

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

BEATRIZ GUALBERTO CARRARA

**Estudo da transformação de fase  $\alpha \rightarrow \gamma$  no aço microligado API 5L – X80  
usando a difração de raios-X *in-situ***

São Carlos

2019



BEATRIZ GUALBERTO CARRARA

**Estudo da transformação de fase  $\alpha \rightarrow \gamma$  no aço microligado API 5L – X80  
usando a difração de raios-X *in-situ***

**Versão Original**

Monografia apresentada ao curso de Engenharia de Materiais e Manufatura, da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Engenheira de Materiais e Manufatura.

Orientador: Prof. Dr. Haroldo Cavalcanti Pinto

São Carlos

2019

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTA TRABALHO,  
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS  
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da  
EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

C313e Carrara, BEATRIZ  
Estudo da transformação de fase alpha para gamma  
no aço microligado API 5L - X80 usando a difração de  
raios-X in-situ / BEATRIZ Carrara; orientador Haroldo  
Cavalcanti-Pinto. São Carlos, 2019.

Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais  
e Manufatura) -- Escola de Engenharia de São Carlos da  
Universidade de São Paulo, 2019.

1. transformações de fase. 2. cinética. 3. aço  
microligado. I. Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

## FOLHA DE APROVAÇÃO

<b>Candidato:</b> Beatriz Gualberto Carrara
<b>Título do TCC:</b> Estudo da transformação de fase alpha para gamma no aço microligado API 5L-X80 usando a difração de raios-x in-situ
<b>Data de defesa:</b> 14/06/2019

Comissão Julgadora	Resultado
Professor Associado Haroldo Cavalcanti Pinto (orientador)	10,0
Instituição: EESC - SMM	
Professor Doutor Alessandro Roger Rodrigues	10,0
Instituição: EESC - SEM	
Leandro Nakamura	9,0
Instituição: Universidade do Sarre - Alemanha -	

Presidente da Banca: **Professor Associado Haroldo Cavalcanti Pinto**



(assinatura)



*“Todos esses que aí estão*

*Atravancando o meu caminho,*

*Eles passarão...*

*Eu passarinho! ”*

*(Mário Quintana)*





## **AGRADECIMENTOS**

Ao prof. Dr. Haroldo Cavalcanti pela orientação e paciência ao longo da execução deste trabalho.

Ao Leandro Nakamura pelo fornecimento dos dados analisados e pela solicitude perante os meus questionamentos.

Aos meus pais, João Paulo e Norma, pelo apoio financeiro e emocional, sem os quais me formar na universidade seria impossível.

Às minhas irmãs, Julia e Luiza, por serem minhas melhores companheiras nesta jornada.

Às famílias Gualberto e Carrara por comemorarem comigo todos os meus passos.

À turma 2014 pelos melhores cinco anos da minha vida, em especial Bel, Bruna e Tata pelos cafés na Mecânica, estudos e sorrisos.

Às minhas amigas de infância: Aryel, Lívia, Luiza, Maisa e Mariana pela amizade incondicional.

Ao Gabriel e ao Lucas pelo acolhimento e parceria em todas as viagens a São Carlos.

Ao CAASO e ao ENACTUS por completarem minha formação como ser humano, abrindo-me os olhos para a sociedade em que vivemos.

Por fim, agradeço à Universidade de São Paulo pelo ensino público, gratuito e de qualidade. A universidade pública deve ser para todos!



## RESUMO

Carrara, B. **Estudo da transformação de fase  $\alpha \rightarrow \gamma$  no aço microligado API 5L – X80 usando a difração de raios-X *in-situ***. 60f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

Aços bifásicos são uma categoria importante dentro da classe de aços avançados de alta resistência, pois sua microestrutura de matriz ferrítica com ilhas austeníticas o confere propriedades mecânicas muito características. Assim é um dos precursores dos aços com melhor relação peso/desempenho atendendo às demandas de engenharia do ramo automobilístico e aeronáutico. A análise de microestrutura sob influência de temperatura faz-se importante na caracterização das propriedades mecânicas do material durante a fabricação ou serviço. Neste trabalho, a transformação de fase  $\alpha \rightarrow \gamma$  em condição isócrona em aço API 5L- X80 foi observada sob dois mecanismos: difração de raios X e dilatométrica. Assim, foram obtidos parâmetros cinéticos, coeficiente de Avrami e constante  $K_0$ , e próprios da estrutura cristalina como fração em peso de cada fase e coeficientes de expansão térmica. Mostrou-se que, para este estudo, a transformação de fase é do tipo celular com nucleação nos vértices dos grãos e, adicionalmente, que a temperatura de início da transformação de fases está próxima dos 998 K, condizente com a literatura.

**Palavras-chave:** Transformações de fase. Cinética. Aço microligado.



## ABSTRACT

Carrara, B. **Study of the  $\alpha \rightarrow \gamma$  phase transformation in the API 5L-X80 microalloyed steel using in-situ X-ray diffraction.** 60p. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

Dual phase steels are an important category within the class of advanced high strength steels due to their ferritic-austenitic microstructure, which provides their unique mechanical properties. Therefore, they are one of the precursors of the steels with the best relation weight / performance meeting the engineering demands of the automotive and aeronautical sectors. The analysis of microstructure under influence of temperature becomes important in the characterization of the mechanical properties of the material during its manufacture or service. In this work, the  $\alpha \rightarrow \gamma$  phase transformation in isochronous condition in API 5L-X80 steel was observed under two mechanisms: X-ray diffraction and dilatometry. Thus, kinetic parameters, such as Avrami coefficient and constant  $K_0$ , and also crystalline structure parameters were obtained like the fraction by weight of each phase and coefficients of thermal expansion. It has been shown that, for this study, the phase transformation is the cellular type with nucleation at the grain edges and, additionally, that the phase transformation starting temperature is close to 998 K, consistent with the literature.

**Key words:** Phase transformations. Kinetics. Micro-alloyed steels.



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>.....</b>
<b>2 OBJETIVO.....</b>	<b>17</b>
<b>3 REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>18</b>
<b>3.1 Aços bifásicos (DP).....</b>	<b>18</b>
<b>3.2 Propriedades mecânicas dos aços bifásicos.....</b>	<b>19</b>
<b>3.3 Transformação de fase em estado sólido.....</b>	<b>21</b>
3.3.1 Cinética da transformação de fase.....	22
<b>3.4 Difração de raios X.....</b>	<b>24</b>
<b>3.5 Lingotamento contínuo.....</b>	<b>28</b>
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>30</b>
<b>4.1 Materiais .....</b>	<b>30</b>
<b>4.2 Método de Rietveld.....</b>	<b>30</b>
4.2.1 Modelagem de <i>background</i> .....	32
4.2.2 Funções de pico.....	33
4.2.2.1 <i>Assimetria de pico</i> .....	33
4.2.2.2 <i>Deslocamento de pico</i> .....	34
4.2.3 Correções de textura.....	34
4.2.3.1 <i>Abordagem March-Dollase</i> .....	35
4.2.4 Fator de temperatura e vibração termal (B).....	35
<b>4.3 Análise por dilatométrica.....</b>	<b>36</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>36</b>
<b>5.1 Análise de microestrutura por difração de Raios X.....</b>	<b>36</b>
<b>5.2 Análise por dilatométrica.....</b>	<b>46</b>
<b>5.3 Cinética da transformação de fases.....</b>	<b>52</b>
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>56</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>58</b>





## 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento dos aços permitiu grandes descobertas tecnológicas em vários campos como energia, segurança, transportes e infraestrutura (Tasan et al., 2014). Porém, com o passar dos anos, a demanda pela utilização de materiais mais leves, de custo relativamente baixo e alto desempenho vem aumentando de modo a fornecer suporte adequado para o estilo de vida que a humanidade desenvolveu no século XXI (Gorni, 2009).

A indústria automobilística é a principal responsável por essas solicitações de mercado e também pelas evoluções no campo metalúrgico. Com a crise do petróleo na década de 1970, essa urgência ficou ainda mais clara. É nesse contexto que surge a classe de aços avançados de alta resistência (AHSS – Advanced High Strength Steels) cujas propriedades mecânicas são tão boas quanto a dos aços já existentes no mercado, porém com o uso de menos material. Ou seja, materiais mais leves, levando a um melhor desempenho do componente de diversas aplicações (Gorni, 2009).

Considerado o aço AHSS com melhor estampabilidade, o aço bifásico apresenta em sua microestrutura uma matriz ferrítica com martensita, promovendo propriedades mecânicas bastante características (Thomas, 1981). Foi um dos precursores na busca de componentes com redução de peso, bem como na manufatura de produtos planos conformáveis, destinados à construção civil, naval, tubos condutores de combustível, etc (Gorni, 2009).

Adicionalmente, do ponto de vista da engenharia, tais propriedades são simples de serem obtidas: processamentos termodinâmicos bem como a diminuição nos elementos de liga com o objetivo de, simultaneamente, aumentar a ductilidade e a resistência mecânica (Tasan et al., 2014).

Este trabalho é a primeira etapa da análise de microestrutura de aço bifásico para a observação de propriedades mecânicas após tratamentos térmicos.

## 2. OBJETIVO

O objetivo do presente estudo é a observação da influência da temperatura na evolução microestrutural da formação de austenita em aço API 5L- X80 por meio de

análise por difratometria de raio X *in-situ* e dilatométrica, utilizando o modelo proposto por Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK).

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

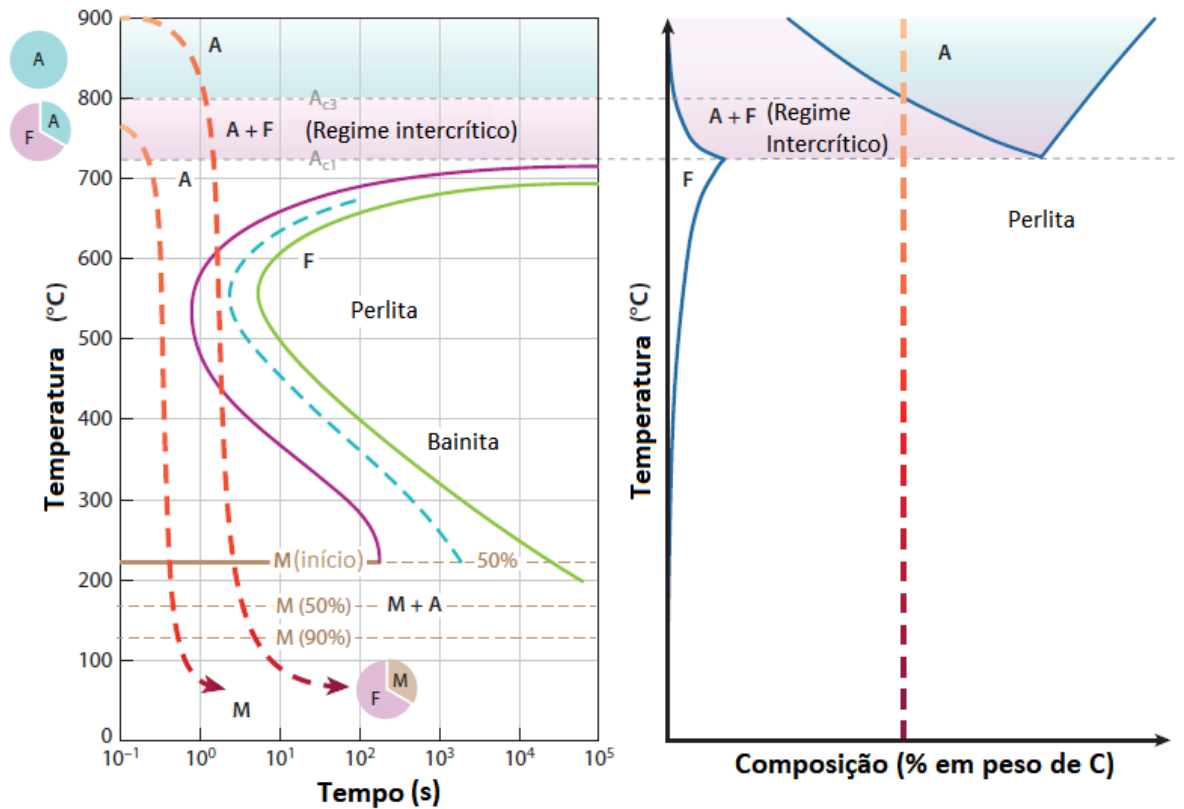
#### 3.1. Aços bifásicos (DP)

Os aços bifásicos são uma categoria dos aços avançados de alta resistência (AHSS, do inglês: advanced high strength steels). Os primeiros a surgirem foram os aços de alta resistência e baixa liga (HSLA, do inglês: high strength low alloy). Estes são caracterizados por microestrutura com alto grau de refino, micro-adições de elementos de liga como Nb e Ti, bem como maior resistência mecânica que outros aços devido ao baixo teor de carbono. Porém, apresentando perdas em sua estampabilidade (Gorni, 2009).

Os aços DP aparecem como a alternativa mais proeminente na solução desse inconveniente. Como o próprio nome sugere, apresentam duas fases constituídas por 80 a 85% de matriz ferrítica com 15 a 20% de martensita dura. Também contém de 0,06 a 0,15% de teor de carbono e podem ser ligados a manganês, cromo, molibdênio, silício, vanádio e nióbio (Tasan et al., 2014; Gorni, 2009).

A curva de resfriamento e o diagrama ferro-carbono (Figura 1) abaixo descrevem os processos de resfriamento para obtenção do aço bifásico. Nela, A refere-se à austenita, F, à perlita e M, à Martensita.  $A_{C1}$  é a temperatura de início da austenitização e  $A_{C3}$  é a temperatura em que toda a ferrita foi transformada em austenita, evidenciam as temperaturas de formação da ferrita e da austenita, de interesse para este estudo.

Figura 1 – À esquerda: curva de resfriamento (TTT) para obtenção de aço bifásico e À direita: diagrama ferro-carbono.



Fonte: Tasan et al., 2014. Adaptado.

Os processos de fabricação de aços bifásicos são importantes fatores de influência em suas propriedades mecânicas, pois estas estão intimamente ligadas com suas microestruturas, como tamanho de grão e parâmetros de rede, da mesma maneira que a textura cristalográfica, a razão entre as durezas das duas fases, etc (Gorni, 2009). Deve-se ressaltar que as condições iniciais da formação de austenita e, portanto, a cinética de sua transformação (Tian et al., 2017).

