	% C	% Mn	% Si	N (ppm)
ER70S-6	0,096	1,637	1,096	45
Faixa	0,06 – 0,15	1,40 – 1,85	0,80 – 1,15	-

Foram utilizadas para estudo amostras retiradas de corridas do processo industrial, que consiste no refino primário no processo LD, seguido de tratamento secundário no forno panela para ajuste térmico e químico. Na sequência, foram produzidos tarugos em máquina de lingotamento contínuo de seção quadrada de 155 mm e comprimento próximo de 12 m. Posteriormente, os tarugos foram reaquecidos e laminados a quente

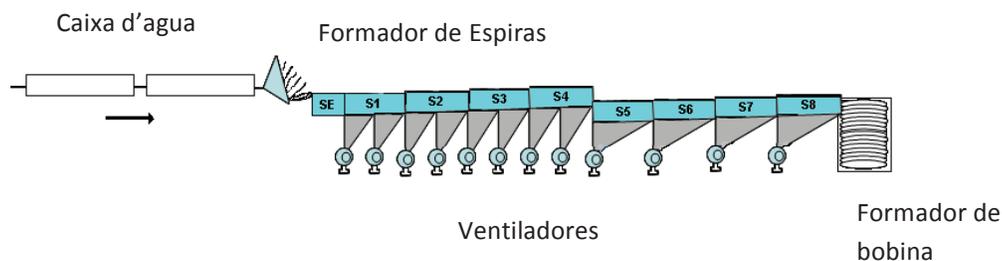
para bitola 5,5 mm. Nesta etapa, foram retiradas amostras dos perfis intermediários e do fio máquina na condição bandeada. Posteriormente, também foram coletadas amostras de arames para avaliação do comportamento da austenita retida durante o processo de trefilação.

4.2 Processo de fabricação do fio máquina

Inicialmente, o tarugo foi enforado na temperatura ambiente e reaquecido até aproximadamente 1100 °C em forno tipo *walking-beam*, mediante queima de gás de alto-forno e/ou gás natural. Em seguida, o tarugo aquecido foi deformado de forma contínua e sucessiva numa sequência de 28 passes oval-redondo até a bitola final do fio máquina. Para cada sequência de 8 a 10 passes, existe uma tesoura que possibilita a eliminação de defeitos nas extremidades, além de caixas d'água para controle da temperatura do perfil ao longo do processo de deformação. Nestas tesouras existe a possibilidade de coleta de amostras, conforme descrito anteriormente. No processo final de laminação, o fio máquina foi resfriado de forma controlada da temperatura de 1000 °C até a temperatura ambiente. A figura 4.1 mostra, de forma esquemática, o princípio de funcionamento do processo de resfriamento conhecido como Stelmor®, onde podem ser identificadas as principais partes desta etapa.

Este sistema de resfriamento compõe-se basicamente de dois estágios: no primeiro, o fio máquina é bruscamente resfriado ao passar em duas ou mais zonas de resfriamento a água equipadas com bicos de pulverização com elevada pressão e vazão. Entre estas zonas, existe um espaço adequado para promover a equalização da temperatura entre a superfície e o núcleo do fio máquina. Nesta etapa do processo, o objetivo é reduzir a temperatura rapidamente para aproximadamente 900°C, de tal forma que se evite crescimento exagerado do grão, assim como o controle na formação de óxidos superficiais. No segundo estágio, o fio máquina tem seu resfriamento controlado através de ventilação, onde pode ser variada a taxa de resfriamento, usualmente, empregada na faixa de 2 a 25 °C/s através da atuação no nível de ventilação, velocidade da esteira e posicionamento das tampas (aberta ou fechada). Devido ao acúmulo de espiras em

certas posições, a taxa de resfriamento não é homogênea ao longo do perímetro de uma espira, conforme mostrado na figura 4.1(b), o que gera no fio máquina uma dispersão na estrutura e, conseqüentemente, nas propriedades mecânicas.



(a) Vista lateral do Stelmor.



(b) Vista superior da esteira do Stelmor.

Figura 4.1 – Desenho esquemático do processo de resfriamento Stelmor®.

4.3 Procedimento para coleta e preparação de amostras

Foram coletadas amostras em três estágios de fabricação, a saber: perfis intermediários de laminação, fio máquina e arame trefilado.

4.3.1 Coleta de amostras com estrutura bandeada

Foram coletados amostras de seção redonda nas tesouras 6, 12 e 18 do Trem de Laminação, cujos diâmetros são de 70, 30 e 17,5 mm, respectivamente. Em algumas destas amostras foram realizados cortes longitudinal e transversal em relação à direção

de laminação para avaliar o efeito da textura na medição da austenita retida. Foram também coletadas amostras de comprimento maiores para confecção por usinagem de corpo de prova para o ensaio Jominy⁽⁸¹⁾, cujo objetivo específico neste trabalho, é descrito posteriormente. Parte das amostras foi tratada em forno mufla e resfriada de forma controlada com uso de termopar. Em seguida, estas amostras foram cortadas em seções longitudinal e transversal, lixadas, polidas, atacadas e observadas na microscopia óptica e posterior análise por difração.

4.3.2 Obtenção de amostras com estrutura homogeneizada

Parte das amostras coletadas foi utilizada para realização de tratamento térmico de homogeneização. Devido ao baixo coeficiente de difusão dos elementos substitucionais no estado sólido, as amostras no estado laminado apresentam um bandeamento químico, o qual não é eliminado durante o reaquecimento do tarugo. Dos elementos que apresentam esta característica, o manganês, apesar de menor tendência de segregar em relação a outros elementos⁽⁸⁾, desempenha papel de destaque devido sua elevada concentração presente no aço.

Considerando o espaçamento médio do bandeamento da perlita no aço em estudo próximo de $100\mu\text{m}$ expresso por “ l ”, a difusividade (D_0) e energia de ativação para difusão (Q) do manganês na austenita igual a $0,178\text{ cm}^2/\text{s}$ e 264 kJ/mol ⁽⁸²⁾, respectivamente, pode-se estimar o tempo necessário para homogeneização deste elemento para várias condições de tempo e temperatura. A figura 4.2 mostra que o tempo necessário para completa homogeneização do manganês ($\delta=0$) pode ser muito elevado, mesmo para temperaturas relativamente altas, conforme previsto pela equação 3.4.

Estima-se que seriam necessários quatro dias na temperatura de $1200\text{ }^\circ\text{C}$ para completa homogeneização química deste elemento. Já para temperatura de $1100\text{ }^\circ\text{C}$ o tempo necessário para completa homogeneização química é estimado em onze dias.

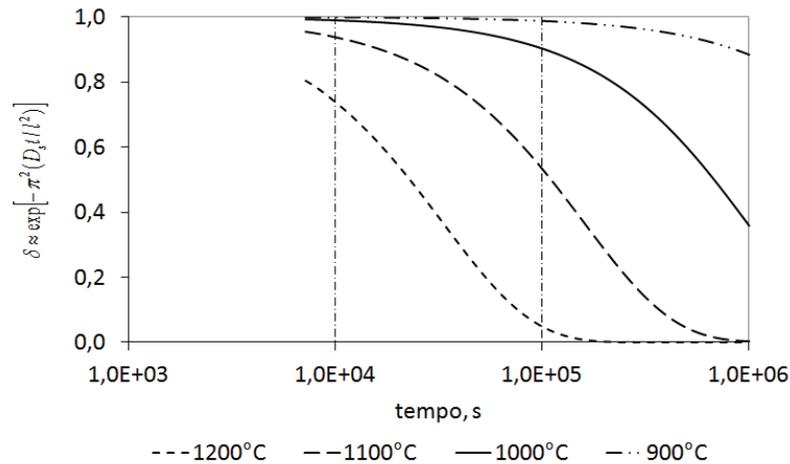


Figura 4.2 – Variação da segregação residual (δ_i) do manganês com o tempo para quatro temperaturas diferentes.

De posse dos resultados obtidos, foi utilizado como condição de homogeneização das amostras o ciclo de tratamento térmico de 168 h na temperatura de 1200 °C que foi realizado em forno industrial, na zona de maior temperatura e controlado por termopares. Após este ciclo, as amostras foram usinadas para eliminação da decarbonetação e preparação de corpo de prova para ensaio Jominy. Outra parte da amostra foi também tratada em forno mufla e resfriada de forma controlada. Em seguida, estas amostras foram cortadas em seções longitudinal e transversal, lixadas, polidas, atacadas e observadas na microscopia óptica para comprovação da homogeneidade estrutural e posterior análise por difração.

4.3.3 Coleta de amostras em função da taxa de resfriamento

Para avaliação da taxa de resfriamento, foi utilizado o aparato do ensaio Jominy, preparado conforme dimensões previstas na norma NBR6339⁽⁸¹⁾, sendo o corpo de prova aquecido em forno mufla a temperatura de 910 °C por 1h. Em seguida, o corpo de prova foi retirado para resfriamento por jato d'água em uma das extremidades. Neste experimento, o objetivo não foi medir o perfil de dureza que é a proposta original do

ensaio, mas sim o mapeamento da estrutura em função da taxa de resfriamento ao longo de seu comprimento a partir da extremidade resfriada com água. A figura 4.3 (a) mostra esquematicamente o ensaio Jominy e o aparato utilizado. A taxa de resfriamento ($^{\circ}\text{C/s}$) a 700°C , em cada cota, X (mm), distante da ponta resfriada, pode ser calculada de acordo com equação Eq.4.1 desenvolvida a partir dos dados disponíveis no trabalho de KANDPAL et al. ⁽⁸³⁾, e mostrada no eixo superior da Fig. 4.3 (b).

$$\text{taxa} = 872,7569X^{-1,547197} \quad (4.1)$$

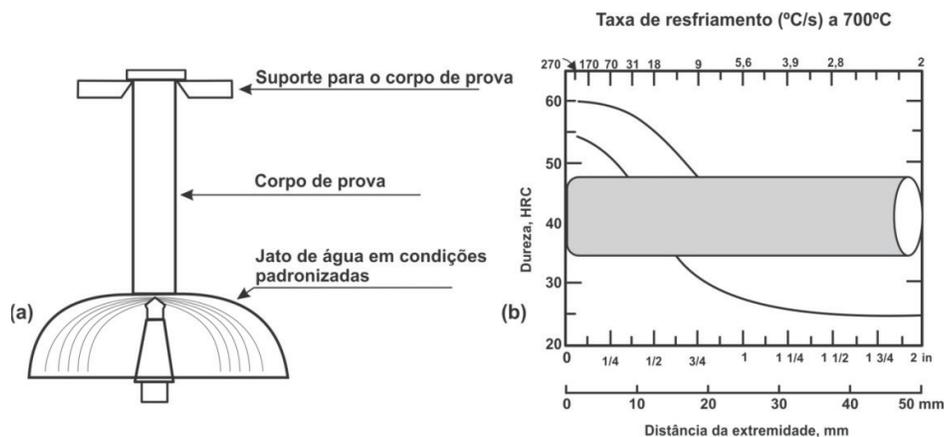
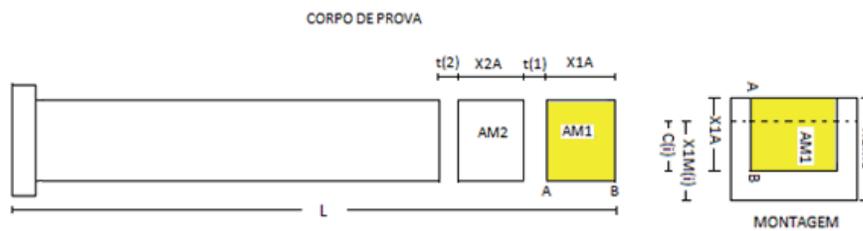


Figura 4.3 – (a) Representação esquemática do ensaio Jominy; (b) Taxa de resfriamento do corpo de prova em relação à distância da extremidade resfriada com água.

Após ensaio Jominy foram realizados cortes transversais ao longo do corpo de prova, que foram montados em baquelite. Em seguida, estes corpos de prova foram lixados, polidos e atacados com Nital 2 % para análise de estrutura e posterior difração de raios X. Os cortes transversais foram realizados de tal forma que sempre foi possível identificar a taxa de resfriamento correspondente. A figura 4.4 mostra o processo de seccionamento e rastreabilidade dos corpos de prova e a planilha com registro das taxas

de resfriamento correspondente para alguns planos de corte. Como exemplo, a amostra AM4 quando observada na cota de 28,25 mm corresponde a um plano resfriado na taxa de 4,96 °C/s. O ensaio Jominy foi utilizado para avaliar a influência da taxa de resfriamento na ocorrência de austenita retida em amostras bandeada e homogeneizada.



Amostra	Esp. inicial amostra	Perda por corte (l/l+1)	Esp. inicial montagem	Esp. mont. após fixamento	Cota do plano	Taxa resf. (°C/s)	Cota da amostra		Taxa resf. (°C/s)	
							min	max	max	min
AM	X(i)A	t(i)	X(i)MO	X(i)M(i)	C(i)	\dot{T}_i	min	max	max	min
1	5,85	1,95	13,27	13,27	5,85	56,75	0,00	8,96	-	29,34
2	7,74	1,70	17,51	17,51	18,65	9,44	10,91	18,65	21,64	9,44
3	6,10	1,80	20,29	16,30	22,46	7,08	20,35	26,45	8,25	5,50
4	7,13	1,73	20,29	13,16	28,25	4,96	28,25	35,38	4,96	3,50
5	6,27	1,76	20,10	20,10	43,38	2,56	37,11	43,38	3,26	2,56

Figura 4.4 – Seccionamento do corpo de prova para cálculo da taxa. A tabela abaixo da figura mostra as taxas para algumas cotas (distância do plano à extremidade resfriada), conforme equação 4.1.

4.3.4 Coleta de amostras de fio máquina

A coleta de fio máquina foi realizada no final da esteira do Stelmor®, após o resfriamento à temperatura ambiente. A amostragem foi realizada de forma a manter identificado a relação de sua posição ao longo do perímetro da espira, conforme mostrada esquematicamente na figura 4.5. Como pode ser visto na figura 4.6, para condições de baixa taxa de resfriamento, existe uma concentração de calor nas bordas

devido ao acúmulo de massa, o que pode gerar diferenças de estrutura ao longo da espira de fio máquina.

Cada amostra analisada foi identificada com numeração de 1 a 12, de modo que foi correlacionado com sua posição e respectiva taxa de resfriamento no processo industrial. As amostras de fio máquina coletadas foram preparadas nas seções longitudinal e transversal, através de sequência convencional de corte, montagem, lixamento, polimento e ataque químico.

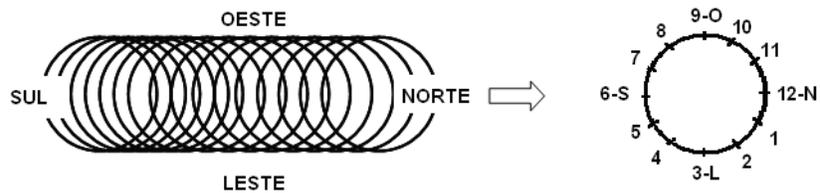


Figura 4.5 – Posição das espiras no Stelmor® e a identificação da posição da amostra em relação ao sentido da laminação (sul/norte).

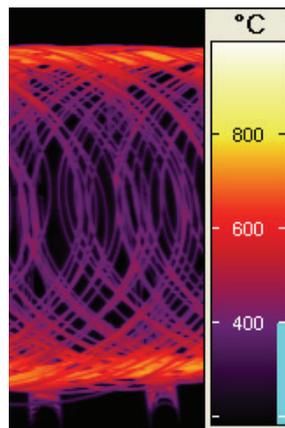


Figura 4.6 – Perfil termográfico das espiras durante o resfriamento no Stelmor.

4.3.5 Coleta de amostras de arame trefilado

Foram realizadas duas experiências de trefilação de fio máquina. A primeira trefilação foi da bitola 5,5 para 2,17 mm, realizada em laboratório, manualmente a um passe por vez, em baixa velocidade, aproximadamente 6 m/min. Inicialmente, o fio máquina foi tratado termicamente para homogeneização da estrutura, de tal modo que a fração de austenita retida estivesse presente de forma uniforme ao longo de todo corpo de prova. Com esta finalidade, uma parte do fio máquina de comprimento aproximado de 500 mm foi austenitizado a 910 °C por 15 min e resfriado naturalmente ao ar ao longo de toda a extensão de seu comprimento. Antes da trefilação deste material, foram coletadas amostras nas extremidades para confirmação da homogeneidade de estrutura e quantificação de austenita retida presente na entrada da máquina de trefilação. A segunda experiência foi realizada a partir de fio máquina na condição laminada, bitola 5,5 mm trefilado para arame bitola 1,88 mm, realizada em máquina industrial à velocidade de 600 m/min. Foram utilizados sete passes de deformação para a experiência em laboratório e oito passes para experiência industrial. Para cada passe de trefilação, foi amostrado arame para eventual necessidade de análise metalográfica e quantificação da austenita retida.

4.4 Difração de raios X

Diversos métodos, além da difração de raios X são utilizados para medição da austenita retida, como o uso de técnicas metalográficas, EBSD e saturação magnética. Entretanto, todos estes métodos se tornam pouco precisos, quando a fração volumétrica deste constituinte é menor do que 10 %. Medidas da fração volumétrica de austenita retida para valores inferiores a 1 % tem sido um desafio, onde a técnica de difração de raios X ocupa uma posição de destaque em estudos recentes. Com uso do conhecimento adquirido de técnicas de difração cada vez mais sofisticadas, associadas a uma adequada relação sinal/ruído, o nível mínimo de detecção com grande precisão é citado por alguns autores como sendo de 0,30 %^(64, 84,91).

4.4.1 Escolha dos parâmetros de operação

Considerando que a fração volumétrica da austenita retida nos aços estudados ser baixa (inferior a 6 %) comparada com os aços TRIP (20 a 30 %), é fundamental que a relação sinal/ruído (S/R) seja maximizada. Este é um procedimento empírico, onde devem ser considerados os seguintes parâmetros:

- Aumento no tempo de exposição. O ruído diminui com a raiz quadrada do tempo;
- Área da amostra não deve ser inferior à área irradiada no plano da amostra. A fenda deve apresentar uma resolução suficiente;
- Alinhamento das fendas;
- Otimização da eletrônica do detector;
- Potência do tubo gerador de raios X;
- Espessura do filtro de K_{β} .

A escolha dos parâmetros para maximização do sinal/ruído da difração de raios X foi realizado seguindo orientação do trabalho de JACQUES *et al.*⁽⁶⁴⁾. Neste trabalho, os autores comparam resultados de diferentes técnicas para medição de austenita retida em aço multifásico TRIP tais como: microscopia óptica, EBSD, saturação magnética, difusividade térmica, ultrassom a laser e difração de raios X.

Com relação à técnica de difração de raios X, os autores utilizaram seis experimentos distintos em relação à preparação das amostras: tipo de radiação, número de picos ferríticos e austeníticos, condição de ajuste do equipamento e tipo de análise dos dados.

Neste trabalho, as análises foram realizadas em difratômetro de cobalto Shimadzu, modelo XRD6000 de radiação Co-K_α e cristal monocromador de grafita. A escolha dos parâmetros do equipamento de difração foi feita similar ao procedimento de JACQUES *et al.*⁽⁶⁴⁾, para os quais houveram as menores dispersões entre os resultados de austenita retida. Desta forma, os seguintes parâmetros foram escolhidos:

- Tamanho do passo entre leituras – SSS (*ScanStepSize*) fixo em 0,02°;
- Tempo de radiação em cada passo – SST (*ScanStepTime*) de 3 s;
- Intensidade da corrente de 35 mA;
- Intensidade da voltagem de 40 kV.

A escolha das fendas foi realizada conforme orientação do fornecedor Shimadzu:

- Fenda divergente de 1,00 mm;
- Fenda de espalhamento de 1,00 mm;
- Fenda de recebimento de 0,15 mm.

4.4.2 Posicionamento da amostra no porta amostra do difratômetro

As análises da difração de raios X foram realizadas de tal forma que a amostra permanecesse fixa no porta-amostra durante a realização do ensaio e posicionada de cada vez em uma das seis posições conforme ilustrado na figura 4.7. Cada posição recebeu uma identificação (P_i ; $i=1$ a 6) com rotação de 60° entre duas medidas consecutivas.

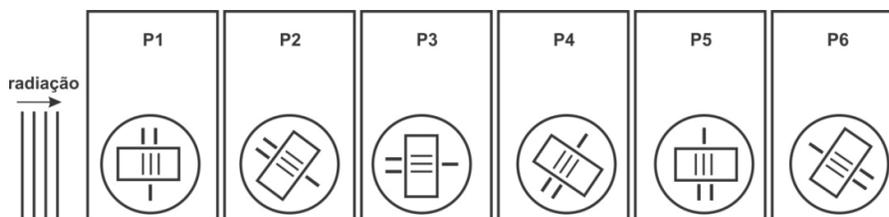


Figura 4.7 – Desenho esquemático da posição da amostra em relação a radiação de incidência dos raios X. As linhas no interior da amostra representam a direção do bandejamento, quando foram analisadas amostras bandeadas na longitudinal.

4.4.3 Determinação das raias de difração a serem utilizadas

A liga ER70S-6, de composição química mostrada na tabela IV.1, normalmente apresenta as fases ferrita, bainita, austenita e martensita. As duas primeiras fases apresentam estrutura CCC, enquanto a terceira e quarta estruturas CFC e TCC, respectivamente. A figura 4.8 mostra a posição das raias calculadas em função do ângulo (2θ), para as duas estruturas cristalinas, para a radiação de cobalto. A posição e intensidade das raias no diafratograma de raios X variam com o tipo de rede cristalina e as posições atômicas. Como pode ser visto cada estrutura cristalina apresenta determinados planos cristalográficos e posições específicas, tornando assim possível sua identificação.

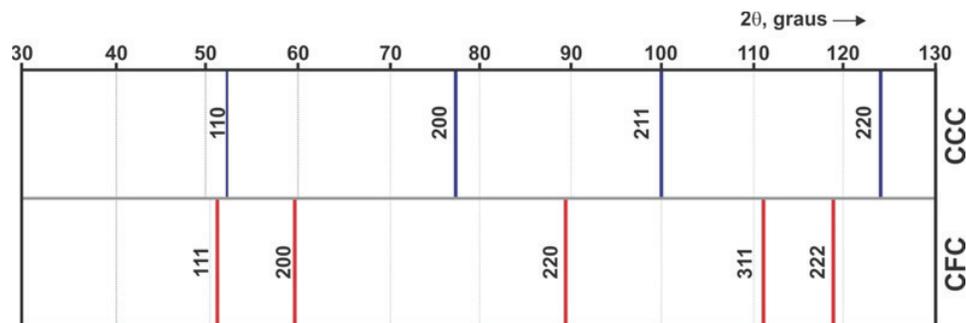


Figura 4.8 – Posição das raias para as estruturas cúbicas de corpo centrado (CCC), cúbica de face centrada (CFC) para o ferro para a faixa 2θ de 0 - 130°. Radiação de cobalto.

A escolha da faixa 2θ de 48° até 80° foi devido à baixa intensidade da austenita presente no aço estudado. A figura 4.9 mostra a intensidade relativa para uma liga com fração volumétrica de 10% de austenita retida. Como pode ser visto no difratograma, os picos mais intensos são (111) γ e (200) γ . Os picos austeníticos para 2θ acima de 80° têm intensidades muito baixas e podem ser facilmente confundidos com “background”, ficando a relação sinal/ruído ainda mais crítica para teores menores desta fase.

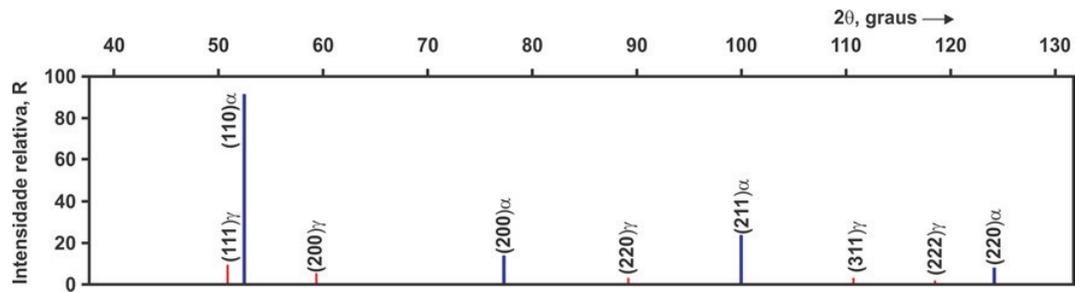


Figura 4.9 – Difratograma do espectro teórico para um aço com fração volumétrica de austenita de 10 %. Faixa 2θ de 0 – 130°, radiação de cobalto.

4.4.4 Modelamento dos picos austeníticos e ferríticos

Neste trabalho a decomposição dos picos de difração foi modelada pela equação de Pearson VII com otimização dos parâmetros pelo método dos mínimos quadrados⁽⁸⁶⁻⁸⁸⁾.

A equação de Pearson VII utilizada aqui, tem a forma apresentada na equação 3.23:

$$I(x) = I_0 \left[1 + \frac{K^2(x - x_0)^2}{M} \right]^{-M}$$

Onde x refere-se ao valor 2θ e I_0 é a intensidade máxima para o pico na posição x_0 . O valor da intensidade foi calculado para cada uma das radiações $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$, sendo a posição de um pico em relação ao outro obtido através do uso da equação 3.26:

$$\theta_{K_{\alpha 2}} = \text{sen}^{-1} \left(\left(\frac{\lambda_{K_{\alpha 2}}}{\lambda_{K_{\alpha 1}}} \right) \text{sen}(\theta_{K_{\alpha 1}}) \right)$$

Desta forma, o modelo completo para $I(x)$ inclui o “doublet” $K_{\alpha 1}$ $K_{\alpha 2}$ para as fases ferrita e austenita, somado com a contribuição do “background” ($ax+b$). A forma final deste

modelo, o qual inclui os quatro picos escolhidos é mostrada a seguir (os índices ímpares referem-se aos picos $K_{\alpha 1}$ e os índices pares aos picos $K_{\alpha 2}$):

$$I(x) = I_{(111)\gamma}(x) + I_{(110)\alpha}(x) + I_{(200)\gamma}(x) + I_{(200)\alpha}(x) + (a + bx) \quad (4.2)$$

onde:

$$I_{(111)\gamma}(x) = I_1 \left[1 + \frac{K_1^2(x - x_{01})^2}{M_1} \right]^{-M_1} + I_2 \left[1 + \frac{K_2^2(x - x_{02})^2}{M_2} \right]^{-M_2}$$

$$I_{(110)\alpha}(x) = I_3 \left[1 + \frac{K_3^2(x - x_{03})^2}{M_3} \right]^{-M_3} + I_4 \left[1 + \frac{K_4^2(x - x_{04})^2}{M_4} \right]^{-M_4}$$

$$I_{(200)\gamma}(x) = I_5 \left[1 + \frac{K_5^2(x - x_{05})^2}{M_5} \right]^{-M_5} + I_6 \left[1 + \frac{K_6^2(x - x_{06})^2}{M_6} \right]^{-M_6}$$

$$I_{(200)\alpha}(x) = I_7 \left[1 + \frac{K_7^2(x - x_{07})^2}{M_7} \right]^{-M_7} + I_8 \left[1 + \frac{K_8^2(x - x_{08})^2}{M_8} \right]^{-M_8}$$

O uso do método dos mínimos quadrados através da função Solver do Excel foi utilizado para otimização dos parâmetros da equação 4.3. Foi também assumido que para todos os picos, $K_{\alpha 1}$ está conectado com $K_{\alpha 2}$ conforme equação 3.26 e tem relação das intensidades ($K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}$) na faixa $0,52 \pm 0,05$ ^(72,73,80).

4.4.5 Cálculo da intensidade dos picos de difração

A intensidade total de um pico de difração é dada pela sua área, a qual foi calculada pela integração algébrica da função de Pearson VII, cujo resultado é apresentado na equação 4.3 de acordo com MICHETTE ⁽⁸⁹⁾:

$$I_{\text{TOTAL}} = \frac{I_0 \sqrt{M\pi}}{K} \frac{\Gamma(M-1/2)}{\Gamma(M)} \quad (4.3)$$

Onde $\Gamma(z)$ representa a função gama dada pela equação 4.4 e que pode ser facilmente calculada na planilha Excel© 2010 (versão brasileira), mediante uso da função EXP(GAMALN(z)).

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} t^{z-1} e^{-t} dt \quad (4.4)$$

Assim, para o cálculo da intensidade dos picos $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$, é necessário primeiro a obtenção dos parâmetros I_0 , M e K para o “doublet”. O cálculo dos parâmetros otimizados foi realizado através do Método dos Mínimos Quadrados⁽⁹⁰⁾ entre a equação 4.2 e os espectros experimentais, com a restrição de que para cada pico a posição relativa das componentes $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ respeita a equação de Bragg, com $\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1,78892 \text{ \AA}$ e $\lambda_{K_{\alpha 2}} = 1,79278 \text{ \AA}$.

4.4.6 Cálculo da fração volumétrica de austenita retida

Para aço contendo somente as fases ferrita/martensita e austenita, o cálculo da fração volumétrica da austenita pode ser obtido conforme mostrado na equação 3.21:

$$V_{\gamma} = \frac{\sum I_{\gamma}^{(hkl)} / R_{\gamma}^{(hkl)}}{\left(\sum I_{\alpha}^{(hkl)} / R_{\alpha}^{(hkl)} + \sum I_{\gamma}^{(hkl)} / R_{\gamma}^{(hkl)} \right)}$$

Nesta equação:

I é a intensidade do pico para determinada fase (α/γ) e plano (hkl) correspondente;

R é a intensidade teórica para determinada fase (α/γ) e plano (hkl) correspondente.

A intensidade (I) de uma determinada fase é proporcional a sua fração volumétrica e pode ser representada pela equação 3.17:

$$I_{\gamma}^{(hkl)} = K_1 R_{\gamma}^{(hkl)} \frac{V_{\gamma}}{2\mu}$$

Onde:

$I_{\gamma}^{(hkl)}$: intensidade do pico (hkl) referente a fase(γ);

$R_{\gamma}^{(hkl)}$: intensidade teórica do pico (hkl) referente à fase (γ);

K_i : constante relacionada à geometria do instrumento e tipo de radiação utilizada;

V_{γ} : fração volumétrica da fase(γ);

μ : coeficiente de absorção linear da amostra.

A intensidade relativa (R) depende do espaçamento interplanar (hkl), do ângulo (θ) e do tipo de radiação utilizada. A intensidade teórica de um pico da fase (α) para um determinado plano (hkl) é dado pela equação 3.18:

$$R_{\alpha}(hkl) = \frac{1}{\nu^2} |F_{\alpha}(hkl)|^2 p.LP.e^{-2D}$$

O significado de todos os termos desta equação é explicado na revisão bibliográfica, item 3.8.2.

A tabela IV.2 mostra o valor calculado de R para os planos de interesse neste trabalho. Para a radiação de cobalto, a determinação dos parâmetros de rede da ferrita e austenita refere-se à média de 112 medidas para os picos $(200)_{\alpha}$ e $(200)_{\gamma}$, respectivamente.

Tabela IV.2 - Intensidade relativa teórica (R) para a radiação de cobalto, para comprimento de onda $K_{\alpha 1} = 1,78892 \text{ \AA}$ e monocromador de grafita ($2\theta_m$ de $30,94^{\circ}$); parâmetros de rede da ferrita e austenita de $2,8664 \text{ \AA}$ e $3,6440 \text{ \AA}$, respectivamente.

hkl	2θ	$ F ^2$	LP	p	e^{-2D}	$1/\nu$	R
$(110)_{\alpha}$	52,37	928,70	7,29	12	0,9577	0,00180	140,3
$(200)_{\alpha}$	77,23	588,81	3,40	6	0,9172	0,00180	19,9
$(111)_{\gamma}$	50,82	3.826,20	7,78	8	0,9600	0,00045	103,2
$(200)_{\gamma}$	59,40	3.254,57	5,58	6	0,9470	0,00045	46,6

4.4.7 Avaliação do teor de carbono presente na austenita retida

Para a medida do parâmetro de rede da austenita foi inicialmente calculado o parâmetro de rede da ferrita para o pico $(200)\alpha$, cujo resultado de 112 medições do ângulo 2θ para o pico $(200)\alpha$, referente à radiação $\lambda_{K\alpha 1}$, apresentou valor médio $2\theta_{K\alpha 1}$ de $77,2047^\circ$. A utilização da ferrita como referencia foi devido ao fato do carbono não variar nesta fase. Desta forma, para cada medida realizada, foi introduzido um fator de correção ($f_{2\theta}$) que é a diferença entre o valor médio e o valor individual de $2\theta_{K\alpha 1}$ referente ao pico $(200)\alpha$:

$$f_{2\theta} = 77,2047 - 2\theta_{K\alpha 1}^{(200)} \quad (4.5)$$

Este fator de correção ($f_{2\theta}$) foi então utilizado para ajustar o valor 2θ do pico austenítico $(200)\gamma$. Entre as equações mostradas na tabela III.3, a apresentada por Van Dijk foi escolhida pelo fato de apresentar a menor soma dos desvios quadráticos entre o previsto por cada equação e o valor médio calculado pela contribuição das sete equações. Este resultado pode ser visualizado na figura 4.10.

