



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

ISAQUE ALAN DE BRITO MOURA

**ANÁLISE DA DIFUSÃO DO MANGANÊS EM UM PAR DE DIFUSÃO
COMPOSTO POR UM AÇO BAIXO CARBONO E UM AÇO COM ALTO
TEOR DE MANGANÊS (27%p) APÓS PROCESSO DE CONFORMAÇÃO A
QUENTE.**

FORTALEZA

2018

ISAQUE ALAN DE BRITO MOURA

ANÁLISE DA DIFUSÃO DO MANGANÊS EM UM PAR DE DIFUSÃO
COMPOSTO POR UM AÇO BAIXO CARBONO E UM AÇO COM ALTO TEOR DE
MANGANÊS (27%p) APÓS PROCESSO DE CONFORMAÇÃO A QUENTE.

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Departamento de
Engenharia Metalúrgica e de Materiais da
Universidade Federal do Ceará, como
requisito parcial à obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Orientador: Prof. Dr. Hamilton Ferreira
Gomes de Abreu

FORTALEZA

2018

ISAQUE ALAN DE BRITO MOURA

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- M886a Moura, Isaque Alan de Brito.
Análise da difusão do Manganês em um par de difusão composto por um aço baixo carbono e um aço com alto teor de Manganês (27%) após processo de conformação a quente / Isaque Alan de Brito Moura. – 2018.
89 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Metalúrgica, Fortaleza, 2018.
Orientação: Profª. Dra. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu.
1. Aço alto Manganês . 2. TWIP. 3. Difusão . 4. Forjamento. I. Título.

CDD 669

ISAQUE ALAN DE BRITO MOURA

ANÁLISE DA DIFUSÃO DO MANGANÊS EM UM PAR DE DIFUSÃO
COMPOSTO POR UM AÇO BAIXO CARBONO E UM AÇO COM ALTO TEOR DE
MANGANÊS (27%p) APÓS PROCESSO DE CONFORMAÇÃO A QUENTE.

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Departamento de
Engenharia Metalúrgica e de Materiais da
Universidade Federal do Ceará, como
requisito parcial à obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Aprovada em: __/__/2018.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Engº. Dr. Luís Flávio Gaspar Herculano
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profª Me. Isabel Ferreira de Barros
Centro Universitário Católica Quixadá

A Deus.

Aos meus pais, Francisco e Maria.

Aos meus irmãos, Ana Cristina e Gabriel.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo.

Aos meus pais Francisco e Maria, por sempre me inspirarem, por todo cuidado e apoio durante a vida acadêmica e em todos os momentos da minha vida, por sempre me guiarem e me instruírem o caminho a ser percorrido. Sendo eles o motivo por eu ter chegado onde cheguei e ser quem eu sou.

Aos meus familiares, que me entenderam e me apoiaram, em especial a minha avó Francisca por todo o zelo, e a minha prima Thaislane Brito por todo amor, paciência e disposição.

Aos amigos que estiveram do meu lado durante toda essa jornada, estando comigo em horas de felicidade e horas de tristeza, partilhando noites acordados, dedicação e companheirismo e que me ajudaram a crescer nessa caminhada, em particular: Andreza Soares, Soraia Castro, Aline Dias, Beatriz Fonteles, Andrey Sindeaux, Eveline Brito, Dario Arrais, Marister Mendonça, Beatriz Pinho, Amanda Oliveira, Nilis Cunha, Davi Alves, Pedro Chaves, Pedro Guilherme, Amanda Mont e Murilo Augusto.

Aos irmãos que a vida me deu, que sempre me deram suporte: João Vitor Sousa, Saymon Livas, João Vitor Pereira, Heliomar, Caio Lins e Betto. Obrigado pelos conselhos.

Aos bolsistas e amigos do PET, em especial a tutora Prof. Dra. Janaína Machado e ao ex-tutor Prof. Dr. Marcelo Motta. Aos que me apoiaram em vários momentos durante esses meses de realização deste trabalho de conclusão de curso, desde assuntos de cunho acadêmico como assuntos pessoais, em especial: Carlos Mateus, Juliana Albuquerque, Édrio Gouveia e Geraldo Freitas.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Hamilton Abreu por toda paciência e prontidão durante os meses de realização deste trabalho.

Ao Engenheiro Flávio Herculano, pelos ensinamentos acadêmicos, de vida e por todas as conversas.

Aos bolsistas e colegas do LACAM, em especial Letícia e Amilton, pelas análises químicas e Carlos Viana pelo auxílio na preparação das amostras.

A bolsista do LEM, Stephany Santos, por toda disposição e presteza na retífica e metalografia das amostras.

A Doutoranda em Engenharia e Ciência dos Materiais Isabel Barros, pela disposição e conhecimento compartilhado.

Aos Pós-graduandos do LACAM por toda ajuda e orientação, em especial a Natan Lima, João Rodrigues, Francisco Oliveira e Regina.

Ao Doutorando em Engenharia e Ciência dos Materiais Émerson Miná pela solicitude no auxílio da obtenção das Micrografias Eletrônicas de Varredura, pela paciência e pelas instruções de vida.

Ao Prof. Francisco Assis do SENAI-CE pela disponibilidade e prontidão.

Aos professores do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFC por todo auxílio nessa jornada, em especial a Prof^ª Dra. Sônia Castelo Branco por todo o apoio durante esses 5 anos de curso e por ser sempre tão presente em todos os momentos de dificuldade.

“No fundo você é do tamanho dos
seus sonhos.”

RESUMO

A indústria siderúrgica tem realizado grandes estudos visando o desenvolvimento de aços avançados de alta resistência, fornecendo soluções e métodos, em parceria com diversos setores, entre eles o setor automotivo, para utilização desses aços, principalmente em projetos estruturais. O foco desses projetos está direcionado para o atendimento aos requisitos ambientais, e no caso da utilização na automobilística, a segurança dos passageiros em eventuais colisões. As peças que asseguram a integridade física dos passageiros em um evento de colisão lateral ou de capotagem do automóvel devem ser fabricadas com aços de elevada resistência mecânica. Já os aços com elevada capacidade de absorção de energia são utilizados em peças envolvidas em colisões frontais e na traseira do automóvel. O aço TWIP (*Twinning Induced Plasticity*) é um aço de alta resistência mecânica combinada com grande capacidade de deformação. A estrutura desse aço é do tipo austenítica e é mantida durante todo o processo de deformação plástica, e o mecanismo responsável pela grande capacidade de deformação é a intensa formação de maclas no interior dos grãos. As maclas geram um refinamento na microestrutura, funcionando como contornos de grão e atuando como barreiras para as discordâncias. Dessa forma, o material apresenta alongamento total elevado, boa resistência mecânica e grande capacidade de absorção de energia. A denominação TWIP está relacionada ao mecanismo utilizado nesses aços para aumento de plasticidade induzido pela formação de maclas, ou seja, *Twinning Induced Plasticity*. Esse mecanismo difere do chamado efeito TRIP (*Transformation Induced Plasticity*), onde o aumento de plasticidade é conseguido não pela formação de maclas, mas sim através da transformação da austenita em martensita induzida pela deformação. A composição química desse tipo de aço é caracterizada pelo alto teor de Mn (20- 35%, em massa). Ambas as microestruturas apresentaram grãos grosseiros devido ao processo de forjamento empregado. Houve difusão do Manganês da liga Fe₂₇Mn₁Si para o aço com baixo teor de carbono, mesmo que só tenha ocorrido em uma camada que não superava os microns.

Palavras-chaves: Aços, Alto Manganês, TWIP, TRIP, Alta resistência. Alta ductilidade.

ABSTRACT

The steel industry has carried out major studies aimed at the development of advanced high strength steels, providing solutions and methods, in partnership with several sectors, among them the automotive sector, to use these steels, mainly in structural projects. The focus of these projects is aimed at meeting the environmental requirements, and in the case of use in the automobile, the safety of passengers in eventual collisions. The parts that ensure the physical integrity of the passengers in a side event of collision or rollover of the automobile must be manufactured with steels of high mechanical resistance. Steel with high energy absorption capacity is used in parts involved in front and rear collisions. TWIP (Twinning Induced Plasticity) steel is a high mechanical strength steel combined with high deformation capacity. The structure of this steel is of the austenitic type and is maintained during the whole process of plastic deformation, and the mechanism responsible for the great deformation capacity is the intense formation of maclas inside the grains. The maclas generate a refinement in the microstructure, functioning as contours of grain and acting as barriers for the disagreements. In this way, the material presents high total elongation, good mechanical resistance and great capacity of energy absorption. The name TWIP is related to the mechanism used in these steels to increase plasticity induced by the formation of maclas, that is, Twinning Induced Plasticity. This mechanism differs from the so-called Transformation Induced Plasticity (TRIP) effect, where the increase in plasticity is achieved not by the formation of maclas but by the transformation of the austenite into the martensite induced by the deformation. The chemical composition of this type of steel is characterized by high Mn content (20-35% by mass). Both microstructures presented coarse grains due to the forging process employed. Fe27Mn1Si alloy manganese was diffused into the low carbon steel, even though it only occurred in a layer that did not exceed microns.