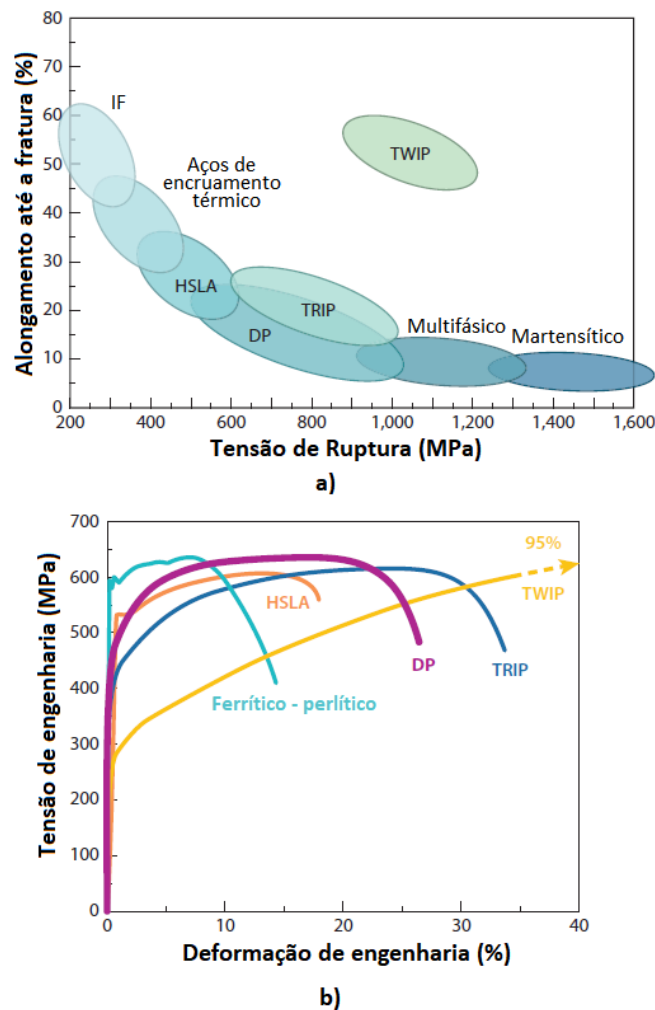
### 3.2. Propriedades mecânicas dos aços bifásicos

O aço bifásico, dada sua microestrutura de matriz macia com áreas de dureza, possui boa conformabilidade aliada a um alto coeficiente de encruamento, escoamento contínuo, bons limites de escoamento e de resistência à tensão (Gorni, 2009). Essas características o tornam ideal como matéria prima para indústria

automotiva, fabricação de chapas para indústria naval, assim como estruturas tubulares para transporte de óleo e gás a baixas temperaturas (Tian et al., 2017).

Quando comparado a outros aços de alto desempenho, apresenta comportamento parecido ao de aços HSLA, porém com maior resistência e ductilidade, maior deformação antes da ruptura, além de escoamento contínuo como supracitado. A figura 2 ilustra as comparações entre o aço bifásico com aços livres de elementos intersticiais (IF), aços de plasticidade induzida por transformação (TRIP), aços cuja deformação ocorre por maclação (TWIP) e aços multifásicos, martensíticos e de encruamento térmico.

Figura 2 – Comparação das propriedades dos aços DP com outros aços avançados: a) tensão de ruptura versus alongamento total; b) gráfico de deformação versus tensão de engenharia

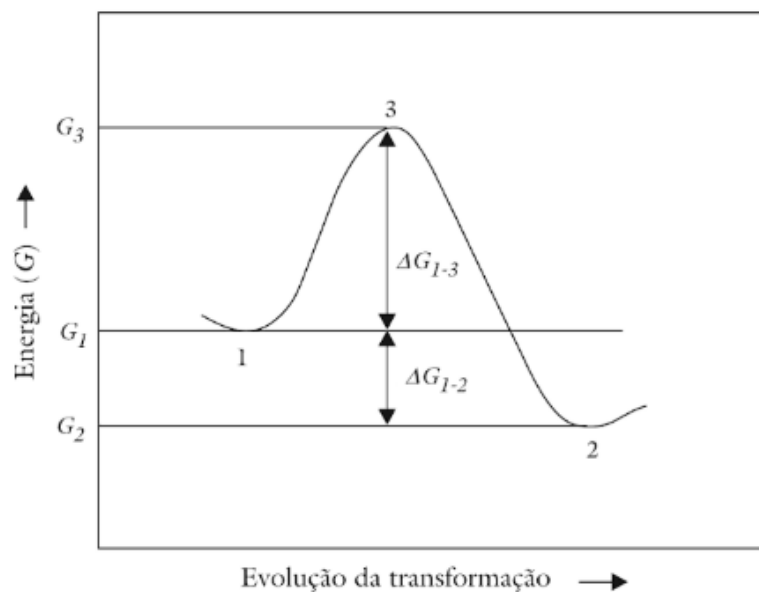


### 3.3. Transformação de fase em estado sólido

Porter et al. (2009) definem fase como a “porção do sistema cujas propriedades e composição são homogêneas e distintas de outras porções do sistema” cuja transformação ocorre quando o estado inicial do sistema é instável em relação ao estado final transformado. Termodinamicamente, essa instabilidade é calculada pela energia livre de Gibbs (Eq. 1), em que  $G_1$  e  $G_2$  referem-se à energia livre no estado inicial e final, respectivamente. Para transformações de fases espontâneas, a variação de  $G$  deve ser menor que zero (Figura 3).

$$\Delta G = G_1 - G_2 < 0 \quad (\text{Eq. 1})$$

Figura 3 – Variação da energia livre em função de uma transformação sofrida por um sistema material em direção a um estado de maior equilíbrio termodinâmico



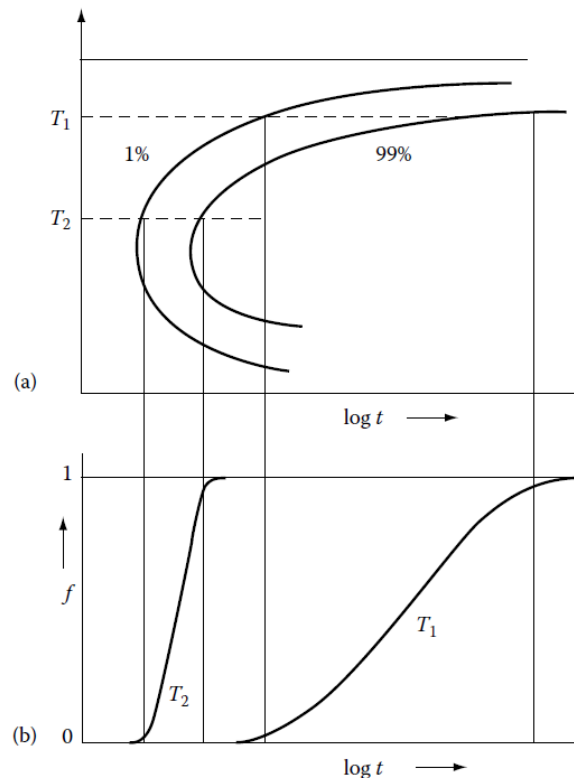
Fonte: Santos, 2017. Adaptado.

Para a maioria dos materiais metálicos, a nova fase surge a partir de sítios de nucleação e crescimento dentro da fase “mãe”. Durante a nucleação, as pequenas partículas dos núcleos formados crescem até um tamanho crítico para assim serem capazes de continuar crescendo até a formação da nova fase. E, ao invés de se transformar diretamente para o estado de equilíbrio (ponto 2 da Figura 3), forma uma fase metaestável (ponto 3 da figura 3) (Campbell, 2008). Para o aço de baixo carbono aqui estudado, a fase “mãe” é a ferrita ( $\alpha$ ) e a fase obtida ao fim da transformação é a austenita ( $\gamma$ ).

### 3.3.1. Cinética da transformação de fase

Numa transformação de fases que ocorre isotermicamente, a fração da fase transformada é uma função de tempo ( $t$ ) e temperatura ( $T$ ), como no diagrama TTT abaixo.

Figura 4 – Porcentagem de transformação versus tempo para diferentes temperaturas



Fonte: Porter et al., 2009.

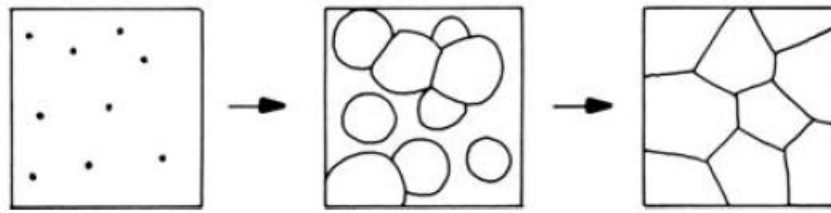
São fatores importantes nessa transformação: taxa de nucleação, taxa de crescimento, densidade e distribuição dos sítios de nucleação e o impacto dos volumes transformados (Porter, Easterling e Sherif, 2009).

A transformação em meio sólido, pode ocorrer de duas maneiras distintas:

- transformação por precipitação: neste tipo, a fase “mãe” não se transforma totalmente em uma nova fase. Embora, haja mudança de composição, alguns átomos da estrutura original ficam retidos na fase transformada;

- transformação celular (Figura 5): neste tipo, a fase “mãe” origina, por completo, uma nova fase final. Por exemplo, o ferro  $\gamma$  se tornando ferro  $\alpha$  e  $\beta$  em temperaturas mais baixas (Campbell, 2008).

Figura 5 – Transformação celular



Fonte: Porter et al., 2009. Adaptado.

O modelo matemático que descreve a taxa de transformação de fases isotérmica é dado por:

$$f(t) = 1/3 \cdot \pi \dot{N} v^3 t^4 \quad (\text{Eq. 2})$$

Nela,  $t$  é o tempo;  $\dot{N}$ , a taxa de nucleação e  $v$  é a velocidade do desenvolvimento das células em transformação. A fórmula pode ser rearranjada de maneira exponencial já que, ao final da transformação celular, a taxa de crescimento fica muito pequena (Porter et al., 2009). Assim, tem-se:

$$f(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (\text{Eq. 3})$$

Em que  $k = 1/3 \cdot \pi \dot{N} v^3$  e  $n$ , o coeficiente de Avrami. Esse modelo recebe o nome de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov. Os valores de  $n$  estão categorizados e determinam para cada tipo de transformação, um tipo de nucleação correspondente conforme tabela 1.

Tabela 1 - Valores de  $n$  da equação de Avrami (Eq. 3)

Tipo de transformação	Tipo de nucleação	Valor de $n$
Celular	Taxa de nucleação constante	4
	Taxa zero de nucleação	3
	Nucleação nos cantos dos grãos	2
	Nucleação nos contornos de grãos	1
Precipitação	Taxa de nucleação constante	2,5
	Taxa zero de nucleação	1,5
	Engrossamento de agulhas	1
	Engrossamento de placas	0,5

Fonte: Campbell, 2008. Adaptado.

As equações 2 e 3, como previamente citado, descrevem a mudança de fases em temperatura constante. Para a transformação  $\alpha \rightarrow \gamma$ , usou-se um modelo adaptado (Zhang, 2002), uma vez que as amostras foram submetidas a aquecimento contínuo.

$$f(t) = 1 - \exp[-(\sum_{i=1}^m k_o \exp(-\frac{Q}{RT_i}) \Delta t)^n] \quad (\text{Eq. 4})$$

Em que  $f$  corresponde à fração de transformação de  $\gamma$  após  $m\Delta t$ ;  $R$  é a constante universal dos gases;  $Q$  é a energia de ativação envolvida no processo de nucleação e crescimento da austenita e  $k_o$ , a constante exponencial.

Além disso, a cinética para a formação de austenita é influenciada também pela taxa de aquecimento em que o experimento foi submetido (Oliveira et al., 2007). Assim, tem-se que a energia de ativação aparente em condições isócronas será dada pela Equação 5, em que  $Q_o$  e  $Q_1$  são constantes e  $txa$ , a taxa de aquecimento em K/s (Almeida et al., 2010).

$$Q = Q_o + Q_1 \ln(txa) \quad (\text{Eq. 5})$$

Dados os valores de temperatura, a fração de tempo e de  $R$ , é possível determinar  $n$  e, portanto, saber que tipo de transformação e nucleação ocorreram nas amostras deste estudo. Porém, para fazê-lo, a linearização da equação 4 faz-se necessária como proposto por Guimarães (2017):

$$\ln(-\ln(1-f(t))) = n \ln(s) + n \ln(K_o) \quad (\text{Eq. 6})$$

Em que  $s$  é igual a:  $\sum_{i=1}^m \exp(-\frac{Q}{RT_i}) \Delta t$ . Assim, por regressão linear,  $n$  será dado pelo coeficiente angular dessa equação, enquanto  $K_o$  será determinado pela interseção da reta com o eixo das abscissas.

### 3.4. Difração de Raios X

Os raios X são ondas eletromagnéticas que possuem altas energias e curtos comprimentos. Foram descobertos em 1895 por William Rontgen por meio de experimentos com tubos de raios catódicos. Essas práticas são consistidas por um tubo de vidro ligado à bomba de vácuo sob aplicação de diferença de potencial entre seus terminais, gerando uma corrente elétrica. Rontgen reproduziu o sistema, desta vez, protegendo o tubo de vidro da luz. Ao gerar o feixe elétrico, percebeu uma fluorescência em um papel com platino-cianeto de bário ao lado da mesa, mesmo o



tubo estando coberto. Assim, após investigação, verificou a existência de uma radiação invisível com propriedades parecidas com a da luz. Foram observadas as seguintes características: propagação em linha reta; alta capacidade de penetração, principalmente em materiais pouco densos; insensibilidade a campos magnéticos, bem como a habilidade de sensibilizar chapas fotográficas, Figura 6.

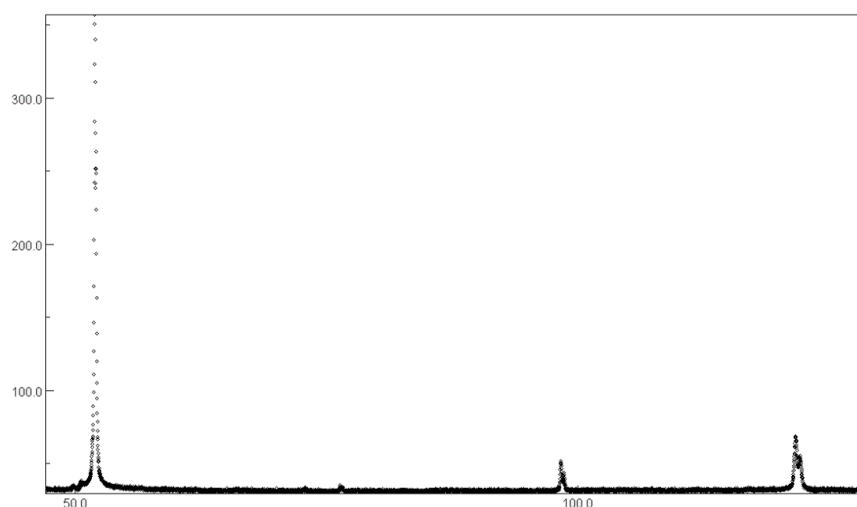
Figura 6 - Primeira imagem obtida por raio X por William Rontgen



Fonte: Martins,1998.

Pouco mais de 20 anos depois, os raios X foram utilizados para análises de cristais tridimensionais, sendo o primeiro difratograma publicado em 1912.