A avaliação do teor de carbono da austenita (C_γ) foi então feita de acordo com a equação dada por VAN DIJK⁽³³⁾ que combinada com a equação de Bragg para o pico $(200)\gamma$ fornece a seguinte equação:

$$C_\gamma = 22,0751 \left[\frac{\lambda_{K\alpha 1}}{\text{sen}\left(\frac{(2\theta_{K\alpha 1} + f_{2\theta})}{2}\right)} \right] - 78,4989 \quad (4.6)$$

4.5 Ensaio de tração no fio máquina

Ensaio de tração foram realizados em uma máquina Shimadzu, na temperatura ambiente a uma velocidade de deformação ($\dot{\epsilon}$) de $5,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, compatível com a

prática de ensaio de tração para liberação do fio máquina na ArcelorMittal Monlevade. As dimensões do corpo de prova cilíndrico estão representadas na figura 4.11. Antes do ensaio foi registrada a área inicial da seção útil de cada corpo de prova. Após o ensaio foram registradas a área final e a carga máxima. A partir destes dados foram calculadas a resistência mecânica (R_m) e a estrição (Z) de cada corpo de prova ⁽⁹¹⁾.

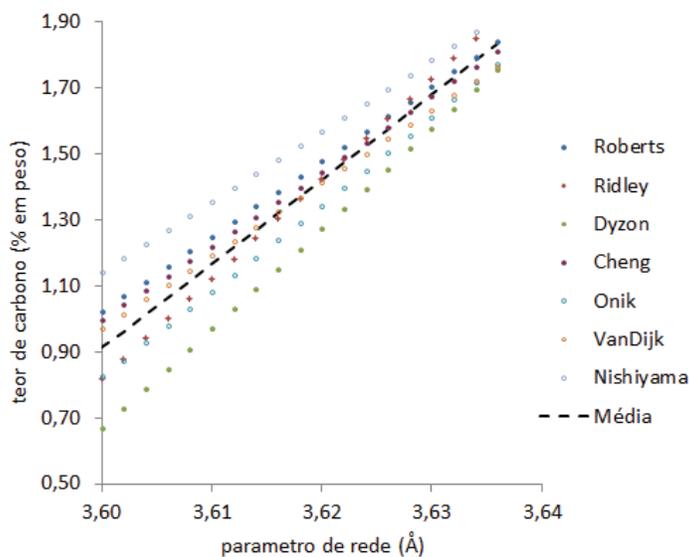


Figura 4.10 – Variação do carbono da austenita em função do parâmetro de rede segundo diversos autores. A linha pontilhada refere-se ao valor médio entre as sete medidas apresentadas.

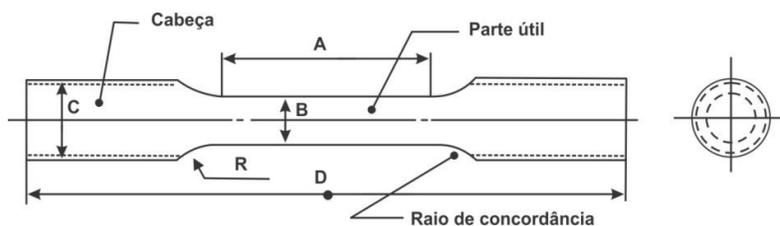


Figura 4.11 – Dimensões do corpo de prova para ensaio de tração, sendo $A = 10$ mm, $B = 4,5$ mm, $D = 60$ mm e $R = 15$ mm.

4.6 Ensaio de microdureza Vickers

Foi realizado ensaio de microdureza no aparelho *Struers Duramin*, versão 2.02, com pré carga de 2,942N e tempo de penetração de 10s. Foram realizadas pelo menos 6 medidas aleatórias na seção transversal do corpo de prova lixado e polido, sem ataque químico.

4.7 Caracterização metalográfica

Inicialmente as amostras foram preparadas seguindo procedimento convencional: corte, embutimento em baquelite, lixamento com lixas de carboneto de silício (sequência #60, 120, 320, 400, 600) e acabamento especular com pasta de diamante de grãos 3-6 μ m e finalmente de 2 μ m. Foram utilizados ataques químicos na superfície polida (transversal e longitudinal) com reativo Nital 2 % (98 % álcool etílico e 2 % ácido nítrico). Para caracterização da austenita retida foi utilizada técnica de colorização que consiste em atacar a amostra com Nital 2 %, seguido de recozimento em forno à temperatura de 250 °C por 2,5 h.

4.8 Microscopia óptica (MO)

Para observação das fases reveladas pelo método de colorização, as análises qualitativas foram realizadas através do software *Leica Application Suite V3*, acoplado a um microscópio óptico metalográfico marca *Leitz*, modelo DM2500 M. Já para as observações de amostras atacadas com Nital, foi utilizado microscópio óptico metalográfico marca *Leitz Aristomet*.

4.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Foi realizada microscopia eletrônica usando microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca Oxford, modelo Quanta 400, cujo objetivo foi a identificação com maior precisão das fases presentes na estrutura multiconstituída das amostras. Foi utilizado o mesmo procedimento de preparação e ataque das amostras analisadas na MO.

4.10 Espectrometria de dispersão de energia (EDS)

O mapeamento individual dos elementos substitucionais, Mn e Si, para as condições de amostras “bandeadas” e homogêneas em relação à direção de laminação foi realizado com um Espectrômetro de Dispersão de Energia (EDS) acoplado ao microscópio eletrônico de varredura. Eventualmente, também poderão ser realizadas medidas através do Espectrômetro de Dispersão de Comprimento de Onda (WDS).

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo é apresentado e discutido a caracterização da microestrutura de amostras do aço utilizado para produção de arame MIG classe ER70S-6, assim como os resultados de quantificação da austenita retida por difração de raios X em função da presença do bandeamento e da taxa de resfriamento. Ao final é apresentada uma nova liga com composição química modificada, visando a redução e/ou eliminação de austenita retida no fio máquina.

5.1 Caracterização microestrutural do material

A figura 5.1 (a e b) mostra microestruturas típicas da liga, nas quais pode ser visto presença de forte bandeamento na amostra do perfil intermediário ($\phi=70$ mm), coletada na tesoura após primeiro desbaste de laminação e resfriada naturalmente, com taxa de resfriamento de $1,6$ °C/s, calculada com uso de termopar acoplado no interior da amostra. Fica evidente na microestrutura a presença de uma matriz ferrítica com alinhamento de perlita na direção de laminação. Na micrografia com aumento maior, figura 5.1(b) observa-se presença de ilhas maciças localizadas entre a perlita e a ferrita, comum em aços TRIP, e que correspondem ao constituinte martensita - austenita (MA).

5.2 Medidas do teor de carbono, manganês e silício para amostra bandeada e homogeneizada.

A figura 5.2 mostra as microestruturas da liga ER70S-6 para as condições bandeada e homogeneizada, onde pode ser vista a presença do constituinte maciço MA alinhado na direção de laminação para a amostra bandeada. Nesta figura, é mostrada também as linhas de varredura (LHV), referente ao percurso feito para levantamento dos perfis do manganês e carbono, cujos resultados são mostrados nas figuras 5.3 e 5.4 para as amostras bandeada e homogeneizada, respectivamente. Para regiões perlíticas, foram evidenciados teores mais elevados do manganês e ocorrências de constituintes MA com

teores de carbono também mais elevados do que da matriz. Já na região ferrítica, os teores do manganês e do carbono são mais baixos comparados com a região perlítica. Conforme relatado na revisão bibliográfica ^(3,5,7), dentre os elementos substitucionais, o manganês apresenta forte tendência a segregar durante a solidificação dendrítica do aço, agravado ainda mais pelo seu teor elevado na liga.

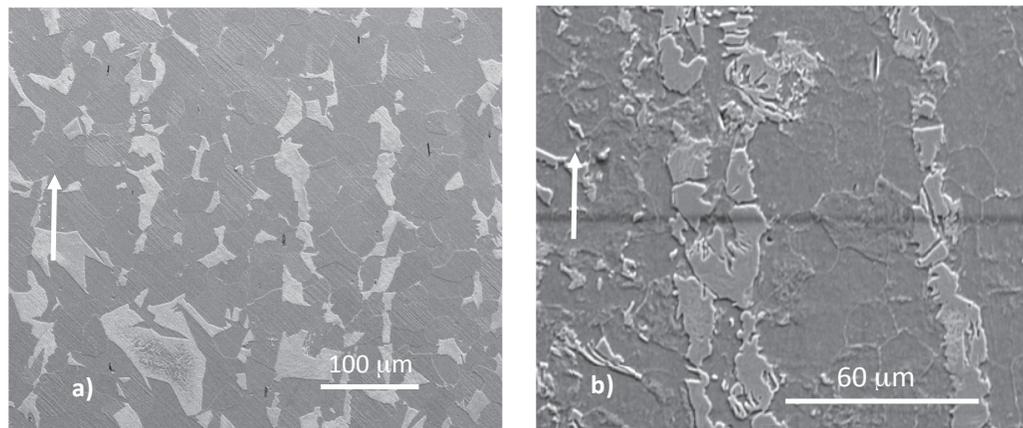


Figura 5.1 – Imagem da microestrutura através do MEV da liga ER70S-6 referente à amostra do perfil intermediário de laminação para dois aumentos. As setas indicam o sentido da laminação. Seção longitudinal, ataque Nital 2 %.

Foi avaliado também o bandeamento de estrutura e químico na seção longitudinal de amostras submetidas a tratamento térmico de homogeneização em temperatura elevada e tempos longos, conforme descrito no item 4.3.2. Para a homogeneização da estrutura, utilizou-se um ciclo de tratamento em que a amostra foi submetida à temperatura de 1200 °C por aproximadamente 168h. Após este tratamento térmico de homogeneização, análises por EDS nas amostras não evidenciaram segregações significativas dos elementos substitucionais (Mn e Si), mostrando assim que o tratamento foi efetivo na redistribuição destes elementos. O resultado do perfil do manganês pode ser visto na figura 5.4. A figura 5.5 mostra o resultado para a estrutura após o tratamento térmico de homogeneização, onde pode ser visto pelo aspecto da microestrutura que ocorreu a

completa eliminação do bandejamento estrutural, quando comparado com a microestrutura mostrada na figura 5.1.

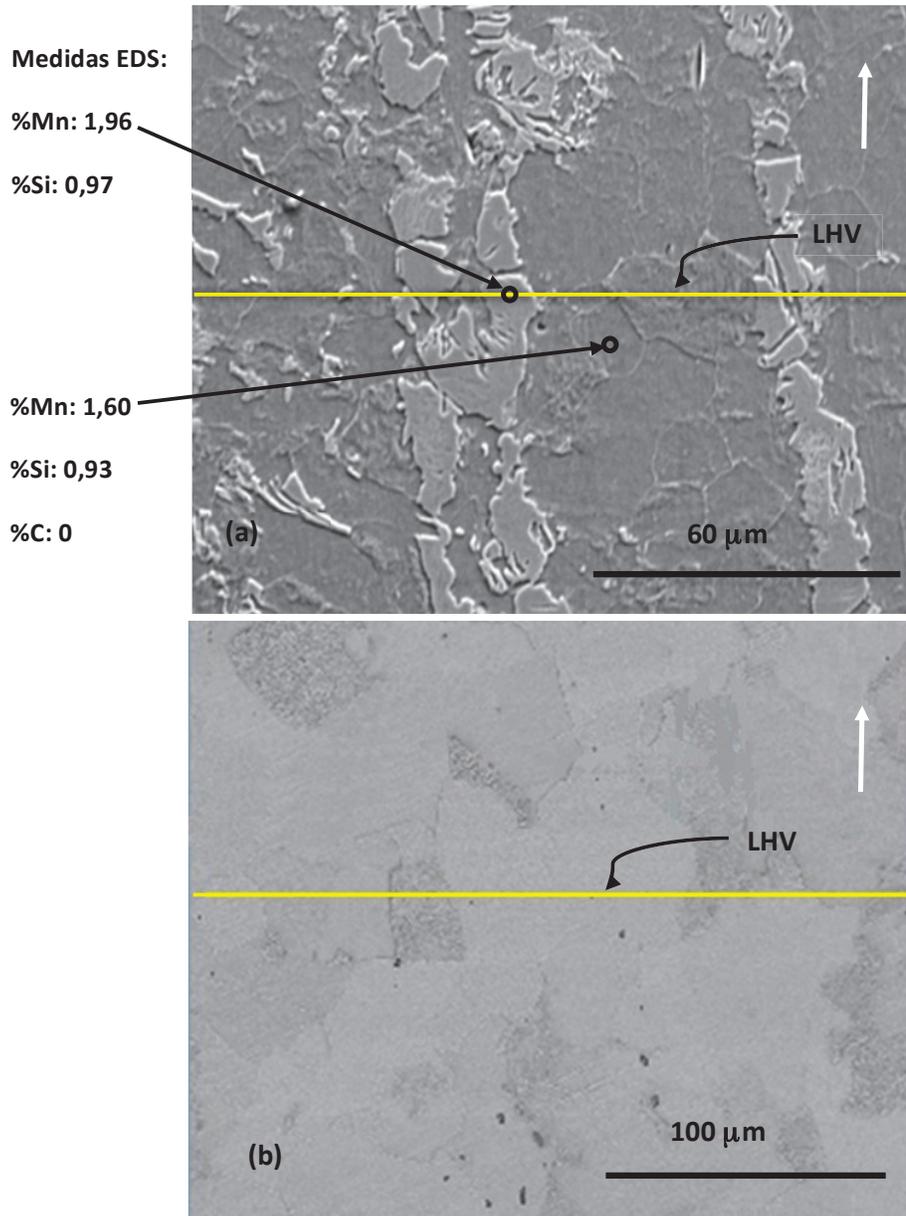


Figura 5.2 – Microestrutura da amostra do perfil da tesoura 12 (liga ER70S-6) para duas condições: (a) bandeada e (b) homogeneizada. O traçado em amarelo (LHV) é a linha horizontal de varredura. Medidas pontuais realizadas por EDS. As setas indicam o sentido da laminação. Seção longitudinal, ataque Nital 2 %.

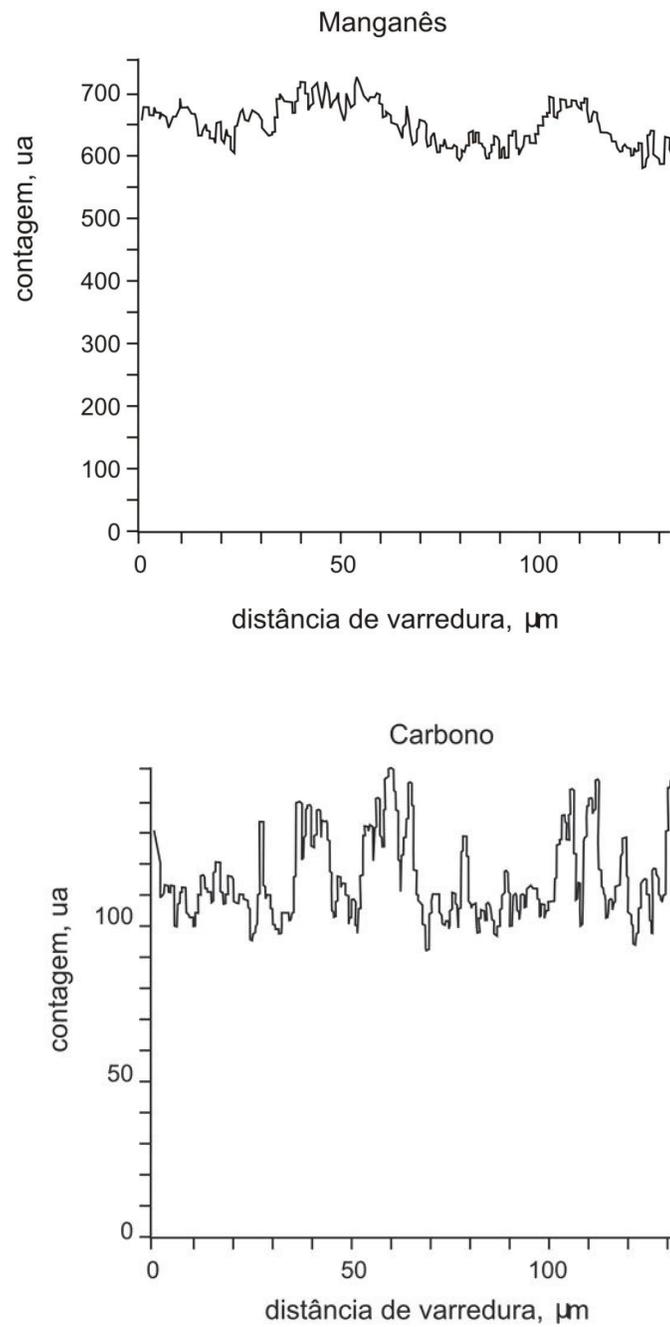


Figura 5.3 – Perfis de manganês e carbono, medidos ao longo da linha horizontal de varredura (LHV) mostrada na figura 5.2(a). Amostra bandeada do perfil da tesoura 12 (liga ER70S-6).

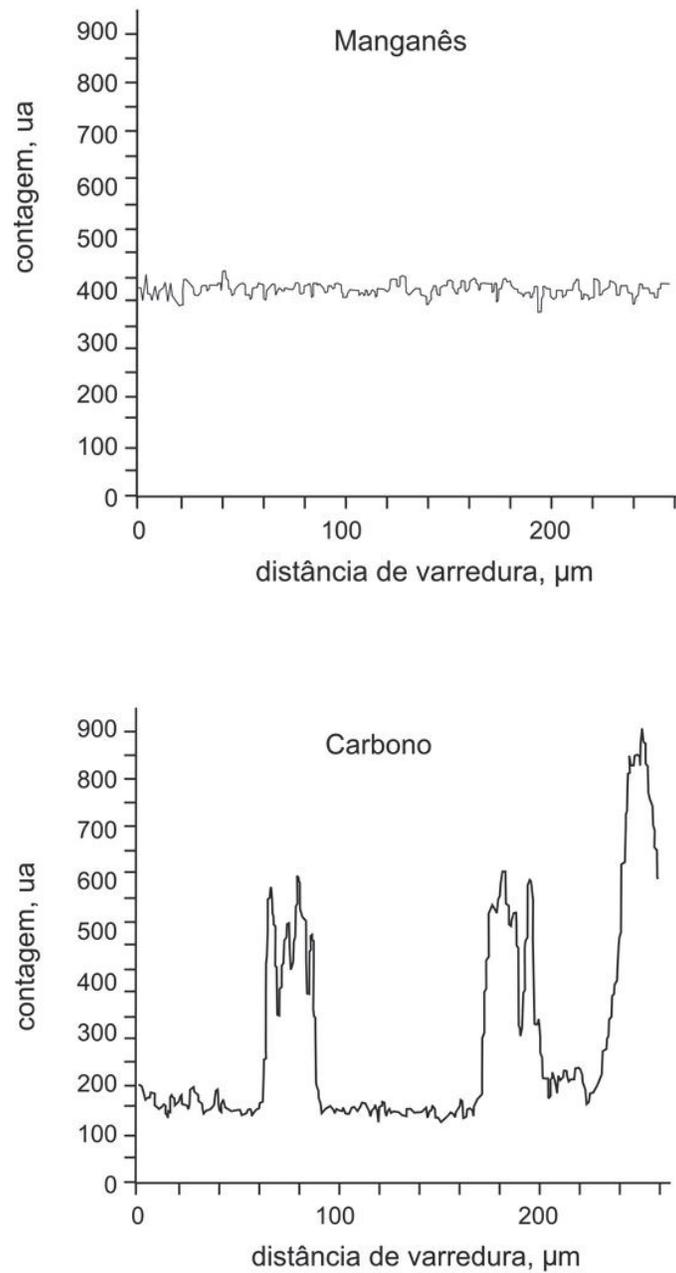


Figura 5.4 – Perfis de concentração de carbono e manganês ao longo da linha LHV mostrada na figura 5.2 (b) na seção longitudinal da amostra homogeneizada. Amostra homogeneizada do perfil da tesoura 12 (liga ER70S-6).

A tabela V.1 mostra valores individuais encontrados para o manganês e silício nas amostras com e sem tratamento de homogeneização, através de análise realizada por EDS. Cálculos estatísticos entre amostras bandeada e homogeneizada foram realizados para confirmação dos resultados. Como pode ser visto na tabela V.2, pode-se afirmar com 95 % de confiança, que o teor de manganês na perlita é maior do que na ferrita ($|\text{Stat}-t| > t_{\text{crítico}}$), presumindo variâncias equivalentes. Já para a amostra homogeneizada, as médias do teor de manganês são iguais na ferrita e perlita ($|\text{Stat}-t| < t_{\text{crítico}}$). Não foi evidenciada diferença significativa em relação ao silício na ferrita nem na perlita, para condições homogeneizadas e não homogeneizadas.

Tabela V.1 – Medições via EDS para o manganês e silício nas amostras da liga ER70S-6 com e sem tratamento de homogeneização, em cinco pontos distintos.

Exp.	Amostra bandeada figura 5.2 (a)				Amostra homogeneizada figura 5.2 (b)			
	Na ferrita		Na perlita		Na ferrita		Na perlita	
	Si	Mn	Si	Mn	Si	Mn	Si	Mn
1	0,95	1,35	0,87	1,85	0,97	1,67	0,87	1,77
2	0,91	1,75	0,97	1,89	0,86	1,83	0,81	1,66
3	1,03	1,75	1,00	1,96	0,86	1,90	0,91	1,81
4	0,93	1,49	0,99	1,92	0,91	1,66	0,82	1,91
5	0,92	1,64	1,00	2,18	0,99	1,65	0,78	1,84
Média	0,95	1,60	0,97	1,96	0,92	1,74	0,84	1,80
Desvio	0,05	0,17	0,05	0,13	0,06	0,12	0,05	0,09

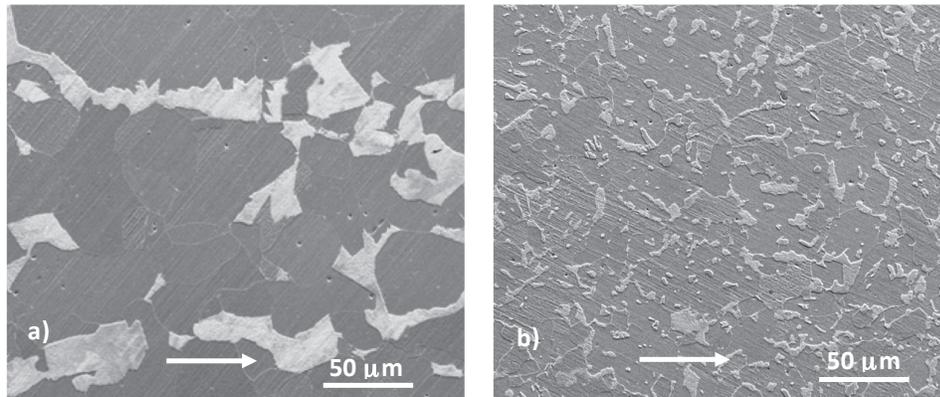


Figura 5.5 – Microestrutura da liga ER70S-6 antes (a) e após (b) o tratamento de homogeneização a 1200 °C por 170 h. A seta indica a direção de laminação. Seção longitudinal, ataque Nital 4 %.

Tabela V.2 – Comparação de média entre o teor de manganês na ferrita e perlita, antes e após a homogeneização da liga ER70S-6.

	Amostras sem homogeneização			Amostras com homogeneização	
	Ferrita	Perlita		Ferrita	Perlita
	<i>Mn</i>	<i>Mn</i>		<i>Mn</i>	<i>Mn</i>
Média	1,60	1,96	Média	1,74	1,80
Variância	0,03	0,02	Variância	0,01	0,01
Observações	5	5	Observações	5	5
Variância agrupada	0,02		Variância agrupada	0,01	
Hipótese da diferença de média	0		Hipótese da diferença de média	0	
gl	8		gl	8	
Stat t	-3,75		Stat t	-0,85	
P(T<=t) uni-caudal	0,00		P(T<=t) uni-caudal	0,21	
t crítico uni-caudal	1,86		t crítico uni-caudal	1,86	
P(T<=t) bi-caudal	0,01		P(T<=t) bi-caudal	0,42	
t crítico bi-caudal	2,31		t crítico bi-caudal	2,31	

5.3 Validação do método de difração utilizado

A validação do método foi realizada por saturação magnética. Adicionalmente, foi realizado em um laboratório externo, ensaios com uso de outra técnica de difração de raios X, para efeito de comparação.

5.3.1 Saturação magnética

Foram selecionadas amostras com teores de austenita previamente calculados pela difração de raios X, conforme proposto neste trabalho. Nestas amostras, foram então realizadas as medidas e os resultados registrados referem-se à média de dez medidas de saturação. A fração de austenita retida foi calculada pela equação 5.1 ⁽⁶⁴⁾:

$$f_{\gamma} = \left(1 - \frac{M_S}{M_S^0} \right) \times 100 \quad (5.1)$$

Onde, M_S representa a saturação de magnetização da medida e M_S^0 é o valor teórico da saturação de referência, utilizado aqui como a medida da saturação para uma amostra ferrítica isenta de austenita. O resultado das medidas comparativas por difração de raios X e por saturação magnética é mostrado na figura 5.6.

Como pode ser observado na figura 5.6, foi evidenciada boa correlação entre os resultados, confirmado pelo trabalho de JACQUES *et al.* ⁽⁶⁴⁾. Uma limitação deste tipo de ensaio é para o estudo da austenita retida em função da taxa de resfriamento, pois não é possível obter medidas superficiais de austenita retida em amostras em que a taxa de resfriamento varia com a profundidade.

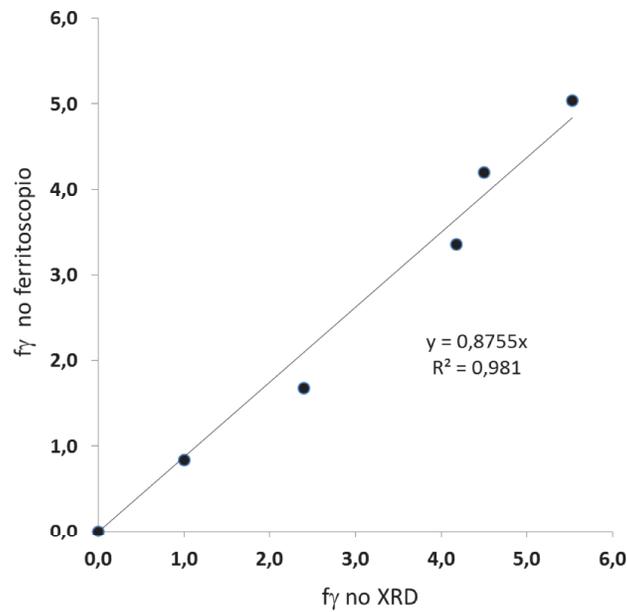


Figura 5.6 – Correlação das medidas de fração volumétrica de austenita retida por difração de raios X (eixo da abcissa) e por saturação magnética (eixo da ordenada).

5.3.2 Difração de raios X para espectro com 2θ na faixa 48 - 128°

Foram selecionadas três amostras para comparação das medições da fração volumétrica de austenita retida com as medidas realizadas pelo método deste trabalho. Para o método com refinamento por Rietveld, foi utilizado detector com elevada resolução do Centro de Pesquisa da ArcelorMittal de Maizières/Metz- França, conforme procedimento e condições descritas abaixo:

- Radiação de cobalto com potencia de 1400 W (35 kV, 40 mA);
- Rotação da amostra no eixo ψ a 1080 °/min (3 voltas/minuto);
- Inclinação até 60° na velocidade de 9 °/min;
- 2θ na faixa 48 - 128° para medida dos picos ferríticos: (110), (200), (211) e (200); e austeníticos: (111), (200), (220), (311) e (222);

- Tamanho do passo entre leituras de 0,0017°;
- Tempo de radiação em cada passo de 1,77 s.

Os resultados comparativos entre as medidas apresentadas neste trabalho e os realizados no Centro de Pesquisa da ArcelorMittal de Maizières/Metz são mostrados na figura 5.7. As medidas no eixo da ordenada são referentes à média de seis medidas com uso da metodologia desenvolvida neste trabalho. Já as medidas do eixo da abcissa representam a média de três medidas realizadas no Centro de Pesquisa.

Neste ensaio, foram utilizadas técnicas mais sofisticadas, como o uso de rotação e inclinação de amostras. Além disso, também foi utilizada uma faixa mais ampla de 2θ e menor tamanho entre leituras, o que aumenta a precisão dos cálculos, a custo de significativo aumento de 1h no tempo de execução do ensaio em relação ao proposto neste trabalho. Os resultados comparativos entre os dois métodos também apresentaram boa aderência.

5.4 Quantificação da austenita retida em amostra bandeada - longitudinal e transversal

Inicialmente, foi coletada uma amostra de seção 17,5 mm. Esta amostra foi austenitizada em forno mufla à temperatura de 910 °C por 30 min e em seguida resfriada naturalmente ao ar até a temperatura ambiente. As dimensões da amostra foram escolhidas, por tentativas, de tal forma a garantir uma taxa de resfriamento entre 1 – 3 °C/s, compatível com o processo industrial. Para cálculo da taxa, um termopar de *chromel-alumel* foi inserido em um orifício previamente feito no centro da amostra.

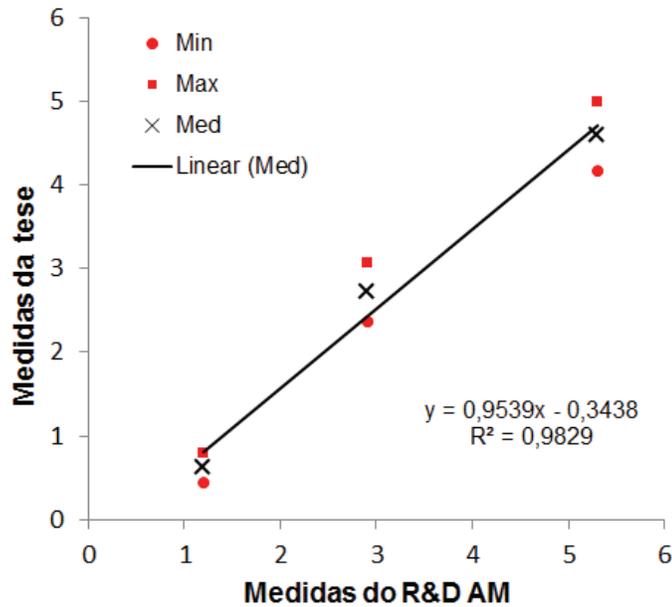


Figura 5.7 – Correlação entre as medidas de austenita retida pelo método proposto na tese (eixo da ordenada) e o utilizado pelo R&D ArcelorMittal de Maizières/Metz (eixo da abcissa).

Desta forma, foi obtido taxa de resfriamento de 1,6 °C/s na temperatura de 700 °C. A amostra foi então seccionada em duas partes para obtenção das seções transversal e longitudinal. Em seguida, estas foram preparadas seguindo procedimento convencional de embutimento, lixamento, polimento e ataque químico em Nital 2 %.

O cálculo da austenita retida nas seções transversal e longitudinal foi realizado através da difração de raios X com uso de radiação de cobalto. Este procedimento é descrito no item 4.4.5 e a fração de austenita retida é dada pela equação 3.21:

$$V_{\gamma} = \frac{\sum I_{\gamma}^{(hkl)} / R_{\gamma}^{(hkl)}}{\left(\sum I_{\alpha}^{(hkl)} / R_{\alpha}^{(hkl)} + \sum I_{\gamma}^{(hkl)} / R_{\gamma}^{(hkl)} \right)}$$

O significado dos termos desta equação é mostrado no item 3.8.2. Para cada seção (transversal e longitudinal) foram realizadas seis medidas por difração, simetricamente distribuídas no porta-amostra, vide figura 4.7. Como exemplo, a figura 5.8 mostra o

espectro correspondente a um das doze medidas de difrações realizadas. Os pontos nesta figura representam as intensidades reais medidas e a linha continua a equação de Pearson VII com os parâmetros otimizados para cada pico dado pela equação 4.2. A tabela V.3 mostra o resultado da otimização para seis medidas referentes a cada seção de observação.

Tabela V.3 – Parâmetros otimizados da equação de Pearson VII (seis medidas por seção). Radiação $K_{\alpha 1}$ para os quatro picos compreendidos na faixa 2θ de 48 a 80° . Amostra bandeada e resfriada na taxa de $1,6^\circ\text{C/s}$. O parâmetro M é adimensional e os demais têm unidades relacionadas à medição do espectro de difração.

Parâmetro	Longitudinal				Transversal			
	$(111)_t$	$(110)_a$	$(200)_t$	$(200)_a$	$(111)_t$	$(110)_a$	$(200)_t$	$(200)_a$
K (graus ⁻¹)	5,61	13,43	3,81	6,69	5,02	14,62	4,35	7,35
x_o (graus)	50,82	52,34	59,39	77,18	50,85	52,38	59,42	77,21
M	1,98	1,38	1,97	1,52	2,00	1,35	1,60	1,48
I_o (cps)	78	31887	33,72	2192	92	36551	36	2403
I (cps.graus)	35	6060	20	796	41	6424	23	808

O cálculo da fração volumétrica da austenita retida obtido utilizando todos os doze resultados foi de $0,98 \pm 0,14\%$ (intervalo de confiança de 95 %). A figura 5.9 mostra um diagrama de radar referente aos valores encontrados para austenita retida nas seções transversal e longitudinal desta amostra bandeada. Pela análise estatística “t-de-student” mostrada na tabela V.4 referente aos doze resultados, foi evidenciado que não existe diferença estatística entre os valores de austenita retida para as seções transversal e longitudinal, indicando que o método utilizado não é afetado pela direção de laminação.