Keywords: Steel, High Manganese, TWIP, TRIP, High strength. High ductility.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 — Publicações e patentes relacionadas aos aços austeníticos com altos teores de Mn.....	23
Figura 2 — Micrografia das microestruturas formadas fora do equilíbrio para diferentes teores de Manganês.....	25
Figura 3 — Micrografias óticas de uma Liga Fe–15Mn–2Cr–0.6C.....	25
Figura 4 — Diagrama de fases FeMn em equilíbrio.....	27
Figura 5 — Isopleta de alta temperatura do sistema Fe-Mn-C a 20% em peso de Mn.....	28
Figura 6 — Diagrama de fase metaestável do sistema Fe-Mn-C (esquerda) e correspondentes temperaturas de formação da martensita (direita).....	29
Figura 7 — Representação esquemática do movimento de discordâncias	32
Figura 8 — Efeito TRIP durante teste de tração.....	33
Figura 9 — Representação esquemática do aspecto microestrutural de um aço TRIP.....	34
Figura 10 — Tratamento térmico de aço TRIP após ser submetido a laminação à frio.....	36
Figura 11 — Efeito “Hall-Petch” Dinâmico	37
Figura 12 — Relação entre o limite de escoamento e o inverso da raiz quadrada do diâmetro do grão.....	39
Figura 13 — Microestrutura recozida do aço TWIP.....	40
Figura 14 — Representação esquemática da influência da energia de falha de empilhamento no mecanismo de deformação da austenita, em função da composição química do material.....	41
Figura 15 — Propriedades de tração de composições de aço de alto Mn (região hachurada) em comparação com as ligas automotivas usadas atualmente.....	43
Figura 16 — Variação da EFE em função do teor de Mn com teores específicos de C e Si de aços Fe-Mn-Si-C à 27°C: (a) aço Fe-xMn-(0-1)C e (b) aço Fe-xMn-6Si-(0-1)C.....	45
Figura 17 — Representação de discordâncias parciais de Shockley	46

Figura 18 — Decomposição de uma discordância unitária em duas parciais.....	47
Figura 19 — Sequência de empilhamento de planos compactos	47
Figura 20 — Mecanismo de vazios.....	50
Figura 21 — Mecanismo intersticial.....	50
Figura 22 — Fluxo de átomos por um plano de área unitária.....	52
Figura 23 — Gradiente de concentração para regime estacionário	54
Figura 24 — Gradiente de concentração em regime transiente	55
Figura 25 — Posição de equilíbrio do átomo de impureza.....	56
Figura 26 — Potencial de energia Φ para o salto atômico.....	57
Figura 27 — Salto randômico do átomo.....	58
Figura 28 — Amostras dos materiais utilizados para produção do par de difusão. À esquerda tem-se o aço A36 e à direita o aço com alto teor de Manganês	62
Figura 29 — Amostras após tratamento de difusão.....	63
Figura 30 — Diagrama de fases do sistema Fe27Mn1Si.....	67
Figura 31 — Diagrama de fração em massa de fase com variação da temperatura do aço com 27% (porcentagem em peso) de Manganês.....	68
Figura 32 — Micrografia das amostras após laminação à quente e solubilização, ambos a 700°C: (a) aumento de 200X e (b) aumento de 500X.....	69
Figura 33 — Micrografia da amostra do A36 após forjamento e tratamento de difusão a 1100°C com ataque de nital 2% e aumento de 200X.....	70
Figura 34 — Micrografia da amostra do aço com alto teor de Manganês após forjamento e tratamento de difusão a 1100°C com ataque de nital 2% e aumento de 500X	70
Figura 35 — MEV da amostra de A36 após forjamento e tratamento térmico para difusão.....	71
Figura 36 — MEV da amostra A36 após forjamento e tratamento térmico para difusão com setas indicativas para a ferrita (α).	72

Figura 37 — MEV da amostra A36 após forjamento e tratamento térmico para difusão com seta indicativa para região cisalhada	73
Figura 38 — MEV da amostra do Alto Manganês após forjamento e tratamento térmico para difusão com setas indicativas para a martensita ϵ	74
Figura 39 — MEV da amostra do Alto Manganês após forjamento e tratamento térmico para difusão com setas indicativas para maclas	75
Figura 40 - MEV da interface entre as amostras de Alto Manganês e A36 após forjamento e tratamento térmico para difusão com setas indicativas para camada limite entre cada amostra. ...	76
Figura 41 — Análise Química pontual no aço com alto teor de Manganês após forjamento e tratamento térmico para difusão	77
Figura 42 — Análise Química pontual na camada limite do aço com alto teor de Manganês após forjamento e tratamento térmico para difusão	78
Figura 43 — Análise Química do aço A36 após forjamento e tratamento térmico para difusão.....	80
Figura 44 — <i>Linescan</i> do aço A36 após forjamento e tratamento térmico para difusão.....	81
Figura 45 — Análise quantitativa por <i>linescan</i> dos elementos presentes em ambos os materiais após procedimento forjamento e tratamento térmico de difusão.....	82

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CCC	Cúbica de Corpo Centrado
CFC	Cúbica de Face Centrada
EDS	<i>Energy Dispersive Spectrometry</i>
HC	Hexagonal Compacta
IPDI	Instituto de Pesquisa Desenvolvimento e Inovação
LACAM	Laboratório de Caracterização dos Materiais
LPTS	Laboratório de Pesquisa e Tecnologia em Soldagem
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
OES	<i>Optical Emission Spectroscopy</i>
EFE	Energia de Falha de Empilhamento
µm	Micrometro
mJ	Milijoule
K	Kelvin
TRIP/TWIP	Transformation Induced Plasticity/Twinning Induced Plasticity

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem
γ	Gama
α	Alfa
ε	Épsilon
Γ_{CFC}	Energia de Falha de Empilhamento CFC
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
\cong	Aproximado
Ni	Elemento químico Níquel
Al	Elemento químico alumínio
Mn	Elemento químico Manganês
Ti	Elemento químico Titânio
Cr	Elemento químico Cromo
Mo	Elemento químico Molibdênio
Si	Elemento químico Silício
S	Elemento químico Enxofre
O	Elemento químico Oxigênio
Cu	Elemento químico Cobre
C	Elemento químico Carbono
N	Elemento químico Sódio
Cl	Elemento químico Cloro
P	Elemento químico Fósforo
+	Adição
K	Kelvin
s	segundos
(t)	Tonelada
mV	Milivolts
I	Corrente
J	Joule

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS.....	20
2.1	Objetivo Geral	20
2.2	Objetivos Específicos	20
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1	Aços com alto teor de Manganês (Mn).....	21
3.2	Diagramas de Fases do sistema Fe-Mn e Fe-Mn-C.....	26
3.2.1	<i>Transformação de fases em aços alto Manganês (Mn)</i>	30
3.3	Deformação	31
3.4	Mecanismos de aumento de resistência	31
3.4.1	<i>Aços convencionais</i>	31
3.4.2	<i>Aços TRIP</i>	33
3.4.3	<i>Aços TWIP</i>	37
3.5	Outras aplicações para aços alto Manganês (Mn)	41
3.6	Falha de empilhamento.....	43
3.6.1	<i>Energia de Falha de Empilhamento em CFC</i>	45
3.7	Difusão Atômica	48
3.7.1	<i>Mecanismos de movimentos atômicos</i>	48
3.7.1.1	<i>Mecanismo substitucional</i>	49
3.7.1.2	<i>Mecanismo intersticial</i>	50
3.7.2	<i>Coefficiente de Difusão atômica</i>	51
3.7.3	<i>Primeira Lei de Fick</i>	52
3.7.4	<i>Segunda Lei de Fick</i>	55
3.7.5	<i>Primeira Lei de Fick pelo modelo atômico de Einstein</i>	56
4	MATERIAIS E MÉTODOS	60
4.1	Material.....	60
4.2	Análise Química.....	60
4.3	Simulação Termodinâmica.....	61