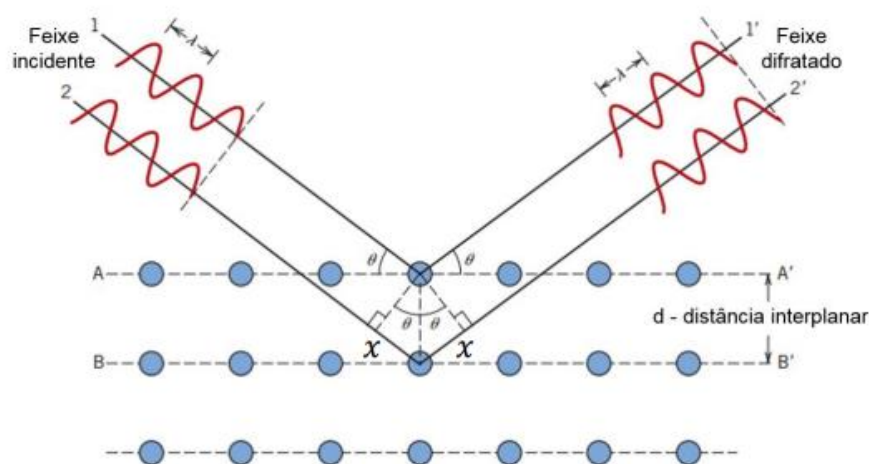
Figura 7 – Difratograma do Aço API 5L- X80 a 973K. Eixo das abscissas: ângulo  $2\theta$  e eixo das ordenadas: intensidade do Raio X.



Fonte: Nakamura, 2018.

Por definição, difração é o nome que se dá ao encontro de uma onda com diversos obstáculos regularmente separados que são capazes de dispersá-la e também possuem espaçamentos comparáveis em grandeza ao comprimento da mesma. Quando dois planos cristalinos paralelos são submetidos à incidência de uma feixe de raio X também paralelo e em fase, uma colisão elástica ocorre. Nela, os raios espalhados tem a mesma energia e a mesma fase que os raios incididos, conforme a figura 8 abaixo.

Figura 8 - Explicação da Lei de Bragg aplicada à difração de raios X



Fonte: Adaptado Callister, Rethwisch, 2007.

Dessa forma, relaciona-se, de maneira simples, o comprimento de onda ( $\lambda$ ) do raio X, a distância interplanar e o ângulo de incidência do feixe, como a fórmula abaixo descreve:

$$n\lambda = d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{Eq. 6})$$

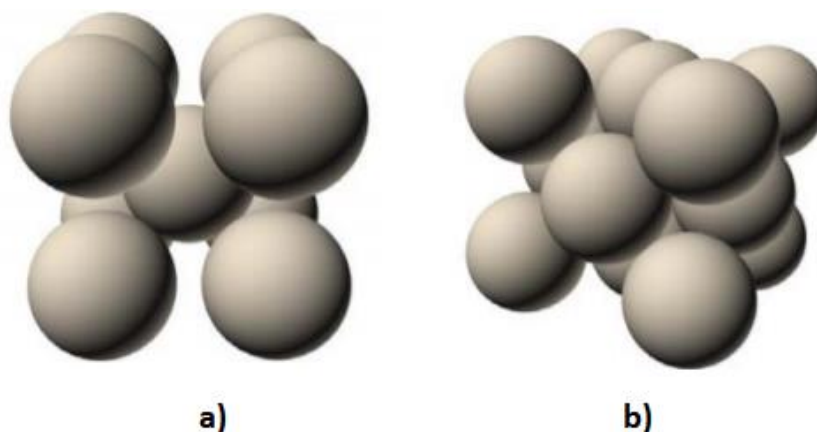
A equação supracitada é conhecida como Lei de Bragg cuja aplicação direta é sua capacidade de, dados um cristal com um  $d_{hkl}$  e um feixe coerente de raios X incidindo a um ângulo  $\theta$  da superfície do plano, fornecer um único comprimento de onda para essa distância interplanar (Chateigner, 2010). Desta forma, a difração de raios - X torna-se uma técnica amplamente utilizada para a caracterização de materiais, principalmente na identificação de fases cristalinas, porque a maioria dos átomos se ordenam em planos cristalinos separados por distâncias semelhantes aos comprimentos de onda de um raio X. Por meio do ângulo  $\theta$ , identifica-se a geometria e o tamanho da estrutura, enquanto o arranjo atômico é caracterizado por meio das

intensidades relativas dos feixes refratados. Além disso, o método apresenta vantagens como: confiabilidade dos resultados obtidos, simplicidade, rapidez e a possibilidade de análise de materiais multifásicos, como o aço do presente estudo.

Usualmente, na técnica de difração, utiliza-se uma amostra em pó. Suas numerosas partículas são chamadas de cristais e apresentam forma, tamanho e estado cristalino variáveis. Esses cristais, segundo Chateigner (2010), são “domínios tridimensionais que propagam um feixe de raio X incidente ou uma onda de neutrons de maneira coerente sem perda de fase”. Idealmente, um pó apresenta centenas de milhares dessas partículas em um estado cristalino perfeito de modo a garantir que todas as possíveis combinações de planos cristalográficos estejam disponíveis para a difração.

As amostras investigadas nesse estudo, apresentam em sua composição uma fase ferrítica (ferro  $\alpha$ ) e outra austenítica (ferro  $\gamma$ ), dado que a difração de raio X foi realizada em uma faixa de temperatura acima de  $A_{C1}$ . Para a primeira fase (ferrita), a rede é formada por unidades cúbicas de corpo centrado (CCC), formada por átomos localizados em suas 8 extremidades e um único átomo em seu centro, conforme figura 9a. Nela, os átomos se tocam pela diagonal. Já a fase  $\gamma$  é formada por células cúbicas de face centrada (CFC) caracterizadas por átomos em todos os seus vértices bem como em suas seis faces (Figura 9b). Cada uma dessas fases apresenta distâncias interplanares únicas o que possibilitará a análise por difratometria por raio X.

Figura 9 – Unidades cristalinas do ferro: a) cúbica de corpo centrado e b) cúbica de face centrada



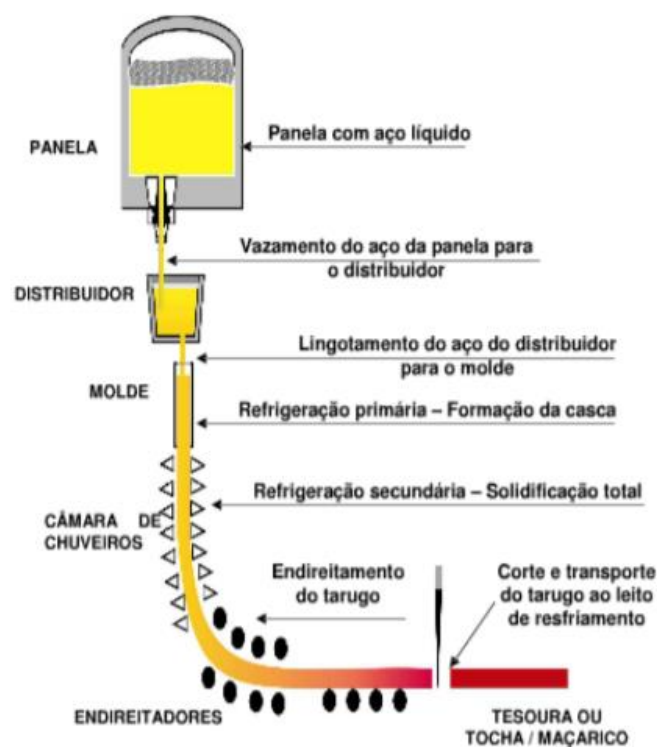
Fonte: Caram, 2009. Adaptado.

### 3.5. Lingotamento contínuo

O processo de lingotamento contínuo foi proposto por Sellers (1840), Laing (1843) e Bessemer (1846). Mas, somente cerca de 40 anos depois, Daelen, em 1887, propôs um projeto de lingotamento contínuo aplicável a aços para que Junghans, em 1933, aperfeiçoasse-o, recebendo o título de “pai das modernas máquinas de lingotamento contínuo” (Mourão et. al, 2007).

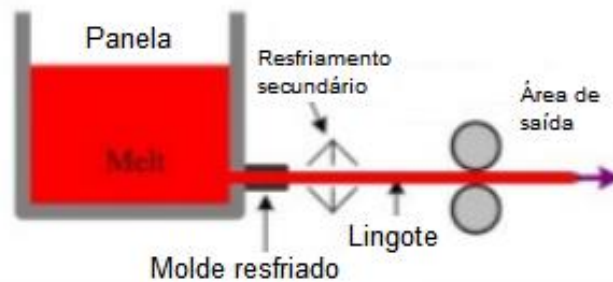
É baseado no vazamento de material metálico fundido por cilindros resfriados, solidificando-o em um formato de tarugo semiacabado para posterior laminação. Pode ser utilizado para solidificar grandes volumes de metais em seções transversais de diversas geometrias desde que simples. Existem três principais tipos de lingotamento contínuo: vertical, horizontal e em tiras; esquematizados nas figuras 10, 11 e 12 a seguir (Mourão et. al, 2007).

Figura 10 – Esquematização do processo de lingotamento contínuo vertical



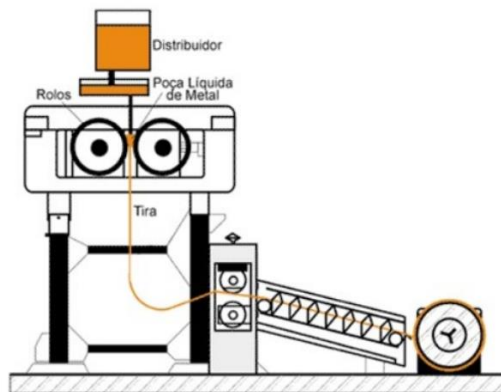
Fonte: Shibata. Silva, 2013.

Figura 11 - Esquemática do processo de lingotamento contínuo horizontal



Fonte: Almeida, 2019. Adaptado.

Figura 12 - Esquemática do processo de lingotamento contínuo em tiras



Fonte: Almeida, 2019. Adaptado.

Conforme ilustrado pelas figuras 10, 11 e 12 acima, o processo é constituído pelas seguintes etapas: a panela com o ferro líquido deixa-o vazar para o distribuidor. Em seguida, o material fundido passa pelo molde. Este possui mangueiras com água em suas paredes a fim de resfriar o material fazendo com que ele forme uma pele solidificada. Nessa etapa, dois fatores devem ser levados em consideração: a oscilação do molde e a lubrificação da pele solidificada. Eles devem ser bem ajustados para evitar a aderência da peça ao maquinário. Ao sair do molde, o material já no formato da seção transversal desejada é submetido a um contínuo resfriamento através da câmara de chuveiros até sua total solidificação. Ao final do processo, um longo lingote contínuo é formado (até 50m), portanto, ele deve ser seccionado conforme sua aplicação final.

Entre as vantagens do lingotamento contínuo, podem ser citadas: alto rendimento, maior produtividade, eliminação da etapa de desbaste, menor área de trabalho, redução no tempo total de produção, etc.

Porém, uma das principais desvantagens desse processamento é o fato de que, dada a produção em larga escala, as placas podem apresentar diferentes composições químicas ao longo de seus comprimentos. Assim, essas placas apresentam propriedades mecânicas desiguais. Caso essas diferenças estejam dentro da faixa de composição requerida, as placas podem ser utilizadas. Caso, contrário, o material é descartado para outra finalidade (Mourão et. al, 2007).

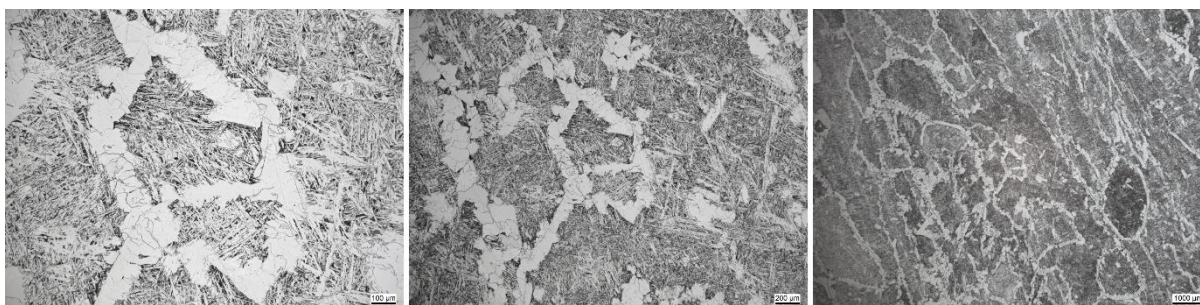
#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

##### 4.1. Materiais

Os materiais utilizados foram amostras de aço API 5L- X80 (tabela 2) obtidas em três direções ortogonais: AD, BD e CD por lingote fundido. Além disso, durante a difratometria por Raios X foram aquecidas de 923 K a 1223 K a taxa de 0,001 K/s.

Figura 13 – Micrografia de uma das amostras antes do aquecimento. Escala, da esq. para dir.:

100µm, 200µm, 1000µm



Fonte: Nakamura, 2018.

Tabela 2 - Composição química aço API 5L – X80 (% em peso)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	V+Nb	B
≤0,01	≤0,5	≤0,16	≤0,018	≤0,005	≤1,5	≤2,6	≤0,7	≤0,1	≤0,004

Fonte: Nakamura, 2018.

##### 4.2. Método de Rietveld

A técnica desenvolvida por Rietveld teve surgido no começo da década de 1960 e foi inicialmente proposta para a análise de pós através da difração de nêutrons. Porém, foi estendida para análises através da difração de raios-X. Trata-se de uma

análise quantitativa e qualitativa para a caracterização de materiais cristalinos em que a estrutura da amostra é conhecida (Chateigner, 2010).

O método considera a proporcionalidade entre os picos de difração e suas posições angulares (ângulo  $2\theta$ ) ao fator estrutural de cada fase para caracterização da mesma. As variáveis analisadas são:

- características do instrumento;
- parâmetros estruturais (parâmetros da célula unitária, posições atômicas, vibrações térmicas, etc);
- parâmetros de microestrutura ( tamanho de cristalitos e microdeformações);
- parâmetros da amostra (orientações preferenciais, tensões residuais, fração de fases) (Chateigner, 2010).

Assim, compara-se os difratogramas obtidos experimentalmente com difratogramas padrão previamente calculados a partir das informações da estrutura (parâmetros da célula unitária, posições atômicas, ocupações atômicas. Essa comparação é feita a partir da modelagem das variáveis supracitadas através da manipulação de diversas funções descritas nos itens 4.2.1 a 4.2.4.

Para o presente trabalho, foram utilizadas fichas padrão da austenita e da ferrita, disponíveis na *Inorganic Crystal Database*, cujas características estão elencadas na tabela 3.

Tabela 3 – Características das fichas técnicas padrão utilizadas como referência para o refinamento via MAUD

Fase	Estrutura cristalina	Parâmetro de rede (Å)
Ferrita	Cúbica de corpo centrado	2,899
Austenita	Cúbica de face centrada	3,527

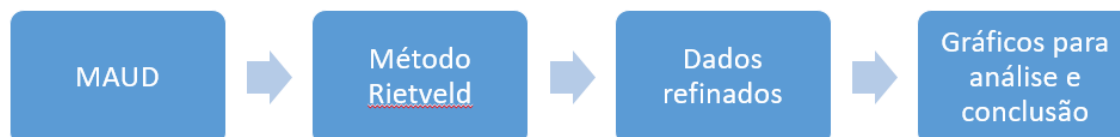
Fonte: própria autora.