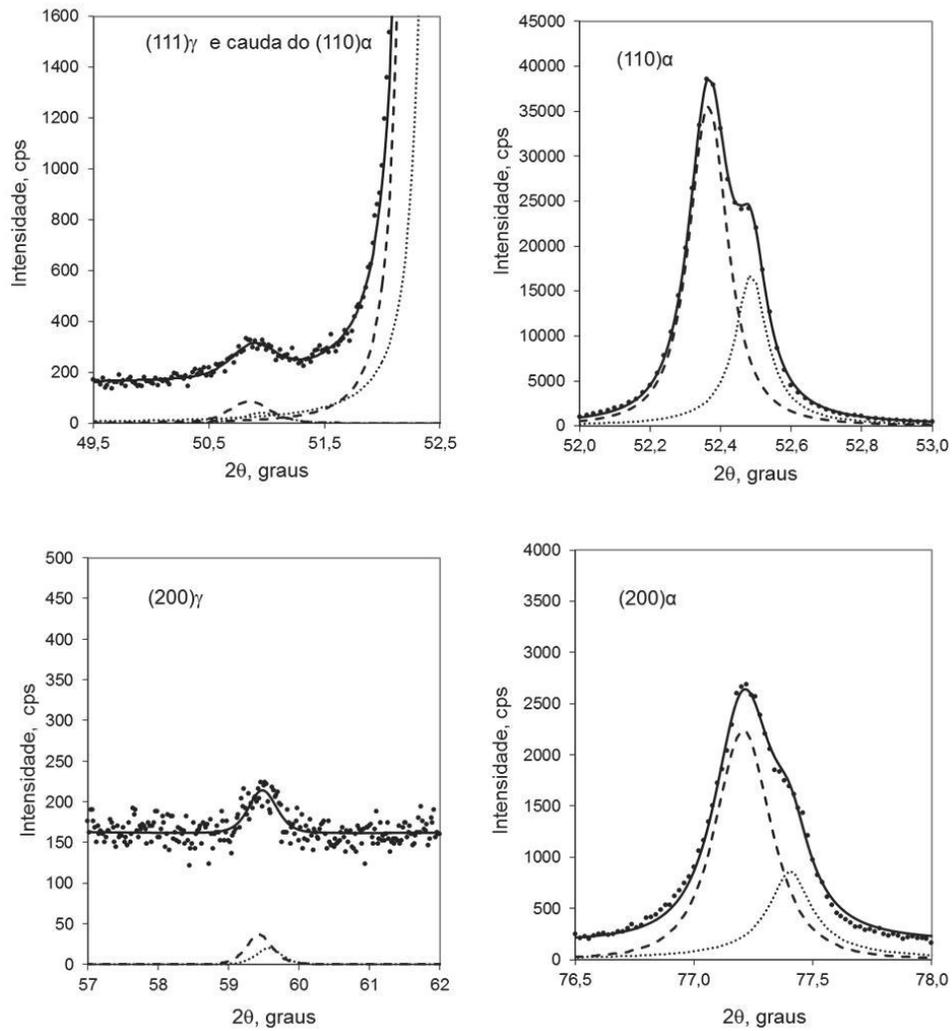


Figura 5.8 – Espectro da difração para uma das medidas realizadas na amostra bandeada de seção transversal resfriada na taxa de 1,6 °C/s. A linha pontilhada grossa corresponde ao comprimento de onda $\lambda_{K\alpha 1}$ e a linha pontilhada fina a $\lambda_{K\alpha 2}$.

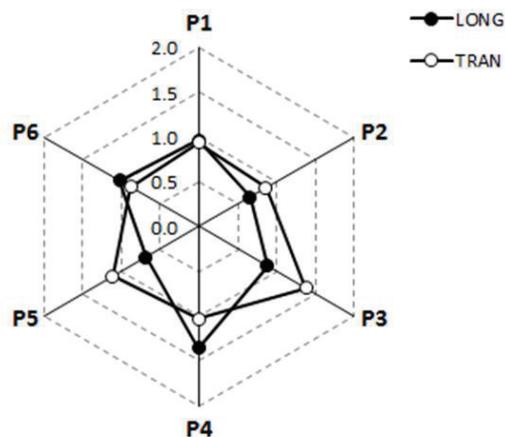


Figura 5.9 – Diagrama de radar dos valores individuais de γ_R (fração vol.%) para seções longitudinal e transversal de amostras bandeadas resfriadas na taxa de 1,6 °C/s. Não foi evidenciada diferença estatística entre os cortes longitudinal e transversal conforme pode ser visto na tabela V.4 ($|\text{Stat-t}| < t$ crítico).

5.5 Quantificação da austenita retida em amostra homogeneizada - longitudinal e transversal

Realizado procedimento similar de coleta da amostra conforme realizada no item anterior. A diferença foi que para esta análise a amostra foi homogeneizada, conforme descrito no item 4.3.2. A taxa de resfriamento, após tratamento em forno mufla (910 °C por 30 min), foi de 1,93 °C/s na temperatura de 700 °C. Para cada seção (transversal e longitudinal) foram realizadas seis medidas por difração, simetricamente distribuídas no porta-amostra. Como exemplo, a figura 5.10 mostra o espectro correspondente a um das doze medidas realizadas. A tabela V.5 mostra os valores médios dos parâmetros otimizados para as seis medidas referentes a cada seção de observação da amostra homogeneizada.

Tabela V.4 – Valores individuais da austenita retida (%) para amostra bandeada, com taxa de resfriamento de 1,6 °C/s. Abaixo análise estatística referente às seis medidas.

Estrutura	Seção	P1	P2	P3	P4	P5	P6	x	σ
Bandeada	Longitudinal	0,96	0,66	0,88	1,36	0,68	1,03	0,93	0,23
	Transversal	0,93	0,87	1,38	1,03	1,11	0,88	1,03	0,18

	<i>LONG</i>	<i>TRAN</i>
Média	0,93	1,03
Variância	0,07	0,04
Observações	6	6
Variância agrupada	0,05	
Hipótese da diferença de média	0	
Grau de liberdade	10	
Stat-t	-0,80	
P(T<=t) uni-caudal	0,22	
t crítico uni-caudal	1,81	
P(T<=t) bi-caudal	0,44	
t crítico bi-caudal	2,23	

Tabela V.5 – Parâmetros otimizados da equação de Pearson VII (seis medidas por seção). Radiação $K_{\alpha 1}$ para os quatro picos 2θ na faixa 48 - 80°. Amostra homogeneizada e resfriada na taxa de 1,93 °C/s. O parâmetro M é adimensional e os demais têm unidades relacionadas à medição do espectro de difração.

Parâmetro	Longitudinal				Transversal			
	(111) _t	(110) _a	(200) _t	(200) _a	(111) _t	(110) _a	(200) _t	(200) _a
K (graus ⁻¹)	4,98	13,50	5,11	6,18	5,85	14,00	5,09	7,44
x_o (graus)	51,04	52,42	59,58	77,25	51,03	52,44	59,59	77,27
M	1,00	1,30	1,40	1,74	1,00	1,34	1,48	1,46
I_o (cps)	182	28653	67	1901	240	29202	59	2243
I (cps.graus)	115	5574	35	715	129	5380	30	745

O cálculo da fração volumétrica da austenita retida obtido utilizando todos os doze resultados foi de $2,41 \pm 0,11 \%$ (intervalo de confiança de 95 %). A figura 5.10 mostra um diagrama de radar referente aos valores encontrados para austenita retida nas seções transversal e longitudinal. Pela análise estatística “t-de-student” foi também evidenciado que não existe diferença estatística nas medidas de austenita retida nas duas amostras, conforme confirmado na análise estatística mostrada na tabela V.7.

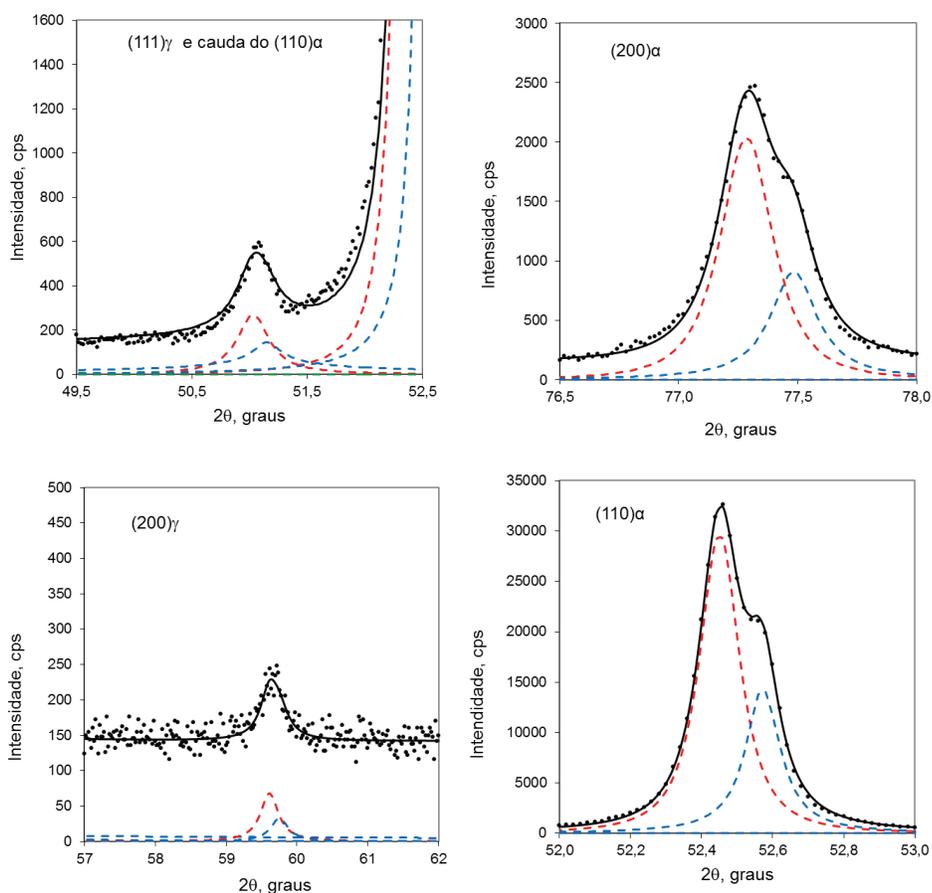


Figura 5.10 – Espectro da difração para uma das medidas realizadas na amostra homogeneizada de seção transversal resfriada na taxa de $1,93 \text{ }^\circ\text{C/s}$. A linha pontilhada grossa corresponde ao comprimento de onda $K_{\alpha 1}$ e a linha pontilhada fina a $K_{\alpha 2}$.

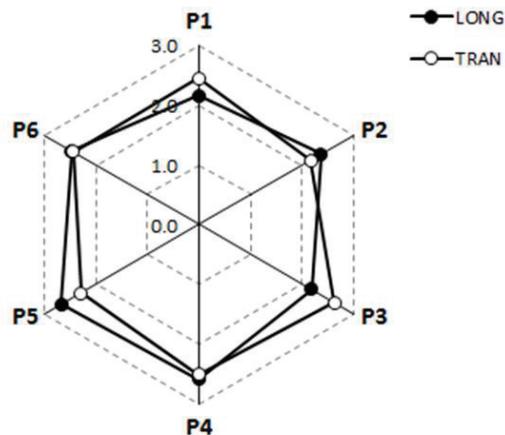


Figura 5.11 – Diagrama de radar dos valores individuais de γ_R (fração vol.%) para seções longitudinal e transversal de amostras homogeneizadas e resfriadas na taxa de 1,93 °C/s. Não foi evidenciada diferença estatística entre longitudinal e transversal, conforme pode ser visto na análise estatística mostrada na tabela V.6 ($|\text{Stat-t}| < t_{\text{crítico}}$).

5.6 Efeito da taxa de resfriamento na ocorrência de austenita retida em amostra bandeada

O efeito da taxa de resfriamento na ocorrência de austenita retida foi avaliado mediante seccionamento ao longo do corpo de prova Jominy após realização do ensaio. A Taxa de resfriamento para as amostras a serem analisadas foi calculada em função da distância do plano da amostra ao jato d'água, conforme descrito no item 4.3.3. No total foram analisados 18 planos retirados ao longo do corpo de prova Jominy. Para cada plano (correspondente a uma taxa de resfriamento específica) foram realizados seis análises por difração, conforme procedimento já descrito.

Tabela V.6 – Valores individuais da austenita retida (%) para amostra homogeneizada, com taxa de resfriamento de 1,93 °C/s. Abaixo análise estatística referente às seis medidas.

Estrutura	Seção	P1	P2	P3	P4	P5	P6	x	σ
Homogeneizada	Longitudinal	2,16	2,36	2,17	2,60	2,67	2,46	2,40	0,19
	Transversal	2,45	2,16	2,63	2,51	2,29	2,44	2,41	0,15

	<i>LONG</i>	<i>TRAN</i>
Média	2,40	2,41
Variância	0,05	0,03
Observações	6	6
Variância agrupada	0,04	
Hipótese da diferença de média	0	
Grau de liberdade	10	
Stat t	-0,09	
P(T<=t) uni-caudal	0,46	
t crítico uni-caudal	1,81	
P(T<=t) bi-caudal	0,93	
t crítico bi-caudal	2,23	

Como exemplo, a figura 5.12 mostra o resultado da difração de raios X, para um plano distante de 8,77 mm da extremidade resfriada com água, correspondente a uma taxa de resfriamento de 30,3 °C/s. Os parâmetros da função de Pearson VII, otimizados pelo método dos mínimos quadrados para o difratograma da figura 5.12 são mostrados na tabela V.7, referente aos comprimentos de onda $\lambda_{K\alpha 1}$ e $\lambda_{K\alpha 2}$. O parâmetro M é adimensional, os outros parâmetros I_0 , x_0 , K e I têm unidades relacionadas à medição do espectro de difração. O cálculo da fração volumétrica da austenita foi calculado pela equação 3.21, onde foram utilizados os valores das intensidades teóricas (R) da tabela IV.2 e os parâmetros otimizados da equação de Pearson VII, referente exclusivamente ao comprimento de onda $\lambda_{K\alpha 1}$, mostrado na tabela V.7. O resultado para os 18 planos de corte analisados é mostrado na figura 5.12. Cada ponto deste gráfico corresponde à

média de seis medidas de difração. É observado que a fração volumétrica de austenita cresce a partir de taxas de resfriamento baixas até aproximadamente 16,6 °C/s, quando atinge um nível de aproximadamente de 6 %. A partir deste ponto, a fração de austenita decresce ligeiramente com o aumento da taxa de resfriamento. Este crescimento na fração da austenita retida está relacionado ao aumento na fração volumétrica de bainita com aumento da taxa de resfriamento. A austenita ao decompor em bainita, rejeita carbono que passa a enriquecer a austenita não transformada, aumentando assim sua estabilidade. Quando a taxa de resfriamento atinge 16,6 °C/s inicia-se o surgimento da martensita, diminuindo assim o carbono dissolvido disponível para enriquecimento da austenita. Desta forma, a partir desta taxa a austenita tem seu teor de carbono diminuído e conseqüentemente, sua estabilidade reduzida. Para taxas de resfriamento mais elevadas, a fração volumétrica de martensita é muito superior a da bainita, o que justifica a saturação e estabilização da austenita em um nível praticamente constante, em torno de 4,5 %, conforme pode ser visto na figura 5.13.

Tabela V.7 - Parâmetros otimizados da função de Pearson VII para uma amostra transversal bandeada resfriada na taxa de 30,3 °C/s (figura 5.12). Comprimento de onda do cobalto $\lambda_{K\alpha 1}$ e $\lambda_{K\alpha 2}$ de 1,78892 e 1,79278 Å, respectivamente. O parâmetro M é adimensional e os demais têm unidades relacionadas à medição do espectro de difração.

Parâmetro	$\lambda_{K\alpha 1}$				$\lambda_{K\alpha 2}$			
	(111) γ	(110) α	(200) γ	(200) α	(111) γ	(110) α	(200) γ	(200) α
K (graus ⁻¹)	4,47	11,95	3,20	5,14	4,47	12,67	3,20	5,43
x₀ (graus)	50,80	52,39	59,31	77,20	50,92	52,51	59,45	77,40
M	1,70	1,42	1,90	1,62	1,70	1,17	1,90	1,46
I₀ (cps)	418	24632	117	1120	226	12714	63	547
I (graus.cps)	218	5177	82	517	118	2795	44	249

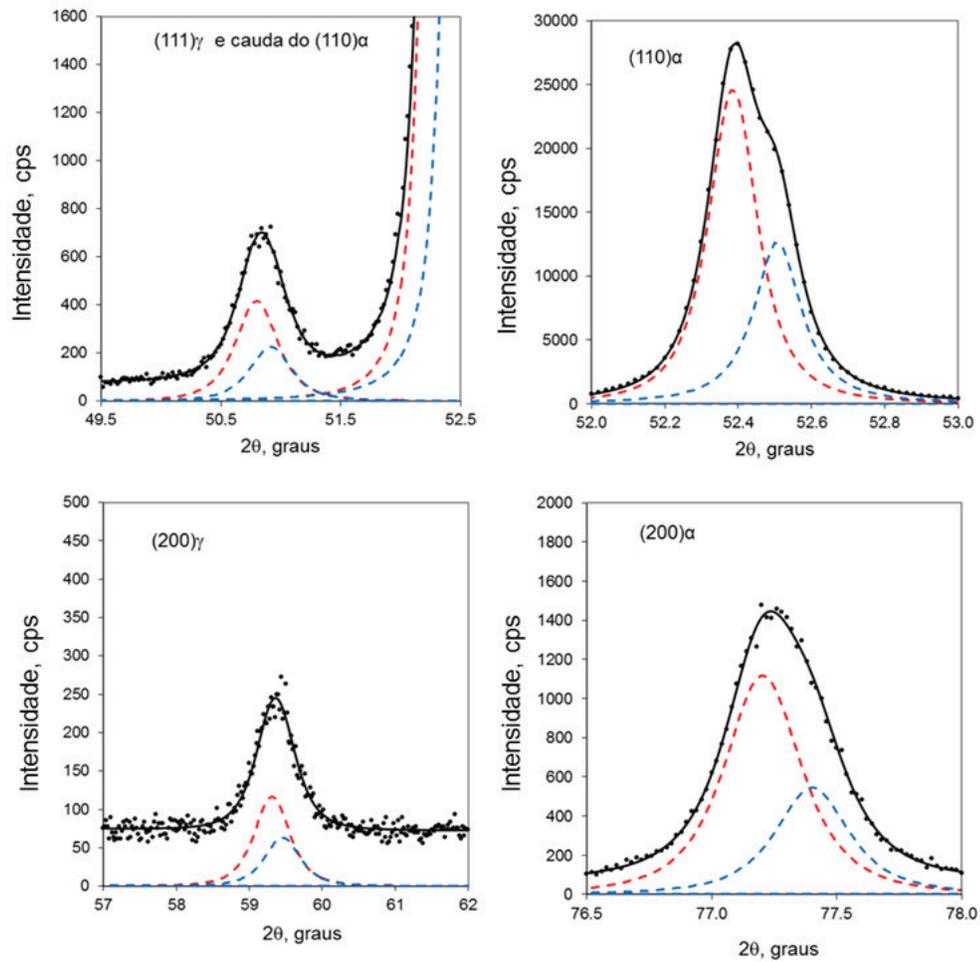


Figura 5.12 – Difratoograma da amostra transversal bandeada resfriada na taxa de 30,3 °C/s. As linhas tracejadas correspondem ao comprimento de onda $\lambda_{K\alpha 1}$ e as pontilhadas ao comprimento de onda $\lambda_{K\alpha 2}$. Os pontos são as medidas experimentais e a linha contínua o resultado do modelamento matemático completo.

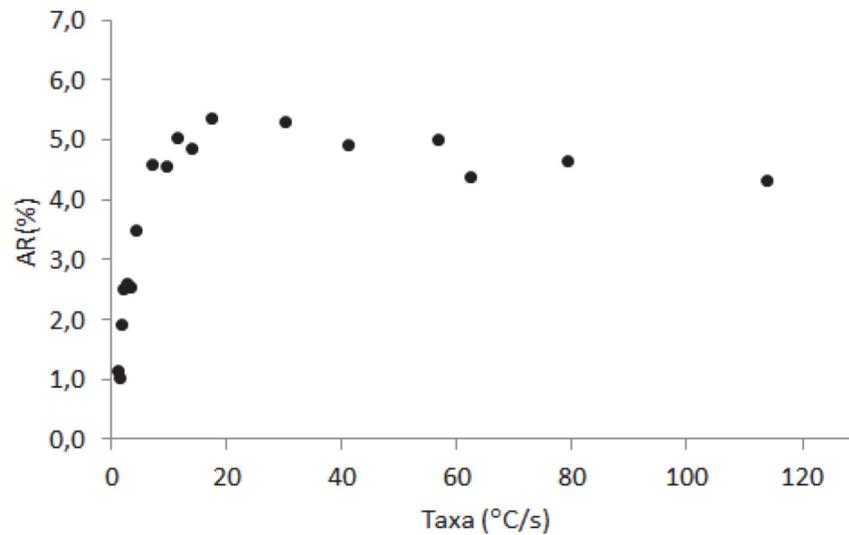


Figura 5.13 – Fração volumétrica da austenita retida em função da taxa de resfriamento para amostra bandeada. Cada ponto é a média de seis medidas realizadas por difração de raios X, com uso da radiação monocromática Co-K_{α1}.

5.7 Efeito da taxa de resfriamento na ocorrência de austenita retida em amostra homogeneizada

Após homogeneização a 1200 °C por 168 h, a amostra foi usinada para obtenção do corpo de prova nas dimensões do ensaio Jominy. Esta amostra foi então austenitizada a 910 °C por 1 hora e resfriada, conforme procedimento descrito para amostra bandeada.

Como exemplo, a figura 5.14 mostra os difratogramas para os quatro picos presentes na faixa 2θ de 48 a 80°, para uma amostra transversal homogeneizada e resfriada na taxa de 10 °C/s. Os pontos do gráfico representam as medidas reais de intensidade e a linha continua a equação 4.2 com os parâmetros de Pearson VII otimizados. Os parâmetros otimizados para esta condição são mostrados na tabela V.8. O parâmetro M é adimensional, os outros parâmetros I_0 , x_0 , K e I têm unidades relacionadas à medição do

espectro de difração. O cálculo da austenita retida foi realizado com uso dos parâmetros e da intensidade teórica dos planos cristalográficos mostrados na tabela IV.2. O resultado das seis medidas realizadas para esta taxa de resfriamento indica uma fração volumétrica de $5,8 \pm 0,6 \%$ (intervalo de confiança de 95 %).

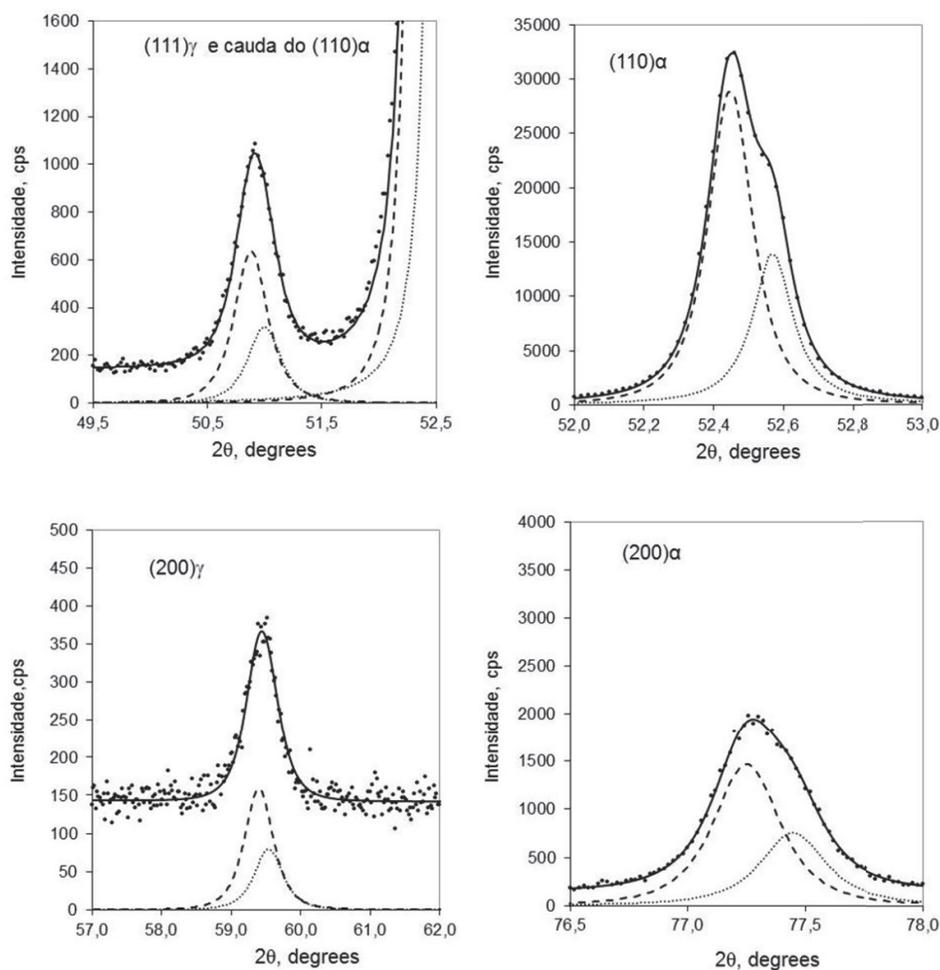


Figura 5.14 – Diagrama da amostra transversal e homogeneizada, resfriada na taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C/s}$. As linhas tracejadas correspondem ao comprimento de onda $\lambda_{K\alpha 1}$ e as pontilhadas ao comprimento de onda $\lambda_{K\alpha 2}$. Os pontos são as medidas experimentais e a linha contínua o resultado do modelamento matemático completo.

Tabela V.8 - Parâmetros otimizados da função de Pearson VII, correspondente a uma amostra transversal e homogeneizada, resfriada na taxa de 10 °C/s (figura 5.14).

Comprimento de onda do cobalto $\lambda_{K\alpha 1}$ e $\lambda_{K\alpha 2}$ de 1,78892 e 1,79278 Å, respectivamente.

O parâmetro M é adimensional e os demais têm unidades relacionadas à medição do espectro de difração.

Parâmetro	$\lambda_{K\alpha 1}$				$\lambda_{K\alpha 2}$			
	(111) γ	(110) α	(200) γ	(200) α	(111) γ	(110) α	(200) γ	(200) α
K (graus ⁻¹)	4,47	11,95	3,20	5,14	4,47	12,67	3,20	5,43
x_0 (graus)	50,80	52,39	59,31	77,20	50,92	52,51	59,45	77,40
M	1,70	1,42	1,90	1,62	1,70	1,17	1,90	1,46
I_0 (cps)	418	24632	117	1120	226	12714	63	547
I (graus.cps)	218	5177	82	517	118	2795	44	249

A figura 5.15 mostra a microestrutura na seção transversal para esta amostra resfriada na taxa de 10 °C/s, onde foram utilizadas diferentes técnicas para caracterização da microestrutura, referente ao mesmo campo de observação. Não foi possível identificar a austenita retida com uso de Nital. Porém, com o uso da técnica de colorização, foi possível identificar a presença desta fase. Neste ataque, a martensita e bainita têm uma coloração azul, a ferrita amarela ou marrom claro e a austenita uma tonalidade roxa. Para esta taxa de resfriamento, foi evidenciado que a austenita está associada às regiões com martensita/bainita. O resultado completo da fração volumétrica de austenita retida para as 18 taxas de resfriamento utilizado na amostra homogeneizada é mostrado na figura 5.16.

Ao se comparar a variação da austenita retida com taxa de resfriamento para amostras bandeada e homogeneizada, figuras 5.13 e 5.16, nota-se que para a primeira condição o máximo de austenita retida ocorre a uma taxa mais elevada. Para a amostra bandeada, o máximo de austenita retida ocorre para taxa de 16,7 °C/s, enquanto que para amostra homogeneizada o máximo ocorre para taxa de 10 °C/s. Como na amostra bandeada o manganês se encontra em maior concentração nas regiões perlíticas, comparado com as

regiões ferríticas, a formação do constituinte MA é mais favorecida nas regiões de maior concentração deste elemento, quando esta é austenitizada e resfriada. Já para material homogeneizado, a distribuição deste elemento é uniforme, tanto nas regiões perlíticas quanto nas ferríticas. Desta forma, quando a amostra homogeneizada é reaquecida até o campo austenítico e em seguida resfriada, a austenita apresenta-se mais rica em manganês e, portanto, mais estável devido ao abaixamento da temperatura M_s . É importante salientar que para o material bandeado, as regiões “ricas” em manganês tiveram sua concentração reduzida, enquanto para as regiões de menor concentração, que representam a maior fração volumétrica, houve enriquecimento deste elemento.

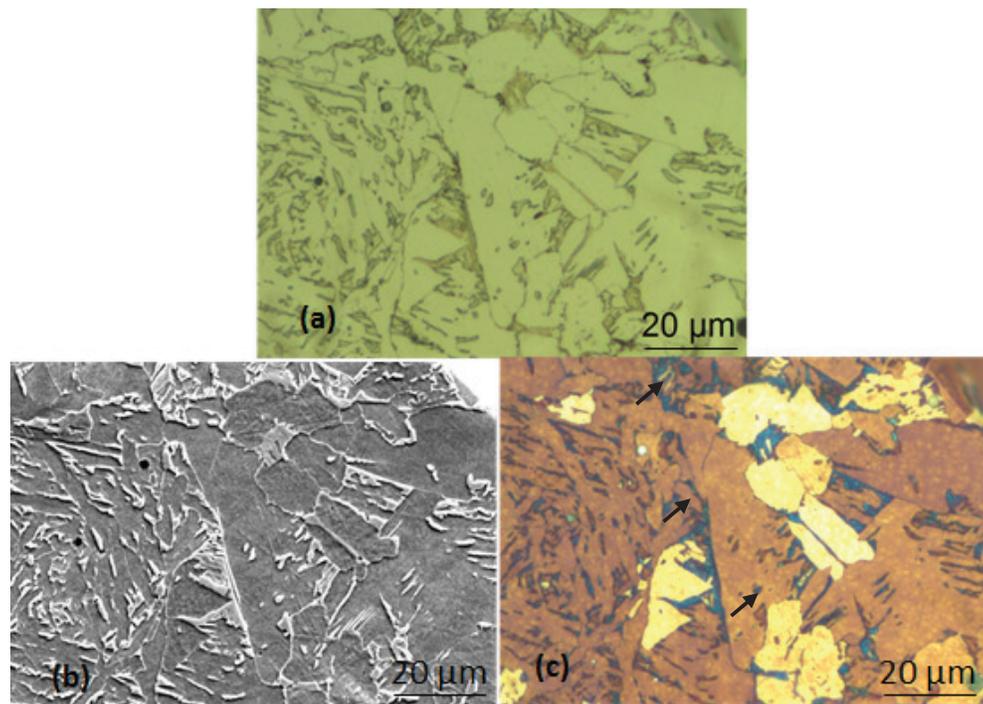


Figura 5.15 – Micrografia da seção transversal de uma amostra homogeneizada e resfriada na taxa de 10 °C/s: (a) Microscopia óptica com ataque de Nital 2 %; (b) Imagem de elétrons secundários (MEV); (c) Ataque de colorização ⁽⁴¹⁾: martensita e bainita (azul), ferrita (amarelo ou marrom claro) e austenita retida (roxo), indicadas por setas.

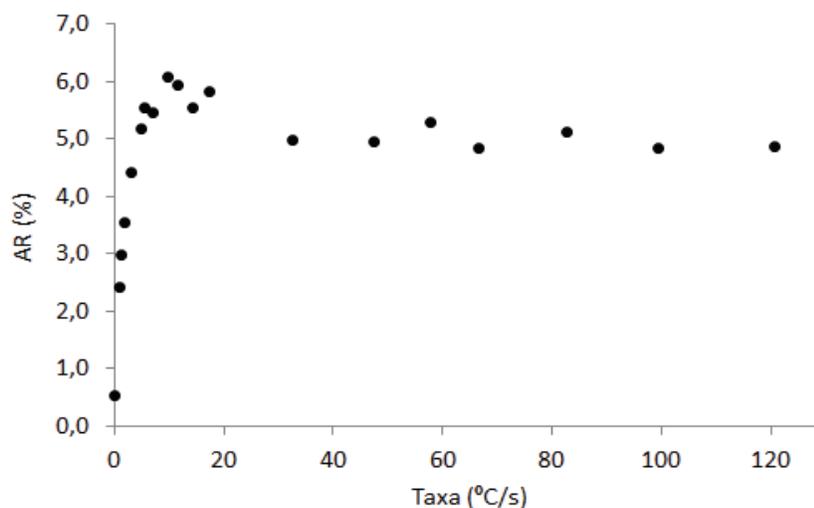


Figura 5.16 – Fração volumétrica da austenita retida em função da taxa de resfriamento para amostra homogeneizada. Cada ponto é a média de seis medidas realizadas por difração de raios X, com uso da radiação monocromática Co-K_{α1}.