4.4	Produção dos pares de difusão.....	61
4.4.1	<i>Retífica das faces das amostras</i>	62
4.4.2	<i>Forjamento</i>	63
4.4.3	<i>Difusão.....</i>	63
4.5	Caracterização Microestrutural	64
4.5.1	<i>Preparação Metalográfica</i>	64
4.5.2	<i>Microscopia Óptica</i>	65
4.5.3	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura.....</i>	65
4.5.4	<i>Energia Dispersiva de Raios X</i>	66
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
5.1	Análise Termodinâmica.....	67
5.2	Caracterização Microestrutural	68
5.2.1	<i>Microscopia Óptica</i>	68
5.2.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	71
5.2.3	<i>Energia Dispersiva de Raios X</i>	77
6	CONCLUSÃO	84
	REFERÊNCIAS.....	85

1. INTRODUÇÃO

As Ligas Fe-Mn-C com elevados teores de Manganês (aproximadamente de 12% a 35% de porcentagem em peso) representam um desenvolvimento muito recente de aços austeníticos, tendo em vista seus diversos mecanismos de deformação que podem variar entre a maclação mecânica e a transformação induzida por deformação. Estes aços são considerados estratégicos para a sustentabilidade da economia brasileira, tendo em vista que o Brasil é um dos maiores produtores do seu principal elemento de liga, o Manganês (DNPM, 2015).

Entre as classificações, estão os aços Hadfield, contendo de 1,1% a 1,3% de C e de 12% a 13% de Mn; TRIP (Transformation Induced Plasticity) que contém 0,05% a 0,15% de C e 15% a 22% de Mn e porcentagens de Alumínio e Silício, TWIP (Twinning Induced Plasticity) aços contendo de 0,02% a 0,65% de C e teores de manganês variando de 20-30% e porcentagens de alumínio, TRIPLEX, aços contendo de 0,5% a 1,3% de carbono, 18-35% de manganês, 8-12% de alumínio e de 3-6% de silício.

Em termos de microestrutura, a grande parte destes aços possui estrutura inteiramente austenítica Cúbica de Face Centrada (CFC) à temperatura ambiente. Estes aços apresentam uma característica que os diferencia dos demais materiais que possuem estrutura Cúbica de Corpo Centrado (CCC) e Tetragonal de Corpo Centrado (TCC), neles há o fenômeno de transição-dúctil frágil, o que os tornam fortes candidatos à aplicação em temperatura criogênica.

Além da aplicação em temperatura criogênica, estes aços vêm ganhando espaço na indústria automotiva, devido a possuírem elevada elongação (até 80% em deformação) com uma resistência satisfatória (até 1000 MPa de resistência a tração), o que possibilita a fabricação de componentes com menores espessuras. (HELLER, 2003. ZHU, 2005).

A divulgação do trabalho de Frommayer sobre aços TRIP-TWIP com elevado teor de Mn, que aliam alta resistência e ductilidade para aplicações envolvendo absorção de energia (FROMMAYER, 2003), e o interesse da indústria automotiva em aços avançados de alta resistência, incentivaram novos estudos de pesquisa em aços TWIP (COOMAN, 2011).

A atenção recente para o desenvolvimento de aços estruturais automotivos avançados foi destinada para aços totalmente austeníticos de alto-Mn mostrando excelentes combinações de resistência-ductilidade, representadas por aços de plasticidade induzida por maclação (TWIP).

Os estudos sobre os mecanismos responsáveis pelos fenômenos característicos do aço TWIP não são recentes. Schuman iniciou uma pesquisa exploratória em ligas de aço com elevado teor de Mn em 1971, na Alemanha (SCHUMAN, 1971). Remy e Pineau estudaram o aumento de plasticidade induzido por maclação em aços com microestrutura austenítica em 1977, na França, e em 1993, Kim estudou as propriedades de uma liga de aço austenítico para aplicação em estruturas automotivas (REMY, 1977; KIM, 1993).

Além dessas aplicações, temos a atualização desses aços na forma de peças para equipamento de manuseio de materiais, britadores, moinhos de bola, caçambas de dragas e de escavadeiras, bombas para trabalho em pedras e rochas, assim como em peças de linhas ferroviárias, como jacarés, chaves e cruzamentos. Por outro lado, como eles suportam igualmente o desgaste metálico (metal contra metal) são empregados em rodas dentadas ou pinhões para correntes, engrenagens, rodas, correntes de transportadores, sapatas, etc.

A demanda atual por esse tipo de aço ainda não está bem estabelecida no mercado. Entretanto, o aço TWIP foi selecionado para compor o portfólio de aços utilizados no projeto do chamado “Veículo do Futuro em Aço” (FSV - *Future Steel Vehicle*), desenvolvido pela *WorldAutoSteel*. Contudo, sua participação ainda é muito pequena, em torno de 1,5 a 2,5%, da massa total da estrutura dos veículos movidos a bateria elétrica (BEV - *Battery Electric Vehicle*), por meio de células de hidrogênio (FCV - *Fuel Cell Vehicle*) ou híbridos (PHEV - *Plug-in Hybrid Electric Vehicle*) (AUTOSTEEL, 2014).

O trabalho em questão objetiva a análise da possível difusão do Manganês através de um par de difusão composto por um aço alto Manganês e um aço baixo carbono, bem como caracterização das transições morfológicas encontradas.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a microestrutura do aço com alto teor de Manganês após procedimento de difusão.

2.2 Objetivos Específicos

- Fazer um estudo termodinâmico usando *software* comercial *Thermo-Calc*® das fases que ocorrem na liga Fe₂₇Mn₁Si.
- Estudo da difusão do Manganês do longo de um par de difusão composto por um aço com alto teor de Manganês e um aço A36;
- Identificação de fases e quantificações químicas após processo de difusão.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 AÇOS COM ALTO TEOR DE MANGANÊS (Mn)

Aços com elevado teor de Mn vêm ganhando cada vez mais classificações. Estes aços contém em sua composição geral 12-35% de manganês, 0-12% de alumínio, 0-3% de silício e 0,05-1,3% de carbono. Estas classificações são baseadas no mecanismo de deformação que eles possuem. Entre estas classificações, estão os aços Hadfield, contendo de 1,1% a 1,3% de C e de 12% a 13% de Mn TRIP (*Transformation Induced Plasticity*) aços contendo de 0,05% a 0,15% de C e 15% a 22% de Mn e porcentagens de Alumínio e Silício, TWIP (*Twinning Induced Plasticity*) aços contendo de 0,02% a 0,65% de C e teores de manganês variando de 20-30% e porcentagens de 2%-4% de alumínio e silício, TRIPLEX, aços contendo de 0,5% a 1,3% de carbono, 18-35% de manganês, 8-12% de alumínio e de 3-6% de silício e SBIP/MBIP (*Shear Band ou Micro Band Induced Plasticity*). Nestes aços, após serem submetidos à deformação, irá ocorrer transformação martensítica, formação de macla, bandas de cisalhamento ou micro bandas a partir da austenita, dependendo de fatores tais como a temperatura e composição química.

Os aços convencionais deformam-se através do escorregamento de discordâncias individuais em planos cristalográficos selecionados, ocorrendo dessa forma alteração de formato sem modificação na estrutura do cristal ou no volume do metal. Já os aços TRIP se deformam através da chamada transformação “deslocativa” (*displacive*), ou seja, transformação da austenita retida em martensita ou bainita, resultando não apenas em deformação plástica, como também alteração na estrutura cristalina e na densidade do metal. A transformação induzida por deformação em aço autêntico também pode aumentar a resistência à tração através da sua contribuição para o endurecimento de trabalho, e pode aumentar a tenacidade à fratura (CHOI *et al.*, 2012). Há ainda o modo de deformação através de maclação mecânica na qual a estrutura cristalina do aço é preservada, mas a região maclada é reorientada durante a deformação plástica. Este último mecanismo deu origem a ligas ferrosas com ductilidade extraordinária, com plasticidade induzida por maclação, designadas pela sigla TWIP (*Twinning Induced Plasticity*) (HONEYCOMBE, 2006).

As ligas TRIP e TWIP são atualmente sendo desenvolvidas como potenciais candidatas a aplicações automobilísticas, construção, mineração, exploração de pedreiras, perfuração de poços de petróleo, fabricação de cimento e produtos cerâmicos, estradas de ferro, dragagem entre outros. Aços TRIP/TWIP combinam as vantagens da alta dureza do TRIP com a melhor ductilidade do TWIP, conseqüentemente, exibe propriedades mecânicas únicas. Devidas essas características, essas ligas têm sido sujeitas a grandes interesses científicos e tecnológicos.