Os refinamentos foram realizados no software MAUD do inglês *Materials Analysis Using Diffraction*. Além disso, para calibração de instrumento, foi utilizado o padrão SRM 660c ( $\text{LaB}_6$  = hexaboreto de lantânio) com  $d = 0.4156826 \pm 0.0000008$  nm a temperatura de 22,5 °C. As etapas propostas para o desenvolvimento do estudo



estão relacionadas na figura 14 e o detalhamento do refinamento citado na etapa 3 está descrito na tabela 4. Os valores de  $R_{wp}$  (Eq. 13) obtidos a partir do refinamento foram considerados satisfatórios quando abaixo de 5%.

Figura 14 – Fluxograma do desenvolvimento do trabalho



Fonte: própria autora.

Tabela 4 – Sequência do refinamento pelo método Rietveld utilizado no MAUD

Etapa	Parâmetros	Objetivos
1	Background + Scales parameters	Subtração de background e diminuição da influência das contribuições do instrumento
2	Incident Intensity + Beam displacement + Volume fraction	Ajuste de intensidade dos picos e fração volumétrica das fases
3	Cell length	Localização dos picos em 2th + refinamento da estrutura de cada fase
4	Tamanho de cristalito + microstrain	Formato dos picos + refinamento da estrutura de cada fase
5	Texture changing (March-Dollase)	Minimização dos deslocamentos por textura e influência da etapa 4
6	B Factor	Correções dos deslocamentos por temperatura e refinamento da estrutura (deve ser igual para as duas fases analisadas)

Fonte: Guimarães, 2017. Adaptado.

#### 4.2.1 Modelagem de *Background*

A contribuição dessa modelagem pode ser dada por duas abordagens distintas:

- empírica: em que vários parâmetros de refinamento são levados em conta;
- subtração de *background* via interpolação linear de pontos entre picos distintos.



Dependendo da maneira escolhida, a modelagem de background pode ser operada diretamente no background inteiro ou separando em componentes. É possível também que as duas possibilidades sejam usadas em conjunto: a abordagem empírica para a função de ajuste de background e a interpolação para os desvios descritos entre pontos fixos. (McCusker et al., 1998; Chateigner, 2010).

#### 4.2.2 Funções de pico

O formato dos picos observados é dependente da amostra analisada (defeitos, tensão/deformação, tamanho, etc) e também do instrumento (fonte de radiação, geometria) que variam com  $2\theta$  (McCusker et al., 1998). ou como função das direções cristalográficas  $\langle hkl \rangle$ .

##### 4.2.2.1 Assimetria de pico

Em ângulos de Bragg muito baixos ou muito altos, podem ser observadas certas distorções no pico devido à “intersecção entre a linha do pico detectado com o cone Debye – Scherrer (descrito no tópico 4.4.2.2) de meia abertura” (Chateigner, 2010)

Como, no refinamento, a intensidade do pico é calculada para uma família de planos (Guimarães, 2017), seu alargamento e, portanto, sua simetria são importantes para que o refinamento seja preciso. Ou seja, a correção dessas distorções faz-se necessária e é feita a partir da multiplicação da função background  $y(2\theta)$  por um fator de assimetria  $A$  (Eq. 9) de várias formas pela aproximação de Pseudo Voigt (Eq. 7). Esta é a combinação linear entre as componentes Gaussiana (mais fortes em ângulos menores) e Lorentziana (mais fortes em ângulos maiores) (McCusker et al., 1998).

$$PV(x) = I_p[\eta L(x) + (1-\eta)G(x)] \quad (\text{Eq. 7})$$

Em que  $x = (2\theta - 2\theta_0)/\omega$ ,  $L(x)$  e  $G(x)$ , as componentes Lorentziana e Gaussiana, respectivamente, dadas por  $L(x) = (1-x^2)^{-1}$  e  $G(x) = \exp[-(\ln 2)x^2]$ . Além disso,  $I_p$  é a intensidade do pico e  $\eta$  é o percentual Lorentziano. Assim, tem-se que:

$$y(2\theta) = [B^*(I^*A)(2\theta) + bkg] \quad (\text{Eq. 8})$$

$$A(2\theta) = \exp[-a|2\theta_m - 2\theta_0/\cotg(2\theta)|] \quad (\text{Eq. 9})$$

Sendo  $B(2\theta)$  e  $I(2\theta)$ , funções de pseudo-Voigt associadas à microestrutura e ao instrumento, respectivamente. Adicionalmente, o símbolo \* representa a convolução e *bkg*, uma função *background* (Guimarães, 2017).

#### 4.2.2.2 Deslocamento de pico

O software MAUD permite o refinamento de fatores que minimizem os deslocamentos causados por erros de mal posicionamento de amostra, ajuste do instrumento que podem variar com o ângulo de Bragg seguindo as leis do  $\sin\theta$  e  $\cos\theta$ . Sendo um desses fatores: Geometria de Debye.

$$\Delta 2\theta = a \cos\theta/R - b \sin 2\theta/R \quad (\text{Eq. 10})$$

Sendo R a distância da amostra até o detector, a o deslocamento paralelo ao feixe de raio X e b, o deslocamento perpendicular (Chateigner, 2010).

#### 4.2.3 Correções de textura

As correções de textura estão associadas às orientações preferenciais do cristalito em determinados planos sendo essas um fenômeno não desejado. Acontece mais comumente em materiais de clivagem fácil ou que apresentem comportamento anisotrópico.

Podem ser modeladas seguindo três parâmetros fundamentais:

- texturização de eixo associado à simetria da amostra;
- direção cristalográfica **h** que tende a se alinhar com o eixo citado;
- força de texturização.

São possíveis algumas abordagens de correção: se a amostra apresentar alta simetria e dispersão regular, usa-se uma forma analítica simples, como a Gaussiana. Se a amostra apresentar diversas componentes de textura, é necessária uma análise quantitativa (Chateigner, 2010).

No caso das fases  $\alpha$  e  $\gamma$  do ferro, as orientações cristalográficas possíveis associadas aos picos estão listadas na tabela 5 abaixo. Além disso, foi utilizada a abordagem de March – Dollase como método de correção de texturas.

Tabela 5 – Direções cristalográficas para austenita e ferrita

Fase	Direção cristalográfia			Fase	Direção cristalográfia		
	h	k	l		h	k	l
Ferrita	1	1	0	Austenita	1	1	1
	2	0	0		2	0	0
	2	1	1		2	2	0
	2	2	0		3	1	1
	3	1	0		2	2	2
	2	2	2		4	0	0
	3	2	1		3	3	1
	4	0	0		4	2	0
					4	2	2

Fonte: própria autora.

#### 4.2.3.1 Abordagem *March – Dollase*

A função de March – Dollase relaciona o ângulo agudo  $\varphi$  entre o vetor de espalhamento e o eixo de orientação de preferência da amostra com sua força ( $P_1$ ) respectiva, conforme a equação 11 (Chateigner, 2010).

$$P_h = (P_1^2 \cos^2 \varphi_h + (1/P_1) \sin^2 \varphi_h)^{-3/2} \quad (\text{Eq. 11})$$

#### 4.2.4 Fator de temperatura e vibração termal ( $B_j$ )

O fator  $B_j$  descreve mudanças de posição atômica por isotropia ou anisotropia. Seu refinamento resulta numa correção dos deslocamentos causados por temperatura, sendo mais relevante para altos valores de  $2\theta$ . É importante ressaltar que  $B_j > 0$ , pois caso contrário não fornece nenhum dado físico relevante. Existem razões para as quais o refinamento de  $B_j$  retorna um valor negativo, sendo estas: modelo estrutural incorreto, qualidade de dados insuficiente, má calibração de instrumento, entre outras.

Para um comportamento isotrópico, o fator  $B_j$  é dado por:

$$B_j (\sin \theta / \lambda)^2 = 8\pi^2 \langle u_j^2 \rangle (\sin \theta / \lambda)^2 \quad (\text{Eq. 12})$$

Em que  $\langle u_j^2 \rangle$  é a média ao quadrado do deslocamento atômico em seu próprio espaço, perpendicular ao plano de difração.

Após a realização dos refinamentos dos parâmetros supracitados, espera-se que o  $R_{wp}$  (erro residual) seja menor que 5% dado que as amostras tem composição

conhecida e apresentam apenas 2 fases distintas. O erro é calculado com base na equação de mínimos quadrados abaixo que relaciona as intensidades experimentais  $I_{io}$  e calculadas  $I_{ic}$  com o peso ( $w_i = 1/I_{io}$ ) das observações experimentais.

$$R_{wp} = \{[\sum_i w_i (I_{io} - I_{ic})^2]\} / [\sum_i w_i I_{io}]^2 \quad (\text{Eq. 13})$$

#### 4.3. Análise por dilatometria

A dilatometria é uma técnica amplamente utilizada no comportamento da transformação de fases de aços durante ciclos térmicos, sendo eles de aquecimento, resfriamento ou isotérmicos. Isso se dá devido à variação no volume específico da amostra durante a conversão de fases. A transformação  $\alpha \rightarrow \gamma$  durante aquecimento é acompanhada de uma variação volumétrica de aproximadamente 1%.

A relação entre a variação de comprimento relativo do parâmetro de rede e seu comprimento inicial é função da temperatura e pode ser descrita como (Garcia de Andres et al., 2002):

$$f(T) = \Delta L/L_o \quad (\text{Eq. 14})$$

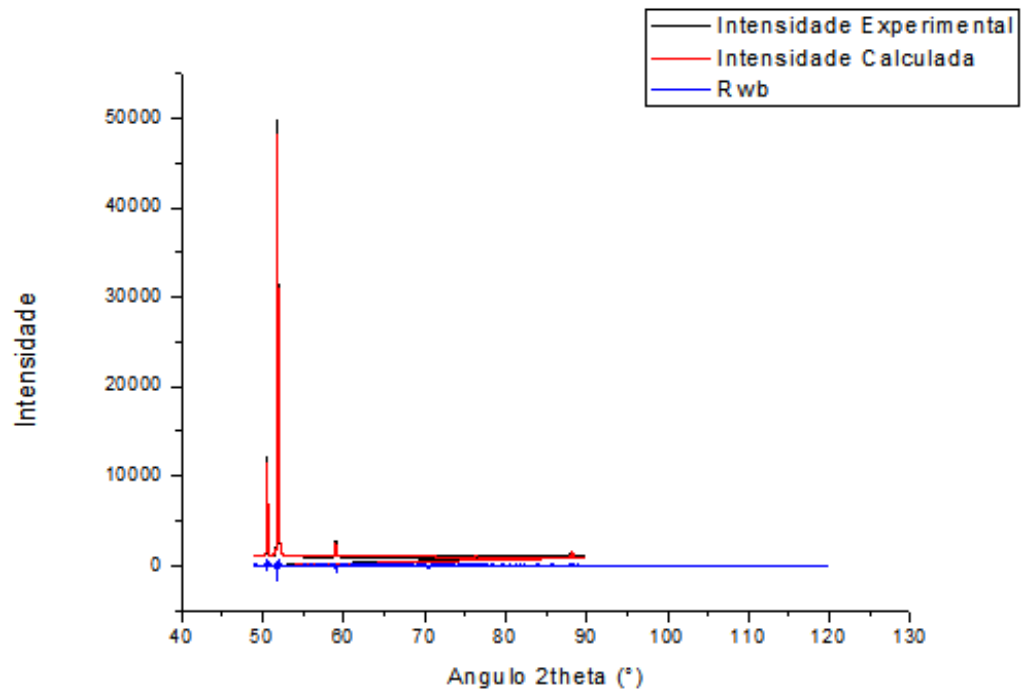
Nesse estudo, as frações de austenita obtidas via dilatometria foram comparadas com as frações obtidas via refinamento de Rietveld a fim de identificar a validar a temperatura de austenitização. Além disso, por meio das curvas de parâmetros de rede de  $\alpha$  e  $\gamma$  de, comparou-se os coeficientes de dilatação térmica obtidos experimentalmente com a literatura.

### 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 5.1. Análise de microestrutura por difratometria de Raio X

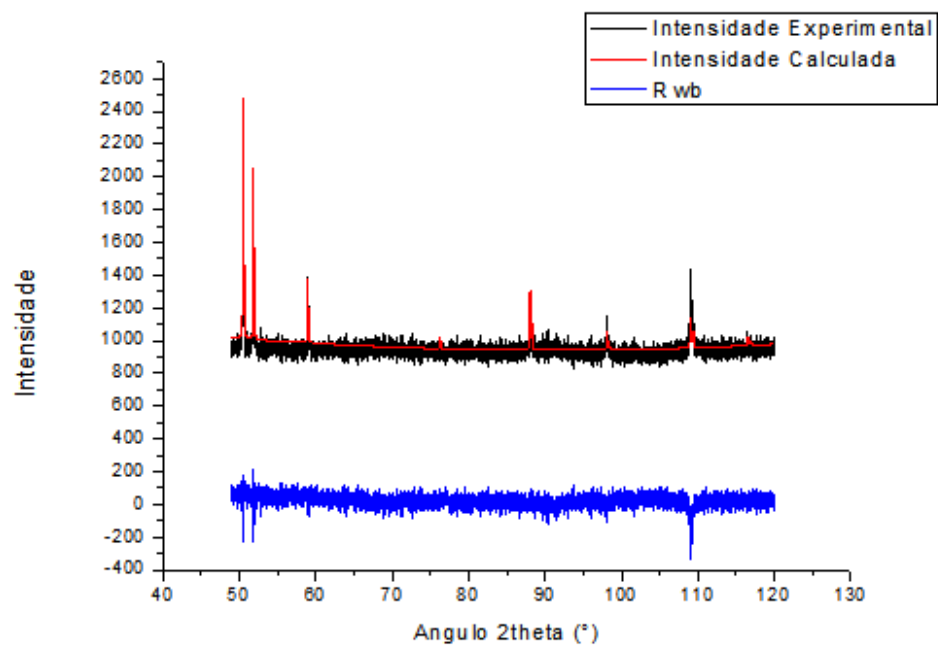
Como primeira etapa deste estudo, o refinamento pelo Método de Rietveld foi feito para os três grupos de amostras, mantendo o índice  $R_{wp}$  abaixo de 5%. Abaixo, estão exemplificados refinamentos para as temperaturas de 1148 K, 1173 K e 1198 K para amostras dos grupos AD, BD e CD, respectivamente.

Figura 15 – Refinamento por método Rietveld da amostra AD a 1148 K



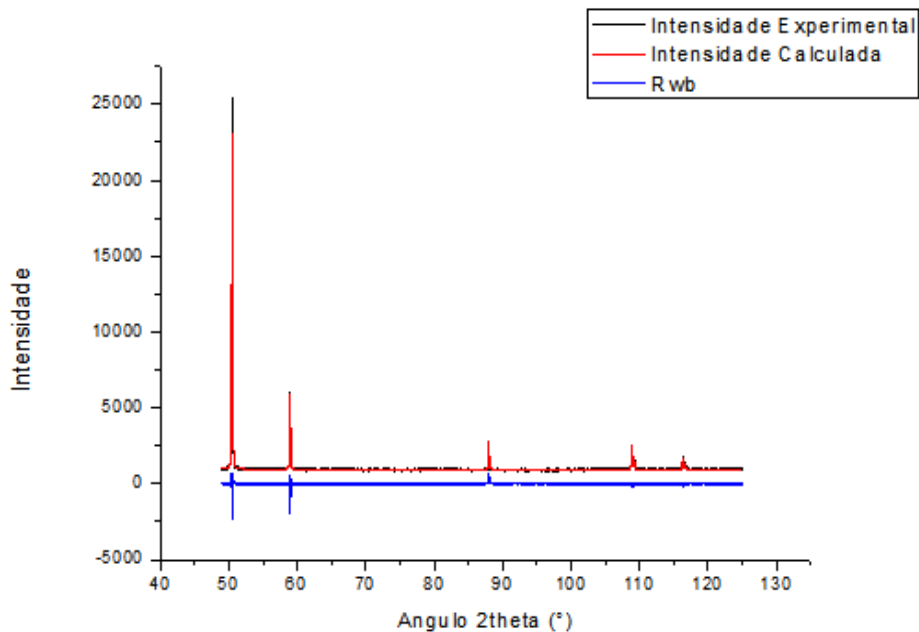
Fonte: própria autora.