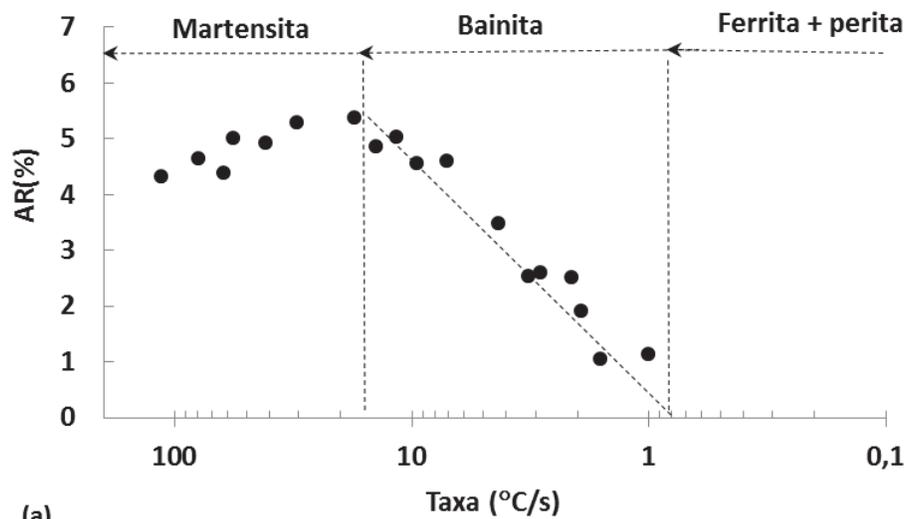
Como as regiões que aumentaram a concentração de manganês são muito maiores do que as regiões que diminuíram, houve um favorecimento generalizado para transformação martensítica para o material homogeneizado. Com isso, a austenita retida teve seu enriquecimento de carbono reduzido em relação ao material bandeado, onde houve maior formação de bainita. Desta forma, a austenita retida no material homogeneizado apresenta-se menos estável, o que explica sua ocorrência máxima para uma taxa de resfriamento menor.

O efeito da estrutura (bandeado x homogeneizado) na ocorrência de austenita retida pode ser melhor visualizado quando a taxa de resfriamento é disposta em escala logarítmica. Na figura 5.17 é mostrado este gráfico para a estrutura bandeada e homogeneizada. Conforme já havia sido relatado, os resultados mostram que a presença de austenita retida em amostra bandeada se inicia na taxa de 0,83 °C/s e passa por um máximo na taxa de 16,7 °C/s. Já para amostra homogeneizada, a austenita retida se inicia em uma taxa menor, 0,17 °C/s e passa por um máximo na taxa de 10 °C/s. O

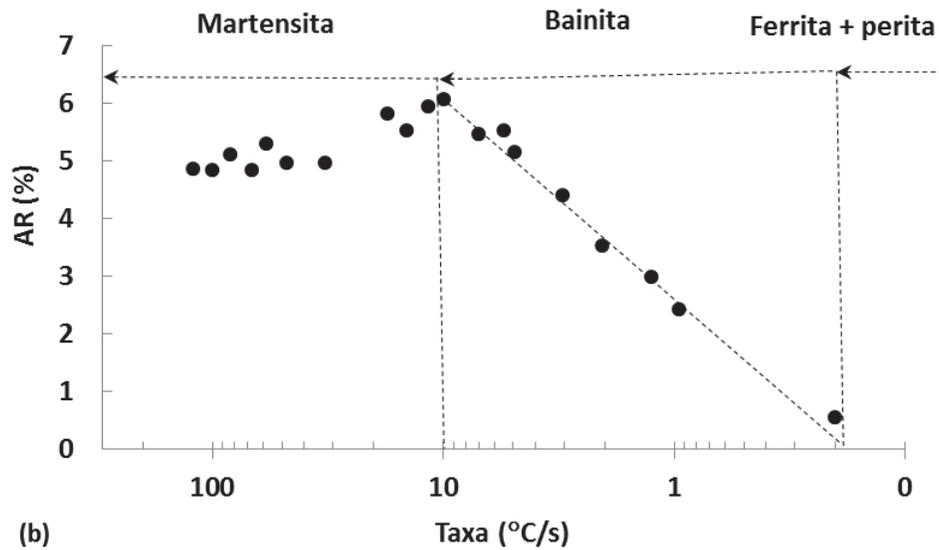
ponto máximo de austenita, em ambas as amostras, coincide com o início de formação da martensita, 16,7 e 10 °C/s para amostra bandeada e homogeneizada, respectivamente.

A figura 5.18 mostra quatro micrografias de amostra bandeada, sendo uma de baixa taxa de resfriamento (1,0 °C/s) duas taxas intermediárias (17,7 e 56 °C/s) e uma elevada (114 °C/s). Para taxa de 1,0 °C/s a microestrutura apresenta perlita e constituinte MA na matriz ferrítica. Conforme discutido anteriormente, a fração volumétrica de austenita retida é máxima para taxa de 16,6 °C/s, portanto próxima da taxa de 17,7 °C/s. Para taxas superiores a 16,6 °C/s foi evidenciado crescimento na fração de martensita e saturação no teor de austenita.

A figura 5.19 mostra também quatro micrografias de amostra homogeneizada, com quatro níveis de taxas de resfriamento: baixa (0,95 °C/s), intermediárias (10 e 57,8 °C/s) e elevada (120 °C/s). Mesmo para taxa de 0,95 °C/s não é possível identificar a presença de perlita. Nesta taxa já é possível observar a presença de estrutura maciça, correspondendo ao constituinte MA e ferrita acicular. Já para a taxa de 10 °C/s a presença da austenita retida é máxima e para taxas maiores, existe aumento na ocorrência de martensita, com decréscimo da austenita presente no constituinte MA. A microestrutura da amostra homogeneizada apresenta um aspecto mais acicular quando comparado com amostra bandeada, conforme pode ser comprovado pelas microestruturas apresentadas nas figuras 5.18 e 5.19 para amostra bandeada e homogeneizada, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 5.17 – Fração volumétrica de austenita retida (% no eixo da ordenada) em função da taxa de resfriamento (escala logarítmica no eixo da abcissa) no ensaio Jominy. (a) amostra bandada e (b) amostra homogeneizada.

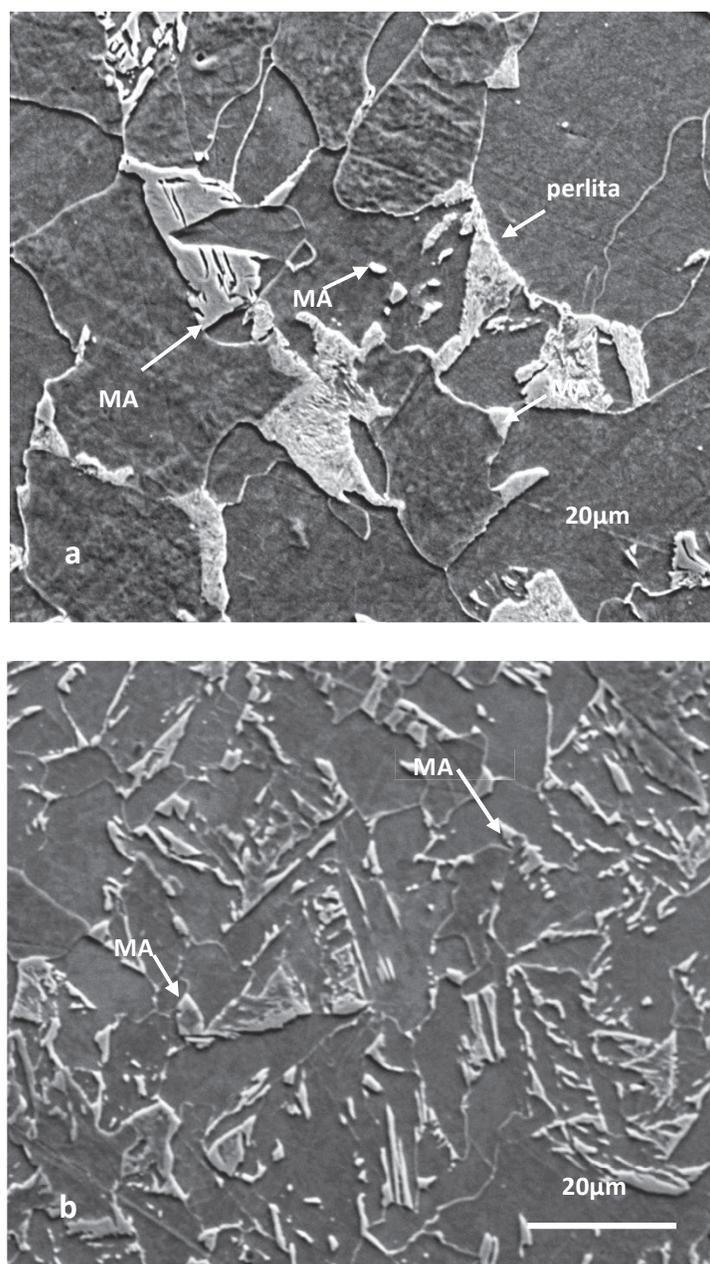


Figura 5.18 – Micrografia da liga ER70S-6 de amostra bandeada resfriada nas taxas: (a) 1,0 °C/s; (b) 17,7 °C/s. Ataque Nital 2 %.

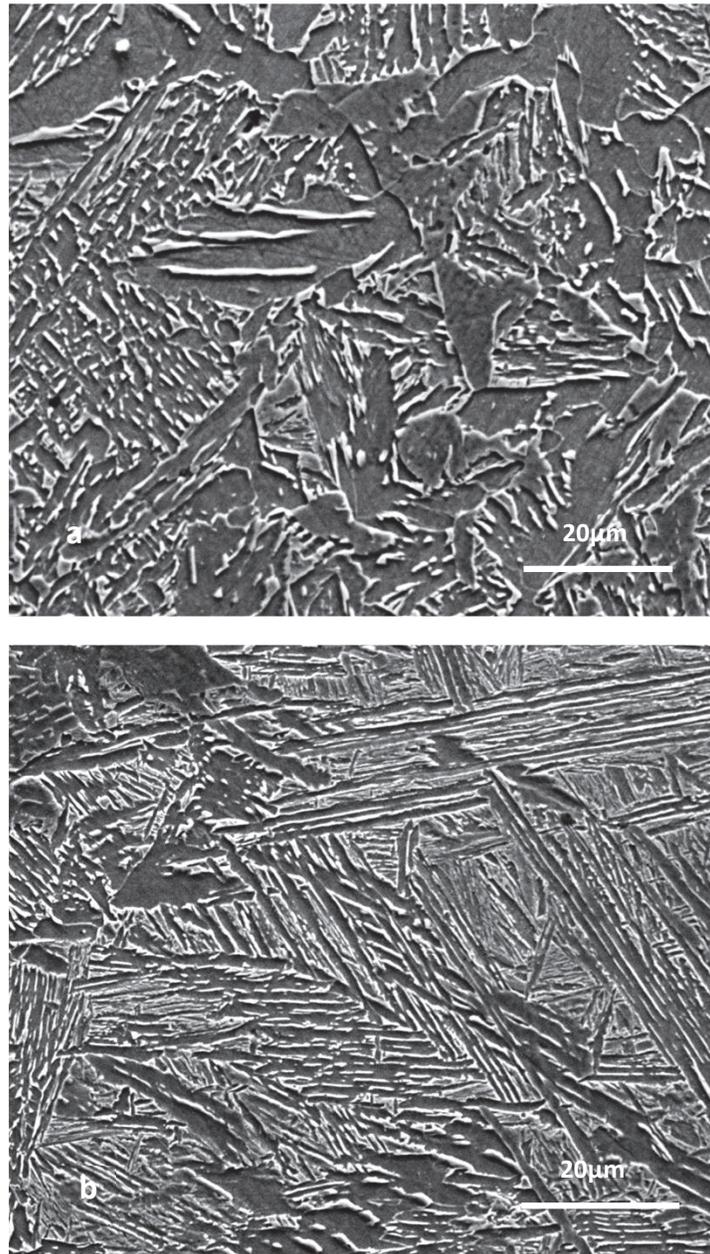


Figura 5.18 (cont) – Micrografia da liga ER70S-6 de amostra bandeada resfriada nas taxas: (c) 56,75 °C/s; (d) 114 °C/s. Ataque Nital 2 %.

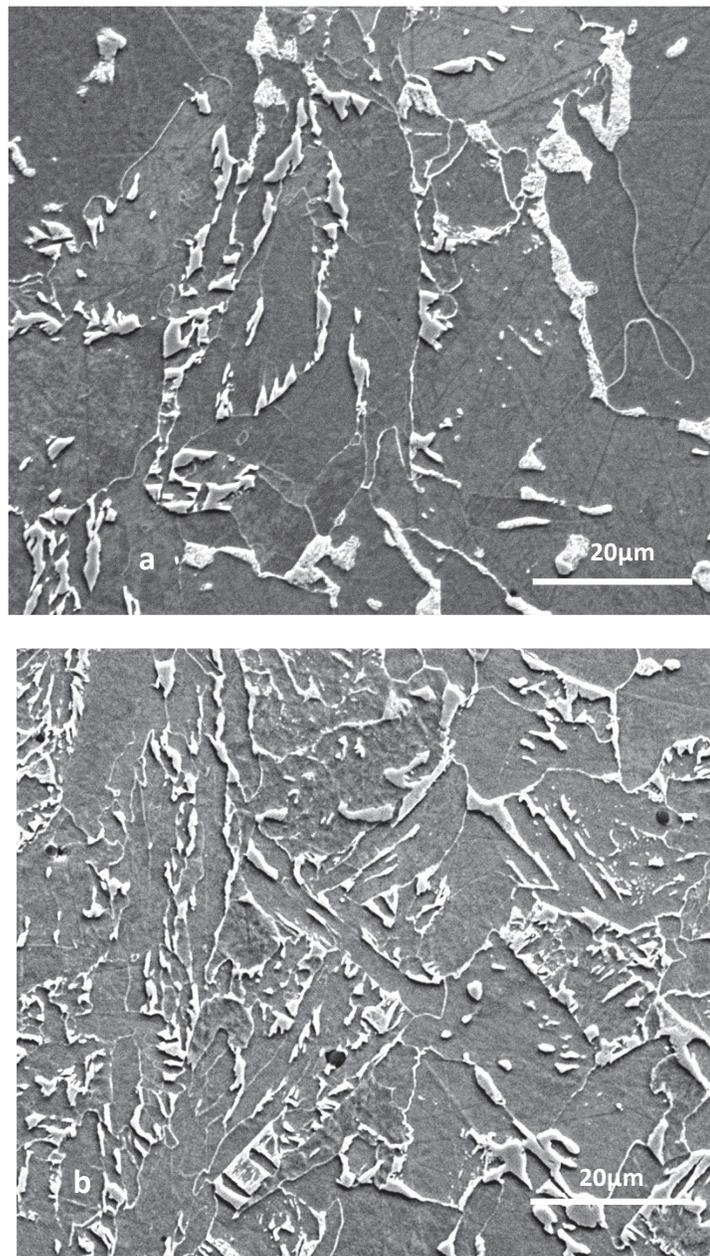


Figura 5.19 – Micrografia da liga ER70S-6 de amostra homogeneizada resfriada nas taxas: (a) 0,95 °C/s; (b) 10 °C/s. Ataque Nital 2 %.

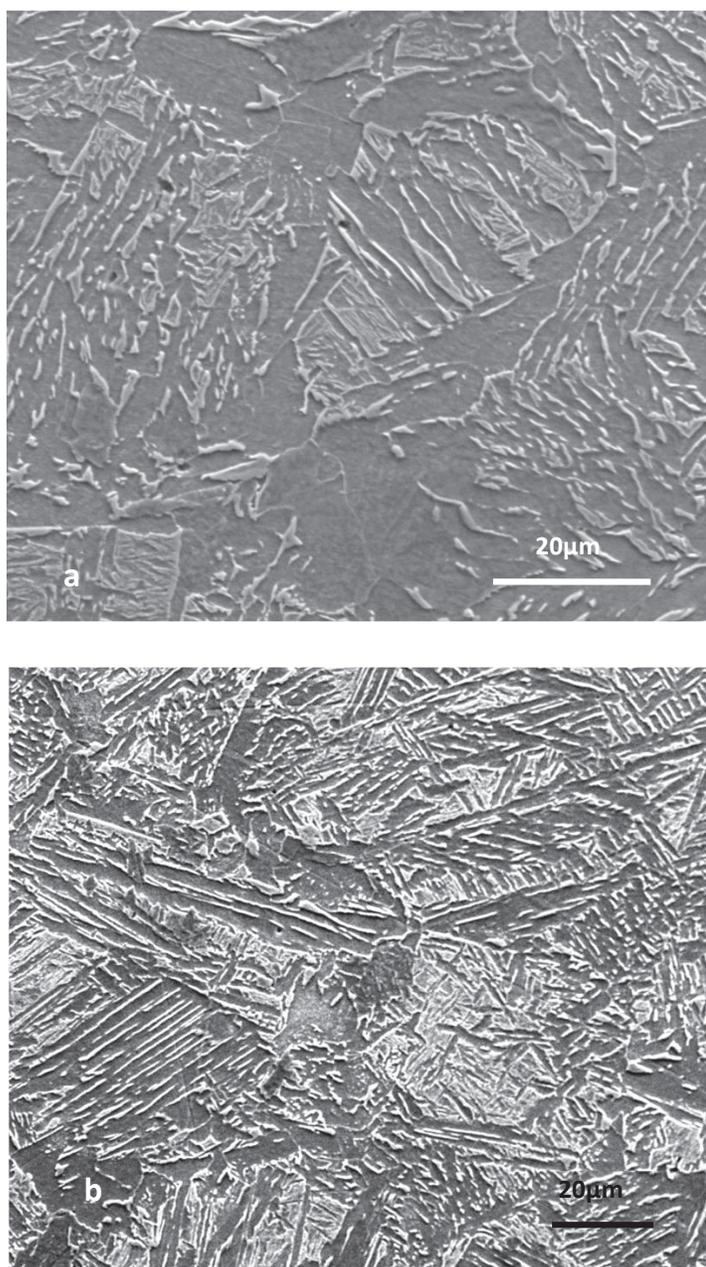


Figura 5.19 (cont.) – Micrografia da liga ER70S-6 de amostra homogeneizada e resfriada nas taxas: (c) 57,8 °C/s; (d) 120 °C/s. Ataque Nital 2 %.

Para taxa de resfriamento baixa, próximo de $1,0\text{ }^{\circ}\text{C/s}$, é possível identificar no material bandeado, uma matriz predominantemente formada por ferrita equiaxial com presença de pequenas regiões perlíticas e algumas ilhas de constituinte MA formadas nos contornos de grãos. É interessante notar que para a liga homogeneizada, analisada em taxas de resfriamento próximas de $1,0\text{ }^{\circ}\text{C/s}$, é evidenciada a matriz ferrítica com aparecimento de uma maior concentração de bainita de aspecto acicular e orientada a partir dos contornos de grãos.

Com o aumento da taxa de resfriamento, é visível a presença de perlita é praticamente eliminada com o aumento da concentração de bainita cada vez mais com aspecto agulhado e orientado a partir dos contornos de grãos. A partir de uma determinada taxa de resfriamento, é evidenciado o surgimento cada vez mais intenso de martensita, sendo que para material homogeneizado, a fração volumétrica de martensita é majoritária em relação às outras fases já para taxas menores.

5.8 Efeito da taxa de resfriamento no teor de carbono da austenita retida

A avaliação do teor de carbono (C) foi obtida em função da medida do parâmetro de rede da austenita (a_s), conforme descrito no item 4.6. A figura 5.20 mostra o comportamento do carbono na austenita em função da taxa de resfriamento para amostra bandeada e homogeneizada. No cálculo do carbono da austenita foi utilizado a equação 4.6 de VAN DIJK et al. ⁽³³⁾ combinada com a equação de Bragg, que apresenta a menor variação em relação aos outros pesquisadores.

É evidenciado pelos gráficos da figura 5.20 que o carbono tem comportamento similar para ambas as estruturas. No entanto, o carbono passa por um máximo, a uma taxa menor, para amostra homogeneizada. Este comportamento do carbono com a taxa de resfriamento está em acordo com o comportamento da austenita. O aumento do carbono na faixa de taxas menores está associado à ocorrência da transformação bainítica, a qual enriquece a austenita não transformada. Como o início da ocorrência de

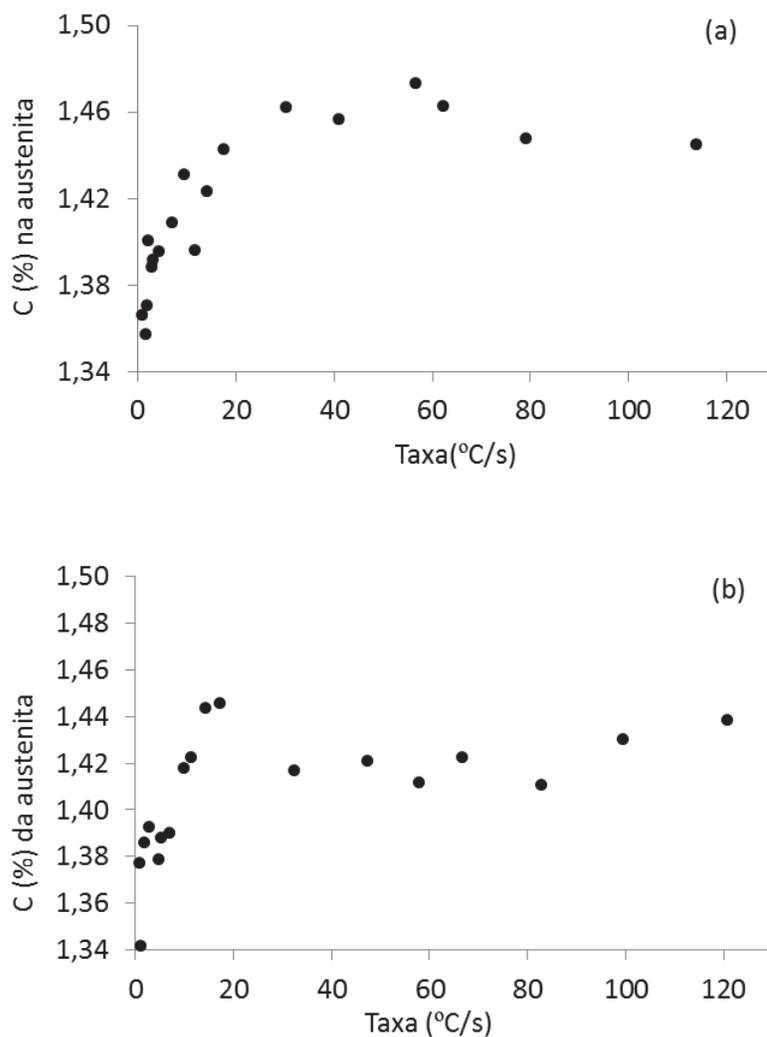


Figura 5.20 – Teor de carbono da austenita retida em função da taxa de resfriamento para amostra: (a) bandeada e (b) homogeneizada.

martensita acontece para taxas menores na estrutura homogeneizada, o carbono é máximo também para taxas menores para estrutura homogeneizada em relação à bandeada.

5.9 Correlação do parâmetro K da raia (200) α com a microestrutura majoritária

Foi observado que o parâmetro K da equação de Pearson VII, referente à radiação de comprimento de onda $\lambda_{K_{\alpha 1}}$, apresenta um comportamento característico em função da presença da fase majoritária. Sendo assim, para uma taxa de resfriamento baixa, onde a ferrita é a fase em maior fração volumétrica, o valor deste parâmetro K apresenta um valor elevado. Este parâmetro tem seu valor diminuído com o aumento na presença de bainita e apresenta os menores valores para taxas de resfriamento elevadas, onde a fase majoritária é a martensita. O comportamento deste parâmetro para material bandeado, em função da taxa de resfriamento, é ilustrado na figura 5.21, onde são mostradas, também, as microestruturas características para cada região e o aspecto do pico (200) α para dois valores extremos de K. Como pode ser visto no gráfico, os valores de K tem inclinação constante para três campos distintos. No primeiro campo, onde a taxa de resfriamento é baixa este parâmetro apresenta os maiores valores e a ferrita é a fase majoritária, onde os picos $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ da raia (200) α são resolvidos. Para a faixa intermediária da taxa de resfriamento, entre 17 e 80 °C/s, a fase majoritária é a bainita, com valor de K decrescente com aumento da taxa. Já para as taxas superiores a 80 °C/s, o valor de K é menor e permanece praticamente constante, sendo que os picos $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ da raia (200) α se apresentam de forma confundida.

Resultados similares são apresentados para o material homogeneizado, porém com deslocamento do início da martensita para menores taxas, conforme discutido anteriormente. A figura 5.22 ilustra o comportamento do parâmetro K para a estrutura homogeneizada. Em ambas as figuras, 5.21 e 5.22, também são mostradas a evolução do carbono e microestrutura correspondente para as três regiões de interesse. Como pode ser visto na figura 5.22, o campo para a ferrita majoritária é reduzido o que dificulta a obtenção dos dados em função da limitação na obtenção de amostras para taxas menores.

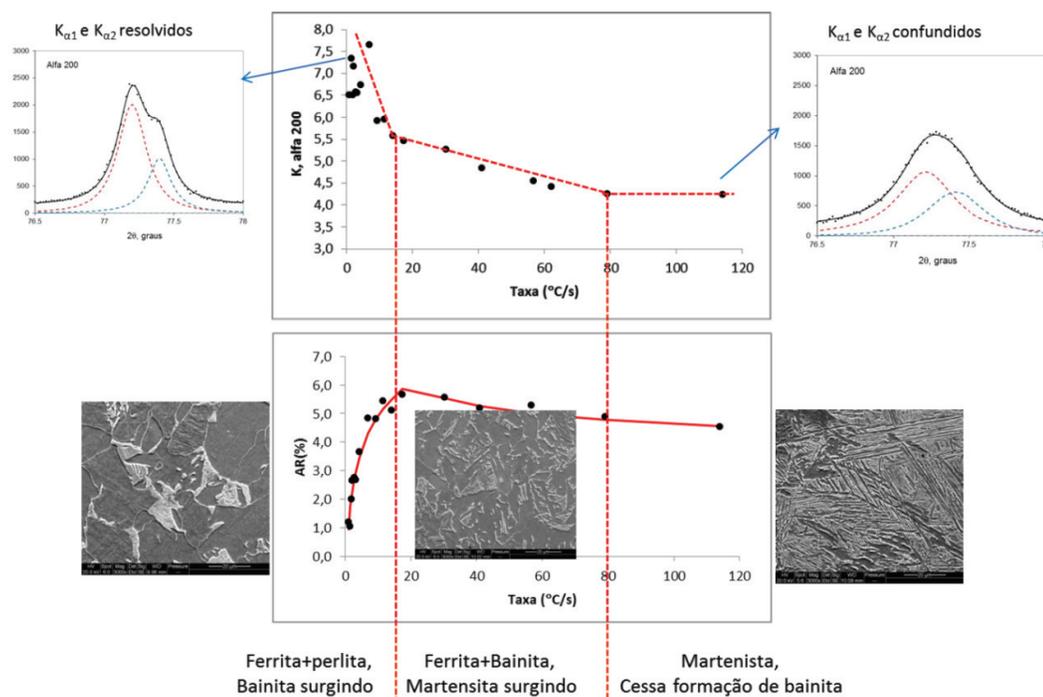


Figura 5.21 – Variação do parâmetro K da equação de Pearson VII do pico $(200)\alpha$ com a taxa de resfriamento e comparação com o teor de austenita retida para material bandeado. As micrografias de MEV (ataque com Nital 2 %, aumento de 3000X no original), mostram as fases majoritárias em cada uma das três regiões principais. Os dois gráficos menores mostram como a forma do pico $(200)\alpha$ é afetada pela taxa de resfriamento.

A presença das fases majoritárias em cada uma das três regiões pode também ser evidenciada através da correlação entre o parâmetro K e a medida da microdureza (HV) para amostra homogeneizada. Como pode ser visto na figura 5.23 a microdureza aumenta com a diminuição do parâmetro K , para comportamentos distintos e associados à fase majoritária presente. Nota-se que quando a fase majoritária é ferrita, a dureza permanece praticamente constante em torno de 188 HV. Com o aumento da taxa de resfriamento e o conseqüentemente aparecimento de bainita, o comportamento do parâmetro K tem uma inclinação negativa, isto é, a dureza aumenta com a diminuição deste parâmetro, com dureza variando na faixa de 200 – 280 HV. Já para taxas maiores,

quando surge a martensita, a inclinação é alterada e correspondendo a dureza na faixa de 290 - 313 HV.

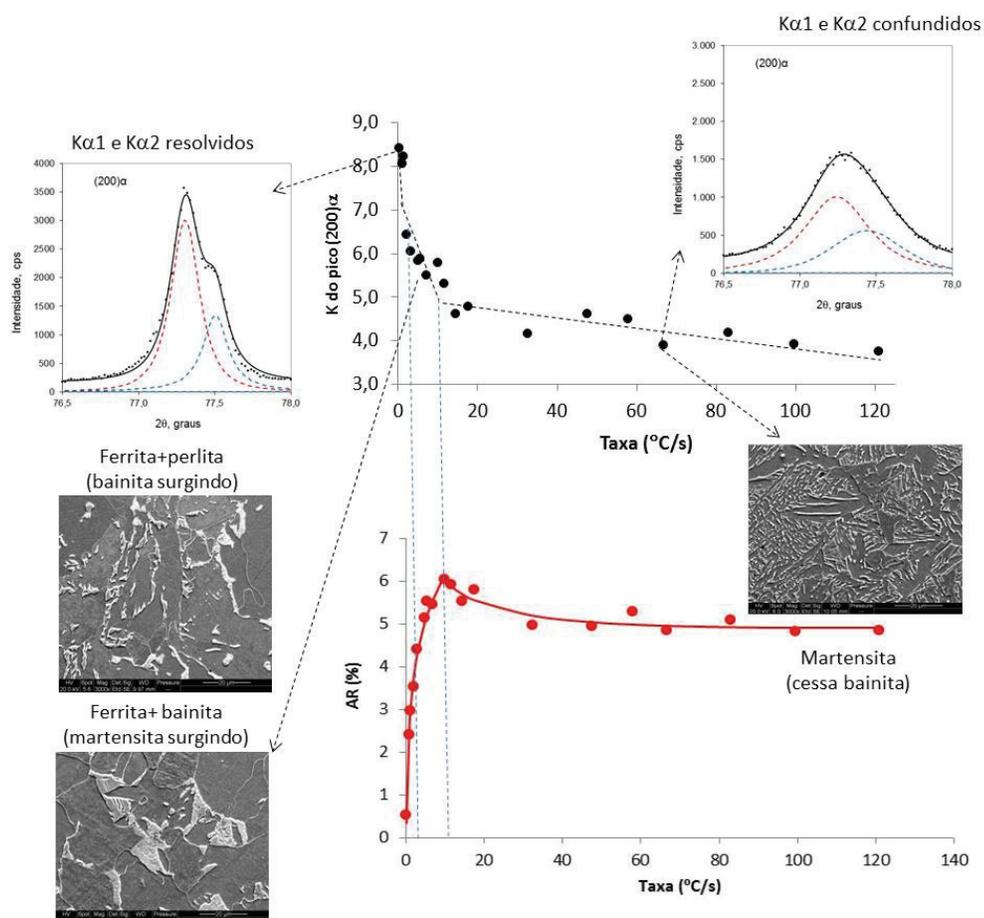


Figura 5.22 – Variação do parâmetro K da equação de Pearson VII do pico $(200)\alpha$ com a taxa de resfriamento e comparação com o teor de austenita retida para material homogeneizado. As micrografias de MEV (ataque com Nital 2 %, aumento de 3000X no original), mostram as fases majoritárias em cada uma das três regiões principais. Os dois gráficos menores mostram como a forma do pico $(200)\alpha$ é afetada pela taxa de resfriamento.

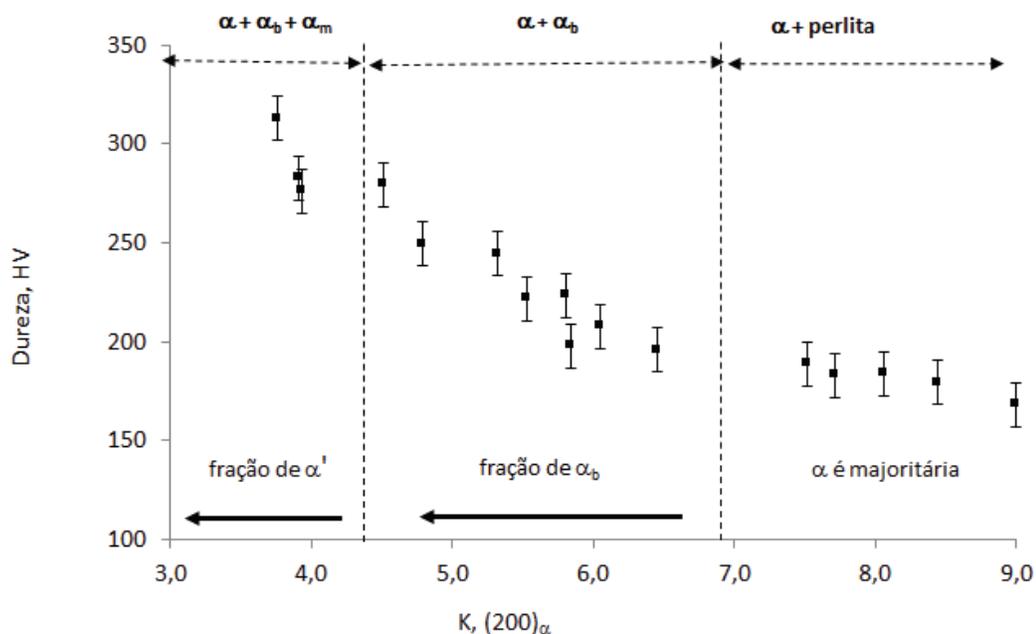


Figura 5.23 – Variação do parâmetro K da equação de Pearson VII do pico (200) α com a dureza (HV) do material homogeneizado. As setas indicam o sentido de aumento da fase indicada. Legenda: α – ferrita; α' – martensita; α_b – bainita.