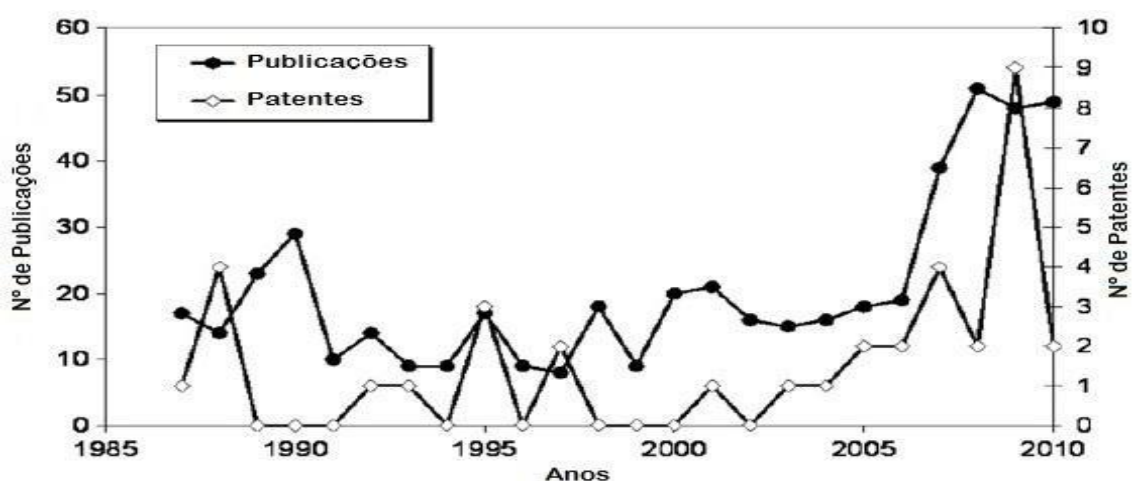
Os aços do tipo Hadfield são amplamente utilizados, com pequenas modificações na composição e tratamento térmico, principalmente nas áreas de terraplenagem, minas e pedreiras, siderurgia, exploração florestal, e na fabricação de produtos de argila. Também são utilizados em equipamentos de manuseio e processamento térreo de materiais (tais como britadores, moinhos de trituração, dragadores, escavadoras, baldes e dentes, e bombas para a movimentação de cascalho e rochas). Muitas variações do original aço austenítico manganês têm sido propostas, muitas vezes não aproveitados, mas apenas algumas foram adotadas como melhorias significativas. Estes geralmente envolvem variações de carbono e de manganês, com ou sem outras ligas, como cromo, níquel, molibdênio vanádio, titânio, e até bismuto (LIMA, 2009).

O aço manganês austenítico Hadfield, apresenta baixa resistência e alta ductilidade, apresenta microestrutura que consiste de austenita metaestável. É também extremamente importante, a habilidade de encruamento: de uma dureza inicial de 240 HB atinge aproximadamente 500 HB (51 HRC). O reticulado CFC tem 12 sistemas equivalentes de deslizamento e deformação, o qual é igualmente provável em todo sistema e rapidamente causa empilhamento de discordâncias. Como o processo é contínuo o aumento da dureza afeta o metal, produzindo aumento da resistência à abrasão. Então o melhor desempenho do aço manganês é obtido quando as condições externas de uso causam extremo encruamento da superfície do componente, motivando o uso em aplicações que requerem alta resistência à abrasão e desgaste. Se, acontece trinca em serviço da camada encruada, esta será rapidamente contida porque a camada interna não é encruada, e sim tenaz (LIMA, 2009).

Os aços não magnéticos, como um dos materiais de aços funcionais, são normalmente divididos em aços inoxidáveis não magnéticos e aços estruturais não

magnéticos de alto Mn. Eles têm uma extensa aplicação industrial e em engenharia, como por exemplo supercondutividade criogênica, instrumentos de medição eletrônicos, barras de reforço de concreto para a instalação de radar dentre outros, como pode ser notado na Figura 1.

Figura 1 — Publicações e patentes relacionadas aos aços austeníticos com altos teores de Mn.



Fonte: Adaptado de BOUAZIZ *et al.*, (2011).

O desenvolvimento de aços não-magnéticos de alto Mn pode remontar aos anos 1940 para a conservação de valiosos elementos Cr e Ni usando combinações de C e Mn para substituí-los na estabilização da austenita. Estudos das propriedades mecânicas e magnéticas do Fe-Mn-C indicaram efeitos insignificantes da capacidade de permeabilidade de C e Mn (SASAKI *et al.*, 1982).

CHOI *et al.* (2012) encontraram além da fase austenítica, as fases Martensita- ϵ e a Martensita- α' em aços com teores aproximados de 22%-25% porcentagem em peso de Mn. Assim como Dafé *et al.*, (2013) também encontraram as fases Austenita- γ , Martensita- ϵ e Martensita- α' em um aço Fe-17Mn-0.06C (%p).

Estudos do comportamento magnético de aços austeníticos Fe-Mn e do Fe-Mn-Cr sujeitos a tensão uniaxial e de torção também foram realizados (GORKUNOV *et al.*, 2008). Em ambos os casos a transformação martensítica se deu pela sequência $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow (\alpha')$. A magnetização máxima também foi supostamente aumentada com o grau de

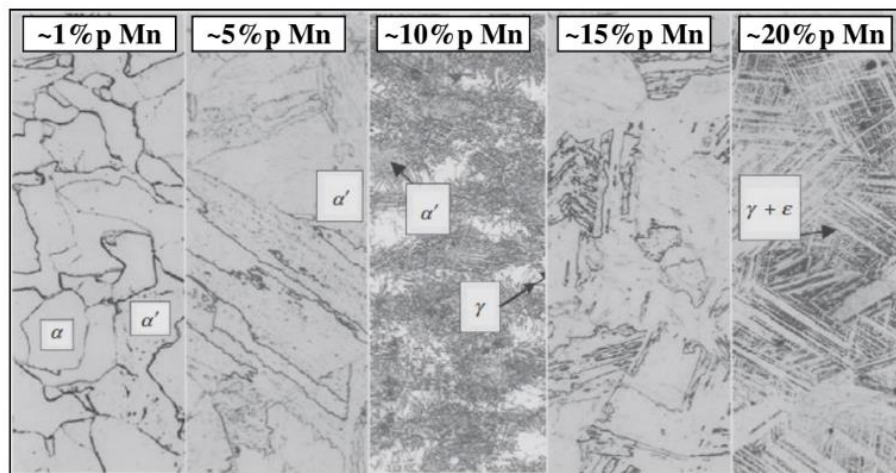
deformação,

enquanto a tendência de variação da força coerciva é de incerteza dependendo da composição da fase entre martensita ε e martensita α' .

A capacidade dos aços austeníticos com alto Mn de atingir alta resistência e alongamento decorre de seu modo de deformação plástica (BADESHIA, 2006). A acomodação de tensões nesses aços pode ocorrer através do deslocamento de discordâncias, transformação microestrutural deslocada ou maclação mecânica. Aqueles que acomodam a deformação através de uma mistura de deslizamento e transformação martensítica são conhecidos como aços de transformação induzida por plasticidade (TRIP), enquanto aqueles que exibem deslocamentos de discordâncias e maclação mecânica são referidos como aços de plasticidade induzida por maclação (TWIP). A formação de martensita e/ou maclas mecânicas durante a deformação plástica refina progressivamente a matriz austenítica, introduzindo barreiras de deslocamento e reduzindo a distância efetiva do deslize das luxações. Este comportamento tem sido referido como um “corredor dinâmico”. Efeito “petch” (DE COOMAN B., 2012). A tendência dos aços com alto Mn de exibir o comportamento TRIP ou TWIP tem sido associada à sua baixa energia de falta de empilhamento (EFE) (SATO, K., *et al.*, 1989). Em geral, os valores de EFE abaixo de aproximadamente 20 mJ/m² favorecem a transformação martensítica, isto é, o efeito TRIP é predominante (DUMAY, 2008), e as energias entre aproximadamente 20 m/m² e 30 m/m² favorecem a maclação, o efeito TWIP prevalece (DE COOMAN B., 2011). As baixas energias de falha dos aços TRIP e TWIP são um resultado direto de sua composição química, sendo mais notavelmente influenciadas pelo seu alto conteúdo não convencional de Mn.