Figura 16 – Refinamento por método Rietveld da amostra BD a 1173 K



Fonte: própria autora.

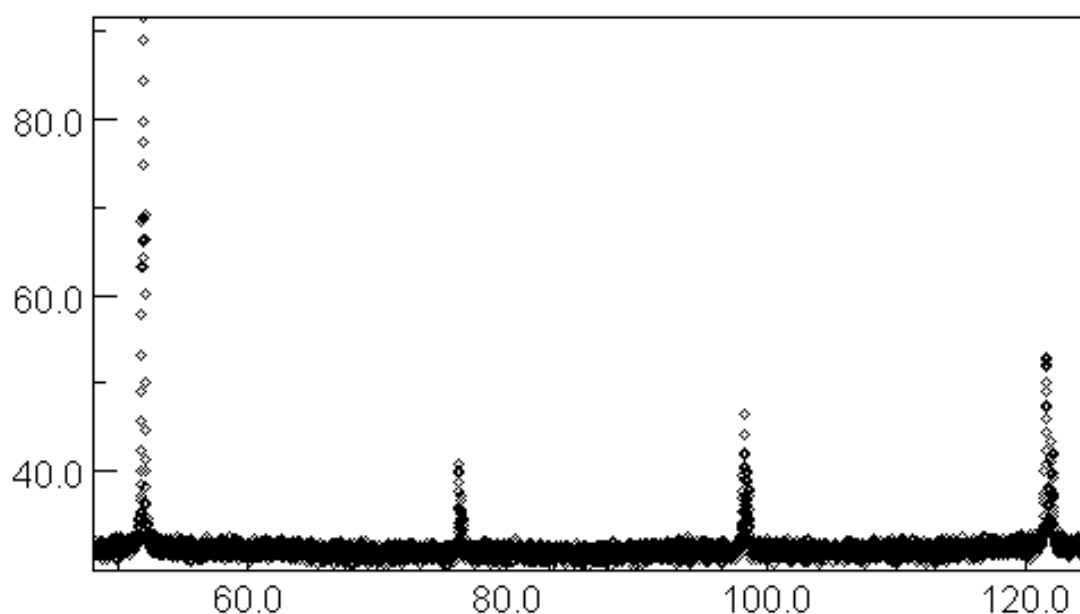
Figura 17 - Refinamento por método Rietveld da amostra BD a 1198 K



Fonte: própria autora.

Como esperado, a porcentagem em peso de austenita aumentou com incremento da temperatura. As tabelas 6, 7 e 8 a seguir e seus respectivos gráficos (Figuras 19, 20 e 21) ilustram as frações de austenita formadas no aquecimento contínuo. Nesses diagramas, pode ser observada a temperatura  $A_{C3}$  explicada pela figura 1 para cada grupo. Porém para as amostras de direção BD, o início da transformação de ferrita em austenita foi mais tardio (Figura 15), iniciando-se em 1098 K, enquanto para AD e CD, em 973K e 998K, respectivamente. Portanto, os refinamentos foram realizados a partir dessas temperaturas e finalizados quando a porcentagem de ferro  $\gamma$  correspondesse a 100%. Esse fato confere às amostras BD, um número bem menor de análises podendo distorcer os resultados obtidos.

Figura 18 – Amostra BD à 1073 K apresentando apenas fase  $\alpha$  Eixo das abscissas: ângulo  $2\theta$  e eixo das ordenadas: intensidade do Raio X.



Fonte: Nakamura, 2018.

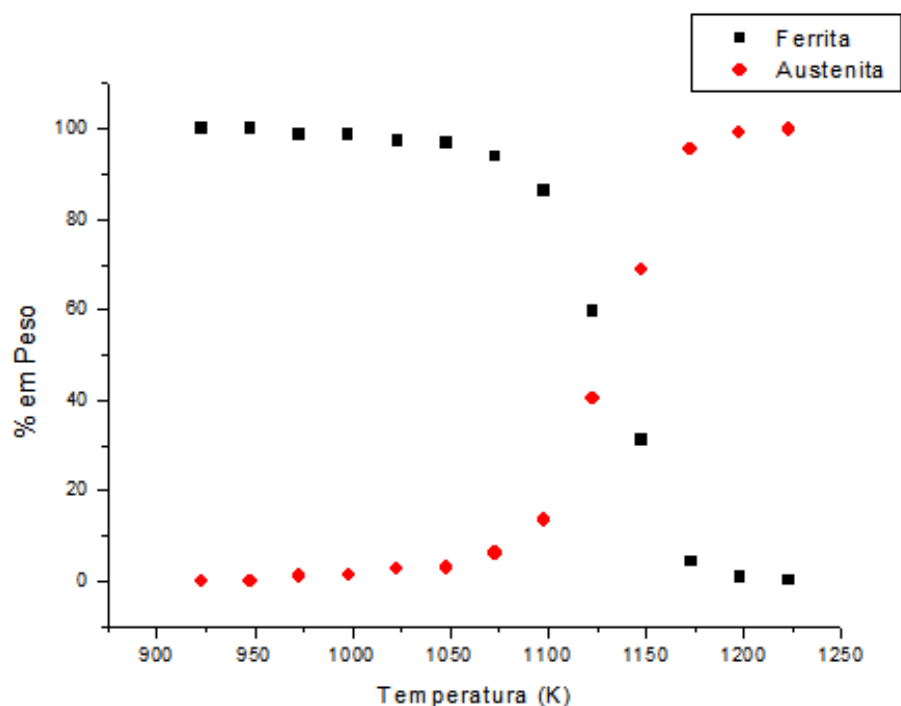
Para as amostras AD, os refinamentos foram realizados na faixa de temperatura de 973 K a 1223 K, como se segue:

Tabela 6 – Porcentagens em peso de ferrita e austenita por temperatura do grupo de amostras AD

Temperatura (K)	Ferrita (% em peso)	Austenita (% em peso)
923	100,00	0,00
948	100,00	0,00
973	98,75	1,25
998	98,66	1,34
1023	97,31	2,69
1048	96,93	3,07
1073	93,79	6,21
1098	86,34	13,66
1123	59,57	40,43
1148	31,12	68,88
1173	4,38	95,62
1198	0,89	99,11
1223	0,11	99,89

Fonte: própria autora.

Figura 19 - Porcentagens em peso de ferrita e austenita por temperatura do grupo de amostras AD



Fonte: própria autora.

Para as amostras BD, os refinamentos foram realizados na faixa de temperatura de 1098 K a 1223 K, como se segue:

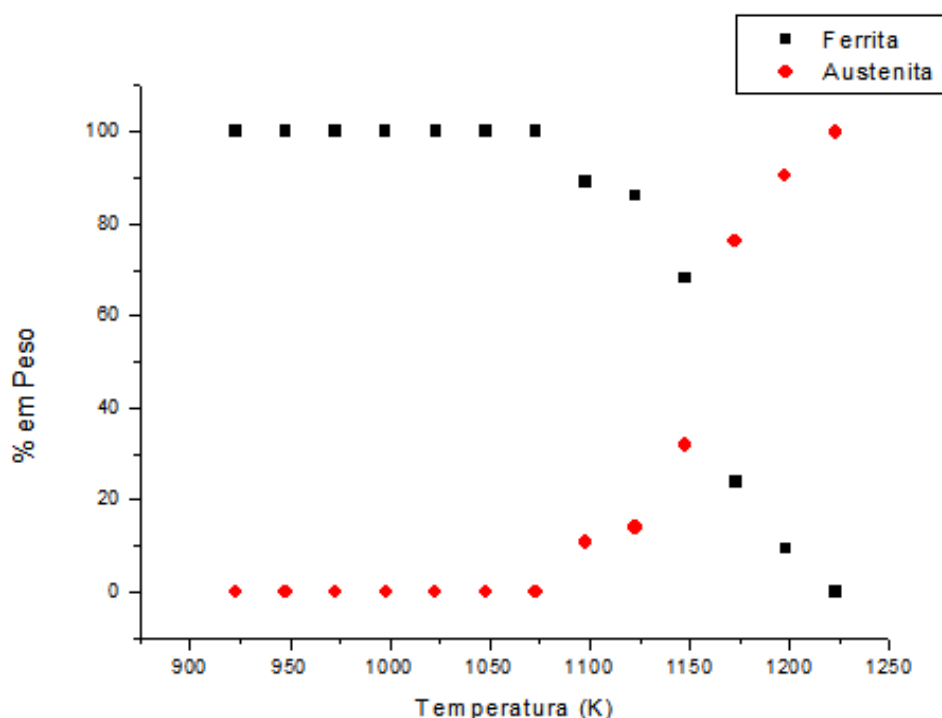
Tabela 7 – Porcentagens em peso de ferrita e austenita por temperatura do grupo de amostras BD

Temperatura (K)	Ferrita (% em peso)	Austenita (% em peso)
923	100,00	0,00
948	100,00	0,00
973	100,00	0,00
998	100,00	0,00
1023	100,00	0,00
1048	100,00	0,00
1073	100,00	0,00
1098	89,07	10,93
1123	85,97	14,03
1148	68,13	31,87
1173	23,90	76,10
1198	9,55	90,45
1223	0,05	99,95

Fonte: própria autora.



Figura 20 - Porcentagens em peso de ferrita e austenita por temperatura do grupo de amostras BD



Fonte: própria autora.

Além de apresentarem uma temperatura de início de austenitização tardia, as amostras BD também apresentaram picos diferentes dos picos padrão de austenita e ferrita. Em conjunto com a temperatura da transformação de fases tardia, isso sugere a presença de outros materiais, como um carboneto. A diferença entre as composições químicas de cada grupo de amostra pode ser atribuída ao lingotamento contínuo, conforme explicado no item 3.5. Devido a tal fato, as amostras desse grupo podem ocasionar diferenças significativas em relação às amostras AD e CD.

Para as amostras CD, os refinamentos foram realizados na faixa de temperatura de 998 K a 1173 K, como se segue:

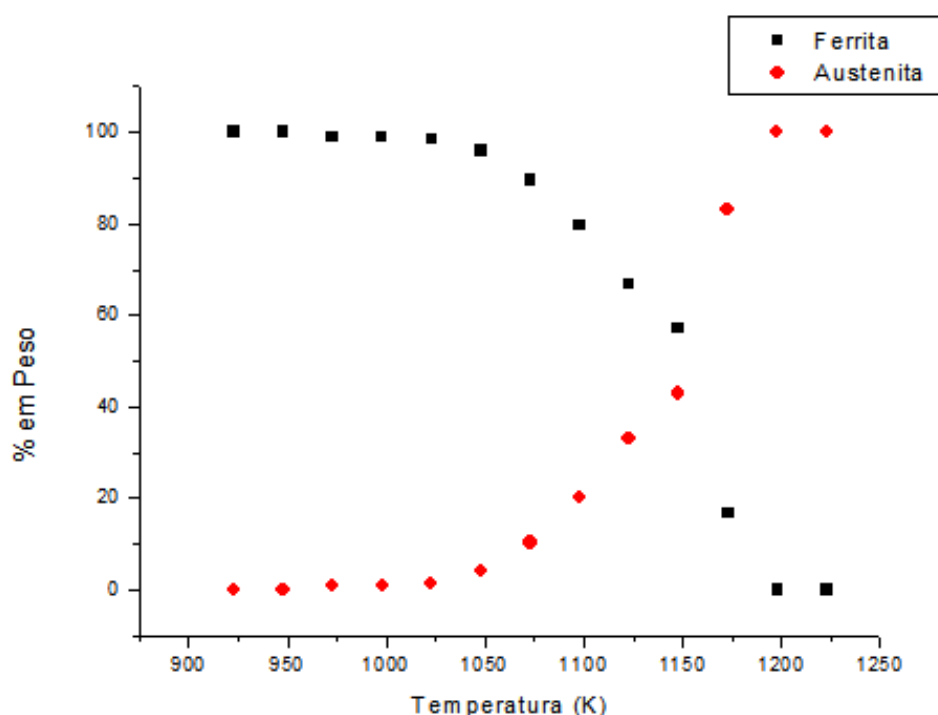
Tabela 8 - Porcentagens em peso de ferrita e austenita por temperatura do grupo de amostras CD

Temperatura (K)	Ferrita (% em peso)	Austenita (% em peso)
923	100,00	0,00
948	100,00	0,00
973	100,00	0,00
998	99,03	0,97
1023	98,62	1,38
1048	95,90	4,10
1073	89,57	10,44

Temperatura (K)	Ferrita (% em peso)	Austenita (% em peso)
1098	79,63	20,37
1123	66,96	33,04
1148	57,07	42,93
1173	16,77	83,23
1198	0,00	100,00
1223	0,00	100,00

Fonte: própria autora.

Figura 21 - Porcentagens em peso de ferrita e austenita por temperatura do grupo de amostras CD



Fonte: própria autora.