5.10 Distribuição da austenita retida ao longo da espira do fio máquina

Inicialmente foi coletada uma amostra de fio máquina do aço utilizado para fabricação de eletrodo MIG. A figura 5.24, mostra a microestrutura da seção transversal do fio máquina, mediante uso de uma técnica específica, ataque de colorização ⁽⁴¹⁾, uma vez que não é possível identificar a presença de austenita retida com uso de Nital. Mediante uso desta técnica, para algumas amostras de fio máquina foi possível identificar a presença da austenita retida, normalmente associada à martensita em uma matriz ferrítica.

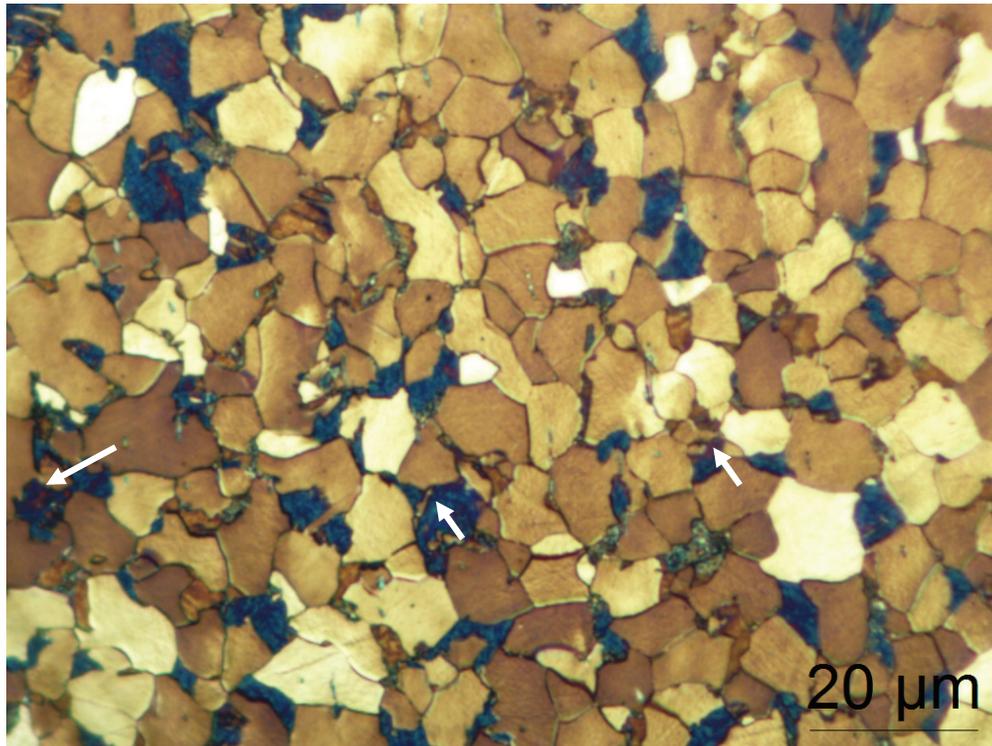


Figura 5.24 – Micrografia óptica do fio máquina bitola 5,5 mm. Ataque de Nital 2 %, seguido de revenimento a 250 °C por 2,5 h, conforme procedimento da técnica de colorização ⁽⁴¹⁾. Nota-se a presença de ferrita (regiões brancas e bege clara), martensita (azul) e austenita retida (roxo), indicado por setas.

5.10.1 Análise da estrutura presente no fio máquina

Como mostrado no item 4.3.4, o resfriamento do fio máquina acontece de forma não homogênea ao longo da espira no processo Stelmor®. A figura 5.25 mostra as micrografias típicas para quatro pontos diametralmente opostos da espira, conforme posicionada na esteira durante o processo de resfriamento no Stelmor®. Pela análise das micrografias, percebe-se maior incidência de regiões maciças, provavelmente correspondendo ao constituinte MA, nas amostras correspondentes às posições leste e oeste em comparação às amostras norte e sul. Para a posição 9, que juntamente com a posição 3 apresenta as maiores concentrações de austenita retida, são mostrados na figura 5.26 micrografias com aumentos maiores no MEV.

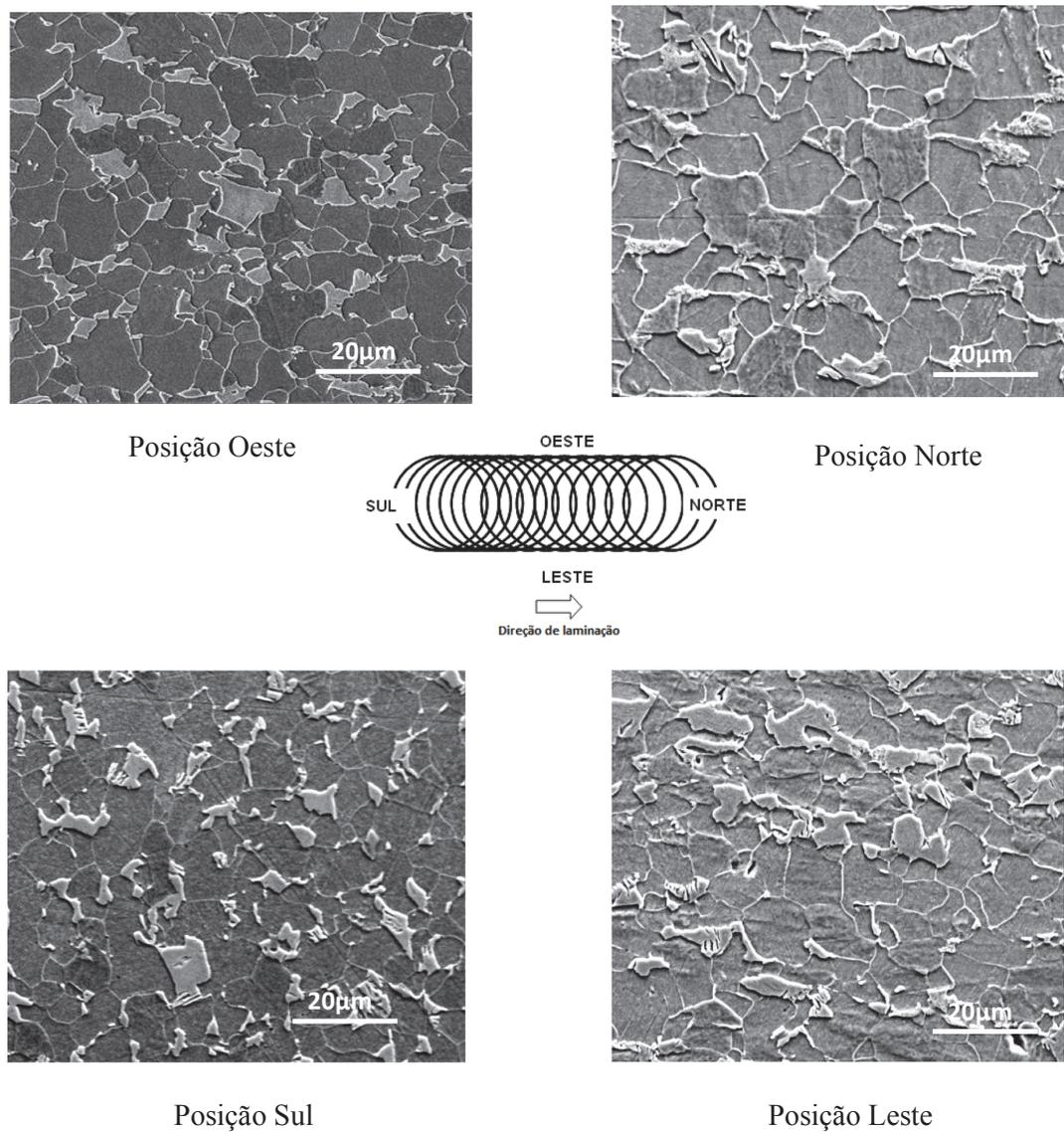


Figura 5.25 – Micrografia no MEV para quatro posições do fio máquina diametralmente opostos na esteira do Stelmor®. Ataque Nital 2 %, original com aumento de 3000X.

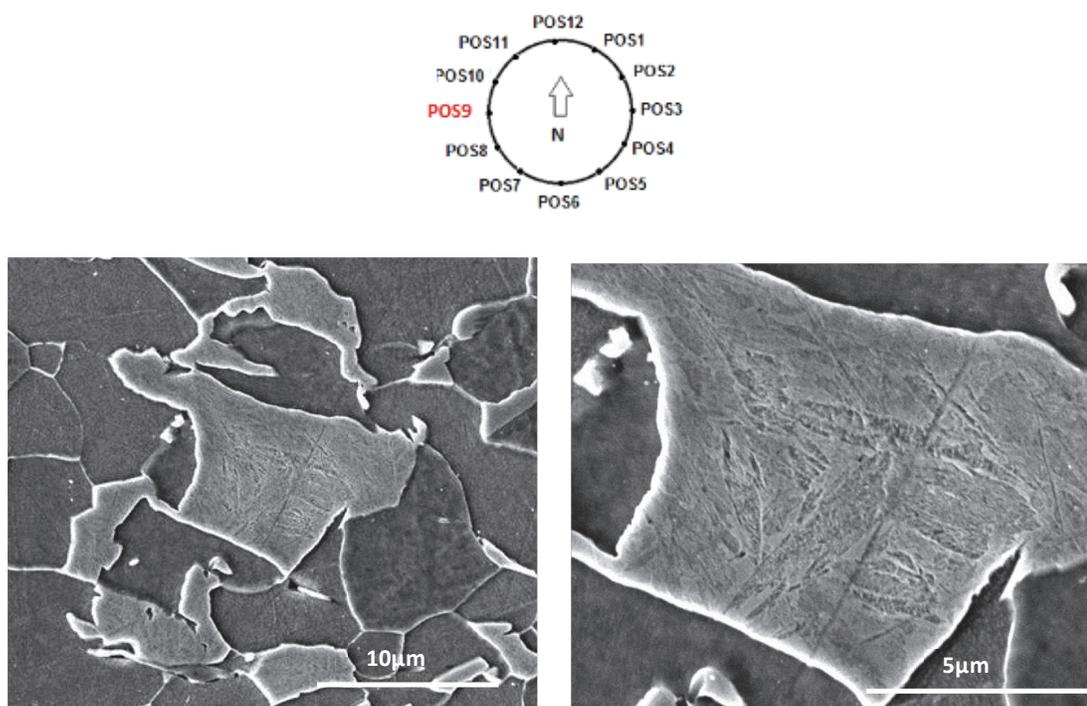


Figura 5.26 – Micrografia ao MEV do fio máquina referente à posição 9 – oeste (vide desenho acima) no Stelmor®, ataque Nital 2 %. A figura da direita é reprodução com maior aumento, onde pode ser visto presença de estrutura martensítica.

5.10.2 Quantificação da austenita retida no fio máquina

Foram realizadas difrações de raios X para as 12 posições coletadas na espira, conforme desenho mostrado na figura 4.2. Para cada medida, foram realizadas 6 medidas na seção transversal. Os resultados da ocorrência de austenita retida ao longo da espira do fio máquina, para a liga convencional ER70S-6 na condição bandeada, são mostrados na figura 5.27. Nota-se que a fração deste constituinte é maior para as posições leste e oeste, posições estas em que a taxa de resfriamento é menor em relação às posições norte e sul. A ocorrência de maior fração volumétrica nas regiões de menor taxa no Stelmor® pode ser explicada pela limitação no comprimento da esteira. Estas espiras, correspondentes às posições leste/oeste, ainda não transformada, são submetidas, repentinamente, a uma taxa de resfriamento maior devido ao contato com outras espiras frias no Formador de Bobina. Desta forma, as posições leste/oeste, apesar de

apresentarem menores taxas de resfriamento ao longo do comprimento da esteira, retardando assim a transformação perlítica, contribuem para aumento da fração volumétrica de austenita retida nestas posições.

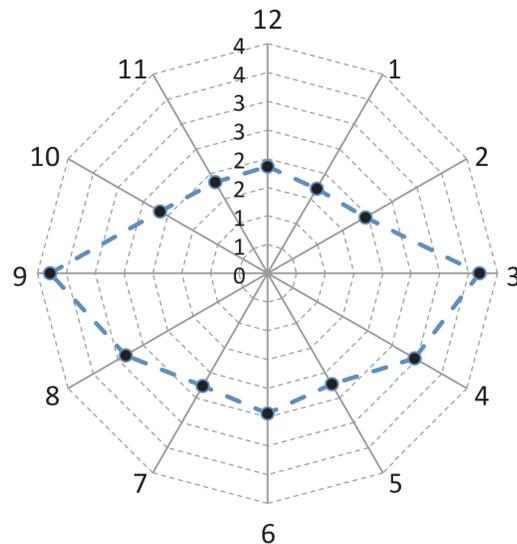


Figura 5.27 – Variação da fração volumétrica de austenita retida (%) ao longo da espira do fio máquina no Stelmor®, fabricado com a liga convencional ER70S-6. Os resultados são médias de seis medidas realizadas por difração na seção transversal do fio máquina. As posições 6 e 12 refere-se ao sul e norte, respectivamente.

5.11 Correlação da austenita retida com resistência mecânica e ductilidade ao longo da espira

A figura 5.28 (a e b) mostra a variação de características obtidas no ensaio de tração (resistência mecânica e estrição) ao longo da espira do fio máquina fabricado com a liga convencional ER70S-6, mantido a sua posição na esteira do Stelmor®. Foi incluído também neste gráfico, figura 5.28 (c), a fração volumétrica de austenita para facilitar a visualização. A maior concentração de austenita retida nas posições leste/oeste está em

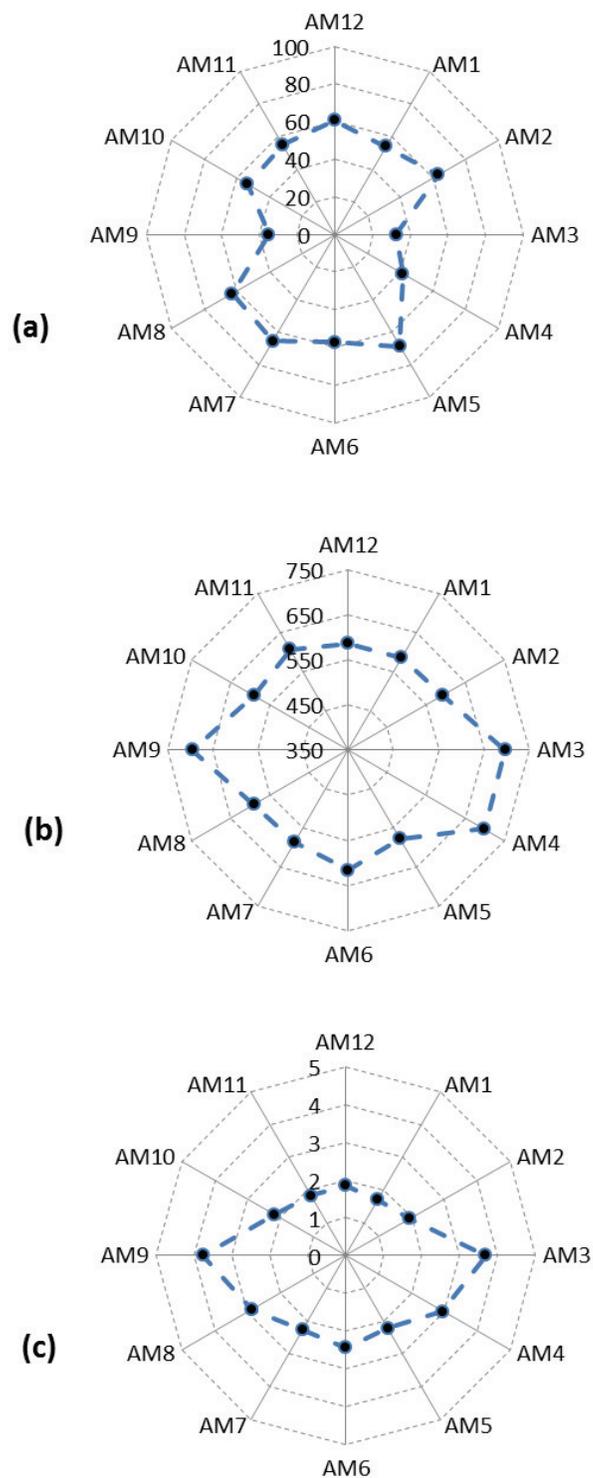


Figura 5.28 – (a) Variação da estrição (%), (b) resistência mecânica (MPa) e (c) austenita retida (%) ao longo da espira do fio máquina no Stelmor®, fabricado com a liga . Os resultados são médias de seis medidas para cada um dos itens analisados.

concordância com os resultados de resistência e estrição. A presença da austenita retida normalmente está associada à martensita, formando o constituinte MA, que é mais duro do que a matriz. Esta maior ocorrência de austenita, e consequentemente MA, justifica o aumento de resistência e diminuição da estrição para estas regiões da espira do fio máquina.

5.12 Redução da austenita retida ao longo da espira do fio máquina para uma liga com composição química modificada

A ocorrência de níveis elevados de austenita retida no fio máquina na condição bandeada pode apresentar um obstáculo para trefilação direta do fio máquina. A trefilação do fio máquina, mesmo com fração volumétrica em níveis baixos (1-5 %), gera ocorrência de fratura devido à transformação da austenita para martensita, formando o constituinte duro MA. A presença desse constituinte no fio máquina e no arame é responsável pela perda de ductilidade e consequente fratura durante a trefilação.

Para o fio máquina ser submetido à trefilação direta, é desejável a resistência mecânica abaixo de 575 MPa e estrição acima de 75 %. Com o objetivo de reduzir a ocorrência do constituinte MA no fio máquina, foi elaborado uma nova liga, ER70S-6M, com composição química próxima da liga convencional mostrada na tabela IV.1, porém com adição de titânio. A adição de titânio retira o nitrogênio de solução sólida. O nitrogênio atua como elemento estabilizador da austenita retida, e, consequentemente, aumenta a estabilidade do constituinte MA, conforme descrito no item 3.6.3. A nova liga testada, ER70S-6M, tem composição química mostrada na tabela V.9, a qual difere basicamente da liga convencional pela adição de titânio.

Tabela V.9 – Composição química (% em peso) da liga modificada, ER70S-6M.

Liga	% C	% Mn	% Si	% Ti	N (ppm)
ER70S-6M	0,076	1,640	0,957	0,027	32

Outra característica importante da liga com adição de titânio é o refino do tamanho de grão do fio máquina, o que favorece a transformação perlítica, mesmo para maiores taxas de resfriamento no processo Stelmor® conforme mostrado por STAIGER *et al.* ⁽¹⁾.

A figura 5.29 (a, b e c) mostra os resultados para limite de resistência, estrição e fração volumétrica de austenita retida para o fio máquina fabricado com a liga modificada, pontos vermelhos.

Como pode ser visto, houve aumento na estrição e diminuição na resistência mecânica para os níveis recomendados devido à redução na fração volumétrica de austenita retida. Os valores médios da austenita retida, estrição e resistência do fio máquina da liga modificada são mostrados na tabela V.10.

Tabela V.10 – Valores médios de AR (%), estrição(%) e resistência (MPa) entre as ligas ER70S-6 e ER70S-6M, sem e com adição de titânio, respectivamente.

Liga	γ_R (%)	Estricção Z (%)	Resistência mecânica Rm (MPa)
ER70S-6	4,0	54	621
ER70S-6M	< 0,80	76	560

5.13 Comparação dos resultados de trefilação para liga convencional e modificada

A primeira parte dos resultados da trefilação foi realizada no laboratório da BelgoBekaert Arames em uma amostra de fio máquina de comprimento 500 mm, homogeneizada e com nível de austenita retida medida por XRD de 5,29 %. Neste experimento foi utilizado fio máquina referente à liga com composição química convencional. A sequência de passes na trefilação foi projetada para redução do fio máquina bitola 5,5 mm para arame bitola 2,42 mm em sete passes com deformação média por passes de 0,27. No primeiro passe de deformação, o fio máquina foi reduzido da bitola 5,5 para 4,80 mm (RA=23,8 % e $\epsilon = 0,27$). Já neste primeiro passe houve uma queda acentuada da austenita retida, de 5,29 para 1,72 %. A partir do segundo passe,

não foi mais possível a quantificação de austenita retida por difração de raios X. Com as três amostras trefiladas em laboratório, não foi possível obter o arame final de 2,42 mm devido ocorrência de quebras no terceiro e quarto passe de redução. Devido à transformação da austenita para martensita induzida pela deformação já no primeiro passe de trefilação, houve um alargamento considerável do pico ferrítico $(110)\alpha$ o que impossibilitou o aparecimento do pico austenítico $(111)\gamma$.

Para quantificação da austenita retida no arame 4,80 mm, foi necessário minimizar a interferência entre estes picos de difração. Com esse objetivo, foi realizado tratamento de recristalização no arame 4,80 mm antes da avaliação da fração de austenita retida. A figura 5.30 mostra o difratograma do fio máquina e do arame 4,80 mm, fabricados com a liga convencional ER70S-6. Como pode ser comprovado, não é possível a visualização do pico austenítico $(111)\gamma$ devido ao alargamento do pico ferrítico $(110)\alpha$.

Com o tratamento de recristalização realizado na temperatura de 540 °C por 1000 min foi possível promover o alívio da deformação e o revenimento da martensita, sem, contudo alterar a fração volumétrica da austenita presente, pois o tempo foi suficientemente curto para promover a ocorrência de bainita. A figura 5.31 mostra a presença dos picos austeníticos $(111)\gamma$ e $(200)\gamma$ após o tratamento de recristalização realizado no arame 4,80 mm.

Uma maneira de avaliar a influência da deformação pode ser realizada pela análise do pico $(200)\alpha$. Este pico, por não ter interferência de outros picos de difração, apresenta vantagem neste tipo de análise. Removido a deformação com a recristalização, o formato do pico $(200)\alpha$ apresenta um valor do parâmetro K (equação de Pearson VII) inferior ao valor para condição do fio máquina laminado. Para o arame recristalizado, este parâmetro não retornou ao valor original do fio máquina devido à transformação da austenita em martensita durante a deformação. A tabela V.11 mostra os valores dos parâmetros M e K do pico $(200)\alpha$ para três condições: laminado, trefilado e recozido. A influência destes parâmetros na curva de modelo pode ser visualizada na figura 3.26.

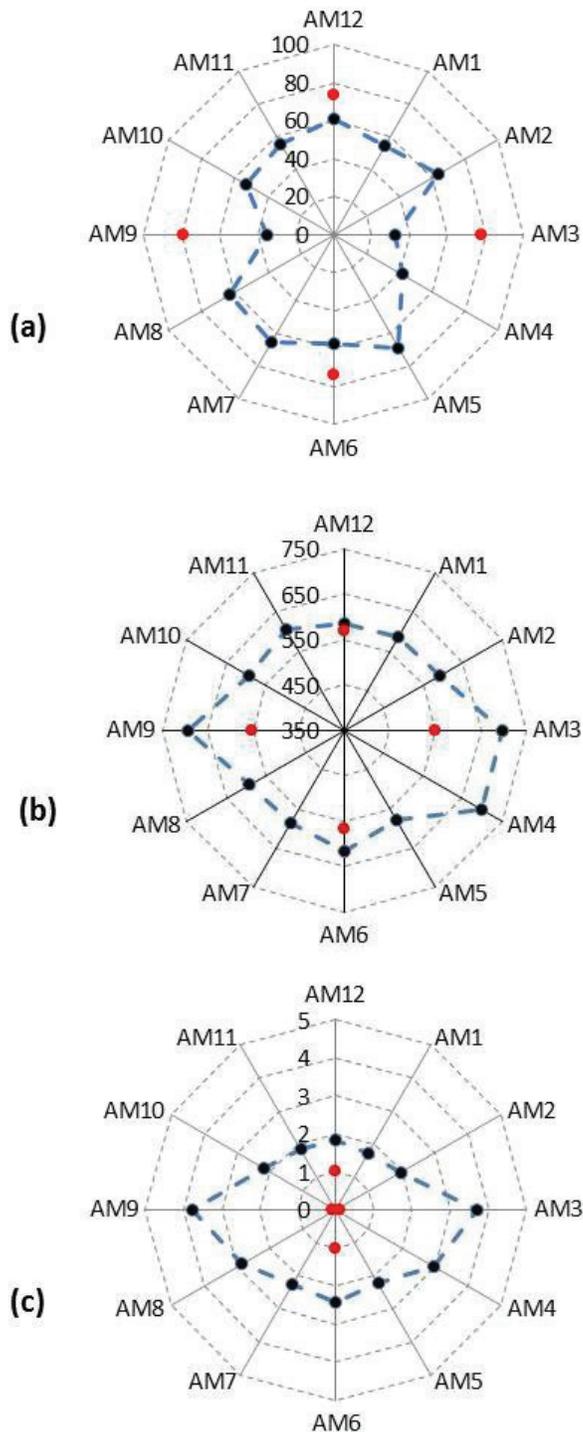


Figura 5.29 – (a) Variação da estrição (%), resistência mecânica (MPa) e austenita retida (%) ao longo da espira no Stelmor® para liga modificada ER70S-6M, pontos vermelhos, comparados com os valores da liga convencional ER70S-6, pontos azuis. Os resultados são médias de seis medidas para cada um dos itens analisados.

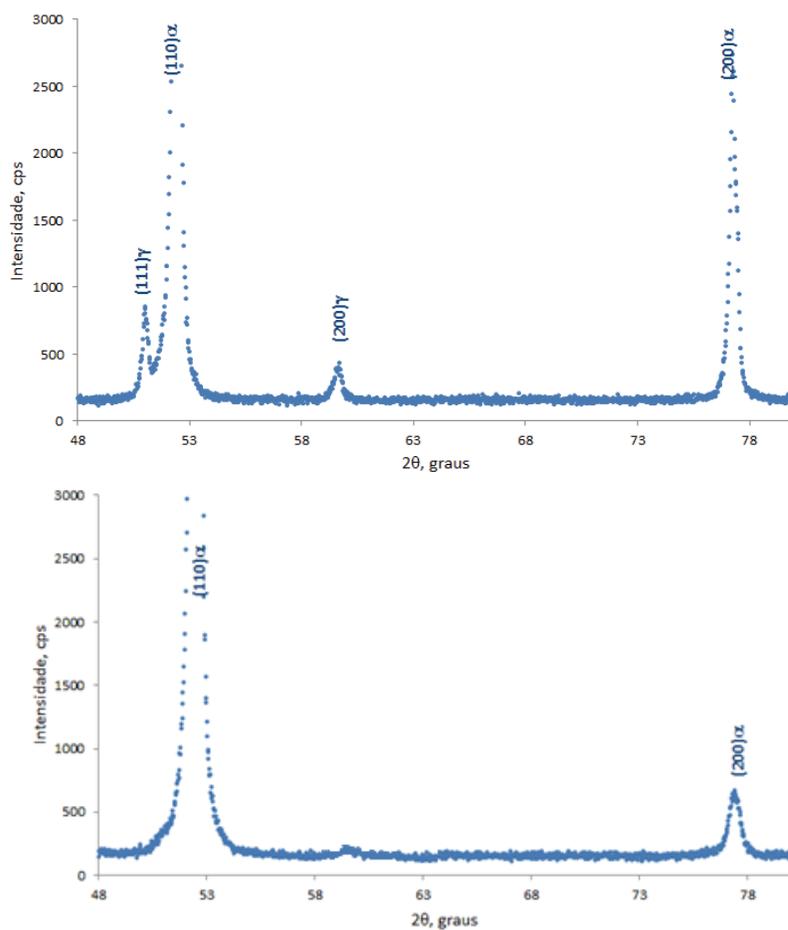


Figura 5.30 – Difratoograma de raios X para duas condições para a liga convencional ER70S-6: (a) Fio máquina antes da trefilação com 5,29 % de AR; (b) Arame bitola 4,80 mm.

Tabela V.11 – Parâmetros K e M da equação de Pearson VII para o pico (200) α para três condições de estrutura do material. Radiação de cobalto comprimento de onda $\lambda_{K\alpha 1}$.

Condição de processamento	K(gra us^{-1})	M
Fio máquina	7,1	1,71
Arame trefilado	3,39	1,21
Arame trefilado e recristalizado	4,78	2,01

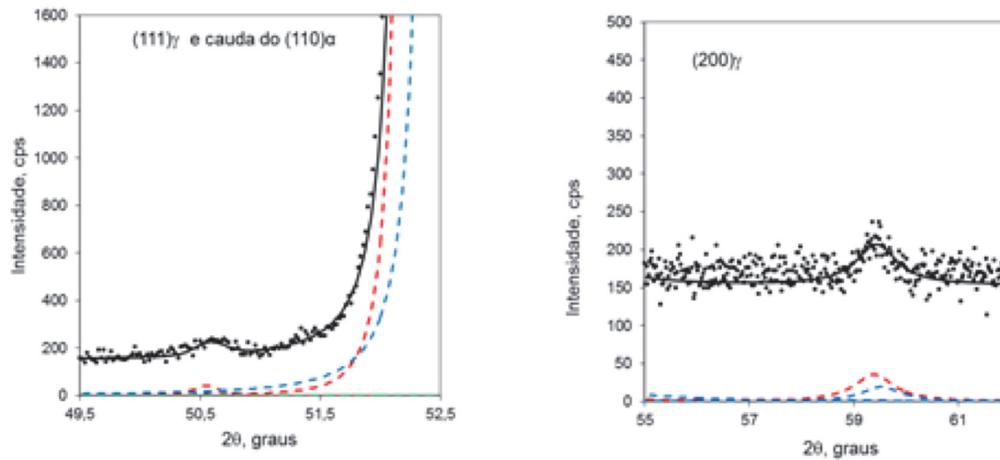


Figura 5.31 – Difratoograma de raios X para o arame 4,80 mm após tratamento de recristalização (540 °C, 1000 min) fabricado com a liga convencional ER70S-6 com a presença dos picos austeníticos $(111)\gamma$ e $(200)\gamma$.

A figura 5.32 mostra a micrografia de um dos arames trefilados para a liga convencional, onde é possível identificar a presença do constituinte MA, cuja dureza é superior a da matriz. Este fato fez com que fossem gerados vazios (“voids”) no material levando a ocorrência da fratura do arame no terceiro e quarto passe de trefilação.

A segunda parte da experiência foi trefilar nas condições do processo industrial o fio máquina fabricado com a liga modificada, após resultados satisfatórios de resistência e estrição encontrados nos ensaios do fio máquina para condição laminada. Foram trefilados na BelgoBekaert Arames 2,2t de fio máquina proveniente de corrida com adição de titânio. A trefilação consistiu em reduzir o fio máquina da bitola 5,5 mm para a bitola 1,87 mm em oito passes, com deformação verdadeira média por passe de 0,27. Durante a realização da experiência, foi utilizada velocidade de trefilação compatível com o processo convencional de fio máquina previamente tratado termicamente. Não houve ocorrência de ruptura durante a trefilação. Para caracterização da microestrutura, foram coletadas amostras de fio máquina após o primeiro e último passe de trefilação. A

figura 5.33 mostra as microestruturas do fio máquina e dos arames nas bitolas 4,69 e 1,87 mm para a liga modificada (tabela V.9). Para o fio máquina foram coletadas quatro amostras referentes às posições críticas no Stelmor®. Pode-se perceber pela microestrutura a existência de uma pequena fração volumétrica de constituinte MA. Para o arame trefilado, não foi evidenciado a ocorrência de vazios (“voids”), mesmo para bitola fina. A microestrutura desta liga com composição química modificada deve ser comparada com a do material trefilado com ruptura, conforme mostrado na figura 1.1 e com o material trefilado no laboratório, figura 5.32.