É sabido que a transformação martensítica sequencial $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow (\alpha')$ é mais comum em aços inoxidáveis alto-Mn com baixa energia de falha de empilhamento (EFE). A Martensita- α' nucleia a partir da fase ε , ou seja, a Martensita- α' é termodinamicamente mais estável do que a fase Martensita- ε sendo a sequência de transformação $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$. A morfologia mais corriqueira é a de placas finas. Nos aços com baixos teores de carbono, a Martensita adota a forma de "ripas" (RIOS, 2007). A figura 2 mostra estruturas martensíticas para aços com diferentes composições de Manganês.

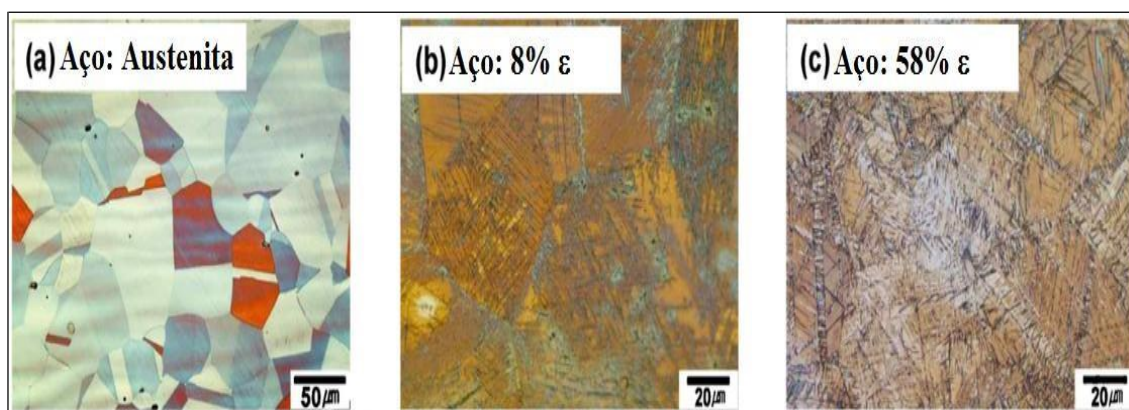
Figura 2 – Micrografia das microestruturas formadas fora do equilíbrio para diferentes teores de Manganês.



Fonte: Adaptado de DE COOMAN, 2012.

Chun *et al.* (2012) mostraram micrografias de uma liga Fe–15Mn–2Cr–0.6C obtidas por microscopia ótica evidenciando maclas decorrentes do tratamento térmico, em uma estrutura austenítica sem a presença de Martensita-ε. Após laminação a quente, as amostras em estudo passaram por um processo de descarbonetação com a utilização de diferentes tempos de solubilização. Pode ser observada a presença de Martensita-ε, variando de porcentagem de acordo com o tempo de tratamento térmico, descarbonetação e distância entre superfície/centro da peça. Como mostra a Figura 3(a) há uma microestrutura austenítica antes da descarbonetação, 3(b) mostra o centro da amostra com 8% de Martensita-ε, e 3(c) mostra a borda da amostra com 58% de Martensita-ε após o processo de descarbonetação.

Figura 3 — Micrografias óticas de uma Liga Fe–15Mn–2Cr–0.6C.



Fonte: CHUN *et al.*, (2012).

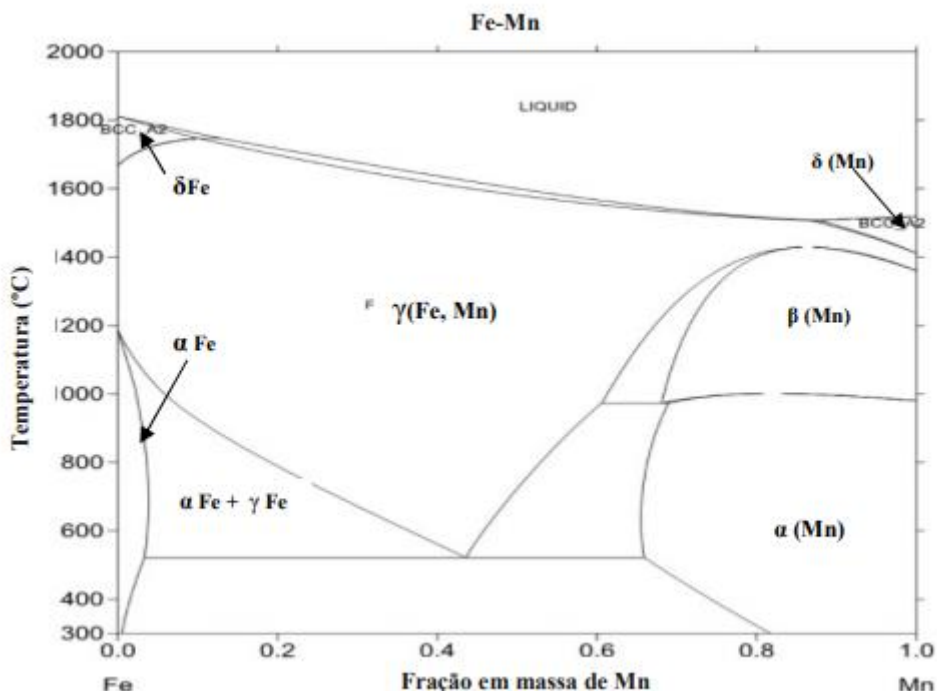
A dependência de orientação da transformação de martensita ϵ e deformação por maclação tem sido fortemente estudada. De acordo com estudos prévios em cristais simples (I. KARAMAN, 2000) e policristais (R. UEJI, 2008), a maclação durante a deformação elástica é suprimida quando a direção da carga está próxima ao $\langle 001 \rangle \gamma$.

Na discussão anterior sobre essa dependência de orientação, muita atenção tem sido dada ao comportamento do deslocamento parcial que induz a mudança na estrutura cristalina. No entanto, na tentativa de alcançar grande ductilidade em aços de alto-Mn, a deformação por maclação e a formação de fases de martensita- ϵ geralmente ocorrem após o escoamento devido a deslizamentos de deslocamento, que é seguido por acúmulo de deslocamentos. Esses deslocamentos podem ter algum efeito sobre a deformação por maclação e a formação de martensita- ϵ . Foram propostos modelos para avaliar a dependência de orientação da maclação do ponto de vista da relação entre o acúmulo e o efeito cruzado (MIURA *et al.*, 1968). Entretanto, não há estudos que comprovem a dependência da orientação de transformação da martensita- ϵ baseada na relação entre acúmulo e efeito cruzado.

3.2 DIAGRAMAS DE FASES DO SISTEMA FE-MN-C E FE-MN

Como o nome sugere, os aços alto-Mn são ligas de Fe com altos teores de Mn (entre 12% e 35% em peso). Para entendermos melhor o comportamento do Mn no aço, utilizamos o diagrama de fases de equilíbrio FeMn como prelúdio para entender o seu comportamento. A Figura 4 apresenta o diagrama de fases para o sistema FeMn em equilíbrio.

Figura 4 – Diagrama de fases FeMn em equilíbrio



Fonte: Adaptado de Calphad, 2004.

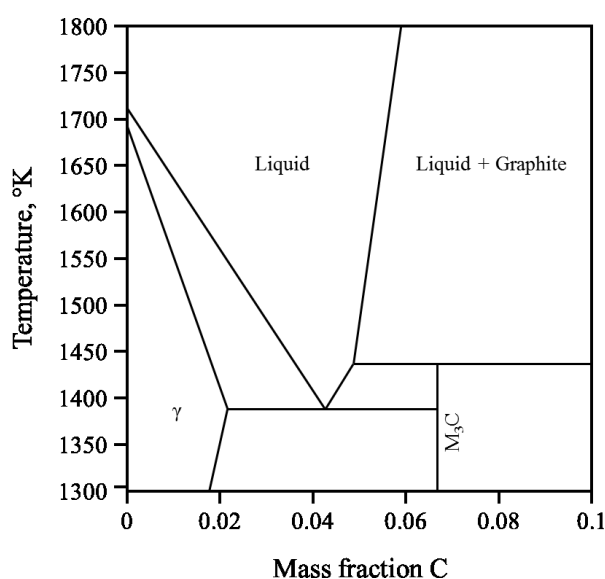
Como notado na Figura 4, aumentando o teor de Mn temos a expansão substancialmente do campo Austenítico (γ -CFC). Em altas temperaturas a Ferrita (α -CCC) tem sua formação suprimida por uma adição de cerca de (12-13%) em peso de Mn, indicando que as ligas, com esta quantidade de Manganês ou mais, exibirão uma solidificação completamente austenítica em altas temperaturas (SUTTON, 2013).