Após o refinamento de cada grupo de amostras, a média aritmética foi calculada, bem como o desvio padrão para cada faixa de temperatura. Nota-se que os maiores desvios padrão aconteceram nas temperaturas de 1123 K e 1148 K, principalmente devido à diferença no início da austenitização das amostras BD em relação às amostras AD e CD. Para 1123 K, a amostra AD apresentou 59,6% de peso de ferro  $\alpha$  e a amostra CD, 67,0%. Enquanto a amostra BD apresentou 86% de peso de ferro  $\alpha$ . A tabela 9 elenca a média das porcentagens:

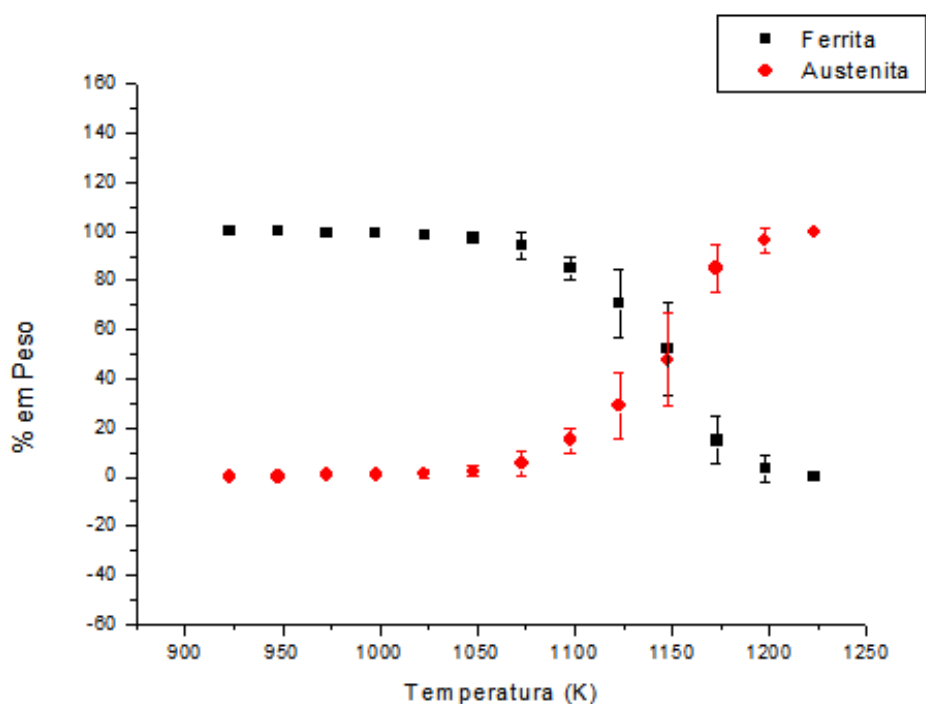
Tabela 9 – Média aritmética das porcentagens em peso de ferrita e austenita por temperatura das amostras AB, BD e CD

Temperatura (K)	Ferrita (% em peso)	Austenita (% em peso)	Desvio Padrão
923	100,00	0,00	0,00
948	100,00	0,00	0,00
973	99,58	0,42	0,72
998	99,23	0,77	0,69
1023	98,64	1,36	1,35
1048	97,61	2,39	2,13
1073	94,45	5,55	5,25
1098	85,02	14,98	4,86
1123	70,83	29,17	13,62
1148	52,11	47,89	19,00
1173	15,02	84,98	9,87
1198	3,48	96,52	5,27
1223	0,05	99,95	0,05

Fonte: própria autora.

Os dados dispostos na tabela 9 foram diagramados de modo a obter curvas similares às observadas para os grupos de amostras individualmente. Assim, tem-se:

Figura 23 - Média aritmética das porcentagens em peso de ferrita e austenita por temperatura das amostras AB, BD e CD

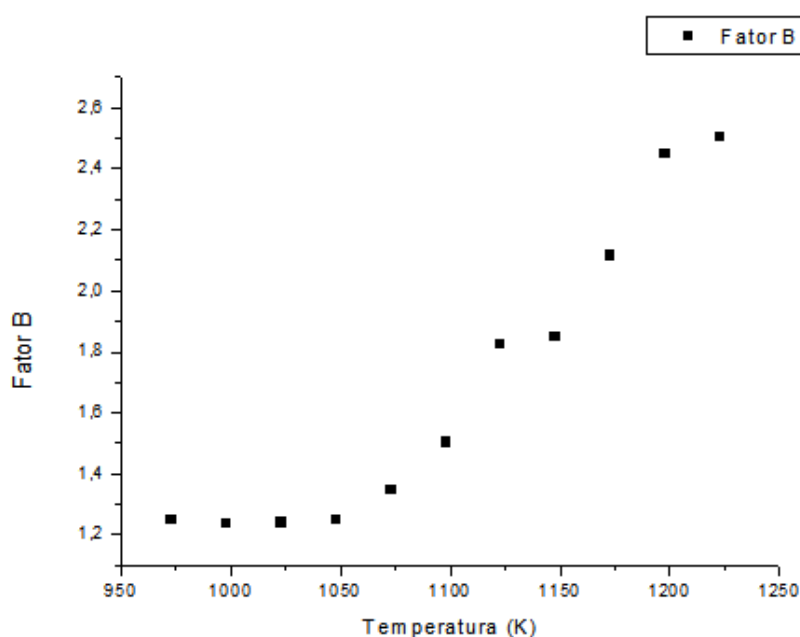


Fonte: própria autora.

Embora tenha existido diferenças na temperatura de formação do ferro  $\gamma$ , os estudos dos três grupos de amostras resultaram em curvas de comportamento muito semelhante, mantendo a consistência dos dados.

Conforme explicado pela tabela 4, o último item aperfeiçoado é o Fator B, cujo refinamento corrige os deslocamentos de pico causados pela temperatura. Em concordância com o item 4.2.4 do trabalho, ele deve ser positivo e também deve aumentar com o acréscimo da temperatura. Para cada grupo de amostras, um diagrama Fator B *versus* Temperatura foi plotado, de maneira a ilustrar essa variação. Além disso, esse parâmetro é mais relevante para valores de  $2\theta$  mais altos, ou seja, espera-se um impacto maior nos picos de  $\sim 80^\circ$  da ferrita e  $\sim 75^\circ$  da austenita. Para as amostras AD, a variação foi maior a partir da temperatura de 1050K, chegando ao valor absoluto de 2,5 a 1223K, como mostrado abaixo:

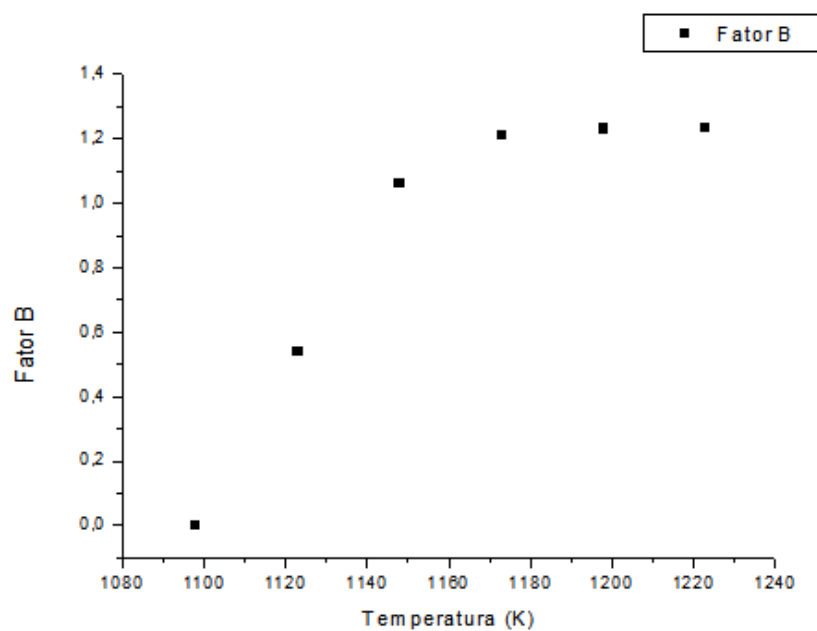
Figura 24 – Fator B em função da temperatura para o grupo de amostras AD



Fonte: própria autora.

Para as amostras AD, a variação foi maior a partir da temperatura de 1050 K. Enquanto que, para as amostras BD, o fator B pouco variou a partir da temperatura de 1180 K, aproximadamente.

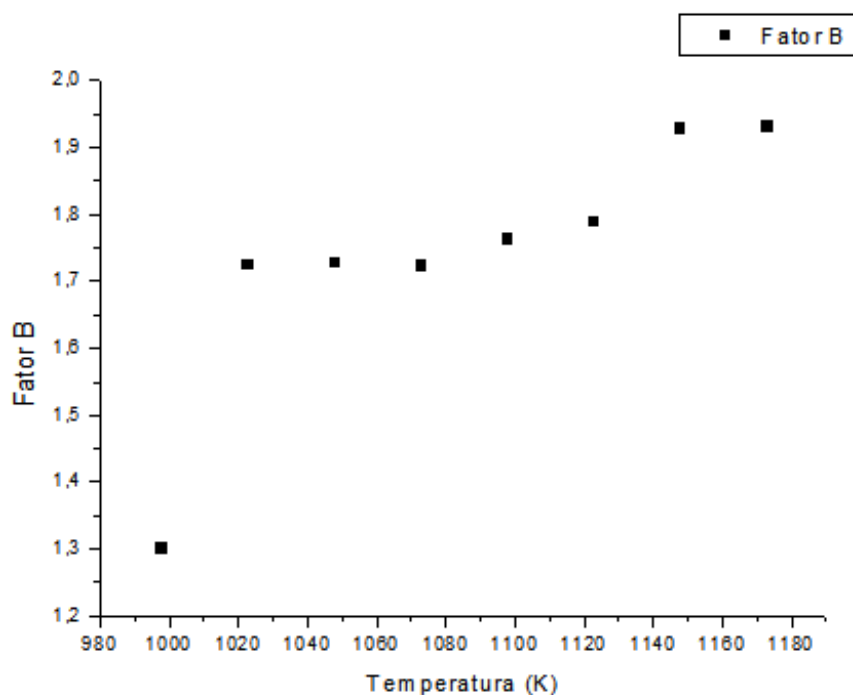
Figura 25 – Fator B em função da temperatura para o grupo de amostras BD



Fonte: própria autora.

O grupo de amostras CD apresentou grande aumento no valor do Fator B para faixas de temperatura mais baixas, variando menos a partir de 1050 K, como se segue:

Figura 26 – Fator B em função da temperatura para o grupo de amostras CD



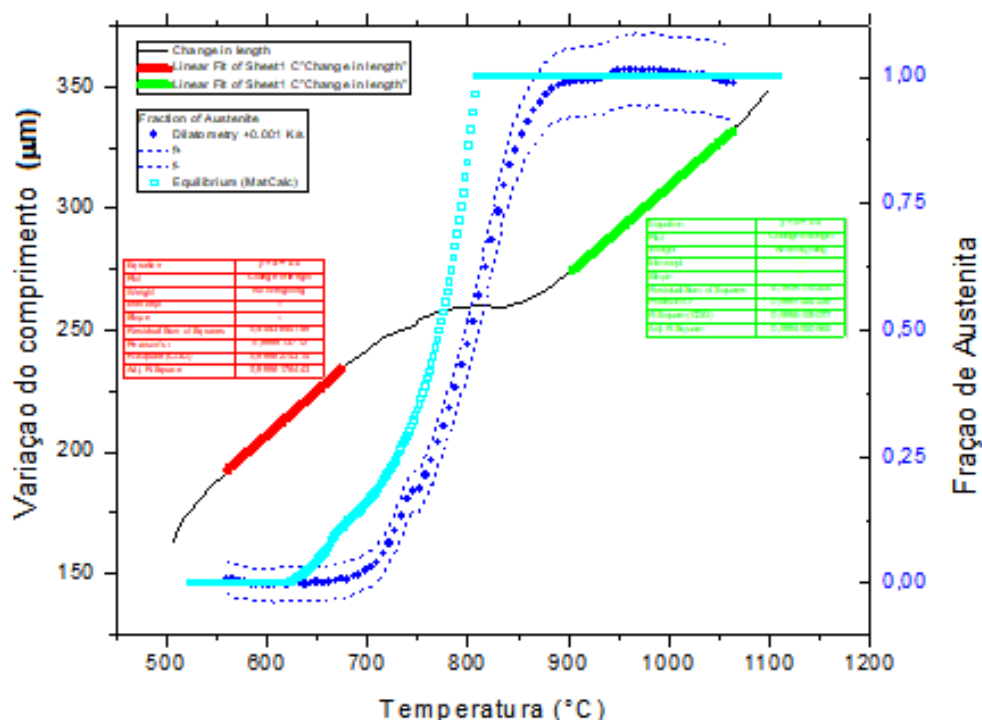
Fonte: própria autora.

Embora os três grupos de amostra tenham mostrado aumento no fator B com o incremento de temperatura, os comportamentos foram bem diferentes. Esse fato é justificado dadas as diferenças nas microestruturas iniciais, bem como as diferenças entre as proporções de cada fase particular ao grupo de amostras.

## 5.2. Análise por dilatometria

Complementarmente às análises de microestrutura obtidas pelo método Rietveld, os resultados foram comparados com o diagrama de fração de austenita em função da temperatura sob abordagem de dilatometria. Para esse fim, a temperatura  $A_{C1}$  (Figura 1) pode ser identificada no gráfico 15 como sendo o ponto em que a curva Variação do comprimento *versus* temperatura perde sua linearidade (Garcia de Andres et al., 2002). Para o presente estudo,  $A_{C1} \sim 998K$ . Assim, sob as duas abordagens a temperatura do início da transformação de fases  $\alpha \rightarrow \gamma$  são muito próximas com um intervalo de 25K entre elas. Então, do ponto de vista cinético, as duas metodologias estão de acordo.

Figura 27 – Fração de austenita obtida com o aumento da temperatura pela abordagem de dilatometria

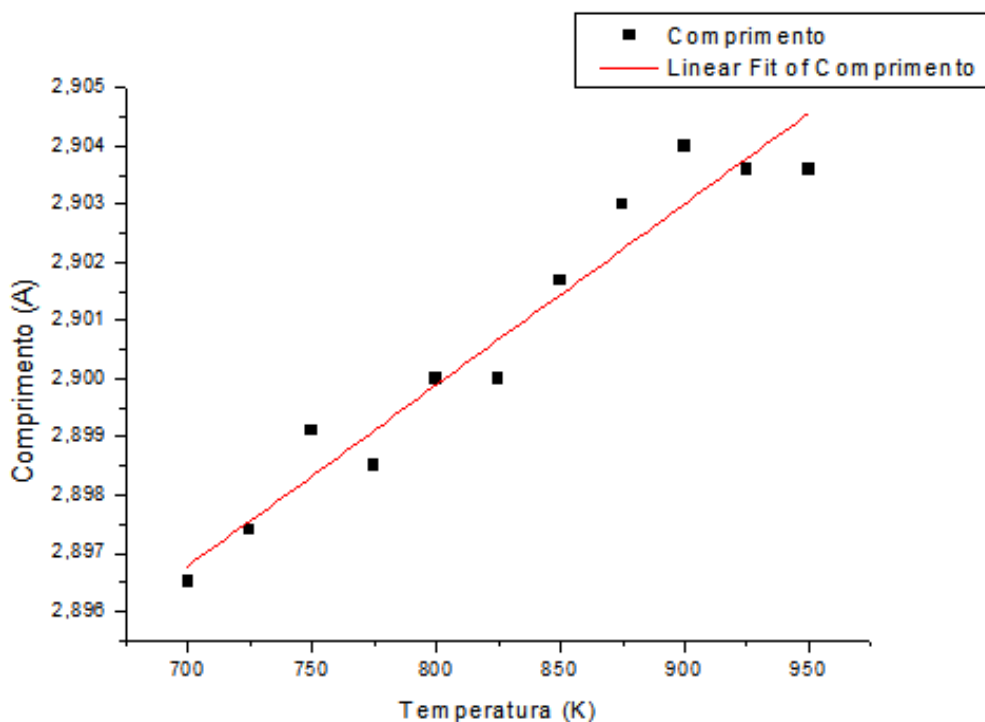


Fonte: Nakamura, 2019.

Além disso, notou-se que a proporção (em %) entre as fases  $\alpha$  e  $\gamma$  obtidas pelas duas metodologias são muito parecidas. Por exemplo, à 1173K (900°C), a média calculada das amostras apresenta 85% de austenita, valor compreendido pela curva ilustrada no gráfico 15. Assim, mais uma vez, os dois métodos estão em concordância validando o estudo.