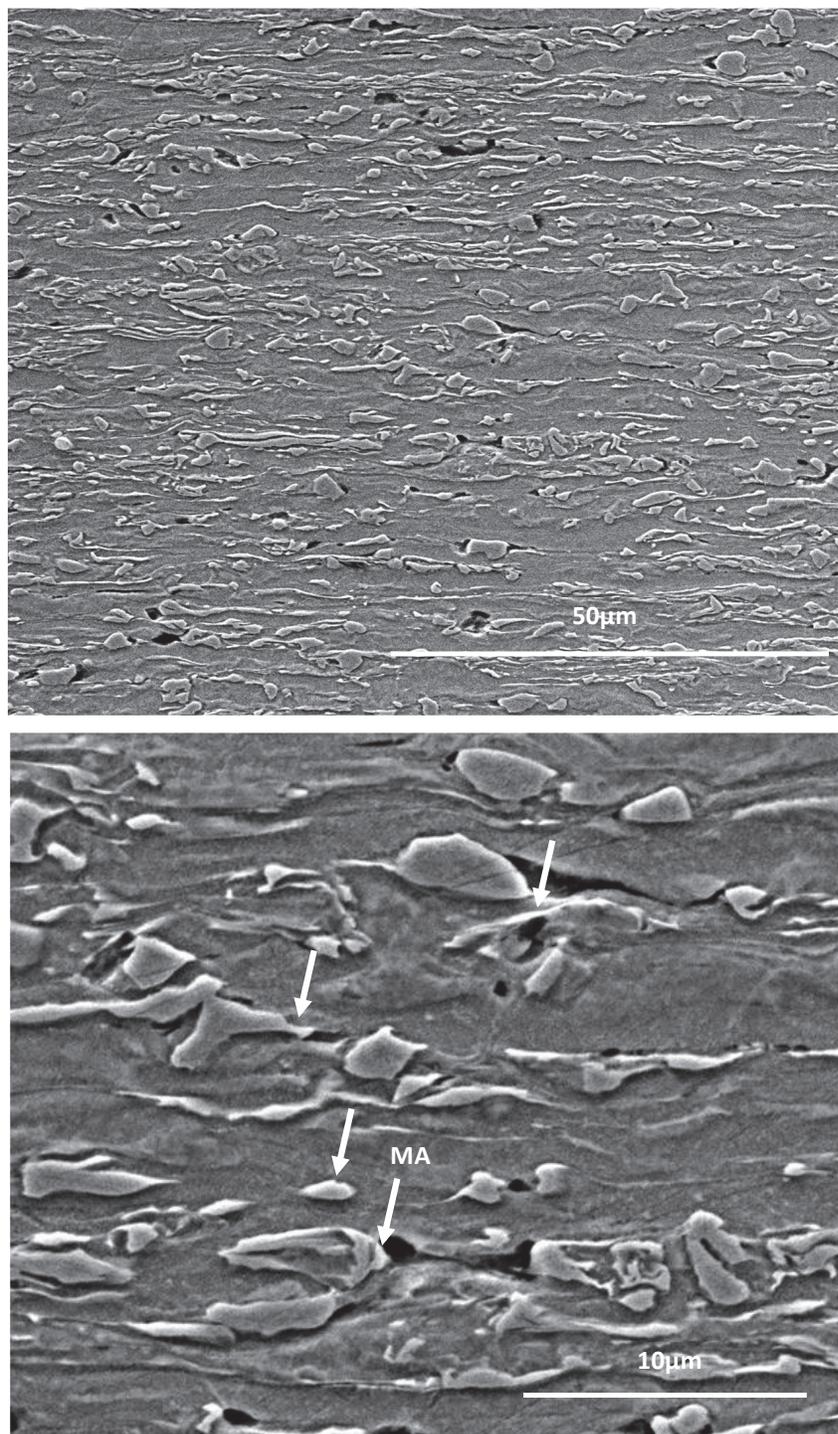


Figura 5.32 – Liga convencional (tabela IV.1). Microestrutura do arame trefilado bitola 2,97 mm com presença de vazios (“voids”). Aumentos originais de 3000X e 10000X para as figuras superior e inferior, respectivamente.

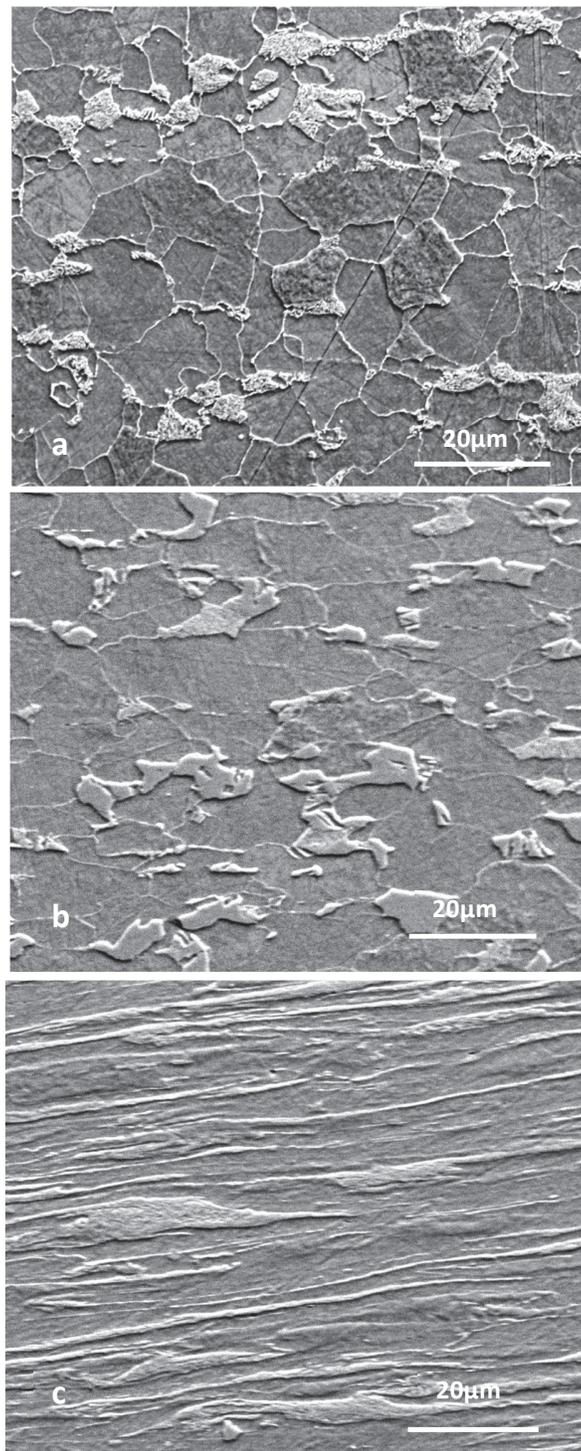


Figura 5.33 – Liga modificada (tabela V.9). Micrografia da liga com composição química modificada: (a) fio máquina 5,5 mm; (b) arame 4,69 mm; (c) arame 1,87 mm. Ataque Nital 2 %, aumento original de 3000X.

6 – CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizado estudo da influência da estrutura, bandeada e homogeneizada, e da taxa de resfriamento na ocorrência de austenita retida, e conseqüentemente do constituinte MA, em uma liga baixo carbono com adição de manganês e silício, utilizada na fabricação de eletrodo MIG. Como o teor de austenita retida presente na liga estudada se encontra em níveis baixos, foi desenvolvido e proposto um método alternativo para quantificação desta fase. As seguintes conclusões foram consideradas:

- O método desenvolvido para quantificação de austenita retida (< 6 %) em aço eletrodo MIG mostrou ser efetivo. Através do modelamento pela função de Pearson VII foi possível a decomposição individual dos picos para os comprimentos de onda $\lambda_{K\alpha 1}$ e $\lambda_{K\alpha 2}$;
- A intensidade real dos picos para os comprimentos de onda $\lambda_{K\alpha 1}$ e $\lambda_{K\alpha 2}$ foi obtida pela integração algébrica da função de Pearson VII, com os seus parâmetros otimizados pelo método dos mínimos quadrados;
- Foi possível utilizar o pico de maior intensidade (111) γ , apesar de sua sobreposição parcial com o pico (110) α , o que também contribuiu para melhorar a precisão dos resultados de quantificação da austenita retida;
- O cálculo do parâmetro de rede da austenita, e conseqüentemente o seu teor de carbono, foi otimizado através do resultado de 112 medições de difração referentes ao pico austenítico (200) γ ;
- O tratamento de homogeneização foi efetivo na eliminação do bandejamento estrutural e químico. No entanto, não foi evidenciado redução na ocorrência de austenita retida, quando comparado com estrutura bandeada;
- Medidas de austenita retida nas seções transversal e longitudinal de amostras bandeadas ou homogeneizadas, para mesma taxa de resfriamento, não evidenciaram diferença estatística entre as medidas;
- A austenita retida aumenta com a taxa de resfriamento, passando por um máximo e estabilizando para taxas mais elevadas independente da presença ou

não do bandeamento. Para cada estrutura os máximos da fração de austenita e de carbono ocorrem para taxas de resfriamento distintas. Para amostra bandeada, o teor máximo de austenita retida ocorre para taxa de 16,7 °C/s. Já para amostra homogeneizada, o teor máximo desta fase ocorreu para taxa de 10 °C/s.

- A taxa de resfriamento mínima para eliminação da austenita retida ocorre de forma diferenciada em função da estrutura presente. Para amostra bandeada, a eliminação da austenita ocorre para taxas de resfriamento menores do que 0,83 °C/s. Já para amostra homogeneizada, a eliminação ocorre para taxas menores de 0,17 °C/s.
- É possível avaliar a presença majoritária de uma determinada fase em função do comportamento do parâmetro K da equação de Pearson VII;
- Ficou evidenciado que as posições de maior concentração de austenita retida encontram-se nas regiões de maior acúmulo de espiras no Stelmor®, e portanto, de menor taxa de resfriamento (posições leste/oeste);
- A nova liga, com adição de titânio, apresentou fração volumétrica de austenita retida em nível compatível com a trefilação direta;
- Com a nova liga, foi possível obter características do fio máquina adequadas para trefilação direta, ou seja, limite de resistência abaixo de 580 MPa e estrição acima de 74,5 %;
- Foi possível realizar a trefilação direta, isto é, sem tratamento térmico prévio, do fio máquina com a nova liga. Não foi evidenciado ocorrência de fratura na trefilação desta nova liga da bitola do fio máquina de 5,5 mm para 1,88 mm. Posteriormente, foi realizado a retrefilação para o diâmetro final de 0,90 mm, quando também não houve ocorrência de fratura.

7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudo da análise de bandeamento por difração de raios X através da relação de intensidade teórica $R(110)\alpha/R(200)\alpha$ em aço de matriz ferrítica com isenção de austenita retida. Para este estudo deverá ser avaliado a relação nas seguintes condições:

- Seção transversal de material bandeado;
- Seção transversal de material homogeneizado;
- Seção longitudinal de material bandeado;
- Seção longitudinal de material homogeneizado.

Estudo do efeito da taxa de resfriamento na ocorrência de austenita retida em aço baixo teor de carbono, alto manganês com adição de titânio. A proposta de adição de titânio é para eliminar o efeito nitrogênio como estabilizador da austenita.

Aplicação da técnica desenvolvida neste trabalho para quantificação de austenita retida, em aços com maior temperabilidade como aço da série 41XX, 51XX e aço médio teor de carbono para uso em amortecedor, devido a elevada incidência de empeno após a têmpera realizada pelo cliente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. STAIGER, M. P.; HODGSON, P. D.; BROWNRIGG, A.; DAVIES, C. H. J. Effect of Nitrogen on Formation of Martensite-Austenite Constituent in Low Carbon Steels. *ISIJ International*, v.39, p.183-190, 1999.
2. BORATTO, F.; AVELLAR, R. C. Development of low carbon grades using post-rolling controlled cooling in a 120m/s wire rod mill. *Journées Siderurgiques - ATS*, Paris, Dec. 1994.
3. KRAUSS, G. Solidification, segregation, and banding in carbon and alloy steels. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v.34B, p.781-792, 2003.
4. SCHEIL apud KRAUSS, G. Solidification, segregation, and banding in carbon and alloy steels. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v.34B, p.781-792, 2003.
5. FISHER, G. R. SPEICH; CUDDY L.J.; HU H. Physical Chemistry in Metallurgy, Proc. Darken Conf., US Steel, Monroeville, p.463-488, 1976.
6. TURKDOGAN, E. T. Consequences of Microsegregation during Solidification of Steel: Subsurface-Blowhole Formation, Oxysulfide, and Sulfide Precipitation, United States Steel Corporation, Technical Center, Monroeville, p.767-780, 1986.
7. THOMPSON, S. W.; HOWELL, P. R. Factors Influencing Ferrite/Pearlite Banding and Origin of Large Pearlite Nodules in a Hypoeutectoid Plate Steel. *Materials Science and Technology*, v.8, p.777-784, 1992.
8. D'ERRICO, F. Failure Induced by Abnormal Banding in Steels. *Journal of Failure Analysis Prevention*, v.10, p.351-357, 2010.
9. FLEMINGS apud KRAUSS, G. Solidification, Segregation, and Banding in Carbon and Alloy Steels. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v.34B, p.781-792, 2003.
10. ANDREWS, K. W. Empirical Formulae for the Calculation of Some Transformation Temperatures. *Journal of The Iron and Steel Institute*, p.721-727, 1965.
11. LESLIE, W. C.; SPEICH, G. R. Tempering of Steel. *Metallurgical Transactions*, v. 3, p.1043-1054, 1972.
12. ROBERTS, C. S. Effect of Carbon on the Volume Fractions and Lattice Parameters of Retained Austenite and Martensite. *Journal of Metal Transactions AIME*, p. 203-204, 1953.
13. NISHIYAMA, Z. Martensitic Transformation, Academic Press, New York, 1978.

14. BHADSHIA, H. K. D. H.; HONEYCOMBE, R. W. K. Steels, Microstructures and Properties, 3 ed. Chennai: Elsevier, p.344, 2006.
15. OTSUKA, K; WAYMAN C. M. Shape Memory Materials. Institute of Materials Science, Cambridge University Press, 1998.
16. AVERBACH, B. L.; COHEN; FLETCHER. The Dimensional Stability of Steel – Part III. Decomposition of martensite and austenite at room temperature. Trans. ASM, v.40, p.726-728, 1948.
17. BARANI, A. A.; PONGE, D. Optimizing the Mechanical Properties of Tempered Martensitic Steels. Material Science Forum, Conference Paper, Thermec, 2007.
18. KAKESHITA, T.; SABURI, T.; SHIMIZU, K. Effects of Hydrostatic Pressure and Magnetic Field on Martensitic Transformation. Materials Science and Engineering, A273-275, p.21-39, 1999.
19. KAKESHITA, T.; SABURI, T. KINDO, K. Effect of Magnetic Field and Hydrostatic Pressure on Martensitic Transformation and its Kinetics. Journal of Appl. Phys., v.36, p.7083-94, 1997.
20. PATEL, J. R.; COHEN, M. Criterion for the Action of Applied Stress in the Martensitic Transformation, Acta Metallurgica, v.1, p.531-538, 1953.
21. OTSUKA, K; WAYMAN C. M.; Shape Memory Materials, Institute of Materials Science, University of Tsukuba, Cambridge University Press, 1998.
22. PATEL, J. R.; COHEN, M.; Acta Metallurgica, 531, 1953.
23. GEFEN, Y.; HALWANY. A.; ROSEN, M. Effect of Hydrostatic Pressure on the Cubic-Orthorhombic Phase Transformation in Au-47.5 at% Cd Alloy. Philosophical Magazine, V.28, Issue 1, p.1-9, 1973.
24. TAKESHITA, T.; SABURI, T.; SHIMIZU, K.; Effect of hydrostatic pressure and magnetic field on martensitic transformations; Materials Science and Engineering A273, p.21-39, 1999.
25. OTSUKA, K.; WAYMAN, C. M.; NAKAI, K.; SAKAMOTO, H.; SHIMIZU, K. Superelasticity Effects and Stress-Induced Martensitic Transformations in Cu-Al-Ni Alloys. Acta Metallurgica, v.24, Issue 3, p.207-226, 1976.
26. GHAZANI, M. S.; EGHBALI, B. Pressure Induced Martensite Transformation in Plain Carbon Steel. Material Science and Technology, v.27, p.1599-1601, 2011.
27. HILLERT, M. The Nature of Bainite. ISIJ International, v.35, p. 1134-1140, 1995.

28. BHADESHIA, H. K. D. H. Properties of fine-grained steels generated by displacive transformation. *Materials Science and Engineering A*, v.481–482, 25 p. 36-39, 2008.
29. FIELDING, L. C. D. The Bainite Controversy. *Materials Science and Technology*, v.29, p.383-399, 2013.
30. SUGIMOTO, K.; USUI, N.; KOBAYASHI, M.; SASHIMOTO, S. Effects of Volume Fraction and Stability of Retained Austenite on Ductility of TRIP-aided Dual-phase Steels. *ISIJ International*, v.32, p.1311-1318, 1992.
31. SUGIMOTO, K.; TSUNEZAWA, M.; HOJO, T.; IKEDA, S. Ductility of 0.1-0.6C 1.5Si-1.5Mn Ultra High-strength TRIP-aided Sheet Steels with Bainitic Ferrite Matrix. *ISIJ International*, v.44, p.1608-1614, 2004.
32. DYSON, D. J.; HOLMES, B. Effect of Alloying Additions on the Lattice Parameter of Austenite. *Journal of The Iron and Steel Institute*, p.469-474, 1970.
33. DIJK, H. H.; BUTT, A. M.; ZHAO, L.; SIETSMA, J.; OFFERMAN, S. E.; WRIGHT, J. P.; ZWAAG, S. Thermal Stability of Retained Austenite in TRIP Steels Studied by Synchrotron X-ray Diffraction during Cooling, v.53, p.5439-47, 2005.
34. SUGIMOTO, K.; SAKAGUCHI, J.; IIDA, T.; KAHIMA, T. Stretch-flangeability of a High-strength TRIP Type Bainitic Sheet Steel, v.40, p.920-926, 2000.
35. RIDLEY, N.; STUART, H.; ZWELL, L. Lattice Parameters of Fe-C Austenite at Room Temperature. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v.245, p.1834-1836, 1969.
36. CHENG, L.; BOTTGER, A.; KEIJSER, T.; MITTEMEIJER, E. J. Lattice Parameters of Iron-carbon and Iron-nitrogen Martensites and Austenites. *Scripta Metallurgica*, v.24, p.509-514, 1990.
37. ONINK, M.; BRAKMAN, C. M.; TICHELAAR, F. D.; MITTEMEIJER, E. J.; ZWAAG, S. The Lattice Parameters of Austenite and Ferrite in Fe-C Alloys as Functions of Carbon Concentration and Temperature. *Scripta Metallurgica et Materialia*, v. 29, p.1011-1016, 1993.
38. SCOTT, S. P.; DRILLET, J. A Study of the Carbon Distribution in Retained Austenite. *Scripta Materialia*, v.56, p.489-492, 2007.
39. BHADESHIA, H. K. D. H.; EDMONDS, D. V. Bainite in Silicon Steels: New Composition-Property Approach – Part 1. *Metal Science*, v.17, p. 411-419, 1983.
40. DMITRIEVA, O.; PONGE, D.; INDEN, G.; MILLAN, J.; CHOI, P.; SIETSMA, J.; RAABE, D. Chemical Gradients Across Phase Boundaries Between Martensite

and Austenite in Steel Studied by Atom Probe Tomography and Simulation, v. 59, p.364-374, 2011.

41. TIMOKHINA, I. B.; PERELOMA, E. V.; HODGSON, P. D.; Effect of Microstructure on the Stability of Retained Austenite in Transformation-induced-plasticity Steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.35A, p. 2331-2341, 2004.
42. JACQUES, P. J.; GIRAULT, E.; HARLET, P.; DELANNAY, F. The Developments of Cold-rolled TRIP-assisted Multiphase Steels, v. 41, p.1061-1067, 2001.
43. HANZAKI, A. Z.; HODGSON, P. D.; YUE, S. The influence of bainite on retained austenite characteristics in Si-Mn steels, v.35, p.79-85, 1995.
44. JACQUES, P.; GIRAULT, E.; HUMBEECK, J.; AERNOUDT, E.; DELANNAY, F. Experimental Characterization of the Bainitic Transformation Kinetics of Residual Austenite in Mn-Si TRIP –Assisted Multiphase Steels. *Journal of Phys. IV France*, v.7, p.459-463, 1997.
45. SUGIMOTO, K.; USUI, N.; MIMSU, M.; KOBAYASHI, M.; SHIRASAWA, H. Effect of Second Phase Morphology on Retained Austenite Morphology and Tensile Properties in a TRIP-aided Dual-phase Steel Sheet. *ISIJ International*, v.33, p.775-782, 1993.
46. SUGIMOTO, K.; KOBAYASHI, M.; NAGASAKA, A.; HASHIMOTO, S. Warm Stretch-formability of TRIP-aided Dual Phase Sheet Steels. *ISIJ International*, v.35, p.1407-1414, 1995.
47. SUGIMOTO, K.; NAGASAKA, A.; KOBAYASHI, M.; HASHIMOTO, S. Effects of Retained Austenite Parameters on Warm Stretch-flangeability in TRIP-aided Dual-phase Sheet Steels. *ISIJ International*, v.39, p. 56-63, 1999.
48. SUGIMOTO, K.; IIDA, T.; SAKAGUCHI, J.; KASHIMA, T. Retained Austenite Characteristics and Tensile Properties in a TRIP Type Bainitic Sheet Steel. *ISIJ International*, v.40, p.902-908, 2000.
49. SUGIMOTO, K.; KANDA, A.; KIKUCHI, R.; HASHIMOTO, S.; KASHIMA, T. Ductility and Formability of Newly Developed High Strength Low Alloy TRIP-aided Sheet Steels with Annealed Martensite Matrix. *ISIJ International*, v.42, p.910-915, 2002.
50. SUGIMOTO, K.; YU, B.; MUKAI, Y.; IKEDA, S. Microstructure and Formability of Aluminum Bearing TRIP-aided Steels with Annealed Martensite Matrix. *ISIJ International*, v.45, p.1194-1200, 2005.
51. MUKHERJEE, M., MOHANTY, O.; HASHIMOTO, S.; HOJO, T.; SUGIMOTO, K. Strain-induced Transformation Behavior of Retained Austenite and Tensile

- Properties of TRIP-aided Steels with Different Matrix Microstructure. ISIJ International, v.46, p.316-324, 2006.
52. BHADSHIA, H. K. D. H.; PODDER, A. S. Thermal Stability of Austenite Retained in Bainitic Steels. Materials Science and Engineering A, p.2121-2128, 2010.
 53. GIRAULT, P. J. J.; MERTENS, A.; VERLINDEN, B.; HUMBEECK, J.; DELANNAY, F. The Developments of Cold-rolled TRIP-assisted Multiphase Steels, Al-alloyed TRIP-assisted Multiphase Steels. ISIJ International, v.41, p.1068-1074, 2001.
 54. MATSUMURA, O.; SAKUMA, Y.; TAKECHI, H. Enhancement of Elongation by Retained Austenite in International Annealed 0.40C-1.5Si-0.8Mn Steel. Transactions ISIJ, v.27, p.570-579, 1987.
 55. BHADSHIA, H. K. D. H.; EDMONDS, D. V. Bainite in Silicon Steels: New Composition-property approach - Part 2. Metal Science, v.17, p.420-425, 1983.
 56. CHEN, H. C.; ERA, H.; SHIMIZU, M. Effect of Phosphorus on the Formation of Retained Austenite and Mechanical Properties in Si-containing Low Carbon Steel Sheet. Metallurgical Transactions A, v.20a, p.437-444, 1989.
 57. BHADSHIA, H. K. D. H.; SHERIF, M. Y.; MATEO, C. G.; SOURMAIL, T. Stability of Retained Austenite in TRIP-assisted Steels. Materials Science and Technology, v.20, p.319-322, 2004.
 58. JIMENEZ, J. A.; CARSI, M.; RUANO, O. A.; FROMMEYER, G. Effect of Testing Temperature and Strain Rate on the Transformation Behavior of Retained Austenite in Low-alloyed Multiphase Steel. Material Science and Engineering A, V. 508, p.195-199, 2009.
 59. MOOR, E.; LACROIX, S.; CLARKE, A. J.; PENNING, J.; SPEER, J. G. Effect of Retained Austenite Stabilized via Quench and Partitioning on the Strain Hardening of Martensitic Steels. Metallurgical and Materials Transactions A, v.39A, p.2586-2595, 2008.
 60. WASILKOWSKA, A.; PETROV, R.; KESTENS, L.; WERNER, E.A.; KREMPASZKY, C.; TRAJNT, S.; PICHLER, A. Microstructure and texture changes in a low-alloyed TRIP-aided steel induced by small plastic deformation. ISIJ International, v.46, p.302-309, 2006.
 61. DELANNAY, F.; JACQUES, P. J.; On the Influence of Interactions Between Phases on the Mechanical Stability of Retained Austenite in Transformation-induced Plasticity Multiphase Steels. Metallurgical and Materials Transactions A, v. 32A, p.2759-2768, 2001.

62. KIRKALDY, J. S.; FORSTMANN, D.; BRIGHAM, R. J. Simulation of Banding in Steel. *Canadian Metallurgical Quarterly*, v.1, p.62-81, 1962.
63. MAJKA, T. F.; MATLOCK, D. K.; KRAUSS, G. Development of Microstructural Banding in Low-alloy Steel with Simulated Mn Segregation. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.33A, p.1627-1637, 2002.
64. JACQUES, P. J.; ALLAIN, S.; BOUAZIZ, O.; DE, A.; GOURGUES, A. F.; HANCE, B. M.; HOUBAERT, Y.; HUANG, J.; MENDIA, I.; KRUGER, S. E.; RADU, M.; SAMEK, L.; SPEER, J.; ZAHOO, L.; ZWAAG, S. On Measurement of Retained Austenite in Multiphase TRIP Steels – Results of Blind Round Robin Test Involving Six Different Techniques. *Materials Science and Technology*, v.25, p.567-574, 2009.
65. AMAR, K.; SPEER, J. G.; MATLOCK, D. Color Tint-etching for Multiphase Steels. *Advanced Materials and Process*, p.27-30, 2003.
66. LePERA, F. Improved Etching Technique to Emphasize Martensite and Bainite in High-strength Dual-phase Steel. *Journal of Metals*, Technical Note, 1980.
67. MAGNER, S. H.; ANGELIS, R. J.; WEINS, W. N.; MAKINSON, J. D. A Historical Review of Retained Austenite and its Measurement by X-ray Diffraction. *International Centre of Diffraction*, v.45, p.92-97, 2002.
68. AVERBACH, B. L.; COHEN, M. X-ray determination of retained austenite by integrated intensities. *Metals Technology*, p.1-14, 1948.
69. MARBURGER, R. E.; KOISTINEN, D. P. A general equation for austenite – martensite transformation in pure carbon steels. *Acta Metallurgica*, v.7, p.59-60, 1959.
70. MILLER, R. L. Volume Fraction Analysis of Phases in Textured Alloys. *Trans. ASM*, v.61, p.592-597, 1968.
71. NUNEZ, C.; JORBA, J. Perfeccionamientos en la Determinación de Austenita Retenida Mediante Difracción de Radiación X y Preparación de Patrones. *Revista Metal. Madrid*, v.25, p.335-343, 1989.
72. CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. *Elements of X-ray Diffraction*. 3.ed. New Jersey: Prentice Hall, 678p, 2001.
73. MASSALSKI, T. B.; BARRETT, C. S. *Structure of Metals*. 3 ed. New York: Pergamon Press, 655p, 1980.
74. KLUGG, H. P.; ALEXANDER, L. E. *X-ray Diffraction*. 2 ed. New York: John Wiley and Sons, 966p, 1974.

75. Madsen, I. C. Quantitative Phase Analysis, in: Power Diffraction. CSIRO Minerals, Victoria, p.298-331, 2008.
76. Standard Practice for X-Ray Determination of Retained Austenite in Steel with Near Random Crystallographic Orientation – E975-95. ASTM International.
77. International Tables for X-ray Crystallography, Physical and Chemical Tables, v.3, Kynoch Press, Birmingham, England, p.210-216, 1962.
78. YOUNG, R. A. The Rietveld Method. New York: Oxford University Press, 298p, 2002.
79. KHATTAK apud YOUNG, R. A. The Rietveld Method. New York: Oxford University Press, 298p, 2002.
80. HOLZER, G.; FRITSCH, M.; DEUTSCH, M.; HARTWIG, J.; FORSTER, E. $K_{\alpha,1,2}$ and $K_{\beta,1,3}$ x-ray emission lines of the 3d transition metals. The American Physical Society, v.56, p.4554-4568, Dec.1997.
81. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro. NBR6339; Aço - Determinação da temperabilidade (Jominy); Método de Ensaio. Rio de Janeiro, 1989. 16p.
82. CASTILLO, P. E. J.; SIETSMA, J.; ZWAAG, S. A model for ferrite/pearlite formation and prevention in steels. Metallurgical and Materials Transactions A, v.35A, p.425-433, Feb. 2004.
83. KANDPAL, B. C.; CHUTANI, A.; HARSIMRAN, A. G.; SADANNA, C. A. Jominy test and determination of effect of alloying elements on hardenability of steel using Jominy end quench test. International Journal of Advances in Engineering & Technology, v1, p.65-71, 2011.
84. DURNIN, J.; RIDAL, K. A. Determination of retained austenite in steel by X-ray diffraction. Journal of The Iron and Steel Institute, Jan. 1968, p.60-67.
85. GNÄUPEL HEROLD, T; CREUZIGER, A.; Diffraction study of the retained austenite content in TRIP steels. Materials Science and Engineering A, 528, p.3594–3600, 2011.
86. GUPTA, S. K. Peak decomposition using Pearson Type VII Function. Journal Appl. Cryst., v.31, p.474-476, 1998.
87. GARG, A. Estimation of martensite carbon content in as-quenched AISI 52100 steel by x-ray diffraction. Materials Letters, v.4, p.214-218, 1986.
88. PREVEY, P. S. The use of Pearson VII distribution functions in x-ray diffraction residual stress measurement. Advance in X-Ray Analysis, v.29, p.103-111, 1986.

89. MICHETTE, A. G.; PFAUNTSCH, S. J. Laser plasma X-ray line spectra fitted using the Pearson VII function. *Journal of Phys. D: Appl. Phys.* 33, p.1186-90, 2000.
90. BILLO E. J. Excel for scientists and engineers. New York: John Wiley and Sons. 2007. Nonlinear regression using the solver; p.313-339. <http://dx.doi.org/1002/9780470126714.ch14>.
91. ABNT NBR6207:1982 - Arame de Aço, Ensaio de Tração.

Publicações do autor relacionadas à tese

O texto completo dos dois últimos artigos listados abaixo é apresentado em anexo.

Ferreira, H. C.; Silva, R. L.; Duarte, L. W.; Otimização do ciclo de tratamento térmico do aço para solda ER70S-6 antes da trefilação. In: XI Seminário Interno da ArcelorMittal Monlevade, 2009.

Ferreira, H.C.; Henriques, A.B; Boratto, F.M.; Analysis of the level of preferred crystallographic orientation in steel by the ratio of peaks (200) α / (110) α modeled by Pearson VII function. In: XII Encontro da SBPMat, Campos de Jordão, 2013.

Ferreira, H.C.; Boratto, F.M.; Buono, V.T.; Determination of low levels of retained austenite in low-carbon high-manganese steel using X-ray diffraction. Trabalho aceito para publicação na revista Material Science & Engineering A em 2015.

Ferreira, H.C.; Boratto, F.M.; Buono, V.T.; Efeito da Taxa de Resfriamento na Ocorrência de Austenita Retida em um Aço para Eletrodo de Solda. Trabalho aceito para publicação na revista TMM em 2015.

Apêndice

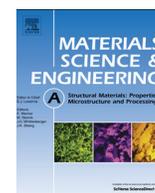


Karl Pearson nasceu na cidade de Islington, Inglaterra em 1857. Atuou em diversas áreas como eugenesia, matemática e com relevantes contribuições no campo da estatística. Foi educado inicialmente na University College School e mais tarde em Cambridge para continuação dos estudos em matemática, influenciando diretamente os trabalhos a relatividade de Einstein. Foi estudar física na Alemanha em 1879, na Universidade de Heidelberg. Mais tarde atuou com professor de matemática em diversas universidades da Inglaterra. Em 1898 ganhou a renomada medalha

de Darwin pelos trabalhos prestados a comunidade científica.

Karl Pearson contribuiu significativamente também em outros campos como biologia, medicina, psicologia e foi um assíduo defensor do socialismo. Entre as contribuições na estatística, pode ser destacada a família de distribuições de probabilidade contínua, inicialmente escrita em 1895. Em 1901 identificou outros quatro tipos de distribuições, numeradas de I a IV, além da distribuição normal, nomeada como tipo V. Em um segundo trabalho, redefiniu a distribuição tipo V e introduziu uma nova classificada como tipo VI. Em 1916 foi elaborada uma sequência especial de distribuições, tipo VII a XII, de grande utilidade no campo da bioestatística.

Casou-se com Maria Sharpe em 1890 e teve duas filhas e um filho. Karl Pearson morreu em 27 de Abril de 1936, aos 79 anos, na cidade de Coldharbour, Surrey, Inglaterra.



Determination of low levels of retained austenite in low-carbon high-manganese steel using X-ray diffraction

Helder Carvalho Ferreira^a, Francisco Jose Martins Boratto^b, Vicente Tadeu Lopes Buono^{c,*}

^a ArcelorMittal Monlevade, Av. Getúlio Vargas, 100, 35930-000 João Monlevade, MG, Brazil

^b Independent Consultant, Av. Aeroporto, 9, 35930-438 João Monlevade, MG, Brazil

^c Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antonio Carlos, 6627, 31270-901 Belo Horizonte, MG, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 October 2014

Received in revised form

8 January 2015

Accepted 9 January 2015

Available online 23 January 2015

Keywords:

X-ray diffraction

Retained austenite

Pearson VII function

ABSTRACT

A method involving the decomposition of the X-ray diffraction (XRD) peaks for the single wavelengths $K\alpha_1$ and $K\alpha_2$ was used to quantify the amount of retained austenite at levels lower than 5% in low-carbon high-manganese steels. By applying this method, it was possible to use the two main peaks of austenite (γ) and the two main peaks of ferrite (α) in the calculations, despite the partial overlapping of the $(111)\gamma$ and $(110)\alpha$ peaks. The diffraction peaks were modeled with the Pearson VII equation using a nonlinear least-squares optimization technique. This allowed the integrated intensities of the XRD peaks to be calculated using only the $K\alpha_1$ side. The method was used to measure the levels of retained austenite in samples of a metal-inert gas steel welding rod cooled at the rates of 10 °C/s and 1.6 °C/s. The accuracy of the method was determined by performing six measurements in different directions in both the longitudinal and the transverse section of the 1.6 °C/s sample.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Steels for metal-inert gas (MIG) welding electrodes are usually produced by adding manganese and silicon to a low-carbon steel base and may contain retained austenite (γ_R), which is associated with martensite, in their as-rolled microstructure. This martensite-retained austenite phase mixture is called the MA constituent, and its presence may increase the hardness of the steel rod, causing it to fracture during wire drawing. This phase can also increase the final strength of the wire to values greater than those desired. Previous measurements in the plant indicate that the best results – direct drawing from 5.5 mm in diameter wire rod to 0.80 mm final diameter – are obtained when the reduction of area in tensile tests of the wire rod is greater than 74.5% and the strength is lower than 573 MPa. For strengths higher than this value, the volume fraction of the hard phase is such that the rod will not sustain deformation until the final size is reached.