Outra característica de interesse no sistema Fe-Mn é que, a região de duas fases de separação líquido (L) e Austenita (γ -CFC) é bastante estreita, o que sugere que Mn não segregará muito durante a solidificação. Estimando a taxa de partição do próprio diagrama, teremos um valor de aproximadamente 0.75. Embora ligeiramente fora dos dados apresentados na figura 1, existe uma reação eutetóide em 255°C e 43% em peso de Mn; $\gamma \rightarrow \alpha\text{Fe} + \alpha\text{Mn}$ (WITUSIEWICZ, 2004). Além de Mn, o C é muitas vezes usado para estabilizar a Austenita (γ -CFC) e fornecer reforço intersticial em aços Manganês.

Além do Mn, o C é constantemente usado para estabilizar a austenita e fornecer reforço intersticial em aços de alto teor de Mn. A Figura 5 representa uma porção de alta temperatura de um diagrama de fase pseudo-binário do sistema Fe-Mn-C com 20% em peso de Mn. Nenhuma ferrita de alta temperatura está presente no diagrama, devido ao efeito estabilizador da austenita do Mn. Como pode ser visto, níveis de carbono suficientemente altos podem resultar na formação de carbonetos M_3C em alta temperatura. Embora não indicado na Figura 5 outros carbonetos que existem no sistema Fe-Mn-C incluem $M_{23}C_6$, M_5C_2 e M_7C_3 (HUANG, 1990). A letra “M” nestes carbonetos representa Fe e /ou Mn, pois eles frequentemente substituem um ao outro.

Referindo-nos novamente à Figura 5, o líquido de separação de duas fases e austenita (γ) é relativamente largo, sugerindo que o carbono se divide imediatamente no líquido durante a solidificação. O sistema também tem uma reação eutética, Líquido $\rightarrow \gamma + M_3C$, que ocorre logo abaixo de 1130°C . A composição eutética no sistema de 20% em peso de Mn é aproximadamente Fe-20Mn-4.2C. A reação eutética atinge uma temperatura mínima de 1112°C no sistema Fe-Mn-C a 51% em peso de Mn e aproximadamente 4% em peso de C (DJUROVIC D., *et al.*, 2011).

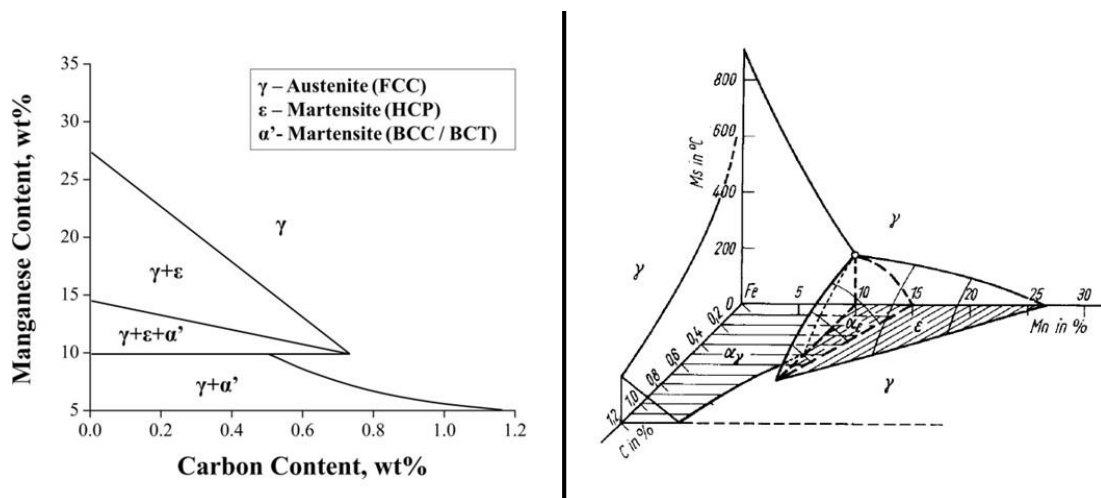
Figura 5 - Isopleta de alta temperatura do sistema Fe-Mn-C a 20% em peso de Mn.



Fonte: Djurovic, 2011.

Uma característica interessante no sistema Fe-Mn-C é que, na verdade, existem dois produtos martensíticos que podem formar como resultado das condições de arrefecimento a partir de um estado austenítico totalmente fora do equilíbrio. Estes produtos são conhecidos como fases metastáveis Martensita- α' , que é cúbica de corpo centrado (CCC) ou tetragonal de corpo centrado (TCC) com base no teor de C, e Martensita- ϵ , que possui estrutura cristalina hexagonal compacta (HC). Schumann criou um diagrama de fase metaestável para o sistema Fe-Mn-C, utilizando amostras que foram totalmente austenitizadas e resfriadas à temperatura ambiente após aquecimento a 950°C (SCHUMAN, 1972). A Figura 3 apresenta o diagrama de fase metaestável que contém ambas as fases Martensíticas (α' e ϵ) e Austenita (γ - CFC). A Figura 6 também apresenta as temperaturas aproximadas de início de martensita α' e da martensita ϵ no sistema Fe-Mn-C, tal como indicado por Schumann.

Figura 6 - Diagrama de fase metaestável do sistema Fe-Mn-C (esquerda) e correspondentes temperaturas de formação da martensita (direita).



Fonte: Schumann, V. 1972

3.2.1 Transformação de fases em aços alto-Mn

Nos aços TRIP podem haver dois tipos de transformação de fases: $\gamma \rightarrow \alpha'$ ou $\gamma \rightarrow \epsilon$. A fase γ é a fase austenítica (CFC), enquanto que ambas as fases α e ϵ são tipos de martensita, de estrutura TCC e HCP respectivamente (MAKI, 2012), que são formadas decorrentes da austenita.

Enquanto que a martensita α' (CCC) é a mais comum em ligas ferrosas, e é encontrada, por exemplo, em ligas Fe-C e Fe-Ni, a martensita ϵ é encontrada no ferro puro em baixas temperaturas e sob alta pressão e é formada apenas em ligas ferrosas com baixa energia de falha de empilhamento, tais como ligas Fe-Cr-Ni e Fe-alto Mn (MAKI, 2012). A martensita ϵ apresenta morfologia de placas finas de lados paralelos com interfaces planares, quanto que cinco tipos de morfologia já foram reportados para a martensita α' . A quantidade de Martensita- ϵ aumenta com o aumento do grau de deformação, com a diminuição de temperatura de deformação e com o aumento da taxa de deformação.

A formação destes dois tipos de martensitas pode ocorrer de duas maneiras: diretamente da austenita numa reação $\gamma \rightarrow \alpha'$, onde temos a necessidade de deformação plástica mais severa ou pode ser do tipo $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$, onde a martensita ϵ é formada a partir de uma falha na sequência de empilhamento da fase CFC. A formação de um núcleo HCP (empilhamento ABAB de planos compactados) em uma rede CFC (empilhamento ABCABC), baseado no deslizamento de discordâncias, ocorre quando a discordância passa entre os planos C e A em um material CFC, deslocando o empilhamento de forma que o plano A toma a posição do plano original B, o plano B toma a posição do plano original C e o plano C, do A (BRACKE; KESTENS; PENNING, 2007).

A Martensita em forma de placas difere da Martensita em ripas não só morfologicamente, mas também quanto à subestrutura. As placas possuem uma subestrutura de maclas finas paralelas, enquanto a Martensita em ripas possui uma subestrutura caracterizada por uma alta densidade de discordâncias (TALONEN, 2005).

3.3 DEFORMAÇÃO

Deformações por cisalhamento e maclação apresentam algumas diferenças que mudam fortemente as propriedades do material durante a deformação. Para o deslizamento, por exemplo, a orientação acima e abaixo do plano de deslizamento é a mesma antes e após a deformação, enquanto que haverá uma reorientação através do plano de macla, adicionalmente o deslizamento ocorre através de vários espaçamentos atômicos, ao contrário da macla que ocorre em um único espaçamento atômico, ou menos que isso (CALLISTER; RETHWISCH, 2009).

Maclas de deformação em estruturas CFC são resultados de um cisalhamento homogêneo da matriz por um deslizamento altamente coordenado de discordâncias parciais com o mesmo vetor de Burgers, com exatamente um deslizamento de discordância em sucessivos planos de macla do tipo $\{111\}$ (COOMAN, 2017). A tensão requerida para a formação destes tipos de maclas é controlada principalmente pelo valor de EFE do metal (EL-DANAF; KALIDINDI; DOHERTY, 1998), apresentando uma relação parabólica entre a EFE e a tensão de nucleação da macla (CHRISTIAN; MAHAJAN, 1995), fazendo com que geralmente as maclas sejam formadas após o escoamento (COOMAN, 2017).