Adicionalmente, foram coletadas as variações nos comprimentos de parâmetro de rede ( $a$ ) tanto para ferro  $\alpha$  quanto para ferro  $\gamma$  nos três grupos de amostras. Esperava-se que os valores de  $a$  fossem próximos aos valores listados na tabela 3. Também era esperado um alongamento do comprimento de “ $a$ ” com a temperatura. Assim, para a ferrita obteve-se os três gráficos a seguir.

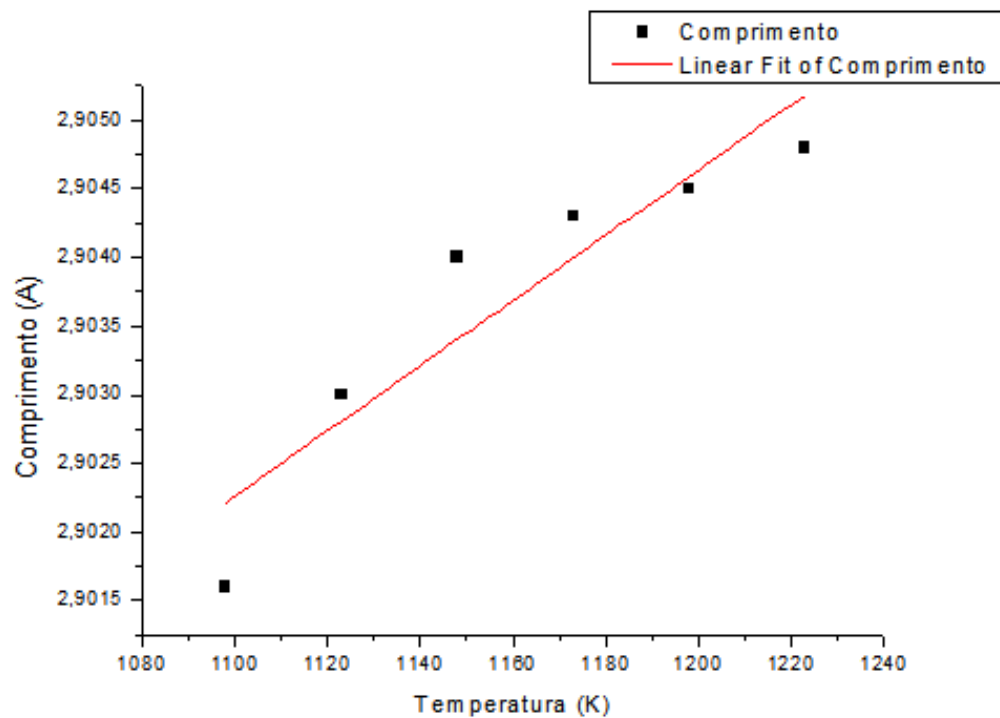
Figura 28 - Comprimento de parâmetro de rede da ferrita em função da temperatura para as amostras AD



Fonte: própria autora.

Por regressão linear simples, a inclinação da reta de aproximação foi calculada de modo a determinar o coeficiente de dilatação linear para esse grupo. Assim, chegou-se em  $3,11 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ .

Figura 29 - Comprimento de parâmetro de rede da ferrita em função da temperatura para as amostras BD

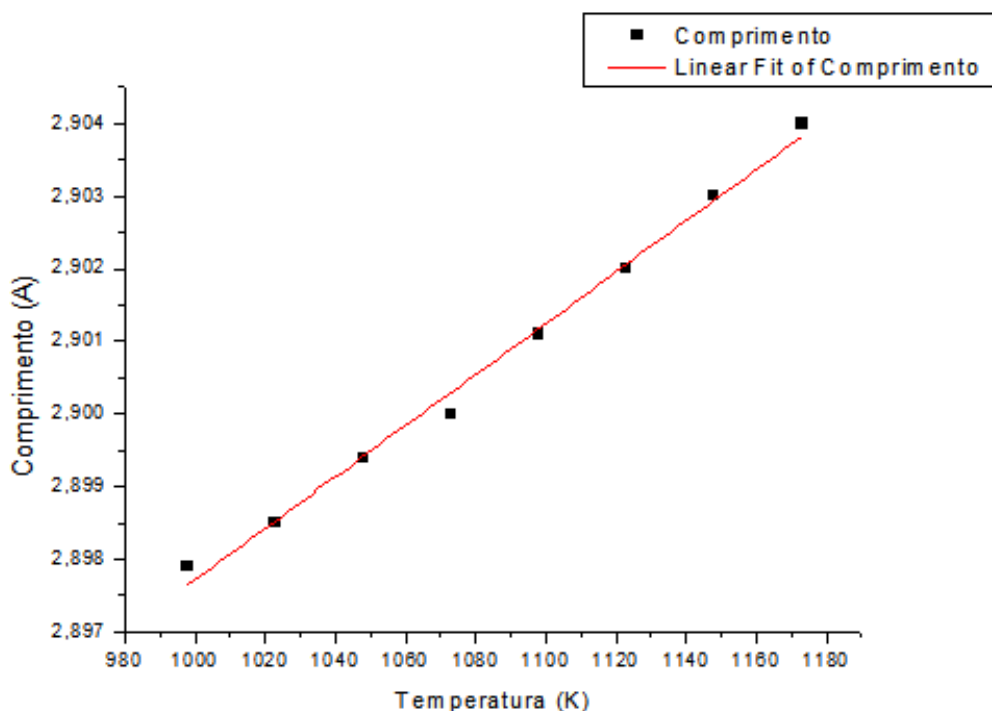


Fonte: própria autora.

De maneira análoga ao do grupo AD, o coeficiente encontrado para as amostras de BD foi  $2,38 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . Enquanto que para o grupo CD, encontrou-se  $3,52 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , sendo esses dados experimentais os que mais se aproximaram de uma função linear com um  $R^2$  de 0,99. Å



Figura 30 - Comprimento de parâmetro de rede da ferrita em função da temperatura para as amostras CD

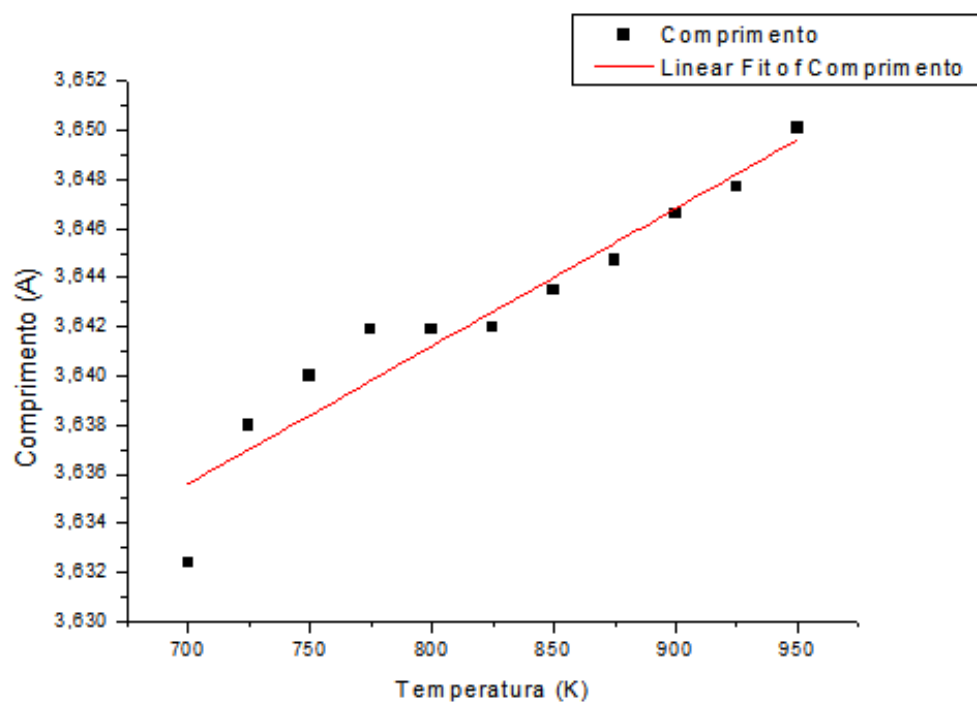


Fonte: própria autora.

Após a determinação dos coeficientes de expansão linear, esses foram comparados com os dados da literatura. Tomando como referência coeficiente de expansão térmica (CET) para o ferro puro  $1,244 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  (Garcia de Andres et al., 2002), observou-se que os resultados obtidos experimentalmente são da mesma ordem de grandeza embora maiores que o dado pela bibliografia.

O mesmo procedimento foi feito para os parâmetros de rede do ferro  $\gamma$ , possibilitando a diagramação das figuras 31, 32 e 33, assim como os CETs lineares para grupo de amostras.

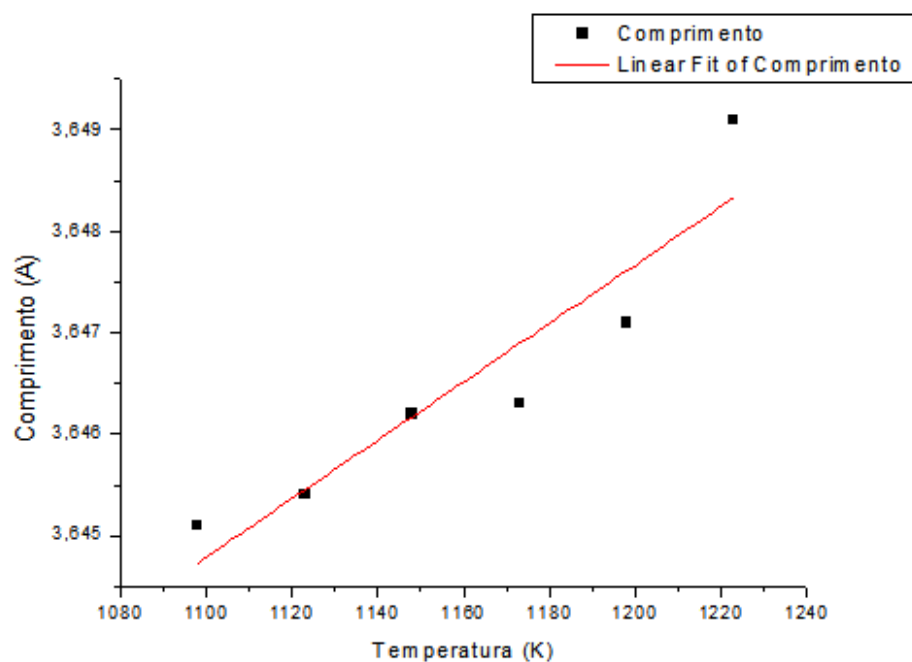
Figura 31 - Comprimento de parâmetro de rede da austenita em função da temperatura para as amostras AD



Fonte: própria autora.

Como inclinação da reta, obteve-se o valor de  $5,61 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . Para o grupo BD, o coeficiente de expansão linear é correspondente a  $2,88 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ .

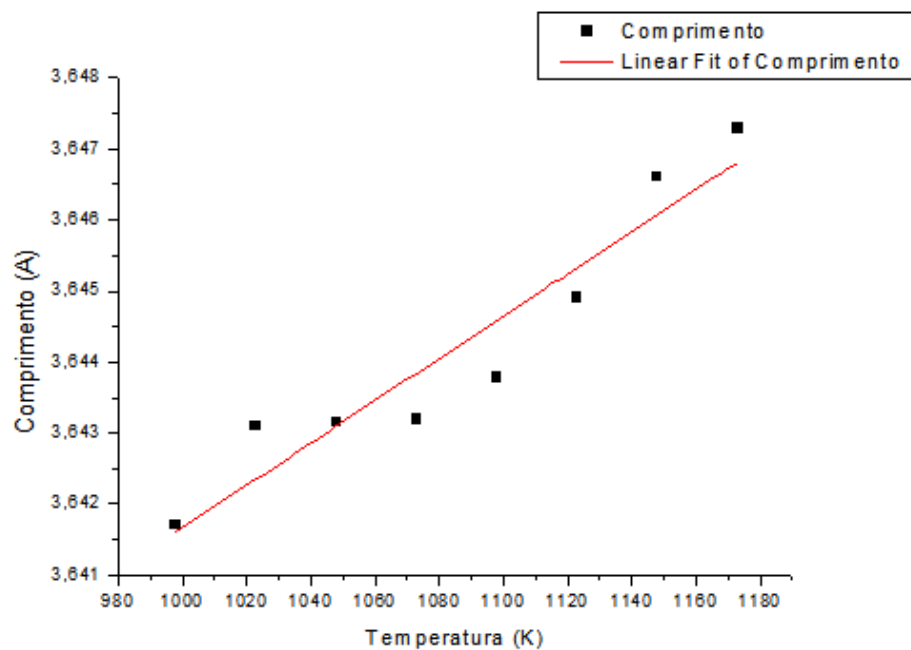
Figura 32 - Comprimento de parâmetro de rede da austenita em função da temperatura para as amostras BD



Fonte: própria autora.

Para o último grupo de amostras, o coeficiente de expansão linear obtido foi de  $2,97 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , como se segue:

Figura 33 - Comprimento de parâmetro de rede da austenita em função da temperatura para as amostras CD



Fonte: própria autora.

### 5.3. Cinética da transformação de fases

A partir da linearização da equação 4, foram desenhados 4 gráficos a fim de determinar os parâmetros  $K_0$  e  $n$  da equação de Avrami.  $K_0$  depende da temperatura e também da microestrutura inicial. Adicionalmente, a determinação do coeficiente  $n$  é importante para a classificação do tipo de transformação de fase ocorrida durante o aquecimento das amostras (Tabela 1). Esses foram calculados para cada grupo, bem como para a média da fração de austenita obtida nesse estudo. Para o cálculo, foram utilizados os seguintes *inputs* (Tabela 9) para a determinação da energia de ativação:

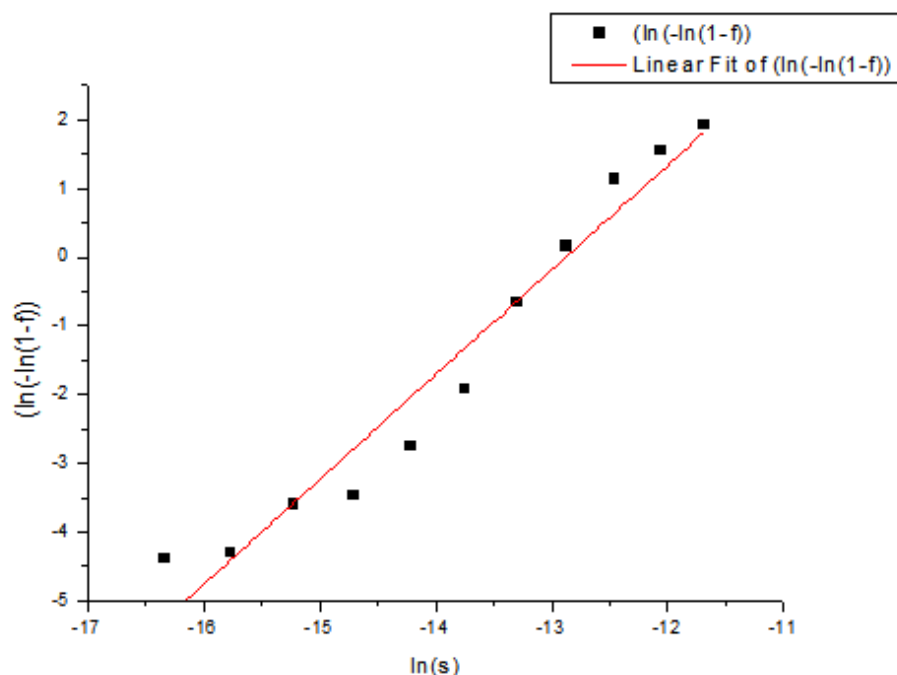
Tabela 9 – Parâmetros do modelo da cinética de austenitização em condições isócronas

$K_0$ ( $K^{-1}$ )	$Q_0$ (kJ/mol)	$Q_1$ (kJ/mol)
42000	136,4	-6,86

Fonte: Almeida et al., 2010. Adaptado.