The conventional methods for quantifying the amount of retained austenite in steels can present difficulties when it comes to detecting and quantifying low austenite levels, and a critical comparison of the commonly used techniques such as light microscopy, X-ray diffraction (XRD) analysis, and magnetic saturation measurement has not yet been performed for this type of material [1].

In this study, the classical approach of decomposing XRD peaks modeled with the Pearson VII equation [2–4] while using nonlinear least-squares optimization routines was employed to evaluate the low levels of retained austenite in a MIG electrode steel. Using this technique, experimental XRD peak intensity measurements were performed only on the $K\alpha_1$ side of the peaks, and Pearson VII function algebraic integration was employed. This made it possible to use the four high-intensity peaks, despite the $(111)\gamma$ and $(110)\alpha$ peaks exhibiting partial overlapping. Using a single wavelength, $K\alpha_1$, instead of the “weighted averages” of $K\alpha_1$ and $K\alpha_2$, as recommended in ASTM E975 [5], avoids interference of $K\alpha_2$ in the peak intensity. This interference must be avoided for accurate measurements because it varies with the Bragg angle and is stronger for low index planes. The proposed method was then used to measure the γ_R levels in rod samples of a MIG material cooled at rates of 10 °C/s and 1.6 °C/s. The accuracy of the method was confirmed by performing six measurements at different directions in both longitudinal and transverse sections of the 1.6 °C/s sample.

* Correspondence to: Department of Metallurgical and Materials Engineering, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antonio Carlos, 6627 – Campus Pampulha, 31270-901 Belo Horizonte, MG, Brazil. Tel.: +55 31 3409 1859; fax: +55 31 3409 1815.

E-mail addresses: helder.ferreira@arcelormittal.com.br (H. Carvalho Ferreira), francisco_boratto@yahoo.com.br (F. Jose Martins Boratto), vbuono@demet.ufmg.br (V. Tadeu Lopes Buono).

2. Materials and methods

2.1. Sample collection and preparation

Samples of the MIG material were collected at the intermediate profile (30 mm and 17.5 mm) from a wire rod rolling mill. Table 1 shows the chemical composition of the alloy, which corresponds to a ER70S-6 grade. Other elements are at residual levels.

Initially, the rod with a diameter of 30 mm was homogenized at 1200 °C for 7 days, in order to eliminate the banded structure. After being cooled to room temperature, it was machined to the standard dimensions used for Jominy tests [6]; this also removed the decarburization layer formed during the heat treatment. A first sample was obtained by austenitization in a laboratory electric furnace at a temperature of 910 °C for 30 min and subsequently cooling in a Jominy test apparatus. A cross-sectional sample was taken at a distance of 18 mm from the cooling end; according to the equation developed by Brian [7], this position along the Jominy bar corresponds to a cooling rate of approximately 10 °C/s at 700 °C. The sample cooled under these conditions was used to develop the proposed XRD method.

Other samples were obtained using the 17.5 mm rod, which was not subjected to the homogenization treatment, but austenitized at 910 °C for 30 min and subsequent cooled in air to room temperature. This simulated the low-end cooling rate of a wire-rod-cooling conveyor. A chromel–alumel thermocouple was inserted in the sample to monitor the temperature. A cooling rate of 1.6 °C/s at 700 °C could be achieved in this manner. This rod was cut in longitudinal and transverse sections.

All the samples were prepared using the conventional procedures, including cutting, grinding, and polishing, and care was taken to avoid heating their surfaces. The XRD analyses were performed on the sample cooled at 10 °C/s (i.e., the sample corresponding to the transverse section of the original rod), as well as on longitudinal and transverse sections of the 1.6 °C/s rod. The measurements were made at the center of the samples, illuminating the same area of 10 mm × 10 mm. For each sample, the data were collected in six symmetrically spaced positions, which were set by rotating the sample around the normal to its surface. This was done to avoid the possible influence of crystallographic texture.

For the measurements, a Shimadzu XRD6000 diffractometer with a Co-K α radiation source was used; diffraction by monochromator and sample take place in the same plane. The scan rate was 0.02°2 θ /s, each step was 3 s, and scans were made for 2 θ values of 48–80°. Color metallography was also performed, using a previously described method [8].

2.2. Calculation of the austenite volume fraction

If a phase does not have a preferred crystallographic orientation, its XRD intensity is proportional to its volume fraction [9,10] and is given by the following equation:

$$I_{\gamma}^{(hkl)} = K_i R_{\gamma}^{(hkl)} \frac{V_{\gamma}}{2\mu} \quad (1)$$

where:

$I_{\gamma}^{(hkl)}$: the measured integrated intensity per angular diffraction (hkl) peak in the γ -phase;

$R_{\gamma}^{(hkl)}$: the theoretical intensity of the γ -phase relative to that (hkl) peak;

K_i : a constant and related to the group geometric factors of the instrument and the type of radiation used, but independent of the type of the sample;

V_{γ} : the volumetric fraction of the γ -phase;

μ : the linear absorption coefficient of the sample

Table 1

Chemical composition (in wt%) of the welding electrode alloy investigated.

Classification	%C	%Mn	%Si
Alloy	0.095	1.637	1.096
ER70S-6 ^a	0.06–0.15	1.40–1.85	0.80–1.15

^a European Specification – EN440; American Specification – AWS A 5.18

For steels containing only α (ferrite/martensite) and γ (austenite) phases, it is possible to calculate the volumetric fraction (V_{γ}) of the γ -phase from the following equation:

$$V_{\gamma} = \frac{\sum I_{\gamma}^{(hkl)} / R_{\gamma}^{(hkl)}}{\left(\sum I_{\alpha}^{(hkl)} / R_{\alpha}^{(hkl)} + \sum I_{\gamma}^{(hkl)} / R_{\gamma}^{(hkl)} \right)} \quad (2)$$

2.3. XRD peaks of interest

Owing to the low concentration of austenite in the studied alloy, only four peaks with high intensities were selected. These were two ferritic peaks, (110) $_{\alpha}$ and (200) $_{\alpha}$, and two austenitic peaks, (111) $_{\gamma}$ and (200) $_{\gamma}$. Each peak was decomposed for wavelengths of Co-K α_1 and Co-K α_2 . Further, in order to increase the accuracy of the calculation of the volumetric fraction of austenite, only the peaks related to the Co-K α_1 wavelength were used.

2.4. Modeling a diffraction spectrum with austenite and ferrite peaks

To model the peak intensities obtained by the XRD measurements, several equations have been proposed: Gauss, Lorentz, Pearson VII, Voigt, and pseudo-Voigt [11]. Among these, the Pearson VII and pseudo-Voigt equations yield the best results when used for modeling diffraction peaks. In this study, the Pearson VII function was used in the form of the following equation:

$$I(x) = I_0 \left[1 + \frac{K^2(x-x_0)^2}{M} \right]^{-M} \quad (3)$$

where x is the 2 θ value and I_0 is the maximum intensity of the peak at x_0 . The parameter K controls the width of the curve, and M is the decay ratio of the “tails”. For M values close to one, the curve is purely a Cauchy profile. For M values close to two, it is a Lorentzian, and for M values approaching infinity, the profile is a Gaussian one [12]. The peak position $\theta_{K\alpha_2}$ may be obtained as a function of $\theta_{K\alpha_1}$ by using the Bragg equation as follows:

$$\theta_{K\alpha_2} = \sin^{-1} \left(\left(\frac{\lambda_{K\alpha_2}}{\lambda_{K\alpha_1}} \right) \sin(\theta_{K\alpha_1}) \right) \quad (4)$$

Therefore, the complete model for $I(x)$ must include the K α_1 and K α_2 doublets for both the ferrite and the austenite phases, plus a linear background, ($a+bx$). The final shape for this model, which includes four peaks, is as follows (the odd index refers to the K α_1 peak and the even index to the K α_2 peak):

$$I(x) = I_{(111)\gamma}(x) + I_{(110)\alpha}(x) + I_{(200)\gamma}(x) + I_{(200)\alpha}(x) + (a+bx) \quad (5)$$

where:

$$I_{(111)\gamma}(x) = I_1 \left[1 + \frac{K_1^2(x-x_{01})^2}{M_1} \right]^{-M_1} + I_2 \left[1 + \frac{K_2^2(x-x_{02})^2}{M_2} \right]^{-M_2}$$

$$I_{(110)\alpha}(x) = I_3 \left[1 + \frac{K_3^2(x-x_{03})^2}{M_3} \right]^{-M_3} + I_4 \left[1 + \frac{K_4^2(x-x_{04})^2}{M_4} \right]^{-M_4}$$

$$I_{(200)\gamma}(x) = I_5 \left[1 + \frac{K_5^2(x-x_{05})^2}{M_5} \right]^{-M_5} + I_6 \left[1 + \frac{K_6^2(x-x_{06})^2}{M_6} \right]^{-M_6}$$

$$I_{(200)\alpha}(x) = I_7 \left[1 + \frac{K_7^2(x-x_{07})^2}{M_7} \right]^{-M_7} + I_8 \left[1 + \frac{K_8^2(x-x_{08})^2}{M_8} \right]^{-M_8}$$

In order to calculate the parameters in Eq. (5), for a given diffraction diagram showing the austenite and ferrite peaks, the “least-squares method with Solver” technique [13] was used. It was also assumed that, for all the peaks, $K\alpha_2$ is connected to $K\alpha_1$ through Eq. (4), and that the integrated intensity ratio $K\alpha_2/K\alpha_1$ is 0.51 ± 0.03 [14,15].

Table 2

Theoretical calculated relative intensity (R) values for cobalt radiation with a wavelength of 1.78892 Å obtained using a graphite monochromator ($2\theta_m$ of 30.94°); the lattice parameters for ferrite and austenite were assumed to be 2.8664 Å and 3.6440 Å, respectively.

hkl	2θ	$ h^2 $	LP	p	e^{-2D}	$1/\nu$	R
$(110)_\alpha$	52.37	928.70	7.29	12	0.9577	0.00180	140.3
$(200)_\alpha$	77.23	588.81	3.40	6	0.9172	0.00180	19.9
$(111)_\gamma$	50.82	3,826.20	7.78	8	0.9600	0.00045	103.2
$(200)_\gamma$	59.40	3,254.57	5.58	6	0.9470	0.00045	46.6

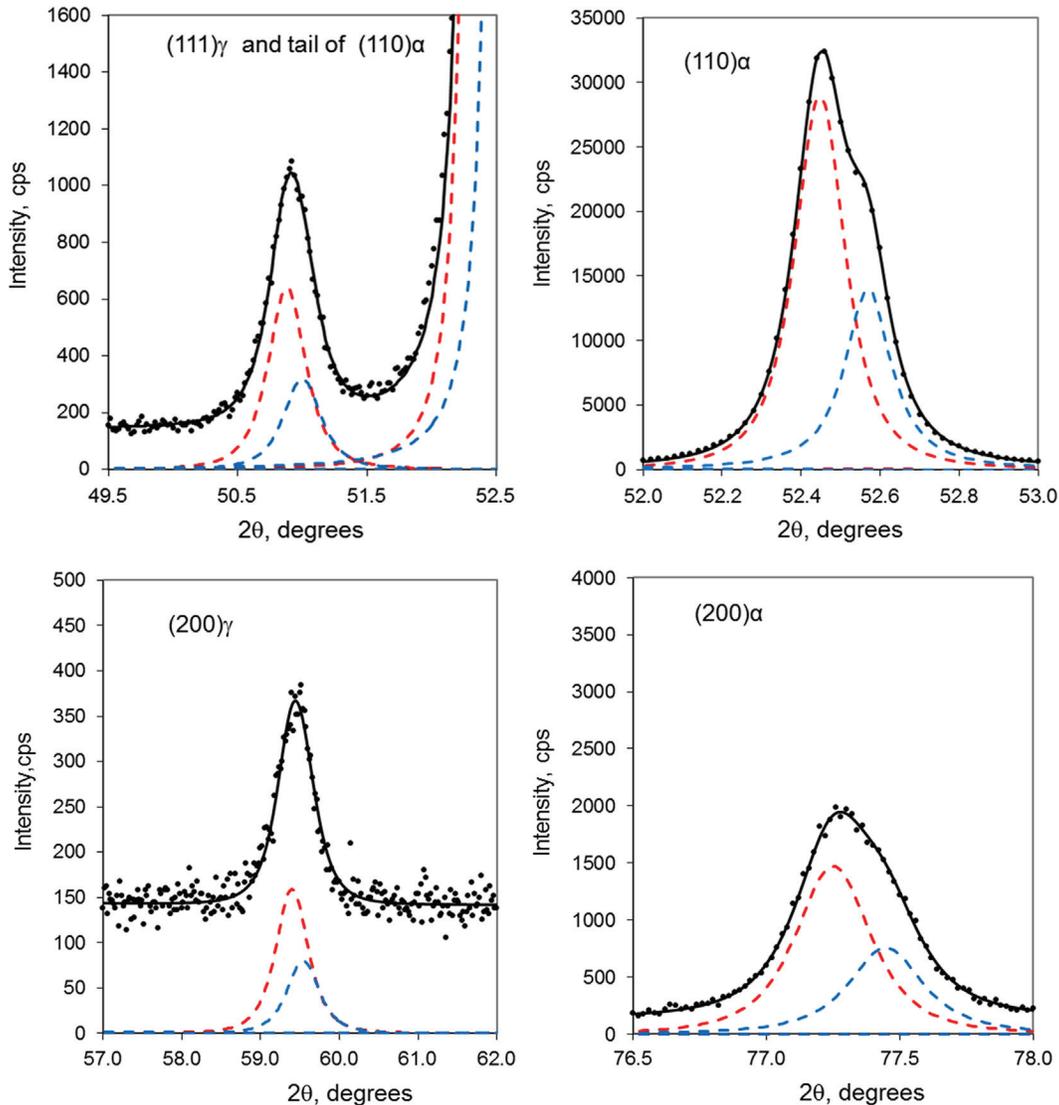


Fig. 1. XRD spectrum of the sample cooled at 10 °C/s, showing the $(110)_\alpha$, $(200)_\alpha$, $(111)_\gamma$, and $(200)_\gamma$ peaks. The red dotted lines correspond to $K\alpha_1$ and the blue lines to $K\alpha_2$. The linear background is not shown in the images. Note the difference in the vertical scales. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

2.5. Pearson VII-based calculation of the function peak intensity

The total integrated intensity of an XRD peak can be calculated by integrating the Pearson VII function in the measured range [12], as shown in Eqs. (6) and (7):

$$I = \int I_0 \left[1 + \frac{K^2(x-x_0)^2}{M} \right]^{-M} dx \quad (6)$$

$$I = \frac{I_0 \sqrt{M\pi} \Gamma(M-1/2)}{K \Gamma(M)} \quad (7)$$

where $\Gamma(z)$ represents the gamma function given by Eq. (8), and can be easily calculated using the function EXP(GAMMALN(Z)) in the Microsoft Excel® 2010 software program.

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty t^{z-1} e^{-t} dt \quad (8)$$

Thus, in order to calculate the integrated intensity of a particular $K\alpha_1$ peak, it is necessary to first measure the parameters I_0 , M , and K , for both the $K\alpha_1$ and the $K\alpha_2$ doublets by applying the

least-squares method using Eq. (5) and to then substitute these values in Eq. (7).

2.6. Theoretical relative intensities of the austenite and ferrite peaks

The theoretical relative intensity (R) of a phase peak depends on the interplanar spacing (hkl) of the Bragg angle (θ) of the crystal structure of the phase composition under investigation and on the type of radiation used [15,16]. The theoretical relative intensity of the γ -phase peak is given by the following expression:

$$R_{\alpha}(hkl) = \frac{1}{v^2} |F_{\alpha}(hkl)|^2 p LP e^{-2D} \quad (9)$$

where:

- v : the volume of a unit cell;
- $F_{\alpha}(hkl)$: the α -phase structure factor for the (hkl) reflection;
- p : the multiplicity factor of the (hkl) reflection;
- e^{-2D} : the Debye–Waller or temperature factor ($D = B \sin^2 \theta / \lambda^2$; $2B = 0.71$);
- LP : the Lorentz-polarization factor, which is equal to $\frac{(1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\theta_m)}{\sin^2 \theta \cos \theta}$

Table 3

Least-squares optimization parameters for the Pearson VII function for each peak in Fig. 1. The M parameter is dimensionless. The wavelengths $K\alpha_1$ and $K\alpha_2$ were 1.78892 Å and 1.79278 Å, respectively.

Parameter	$K\alpha_1$				$K\alpha_2$			
	$(111)_{\gamma}$	$(110)_{\alpha}$	$(200)_{\gamma}$	$(200)_{\alpha}$	$(111)_{\gamma}$	$(110)_{\alpha}$	$(200)_{\gamma}$	$(200)_{\alpha}$
K (degree $^{-1}$)	5.43	12.48	3.79	5.57	5.43	14.18	3.79	5.76
x_0 (degree)	50.88	52.45	59.40	77.25	51.00	52.57	59.54	77.45
M	1.64	1.46	1.66	1.66	1.64	1.09	1.90	1.36
I_0 (cps)	639	29,016	159	1,475	320	14,065	80	756
l (cps.degree)	278	5,755	95	623	139	2,898	47	336

(θ_m is the diffraction angle of the monochromator for Co- $K\alpha$ radiation)

The R -values calculated for the crystallographic planes of interest are shown in Table 2. To determine the lattice parameters of the ferrite and austenite structures, the average of previous diffraction measurements was considered, using positions $(200)_{\alpha}$ and $(200)_{\gamma}$, respectively, for a Co- $K\alpha_1$ wavelength of 1.78892 Å. The observed value for austenite indicated that this phase was carbon rich [17].

3. Results and discussion

3.1. Sample cooled at 10 °C/s

Fig. 1 shows the results for the sample cooled at 10 °C/s as well as the four diffraction peaks that show up in the range 48–80°. The dots in the diagrams represent the measured intensity values, while the continuous black line represents the values found using Eq. (5) after optimizing the parameters of the Pearson VII function. These optimized parameters are listed in Table 3, as is the intensity of each peak obtained by integration of the Pearson VII

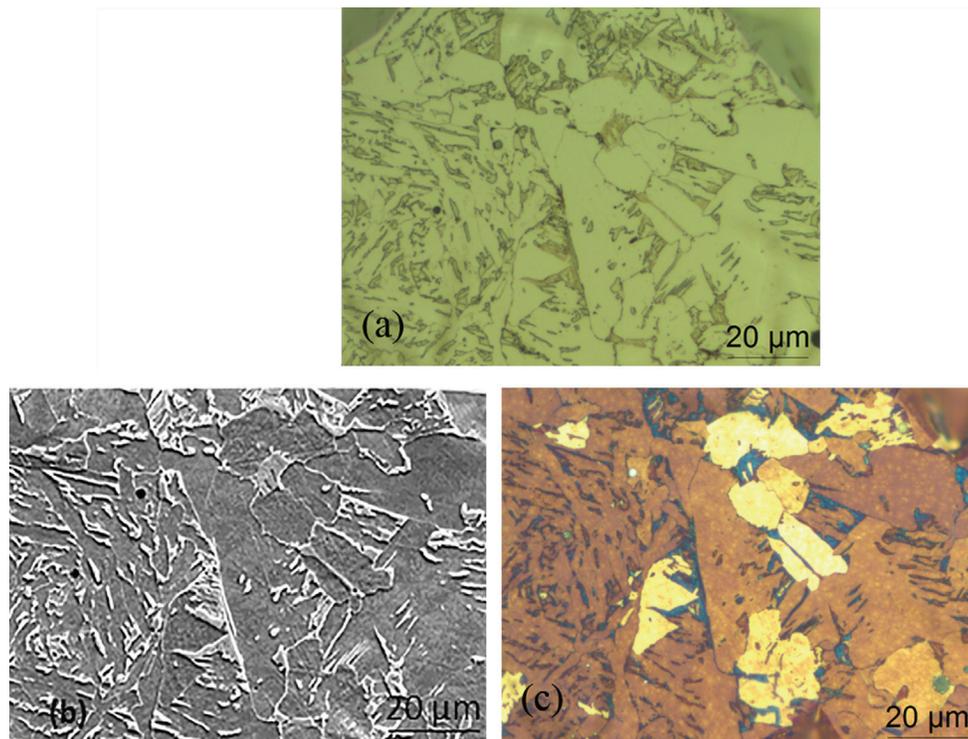


Fig. 2. Microstructure on the transverse section of the sample cooled at a rate of 10 °C/s for the same field, observed using different techniques: (a) 2% Nital, optical micrograph; (b) 2% Nital, secondary electron image; (c) color tint etching [8], optical micrograph. Martensite/bainite (blue), ferrite (yellow or light brown) and retained austenite (purple).

function. Using these optimized parameters, as well as the theoretical intensity values shown in Table 2, the volume fraction of retained austenite was calculated using Eq. (2). The results of all the measurements, which were performed on six symmetrically spaced positions, indicate that the level of γ_R for this sample was $5.8 \pm 0.6\%$ (95% confidence level). Fig. 2 shows the microstructure of the transverse section of the sample cooled at a rate of 10°C/s , as observed using different techniques. As can be noticed, it was not possible to identify clearly the retained austenite by using

Nital etching; however, it was possible to do so by using color tint etching [8].

3.2. Samples cooled at 1.6°C/s

For each section (transverse and longitudinal), six measurements, P_1 to P_6 , were performed at symmetrically distributed

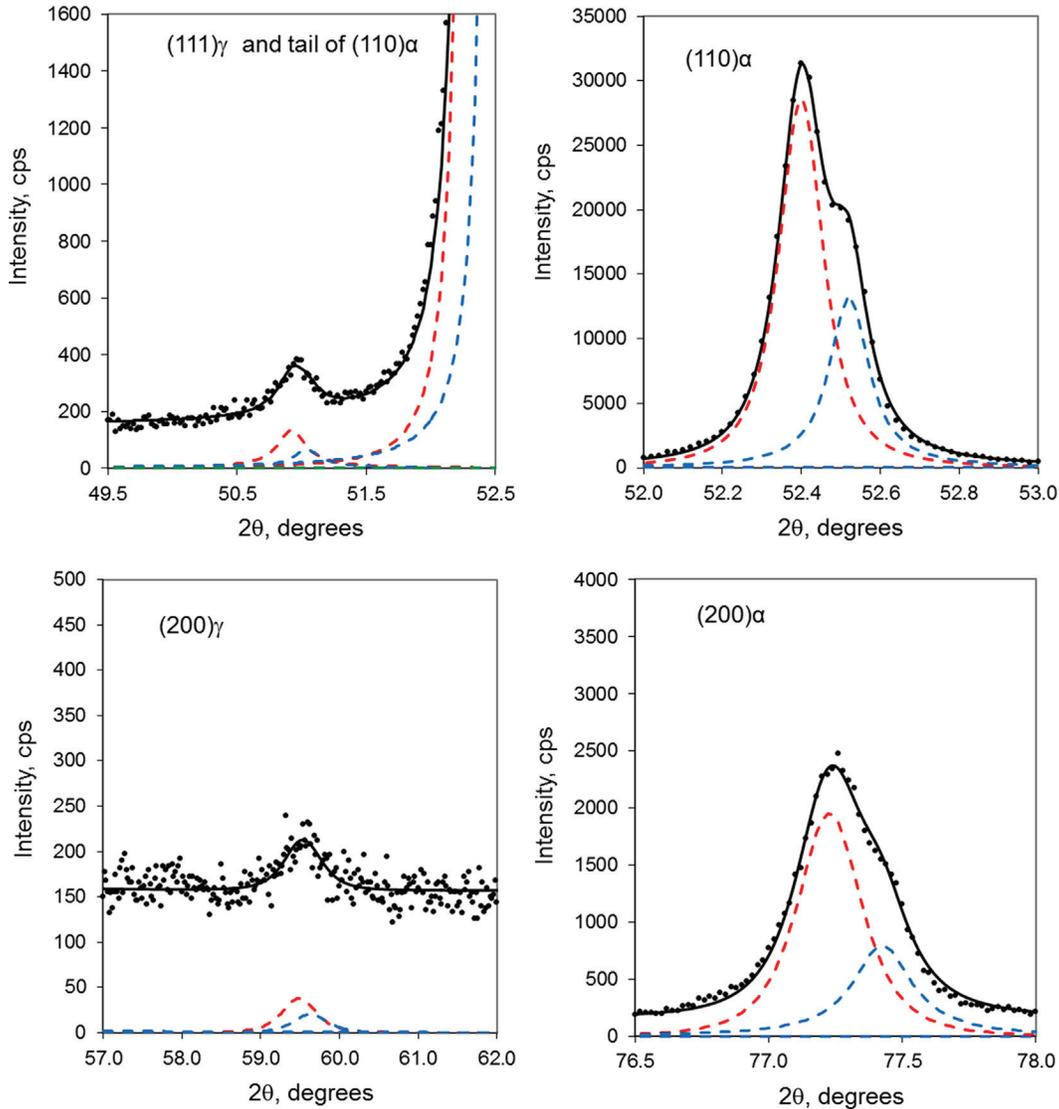


Fig. 3. XRD spectrum corresponding to one of the measurements made on the sample cooled at 1.6°C/s (transverse section, position P5). The $(110)_\alpha$, $(200)_\alpha$, $(111)_\gamma$, and $(200)_\gamma$ peaks can be seen. The red dotted lines correspond to $K\alpha_1$ and the blue lines to $K\alpha_2$. The linear background is not shown in the images. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 4

Average of the Pearson VII function parameters (six measurements were made in each section) for the $K\alpha_1$ side of the peaks for 2θ of $48\text{--}80^\circ$; the M parameter is dimensionless; the sample was cooled at 1.6°C/s .

Parameter	Longitudinal				Transverse			
	$(111)_\gamma$	$(110)_\alpha$	$(200)_\gamma$	$(200)_\alpha$	$(111)_\gamma$	$(110)_\alpha$	$(200)_\gamma$	$(200)_\alpha$
K (deg^{-1})	5.61	13.43	3.81	6.69	5.02	14.62	4.35	7.35
x_0 (deg)	50.82	52.34	59.39	77.18	50.85	52.38	59.42	77.21
M	1.98	1.38	1.97	1.52	2.00	1.35	1.60	1.48
I_0 (cps)	78	31,887	33.72	2,192	92	36,551	36	2,403
I (cps.deg)	35	6,060	20	796	41	6,424	23	808

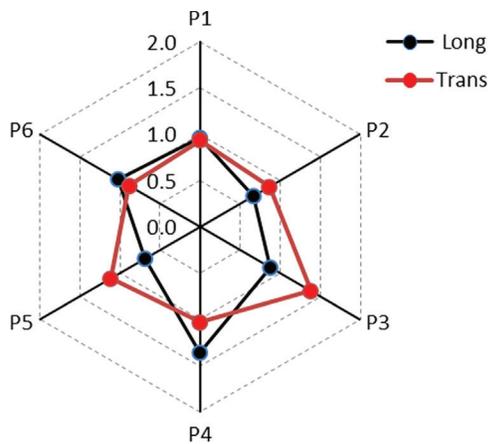


Fig. 4. Radar diagram of the individual values of γ_R (vol%) for the longitudinal and transverse sections of the sample cooled at 1.6 °C/s. There was no statistical difference between the results corresponding to the longitudinal and transverse sections.

locations. As an example, Fig. 3 shows the XRD spectrum corresponding to the transverse section at position P5.

As in the previous case, the dots represent the measured intensity values, while the continuous black line represents the values obtained by optimizing the parameters of the Pearson VII function given by Eq. (5). Table 4 lists the average of the six measurements for each cut section. The calculated volumetric fraction of retained austenite, obtained using all twelve results, was $0.99 \pm 0.15\%$ (95% confidence interval). The radar diagram in Fig. 4 shows the calculated amounts of retained austenite for the longitudinal and transverse sections. A statistical analysis performed using Student's *t*-test showed that there was no difference between the values of γ_R determined in the longitudinal and transverse sections, indicating that the method was not affected by the rolling direction.

Finally, some consideration is required regarding the use of the proposed method and not the Rietveld refining technique, which became so widespread in the last few years. The main reasons are related to the following problems associated to the latter method: it needs a wide spectrum, Rietveld programs are not easy to use, and the refinements require some experience not easily achieved [11]. The proposed approach is more straightforward and problem oriented.

4. Conclusions

The method of decomposing the XRD peaks for the single wavelengths $K\alpha_1$ and $K\alpha_2$ proved to be effective for calculating low levels of retained austenite, as low as 0.99%, despite the partial

overlapping of the (111) γ and (110) α crystallographic planes. High-accuracy theoretical peak intensity calculations could be made by using the Pearson VII equation and nonlinear least-squares optimization techniques for single-wavelength ($K\alpha_1$) radiation. Less information and expertise is required than when using the Rietveld refining techniques. The method was applied to measure the γ_R levels in rod samples of a MIG material that had been homogenized at a high temperature and subsequently cooled at a rate of 10 °C/s, as well as the levels in rolling-textured rod samples cooled at 1.6 °C/s. The accuracy of the method was confirmed by making six measurements in different directions in both longitudinal and transverse samples that simulated the rolling conditions. The results indicated that the method is independent of the rolling texture.

Acknowledgments

The authors would like to thank ArcelorMittal Monlevade, Brazil, for supplying the test samples and for sponsoring this project. Financial support was also provided by CNPq, CAPES/PROEX and FAPEMIG, Brazil.

References

- [1] P.J. Jacques, et al., *Mater. Sci. Technol.* 25 (2009) 567–574.
- [2] S.K. Gupta, *J. Appl. Cryst.* 31 (1998) 474–476.
- [3] A. Garg, T.R. Mcnelley, *Mater. Lett.* 4 (1986) 214–218.
- [4] P.S. Prevey, *Adv. X-ray Anal.* 29 (1986) 103–111.
- [5] X-ray Determination of Retained Austenite in Steel with Near Random Crystallographic Orientation, American Society of Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1995.
- [6] Standard Test Methods for Determining Hardenability of Steel, American Society of Testing and Materials, Philadelphia, PA, 2010.
- [7] B.C. Kandpal, A. Chutani, A.G. Harsimran, C.A. Sadanna, *Int. J. Adv. Eng. Technol.* 3 (2011) 65–71.
- [8] I.B. Timokhina, P.D. Hodgson, E.V. Pereloma, *Metall. Mater. Trans. A* 35 (2004) 2331–2341.
- [9] B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-ray Diffraction*, Third ed., Prentice Hall, New Jersey, 2001.
- [10] H.P. Klugg, L.E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures*, Second ed., John Wiley & Sons, New York, 1974.
- [11] R.A. Young, *The Rietveld Method*, first ed., Oxford University Press, New York, 2002.
- [12] A. Michette, S. Pfauntsch, *J. Appl. Phys. D* 33 (2000) 1186–1190.
- [13] E.J. Billo, *Excel for Scientists and Engineers*, John Wiley and Sons, Hoboken, NJ, 2007.
- [14] G. Holzer, M. Fritsch, M. Deutsch, J. Hartwig, E. Forster, *Am. Phys. Soc.* 56 (1997) 4554–4568.
- [15] T.B. Massalski, C.S. Barrett, *Structure of Metals*, Third ed., Pergamon Press, New York, 1980.
- [16] I.C. Madsen, N.V.Y. Scarlett, *Quantitative Phase Analysis*, in: R.E. Dinnebier, S.J.L. Billinge (Eds.), *Powder Diffraction: Theory and Practice*, CSIRO Minerals, Victoria, 2008, pp. 298–331.
- [17] C.S. Roberts, *J. Met. Trans. AIME* 197 (1953) 203–204.

EFEITO DA TAXA DE RESFRIAMENTO NA OCORRÊNCIA DE AUSTENITA RETIDA EM UM AÇO PARA ELETRODOS DE SOLDA

Helder Carvalho Ferreira^{1,2,3}
Francisco José Martins Boratto^{4,2}
Vicente Lopes Tadeu Buono^{5,2}

Resumo

A influência da taxa de resfriamento na ocorrência de austenita retida em um aço de baixo teor de carbono ligado ao Si e Mn, utilizado na fabricação de eletrodos de solda, é medida aqui através da combinação de seccionamento de corpo de prova Jominy com o método de medição de austenita retida através da difração de raios X. Foi observado que a quantidade de austenita retida aumenta de zero, quando a taxa de resfriamento é menor do que 0,8°C/s e a estrutura é majoritariamente ferrítica, para um valor máximo de 6%, no ponto em que a quantidade de bainita também é máxima. Essa informação passa a guiar assim o projeto do ciclo de resfriamento pós-laminação de fio máquina para eletrodos de solda. O conhecimento da proporcionalidade da austenita retida com a presença de fases duras passa a permitir o uso da difração de raios X como exame liberatório de fio máquina neste tipo de aço, assim como na simplificação de ciclo de tratamento térmico antes da trefilação.

Palavras-chave: Eletrodo; Austenita retida; Taxa de resfriamento.

INFLUENCE OF COOLING RATE ON THE OCCURRENCE OF RETAINED AUSTENITE IN A STEEL FOR WELDING ELECTRODES

Abstract

The effect of cooling rate on the occurrence of retained austenite in a low carbon Si-Mn steel, used for welding electrodes, is measured here by combining the sectioning of Jominy test samples with the measurement of retained austenite by X-ray diffraction. It was observed that the amount of retained austenite increases from zero, as the cooling rate is less than 0.8°C/s, and the structure is mostly ferrite, to a maximum of 6%, where the quantity of bainite is also maximum. This information guides the post-rolling cooling cycle when welding grade is been rolled. The hard phases proportionality with the amount of retained austenite allows, then, the use of X-ray diffraction as an end of the line equipment for quality control, and also permits simplification of heat treatment before wire drawing.