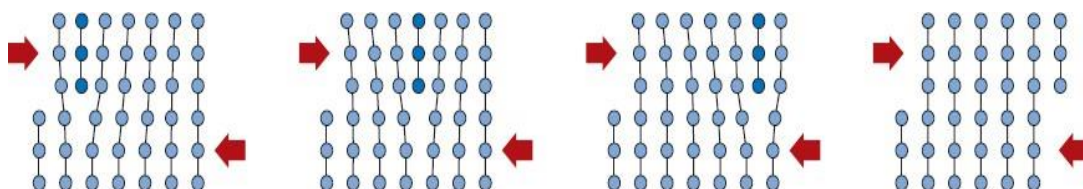
3.4 MECANISMO DE AUMENTO DE RESISTÊNCIA

3.4.1 Aços convencionais

O escorregamento de discordâncias em planos cristalográficos definidos é o mecanismo que rege a deformação nos aços convencionais. Assim, ocorre uma alteração na forma do material, sem mudar sua estrutura cristalina ou volume (HONEYCOMBE, 2006; CALLISTER, 2007). Um esquema clássico da movimentação da discordância está mostrado na figura 7. O deslizamento ocorre quando é aplicada uma tensão cisalhante acima de um valor crítico. Desse modo, os átomos movem um número inteiro de discordâncias atômicas ao longo do plano de deslizamento, produzindo um degrau no

arranjo atômico. Percebe-se, que a estrutura cristalina é perfeitamente restaurada após ter ocorrido o deslizamento (DIETER, 1981; CALLISTER, 2007).

Figura 7 – Representação esquemática do movimento de discordâncias



Fonte: Callister, 2007.

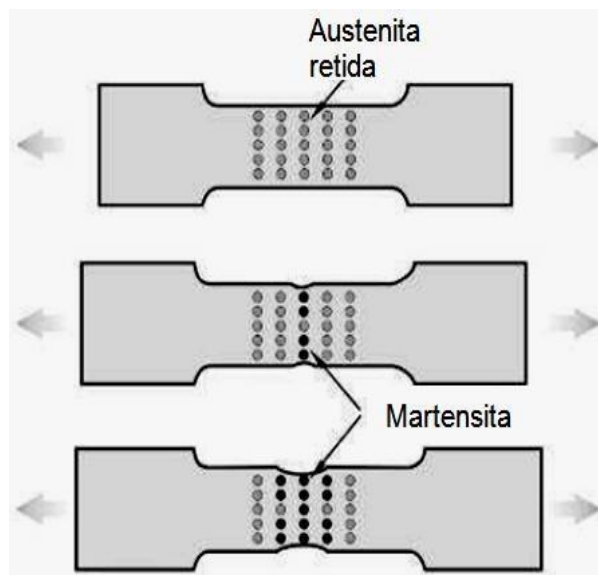
O mecanismo de endurecimento dos aços convencionais consiste em dificultar ao máximo a mobilidade das discordâncias presentes na estrutura cristalina do metal. Esses defeitos no reticulado cristalino fazem com que a resistência mecânica dos materiais seja menos de 10% do valor que seria teoricamente possível. Todos os mecanismos de endurecimento, já bastante conhecidos, tais como, efeito de solução sólida, endurecimento pelos contornos de grão e o endurecimento por aumento da segunda fase, são capazes de elevar as propriedades mecânicas desses tipos de aços (PICKERING, 1978; GINZBURG, 2003).

É importante compreender a relação entre o movimento de discordância e o comportamento mecânico para entender os mecanismos de endurecimento dos metais. Uma vez que a deformação plástica corresponde ao movimento de grandes números de discordâncias, a capacidade de um material de se deformar plasticamente depende da capacidade das discordâncias se moverem. Com isso, a resistência mecânica do material pode ser aumentada com a redução da mobilidade das discordâncias; isto é, maiores forças mecânicas serão requeridas para iniciar a deformação plástica. Por outro lado, quanto mais desimpedido estiver o movimento das discordâncias, maior será a facilidade com a qual um metal pode se deformar, conseqüentemente, mais macio e menos resistente ele se torna.

3.4.2 Aços TRIP

Os aços TRIP (*Transformation Induced Plasticity*) com plasticidade induzida por meio da transformação da austenita em martensita se destacam em diversos cenários, dentre eles o automotivo, por oferecerem uma ótima relação entre resistência mecânica e ductilidade. De acordo com Zackay *et al.*, o mecanismo de aumento da resistência dos aços TRIP tem relação com a austenita presente na microestrutura em temperatura ambiente, a qual pode se transformar em martensita durante a deformação mecânica e, conseqüentemente, aumentar a dureza e a ductilidade do material (ZACKAY, 1967). Assim, o desafio tecnológico na fabricação desse tipo de aço está relacionado com a estabilização de uma quantidade suficiente de austenita em temperatura ambiente, após a etapa de recozimento. O mecanismo de endurecimento para os aços TRIP é mostrado esquematicamente na figura 8.

Figura 8 – Efeito TRIP durante teste de tração.



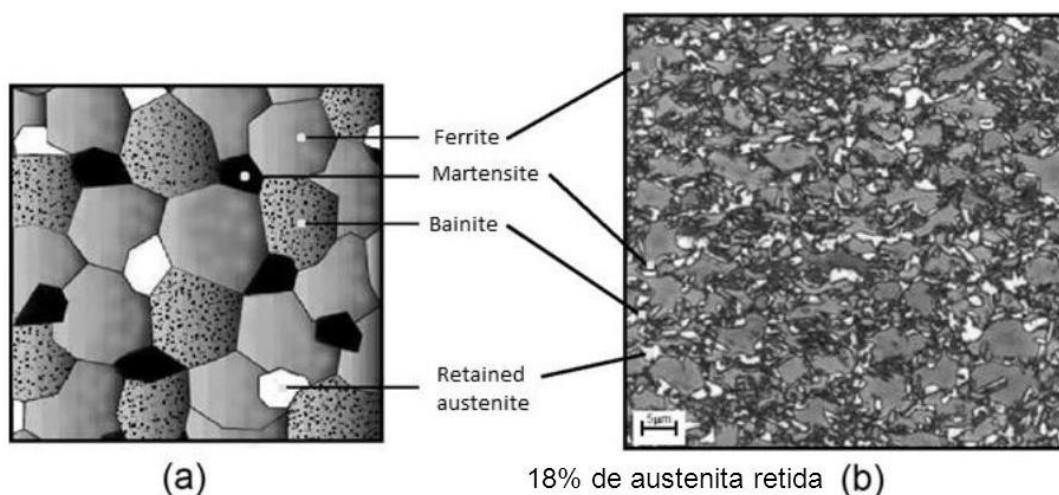
Fonte: Zackay, 1967.

O efeito TRIP em aços com alto Mn eleva não só o coeficiente de encruamento n , que atinge valor máximo igual a 0,8, como também o limite de resistência, de aproximadamente 1100 MPa; e o alongamento total, que pode chegar a até

55%. Já o aço TWIP apresenta limite de escoamento relativamente baixo, da ordem de 280 MPa, e um moderado limite de resistência, igual a 650 MPa. Contudo, seu alongamento total é extremamente alto, da ordem de 95%, e sua absorção específica de energia chega a ser o dobro dos aços convencionais com estampabilidade extra-profunda. O aço TWIP, por ser austenítico, possui alta tenacidade, mantendo fratura dúctil na faixa de temperaturas entre -196°C e 400°C .

As propriedades mecânicas desses aços são obtidas a partir de uma microestrutura multi-fásica composta por uma matriz ferrita poligonal com aproximadamente 50% de ferrita, 35% de bainita, porcentagens entre 7% e 15% de austenita retida e de 1% a 5% de martensita (BLECK, 2012). Sendo que a austenita retida é considerada o constituinte mais importante na microestrutura do aço TRIP (KUZIAK, 2008). Na figura 9 está mostrado um desenho da microestrutura de um aço TRIP.

Figura 9 – Representação esquemática do aspecto microestrutural de um aço TRIP.



Fonte: Autosteel, 2011.

Esses aços são caracterizados pelo teor relativamente baixo de elementos de liga (3,5% wt). Várias composições químicas para obtenção de aços TRIP foram desenvolvidas e vêm sendo avaliadas nos últimos anos com objetivo de ajustar sua microestrutura e além de obter as combinações de propriedades mecânicas desejadas. Algumas dessas composições estão mostradas na tabela 1.