Assim, a energia de ativação ( $Q$ ) considerada para os cálculos dessa etapa foi igual a 183,78 kJ/mol determinada a partir da equação 5. Sabendo o valor de  $Q$  e tomando a variação de tempo igual a 600s, os diagramas a seguir foram elaborados seguindo a equação 6, ou seja,  $\ln(-\ln(1-f))$  versus  $\ln(s)$ . Por regressão linear, calculou-se  $n$  e  $K_0$ , obtendo-se então 8 valores (Tabela 10), um par para cada grupo de amostras e outro para a média entre elas. Portanto, tem-se, para o grupo AD, o gráfico 11 a seguir.

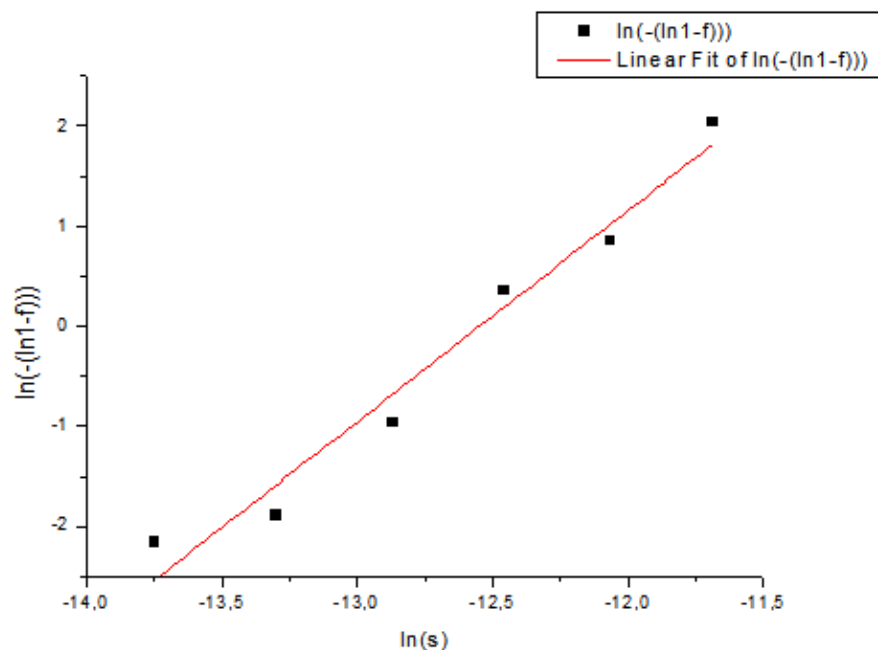
Figura 34 – Linearização da equação de Avrami isócrona para o grupo de amostras AD



Fonte: própria autora.

Para a função linear que mais se aproxima com os dados obtidos experimentalmente, o valor de  $n$  conseguido corresponde à 2, enquanto para  $K_0$  foi encontrado  $-3,92 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . Para essa análise de dados,  $R^2 = 0,96$ . Para o grupo BD, os 6 pontos foram plotados como se segue no gráfico 12. Para a regressão linear dessa curva, foi obtido um  $R^2 = 0,97$ .

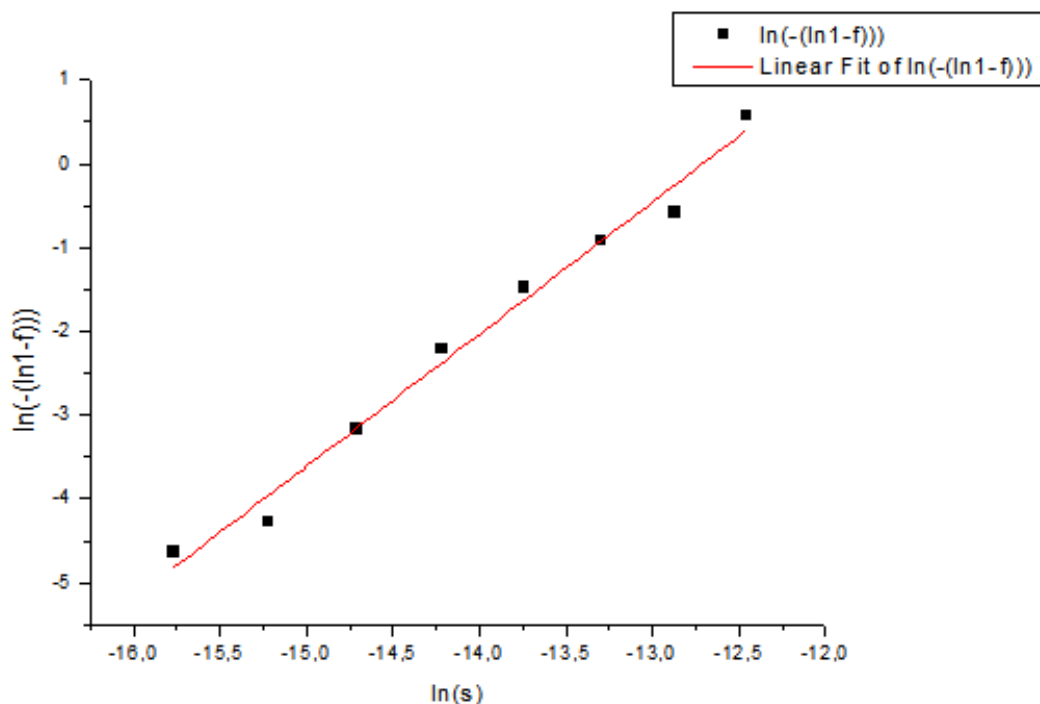
Figura 35 – Linearização da equação de Avrami isócrona para o grupo de amostras BD



Fonte: própria autora.

Para o segundo grupo de amostras, foram obtidos  $n = 2$  e  $K_0 = -2,82 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . O terceiro grupo obteve como resultado da regressão linear o seguinte diagrama:

Figura 36 – Linearização da equação de Avrami isócrona para o grupo de amostras CD

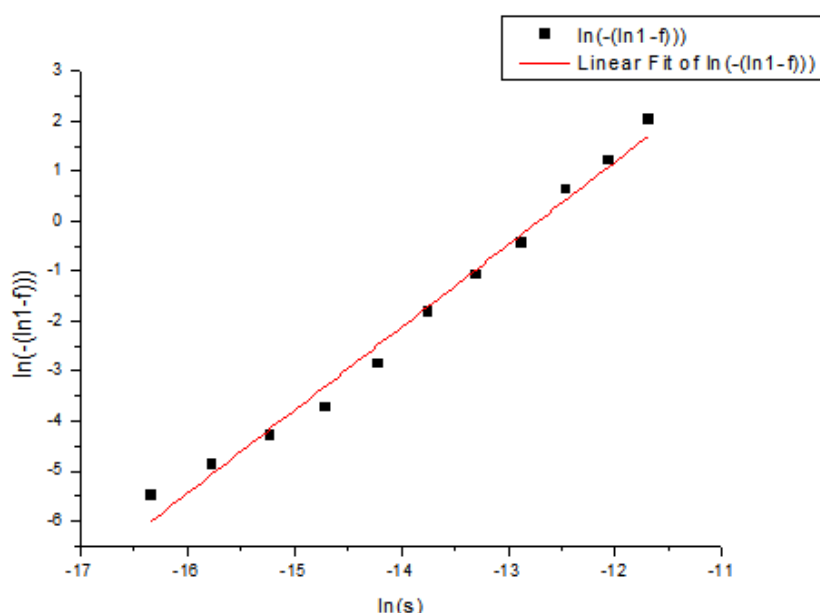


Fonte: própria autora.

O grupo CD apresentou melhores aproximações por regressão linear com um  $R^2 = 0,99$ , indicando uma boa linearização e eliminação de erros. Nesse caso, o  $n$  encontrado é igual a 2 e  $K_0 = -3,31 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ .

O mesmo procedimento foi aplicado para a média aritmética entre os três grupos de amostras, determinando os mesmos parâmetros. Observou-se um comportamento muito semelhante ao dos grupos individualmente. Para a esses dados, obteve-se  $n = 2$  e  $K_0 = -3,34 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ .

Figura 37 – Linearização da equação de Avrami isócrona para a média aritmética entre os grupos AD, BD e CD



Fonte: própria autora.

Para fins de comparação, os 8 pares de parâmetros foram agrupados na tabela 10.

Tabela 10 – Parâmetros  $n$  e  $K_0$  obtidos experimentalmente

Amostras	$n$	$K_0 \text{ (K}^{-1}\text{)}$
AD	2	$-3,92 \times 10^{-5}$
BD	2	$-2,82 \times 10^{-5}$
CD	2	$-3,32 \times 10^{-5}$
Média	2	$-3,34 \times 10^{-5}$

Fonte: própria autora.

Os valores de  $K_0$  apresentam a mesma ordem de grandeza, o que era esperado uma vez que as amostras do mesmo material foram submetidas à mesma variação de temperatura numa mesma taxa de aquecimento. Porém, as amostras BD exibiram diferença em relação aos outros grupos. Como já discutido no item anterior, essa variação pode ser justificada com a diferença na microestrutura inicial, temperatura de início da austenitização tardia e, adicionalmente, com o lingotamento contínuo. Já os coeficientes de Avrami foram iguais para as quatro análises. Considerando os dados fornecidos pela literatura (Tabela 1), enquadraram-se na categoria de transformação celular com nucleação nos cantos de grão. Esse resultado é muito satisfatório, pois a transformação de fase  $\alpha \rightarrow \gamma$  é, na maioria das vezes, caracterizada por nucleação e crescimento (Porter et al., 2009) em concordância com os coeficientes observados.

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As amostras AD, BD e CD apresentam em suas microestruturas iniciais diferenças significativas entre si, dadas as temperaturas de início de transformação de fase divergentes entre os três grupos, assim como os coeficientes de expansão linear. Não se pode afirmar muito sobre a composição química das mesmas, uma vez que a quantidade de elementos de liga não foi determinada exatamente. Adicionalmente, o processo de fabricação contribuiu para a discordância entre os resultados sob esse aspecto. Assim, a média aritmética das frações de cada fase mostrou mostrou-se de acordo com as amostras individuais, mas com desvio padrão maior nas temperaturas de início da transformação de fase, como esperado.

Embora o fator B tenha aumentado com a temperatura em conformidade com a literatura, esse fato não aconteceu linearmente, apresentando valores muito semelhantes a temperaturas distintas.

Por outro lado, os três grupos apresentam o mesmo comportamento ao longo do aquecimento, chegando à temperatura final com praticamente 100% de fração em peso da austenita. Sob o ponto de vista cinético, a equação descrita por Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov foi capaz de descrever a mudança estrutural de ferrita para austenita, fornecendo  $n=2$  para as quatro análises. Ou seja, para os três grupos e também para a média das frações, as transformações ocorridas foram do tipo celular com nucleação nos cantos dos grãos. Esse tipo de mudança pode ocasionar a presença de tensões internas dado que os vértices dos grãos são regiões críticas.



Os dados de dilatometria fornecidos também estavam em concordância com as análises realizadas pela a autora. Para as duas abordagens, foram obtidas temperaturas de início da austenitização muito semelhantes entre si, assim como frações de ferro  $\gamma$  para cada temperatura. Porém, o gráfico 15 não trouxe nenhuma informação sobre o coeficiente de expansão térmica (CET), portanto não houve comparação nesse sentido.

Ademais, os CETs obtidos pelos diagramas de parâmetros de rede *versus* temperatura apresentaram mesma ordem de grandeza ( $10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ), mas com valores absolutos diferentes. A autora sugere que sejam feitas comparações entre os resultados obtidos pelo refinamento de Rietveld com a curva dilatométrica com a fim de garantir consonância entre as análises.

## REFERÊNCIAS

ALMEIDA et al. **Modelagem da formação não isotérmica da austenita em um aço de baixo carbono**. Metalurgia e materiais: vol 63, pp. 293 - 298, 2010.

CALLISTER, W. **Ciência e engenharia dos materiais: uma introdução**. 5ed. 623 p, LTC: 2002.

CAMPBELL, F.C. **Elements of metallurgy and engineering alloys**. ASM International, 2008.

CEZÁRIO, A. L., FARIA, L.G. **Estudo comparativo da transformação austenita-ferrita em dois aços IF com diferentes composições químicas**. Tecnol. Metal. Mater. Miner, vol 15, no 4, pp. 465 - 474, 2018.

CHATEIGNER, D. **Combined analysis**. 497 p. ISTE, 2010.

GARCIA DE ANDRES et al. **Application of dilatometric analysis to the study of solid-solid phase transformations in steels**. Materials characterization, vol 48, pp. 101 -111, 2002.

GORNI, A. **Aços avançados de alta resistência: microestruturas e propriedades mecânicas**. São Paulo: 5º Congresso de corte e conformação de metais, 2009.

GUIMARÃES, R. P. M. **Estudo in-situ da solubilização e do envelhecimento da liga b-metaestável Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-1Zr usando difração de raio-x com luz síncrotron de alta energia**. 2017. 115f. Dissertação (Mestrado) - Escola de engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo , São Carlos, 2017.

MARTINS, R. **A descoberta dos raios-X: o primeiro comunicado de Rontgen**. Revista brasileira do ensino de física, vol 20, no 4, pp. 373 -391, 1998.

MCCUSKER et al. **Rietveld refinement guidelines**. Journal of applied crystallography, vol 32, pp. 36 -50, 1999.

MOURÃO et al. **Introdução à Siderurgia**. ABM, São Paulo, 2007.

OLIVEIRA et al. **Kinetics of austenite formation during continuous heating in a low carbon steel**. Materials characterization, vol 58, pp. 256 -261, 2007.

PORTER et al. **Phase transformations in metals and alloys**. 3 ed. CRC press, 2009.

SANTOS, R. G. **Transformações de fases em materiais metálicos**. 432 p. Unicamp: 2006.

TASAN et al. **An overview of dual-phase steels: advances in microstructure-oriented processing and micromechanically guided design**. Annual Review of Materials Research, vol 45, pp. 391 -431, 2015.

TIAN et al., **The Analysis of the Microstructure and Mechanical Properties of Low Carbon Microalloyed Steels after Ultra Fast Cooling**. Materials Research, vol 20, pp. 853 -859, 2017.

ZHANG et al. **Kinetics of ferrite to austenite transformation during welding of 1005 steel**. Scripta Materialia, vol 46, no 10, pp. 753 - 757, 2002.