Keywords: Electrode; Retained austenite; Cooling rate.

1 INTRODUÇÃO

Os aços de baixo teor de carbono utilizados na fabricação de eletrodos de solda do tipo MIG têm normalmente teores de manganês e silício elevados, o que favorece a ocorrência do constituinte MA (martensita-austenita) o qual apresenta dureza elevada em relação à matriz ferrítica. Esta característica de dureza elevada pode ocasionar fratura do arame durante a trefilação, assim como aumento do limite de resistência acima de um nível considerado adequado para operação de solda.

A caracterização e quantificação da fração volumétrica de austenita retida têm sido amplamente exploradas em aços TRIP, onde a presença deste constituinte (15 – 20%) melhora as propriedades de resistência mecânica e ductilidade devido ao fenômeno da transformação induzida por deformação [1]. Porém, no caso de aços para eletrodos, onde a presença deste constituinte se encontra em níveis baixos (<6%), são praticamente inexistentes trabalhos técnicos sobre o comportamento da austenita em fio máquina para trefilação.

¹Doutorando em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil. E-mail: helder.ferreira@arcelormittal.com.br

²Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração – ABM, São Paulo, SP, Brasil.

³Arcelormittal Monlevade, João Monlevade, MG, Brasil.

⁴Consultor Independente, Belo Horizonte, MG, Brasil.

⁵Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil.

Neste trabalho é avaliada a influência da taxa de resfriamento na ocorrência de austenita retida para amostras deste tipo de aço. Para se conseguir várias taxas de resfriamento foi seccionado um corpo de prova (CP) submetido ao ensaio Jominy [2].

Para a quantificação da austenita retida foi utilizado o método de comparação direta, através da difração de raios X [3]. Para melhorar a precisão dos cálculos, foram feitas decomposições das radiações $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$, através de modelamento matemático das intensidades de raios X com o uso da função de Pearson VII e integração algébrica de cada pico [4].

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Coleta de Amostra

Foi coletada uma amostra do perfil intermediário ($\phi = 30$ mm), durante laminação de uma corrida de aço para eletrodo MIG, fabricada na ArcelorMittal Monlevade, cuja composição química é mostrada na Tabela 1. Esta amostra foi usinada para as dimensões padronizadas do ensaio Jominy.

O carbono é um dos elementos de maior influência na microestrutura da solda. O manganês promove o refinamento da microestrutura, porém aumenta a estabilidade da austenita devido sua baixa difusividade nesta fase e tendência de segregação na interfase martensita-austenita [5]. Já o silício é o principal desoxidante do metal de solda, não sendo efetivo na formação de uma estrutura refinada.

2.2 Cálculo da Taxa de Resfriamento

Para a amostra usinada foi utilizado o procedimento do ensaio Jominy. A taxa de resfriamento ($^{\circ}\text{C/s}$) na temperatura de 700°C , em cada cota, $X(\text{mm})$, distante da ponta resfriada, pode ser calculada pela Equação 1, obtida através de análise de regressão, com dados de taxa de resfriamento no ensaio Jominy previamente publicados [2,6]:

$$\text{taxa} = 872,7569X^{-1.547197} \quad (1)$$

Após a realização do ensaio, foram feitos cortes transversais no CP Jominy. A escolha das cotas foi feita de modo a se obter taxas de resfriamento próximas das praticadas industrialmente no processo Stelmor[®] (resfriamento controlado pós-laminação de fio máquina). Em seguida, as amostras foram lixadas, polidas e preparadas para análise metalográfica e difração de raios X.

2.3 Uso da Difração de Raios X para Quantificação da Austenita Retida

A difração por raios X foi realizada em um difratômetro Shimadzu XRD6000, com radiação de cobalto- $K\alpha$ e uso de monocromador. Utilizou-se velocidade do goniômetro de $0,02^{\circ}\text{C/s}$ com passo de 3s. Foi escolhida para análise a faixa

2θ de 48 a 80° , uma vez que esta faixa contém os picos mais intensos tanto da fase ferrítica quanto austenítica. Desta forma, quatro picos foram analisados: $(110)\alpha$, $(200)\alpha$, $(111)\gamma$ e $(200)\gamma$. Para aço contendo somente as fases ferrita/martensita e austenita, o cálculo da fração volumétrica da austenita pode ser obtido conforme mostrado na Equação 2 [7]:

$$V_{\gamma} = \sum I_{\gamma}^{(hkl)} / R_{\gamma}^{(hkl)} / \left(\sum I_{\alpha}^{(hkl)} / R_{\alpha}^{(hkl)} + \sum I_{\gamma}^{(hkl)} / R_{\gamma}^{(hkl)} \right) \quad (2)$$

Os valores da intensidade teórica normalmente são padronizados para cada tipo de radiação utilizada ou podem ser calculados. Para a radiação usada aqui, estes valores foram calculados, conforme previsto na literatura [3,7] e estão mostrados na Tabela 2.

Para modelamento matemático dos picos ferríticos e austeníticos foi utilizado a equação Pearson VII [4], cuja forma é apresentada na Equação 3:

$$I(x) = I_0 \left[1 + \frac{K^2 (x - x_0)^2}{M} \right]^{-M} \quad (3)$$

Na Equação 3 x é o valor do ângulo 2θ e I_0 a intensidade máxima do pico para o ângulo x_0 . O parâmetro K controla a largura da curva e o parâmetro M a taxa de decaimento das “caudas”.

O modelo completo da intensidade calculada, incluindo ambas as radiações $\lambda_{K\alpha 1}$ (índices ímpares) e $\lambda_{K\alpha 2}$ (índices pares) para a ferrita e austenita, pode ser expresso pela Equação 4, onde é incluída, também, a contribuição do ruído (“background”), $a+bx$:

$$I(x) = I_{(111)\gamma}(x) + I_{(110)\alpha}(x) + I_{(200)\gamma}(x) + I_{(200)\alpha}(x) + (a+bx) \quad (4)$$

Tabela 1. Composição química (% em peso) da liga utilizada.

Classificação	%C	%Mn	%Si
Liga	0,095	1,637	1,096
ER70S-6(*)	0,06-0,15	1,40-1,85	0,80-1,15

(*) Especificação europeia EN440; Especificação americana AWS A5.1..

Tabela 2. Intensidade teórica relativa (R) para radiação de cobalto, onde foi utilizado comprimento de onda $\lambda_{K\alpha 1}$ de $1,78892 \text{ \AA}$, monocromador de grafite ($2\theta_m$ de $30,94^{\circ}$) e parâmetros de rede de $2,8664$ e $3,6440 \text{ \AA}$ para ferrita e austenita, respectivamente.

hkl	2θ	R
$(110)\alpha$	52,37	140,3
$(200)\alpha$	77,23	19,90
$(111)\gamma$	50,82	103,2
$(200)\gamma$	59,40	46,60

Sendo:

$$I_{(111)\gamma}(x) = I_1 \left[1 + \frac{K_1^2 (x - x_{01})^2}{M_1} \right]^{-M_1} + I_2 \left[1 + \frac{K_2^2 (x - x_{02})^2}{M_2} \right]^{-M_2}$$

$$I_{(110)\alpha}(x) = I_3 \left[1 + \frac{K_3^2 (x - x_{03})^2}{M_3} \right]^{-M_3} + I_4 \left[1 + \frac{K_4^2 (x - x_{04})^2}{M_4} \right]^{-M_4}$$

$$I_{(200)\gamma}(x) = I_5 \left[1 + \frac{K_5^2 (x - x_{05})^2}{M_5} \right]^{-M_5} + I_6 \left[1 + \frac{K_6^2 (x - x_{06})^2}{M_6} \right]^{-M_6}$$

$$I_{(200)\alpha}(x) = I_7 \left[1 + \frac{K_7^2 (x - x_{07})^2}{M_7} \right]^{-M_7} + I_8 \left[1 + \frac{K_8^2 (x - x_{08})^2}{M_8} \right]^{-M_8}$$

A otimização dos parâmetros e os cálculos para obtenção das intensidades (áreas) dos picos ferríticos e austeníticos foram feitos utilizando regressão não linear pelo método dos mínimos quadrados [8], com a restrição de que para cada pico a posição relativa das componentes $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ respeita a equação de Bragg, com $\lambda_{K\alpha1} = 1,78892 \text{ \AA}$ e $\lambda_{K\alpha2} = 1,79278 \text{ \AA}$. As áreas foram calculadas pela integração algébrica da função de Pearson VII [4].

3 RESULTADOS

A Figura 1 ilustra como foi feita a correlação da taxa de resfriamento com o resultado de difração de raios X. Como exemplo, são mostrados dois difratogramas para dois planos de corte, relativo a duas taxas de resfriamento conforme previsto pela Equação 1. Podem ser vistos nos difratogramas dois picos correspondentes à fase ferrítica(α) e dois correspondentes a austenita(γ).

3.1 Fração Volumétrica da Austenita Retida

Foram observados 18 planos de corte ao longo do comprimento do CP Jominy. Para cada plano (correspondente a uma taxa de resfriamento específica) foram realizados 6 difratogramas em posições equidistantes para cálculo da fração volumétrica com grau de significância de 95%. Como exemplo, a Figura 2 mostra o resultado obtido para uma medida referente à cota de 8,77 mm, o que corresponde a uma taxa de 30,3°C/s, incluindo as linhas do modelamento matemático com a função Pearson VII. O cálculo da fração volumétrica da austenita é então obtido pelo uso dos parâmetros otimizados da função de Pearson VII, referente à radiação $\lambda_{K\alpha1}$ (Tabela 3), substituídos na Equação 2 com os valores da intensidade teórica informados na Tabela 2. O

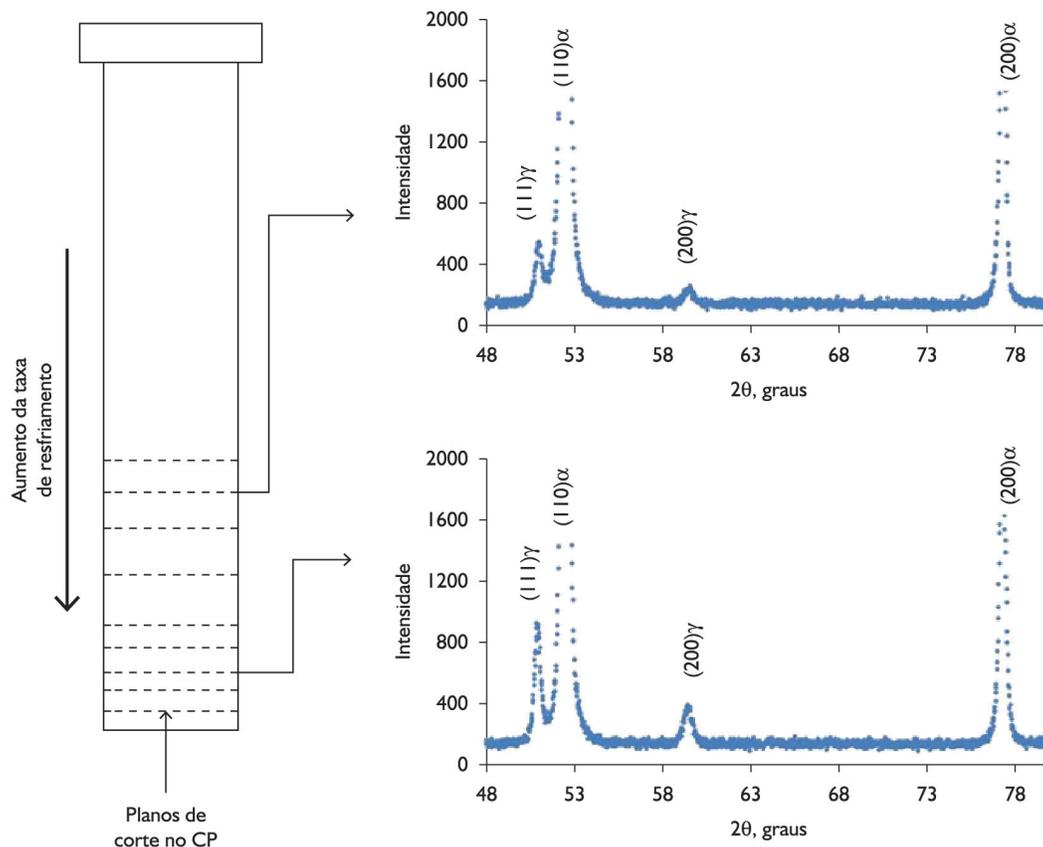


Figura 1. Desenho esquemático do corpo de prova (CP) Jominy e os planos de corte realizados para análise na difração. Para cada plano de corte foi realizado difração de raios X, conforme ilustrado (seis medidas de difração para cada plano).

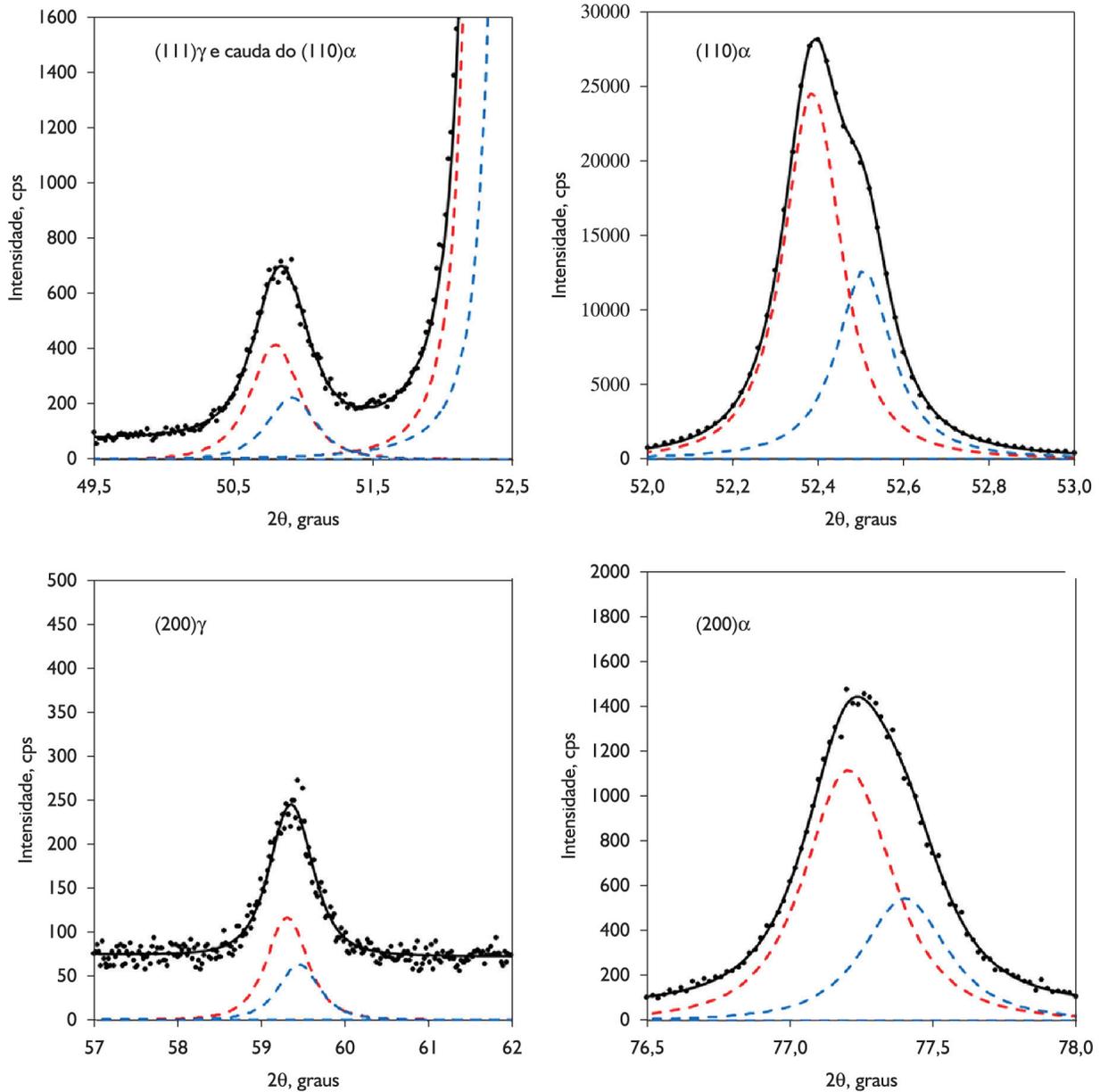


Figura 2. Difratoograma da amostra resfriada a uma taxa de 30,3°C/s. As linhas pontilhadas correspondem ao comprimento de onda $\lambda_{K\alpha 1}$ (pico mais alto) e ao comprimento de onda $\lambda_{K\alpha 2}$ (pico mais baixo). Os pontos são as medidas experimentais e a linha contínua o resultado do modelamento matemático completo.

Tabela 3. Parâmetros otimizados da função de Pearson VII, pelo método dos mínimos quadrados, correspondente ao difratograma da Figura 2. Comprimento de onda do cobalto $\lambda_{K\alpha 1}$ e $\lambda_{K\alpha 2}$ de 1,78892 e 1,79278 Å, respectivamente. O parâmetro M é adimensional, os outros parâmetros I_0 , x_0 , K e I têm unidades relacionadas à medição do espectro de difração.

Parâmetro	$K\alpha_1$				$K\alpha_2$			
	(111)γ	(110)α	(200)γ	(200)α	(111)γ	(110)α	(200)γ	(200)α
K (graus ⁻¹)	4,47	11,95	3,20	5,14	4,47	12,67	3,20	5,43
x_0 (graus)	50,80	52,39	59,31	77,20	50,92	52,51	59,45	77,40
M	1,70	1,42	1,90	1,62	1,70	1,17	1,90	1,46
I_0 (cps)	418	24.632	117	1.120	226	12.714	63	547
I (graus.cps)	218	5.177	82	517	118	2.795	44	249

resultado da fração volumétrica de austenita retida para todos os 18 planos de corte está mostrado na Figura 3a. Cada ponto do gráfico corresponde à média das seis medidas. A fração de austenita retida cresce a partir de taxas de resfriamento baixas até aproximadamente 16,6°C/s. A partir deste valor, a fração de austenita decresce ligeiramente com o aumento da taxa de resfriamento.

3.2 Teor de Carbono da Austenita Retida

A avaliação do teor de carbono (C_γ) foi feita em função da medida do parâmetro de rede (a_γ) obtido a partir da difração do pico (200) γ , de acordo com a Equação 5, onde o efeito do silício e manganês foram considerados desprezíveis em relação ao carbono [9]:

$$a_\gamma = 3,4567 + 0,0467C_\gamma \quad (5)$$

Para a medida do parâmetro de rede da austenita foi inicialmente calculado o parâmetro da ferrita para o pico (200) α , cujo resultado de 112 medições, referente à radiação $\lambda_{K\alpha 1}$, apresentou valor $2\theta_{K\alpha 1}$ de 77,2047°. Desta forma, para cada medição realizada, foi introduzido um fator de correção ($f_{2\theta}$) que é a diferença entre este valor médio e o valor individual de $2\theta_{K\alpha 1}$ referente ao pico (200) α (Equação 6):

$$f_{2\theta} = 77,2047 - 2\theta_{K\alpha 1}^{(200)} \quad (6)$$

Desta forma, o parâmetro de rede corrigido da austenita foi calculado através da equação de Bragg para o pico (200) γ , e é dado pela Equação 7:

$$a_\gamma = \frac{\lambda}{\text{sen}[(2\theta + f_{2\theta})/2]} \quad (7)$$

A Figura 3b mostra o comportamento do teor de carbono na austenita retida em função da taxa de resfriamento para a amostra testada. É observado que o teor de carbono cresce com o aumento da taxa de resfriamento, com comportamento similar ao da Figura 3a.

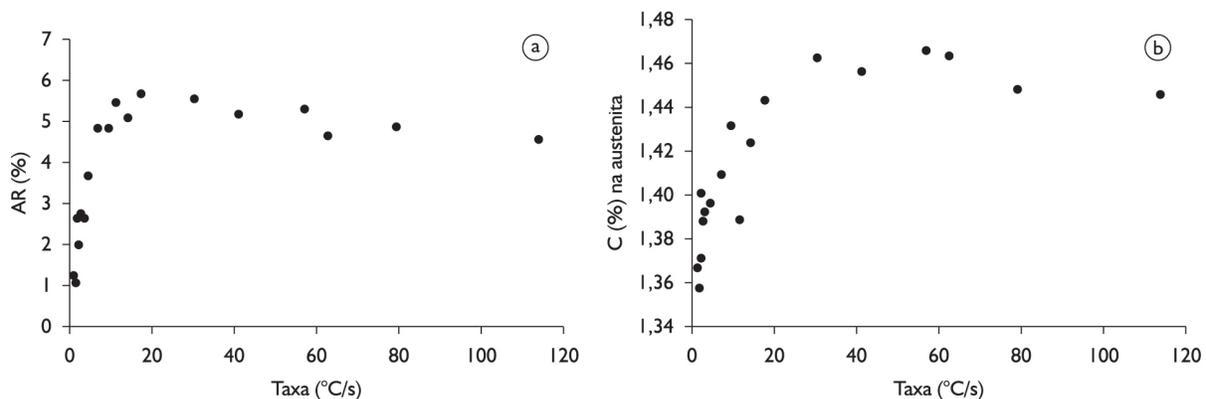


Figura 3. (a) Fração volumétrica da austenita retida (AR) em função da taxa de resfriamento; e (b) teor de carbono da austenita retida como função desta taxa.

3.3 Forma do Pico (200) α

Foi observado que o parâmetro K da equação de Pearson VII, referente à radiação $\lambda_{K\alpha 1}$, apresenta um comportamento característico em função da presença da fase majoritária. Sendo assim, para uma taxa de resfriamento baixa, onde a ferrita é a fase em maior fração volumétrica, o valor deste parâmetro K apresenta um valor elevado. Este parâmetro tem seu valor diminuído com a presença de bainita e apresenta os menores valores para taxas de resfriamento elevadas, onde a fase majoritária é a martensita. O comportamento deste parâmetro é ilustrado na Figura 4, onde são mostradas, também, as microestruturas características para cada região e o aspecto do pico (200) α para dois valores extremos de K .

A Figura 5 mostra as medidas do % de austenita retida em função da taxa de resfriamento, resultados da Figura 3a, porém com o eixo da abcissa em escala logarítmica invertida, da maneira que é usual nos diagramas TRC. A taxa para ocorrência máxima de austenita retida corresponde a 16,6°C/s (1.000°C/min). A taxa para ocorrência mínima de austenita retida, extrapolação para AR(%)=zero na Figura 5, é de 0,8°C/s (50°C/min). Estes valores estão em coerência com a previsão do parâmetro K , conforme mostrado na Figura 4.

4 DISCUSSÃO

Os resultados mostraram que a presença de austenita retida se inicia na taxa de 0,8°C/s e tem sua fração volumétrica crescente com da taxa de resfriamento. Para taxa próxima de 16,6°C/s a austenita retida passa por um máximo e ficando estabilizada, ou ligeiramente decrescente, para taxas superiores.

Em relação à microestrutura, existem três regiões de predominância das fases. Para a região de baixas taxas (inferior a 16,6°C/s, mas acima de 0,8°C/s), a fase predominante é ferrita com presença de perlita e bainita. Para a região intermediária, com taxas entre 16,6°C/s e

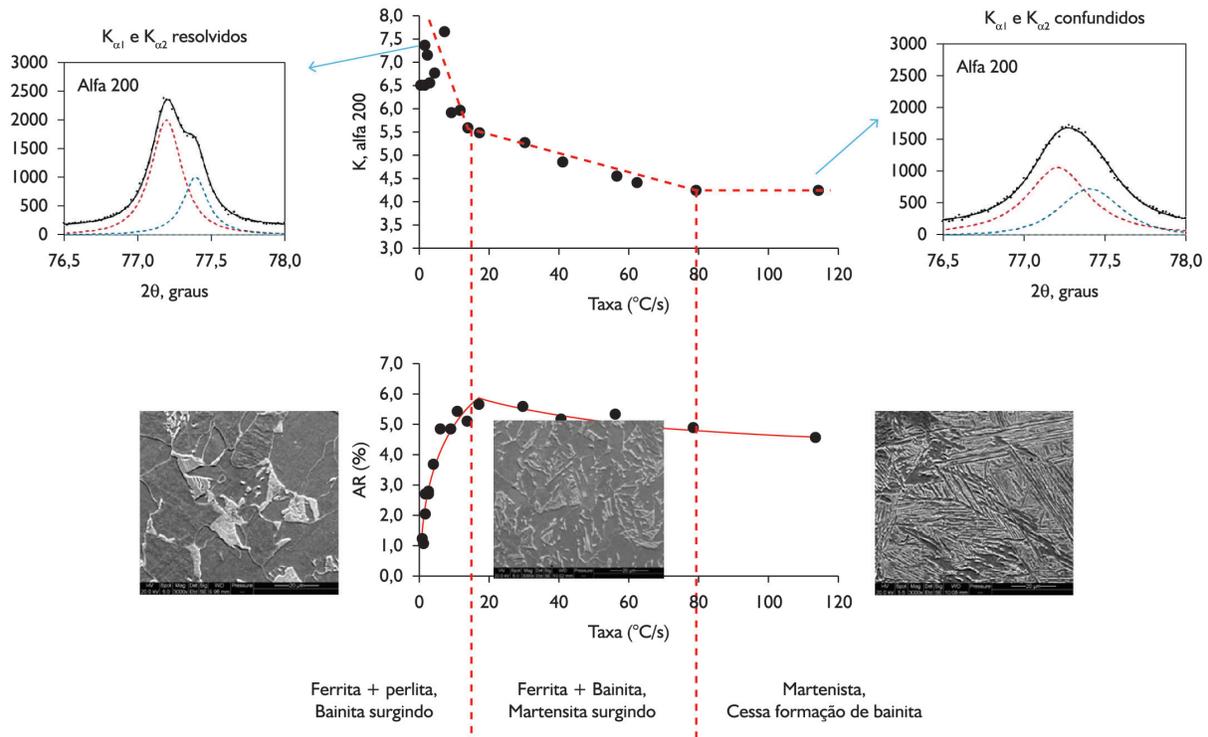


Figura 4. Variação do parâmetro K da função de Pearson VII do pico (200) α com a taxa de resfriamento e comparação com o teor de austenita retida. As micrografias de MEV (ataque com Nital 2%, aumento de 3.000X no original), mostram as fases majoritárias em cada uma das três regiões principais. Os dois gráficos menores mostram como a forma do pico (200) α é afetada pela taxa de resfriamento.

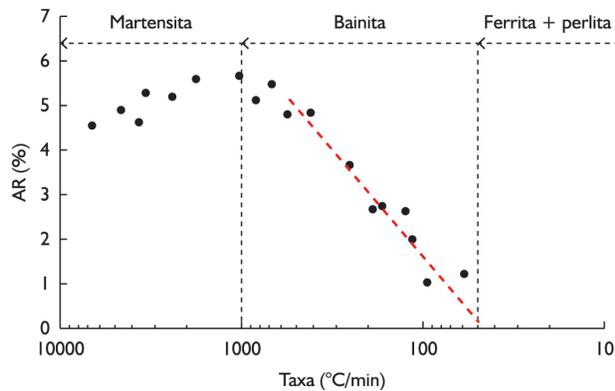


Figura 5. Fração volumétrica da austenita retida em função da taxa de resfriamento no ensaio Jominy. Escala logarítmica invertida na abscissa. Início de formação de bainita, e de austenita retida, em torno de 50°C/min. Início de formação martensítica em torno de 1.000°C/min.

80°C/s a fase predominante é bainita com presença crescente de martensita. Finalmente para taxas superiores a 80°C/s a fase predominante é martensita.

A ocorrência de um máximo de austenita retida pode estar associada ao teor de carbono da austenita. A austenita tem o teor de carbono aumentado devido ao aumento gradativo de bainita. Com o surgimento da martensita a partir de 16,6°C/s, o teor de carbono na austenita retida é gradativamente reduzido até o completo desaparecimento da bainita. A partir da taxa de 80°C/s, a austenita apresenta

um teor de carbono mais baixo e, portanto menos estável, pois a martensita formada tem composição da fase “mãe” restando assim, menos carbono presente na austenita.

O surgimento das fases majoritárias ferrita, bainita e martensita pode ser acompanhado através do comportamento do parâmetro K da função de Pearson VII, do pico (200) α referente ao comprimento de onda $\lambda_{K\alpha 1}$. Para ferrita, o valor deste parâmetro apresenta um valor mais elevado em relação aos valores apresentados quando a estrutura contém a presença de martensita/bainita. Assim existe separação clara entre os picos referentes aos comprimentos de onda $\lambda_{K\alpha 1}$ e $\lambda_{K\alpha 2}$, quando a estrutura é majoritariamente ferrítica, mas estes picos aparecem confundidos quando a estrutura é majoritariamente martensítica.

Para ausência de austenita retida, e outras fases duras associadas, é necessária uma taxa de resfriamento inferior a 0,8°C/s, guiando assim o projeto do ciclo de resfriamento do fio máquina no processo Stelmor®, em aço a ser usado para eletrodos de solda. Desta forma, foi possível criar, também, uma alternativa para tratamento do fio máquina, antes da trefilação, com a implantação de ciclo mais rápido em substituição ao ciclo anteriormente utilizado (recozimento intercrítico), com os ganhos de tempo e energia associados a esta simplificação.

A proporcionalidade da austenita retida com o surgimento de fases duras gera, ainda, a possibilidade de se usar a difração de raios X como exame liberatório de fio máquina deste tipo de aço destinado a trefilação direta.

5 CONCLUSÕES

A combinação da técnica de seccionamento de corpo de prova Jominy com medição de espectros de difração de raios X, permitiu a avaliação quantitativa da presença de austenita retida em aço para eletrodo. A partir desses dados pode-se concluir que a fração volumétrica da austenita varia com a taxa de resfriamento e apresenta um máximo para 16,5°C/s.

Os espectros de difração de raios X foram otimizados através do método dos mínimos quadrados de função não linear, com modelagem através da função Pearson VII e utilização apenas das raia $K\alpha$ referente ao comprimento de onda $\lambda_{K\alpha 1}$, o que gerou melhor precisão nas medidas de austenita retida.

Através da avaliação do parâmetro K da função Pearson VII, modelando o pico $(200)\alpha$, referente ao comprimento de onda $\lambda_{K\alpha 1}$, é possível prever a fase majoritária presente.

O teor de carbono na austenita retida segue o comportamento da fração volumétrica, aumentando

com a taxa de resfriamento e saturando, ou diminuindo discretamente, com o surgimento de martensita.

Para que ocorra ausência de austenita retida e de outras fases duras associadas, é necessária uma taxa de resfriamento inferior a 0,8°C/s, guiando assim o projeto do ciclo de resfriamento no Stelmor®, quando se procede à laminação de aço para ser usado na trefilação de arames de eletrodos de solda. Com isto houve ganho significativo através da simplificação e redução de custo de tratamento térmico posterior no cliente.

O conhecimento da proporcionalidade da austenita retida com a presença de fases duras passa a permitir o uso da difração de raios X como exame liberatório de fio máquina neste tipo de aço.

Agradecimentos

Os autores agradecem a ArcelorMittal Monlevade pelo suporte a este projeto assim como a CAPEX/PROEX pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 Timokhina IB, Hodgson PD, Pereloma EV. Effect of microstructure on the stability of retained austenite in transformation-induced-plasticity steels. *Metallurgical and Materials Transactions. A, Physical Metallurgy and Materials Science*. 2004;35(8):2331-2341. <http://dx.doi.org/10.1007/s11661-006-0213-9>.
- 2 Kandpal BC, Chutani A, Harsimran AG, Sadanna C. A review on Jominy test and determination of effect of alloying elements on hardenability of steel using Jominy end quench test. *International Journal of Advances in Engineering & Technology*. 2011;1(3):65-71.
- 3 Cullity BD, Stock SR. *Elements of X-ray diffraction*. 3. ed. New Jersey: Prentice Hall; 2001.
- 4 Michette AG, Pfautsch SJ. Laser plasma x-ray line spectra fitted using the Pearson VII function. *Journal of Applied Physics D: Applied Physics*. 2000;33(10):1186-1190. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/33/10/308>.
- 5 Dmitrieva O, Ponge D, Inden G, Millan J, Choi P, Sietsma J, et al. Chemical gradients across phase boundaries between martensite and austenite in steel studied by atom probe tomography and simulation. *Acta Materialia*. 2011;59(1):364-374. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2010.09.042>.
- 6 American Society for Testing and Materials. *ASTM A255-2: Standard test methods for determining hardenability of steel*. West Conshohocken: ASTM; 2002.
- 7 American Society for Testing and Materials. *ASTM E975-95: X-ray determination of retained austenite in steel with near random crystallographic orientation*. Philadelphia: ASTM; 1995.
- 8 Billo EJ. *Excel for scientists and engineers*. New York: John Wiley and Sons; 2007. Nonlinear regression using the solver; p. 313-339. <http://dx.doi.org/10.1002/9780470126714.ch14>.
- 9 Roberts CS. Effect of carbon on the volume fraction and lattice parameters of retained austenite and martensite. *Journal of Metals Transactions AIME*. 1953;197:203-204.

Recebido em: 14 Set. 2014

Aceito em: 29 Jan. 2015