Tabela 1 – Composições químicas de aços TRIP com baixo elemento de liga (% em massa).

	C	Mn	Si	Al	P	Nb	V
Mn-Si	0,20	1,5	1,5	-	-	-	-
Mn-Al	0,20	1,5	0,1	1,8	-	-	-
Mn-P	0,15	2,0		-	0,03	-	-
Mn-Si-Al	0,30	1,5	0,3	1,2	-	-	-
Mn-Si-P	0,15	1,5	0,6	-	0,01	-	-
Mn-Si-Nb	0,20	1,5	1,5	-	-	0,04	-
Mn-Si-V	0,15	1,5	0,6	-	-	-	0,06

Fonte: Ferrer, 2007.

A seleção da quantidade adequada de elementos de liga com finalidade de atingir as propriedades mecânicas desejadas é de suma importância.

Por exemplo, a adição do carbono deve ser realizada em quantidade suficiente para que a austenita seja enriquecida durante a etapa de recozimento contínuo e, assim, manter a temperatura de transformação dessa fase para martensita (M_s) por volta de aproximadamente 15°C a 25°C abaixo da temperatura ambiente. Entretanto, o teor de carbono não deve ultrapassar 0,25% (porcentagem em massa), pois poderá provocar problemas na soldabilidade do material.

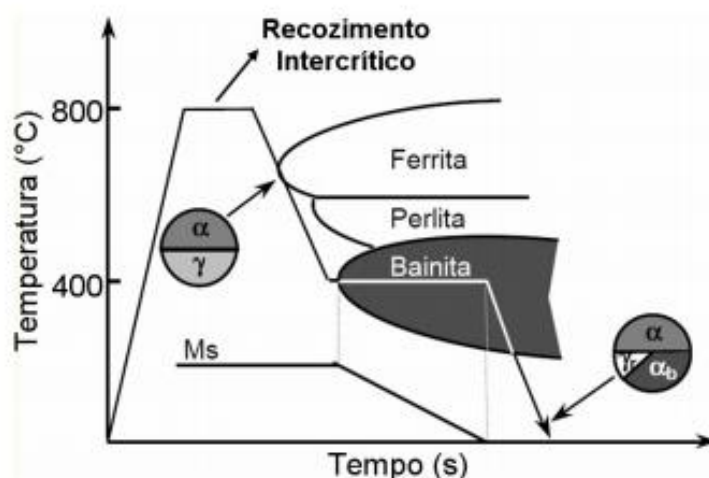
Já o Manganês, aumenta a resistência do material através do mecanismo de endurecimento por solução sólida. Além de ajudar a estabilizar a austenita em temperatura ambiente, o Mn diminui a temperatura de início de transformação da cementita e também atua no aumento da solubilidade do carbono na ferrita e na cementita.

Em contrapartida dos demais elementos, o Silício aumenta a atividade do carbono tanto na austenita quanto na ferrita e diminui a solubilidade do carbono na ferrita. Além disso, o Si inibe a formação de cementita. O teor mínimo de Si necessário para suprimir a formação de cementita é em torno de 0,8% (porcentagem em massa). Entretanto, esse elemento afeta a cinética da transformação bainítica, favorecendo a

segregação de átomos de carbono da ferrita para a austenita retida. O elevado teor de Si promove a formação de uma camada fina de óxidos na superfície da chapa durante a etapa de recozimento contínuo. No caso de aços revestidos a quente, esses óxidos exercem grande influência na capacidade de aderência do zinco líquido na chapa de aço e, assim, afetam a qualidade do revestimento na superfície do aço TRIP (KUZIAK, 2008).

Em relação a produção dos aços TRIP, é necessário um tratamento térmico em duas etapas. Na primeira etapa tem-se o aquecimento do metal em um intervalo de temperatura de 780°C a 880 °C, ou seja, sofre um recozimento intercrítico. Obtida a microestrutura austenítica, inicia-se o resfriamento controlado do aço para que haja formação de ferrita e bainita. A primeira fase a ser formada é a ferrita, por meio de um resfriamento contínuo, e em seguida tem-se a formação a bainita ao manter-se o material em condição isotérmica, a 400°C. A quantidade de bainita formada é controlada e o tratamento é interrompido antes que a transformação bainítica possa ser concluída. Dessa forma, assegura-se que ao resfriar o material ao ar, parte da austenita inicial seja mantida na microestrutura. Esta austenita será denominada de austenita retida (ou reversa) e estará em condição metaestável, transformando-se em martensita à medida que o material sofra deformação plástica.

Figura 10 - Tratamento térmico de aço TRIP após ser submetido a laminação à frio.



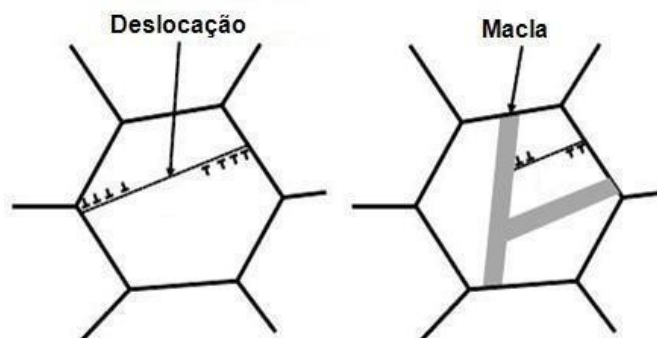
Fonte: NIGRI, 2008.

3.4.3 Aços TWIP

Aços com mecanismos TWIP (*Twinning Induced Plasticity*) se deformam segundo o mecanismo de maclação mecânica, em que a estrutura cristalina do aço é mantida $\gamma \rightarrow \gamma_T$, mas a região maclada é reorientada durante a deformação plástica. Em contrapartida aos aços convencionais que se deformam plasticamente pelo escorregamento das discordâncias em planos cristalográficos selecionados e os aços TRIP (*Transformation Induced Plasticity*) que se deformam pela transformação martensítica, isto é, transformação da Austenita retida em Martensita- ϵ , nos aços TWIP solicitações mecânicas intensas que geram deformação plástica são relaxadas através de mecanismos de maclação mecânica. Os aços TWIP apresentam elevada resistência à tração, da ordem de 800 MPa, acompanhada de alta ductilidade, com alongamentos na faixa de 50%. (FROMMEYER, 2003, BOUAZIZ, 2011).

O aço TWIP possui estrutura austenítica (CFC e não ferromagnética) que é mantida durante todo o processo de deformação plástica. A elevada ductilidade é consequência da formação de maclas mecânicas no interior dos grãos que impedem o movimento de discordâncias, provocando, de acordo com a figura 11, o chamado efeito “Hall-Petch Dinâmico” (COOMAN, 2011). Além disso, a fase Austenita não sofre clivagem, como ocorre com a fase Ferrita (cúbico de corpo centrado e ferromagnética). É interessante notar que os teores relativamente altos de Si e Al que se fazem necessários neste tipo de aço reduzem sua densidade de 7,8 g/cm³ para 7,3 g/cm³ (FROMMEYER, 2003, HONEYCOMBE, 2006).

Figura 11 – Efeito “Hall-Petch” Dinâmico.



Fonte: Cooman, 2011.

De acordo com a Tabela 2, DINI *et al.*, mostraram a dependência de algumas propriedades mecânicas em um aço com 31% de Manganês laminado a frio e aquecido até 850°C em diferentes intervalos de tempo (5 – 120 min) e resfriado ao ar. (DINI *et al.*, 2010).

Tabela 2 – Propriedades mecânicas para diferentes tamanhos de grão.

Tamanho de grão (μm)	Tensão de escoamento (MPa)	Tensão máxima de tração (MPa)	$\frac{\text{Tensão Escoamento}}{\text{Tensão Máx. Tração}}$	Elongação total (%)
2.1	572	825	0.69	47.2
4.7	404.4	723.8	0.56	68.4
11.4	311.9	648.1	0.48	75.9
23.7	208.6	575.4	0.36	82.4
72.6	123.1	519.4	0.24	85

Fonte: Adaptado de DINI et al., 2010.

Os resultados corroboraram a relação de Hall-Petch (ver equação 1), mostrando que com a diminuição do tamanho de grão, tem-se o aumento do limite de escoamento e da tensão máxima. (HALL, E.O., 1951)

$$\sigma_y = \sigma_0 + Kd^{-1} \quad \text{Equação 3.1}$$

Onde, σ_y é o limite de escoamento;

σ_0 é a resistência intrínseca;

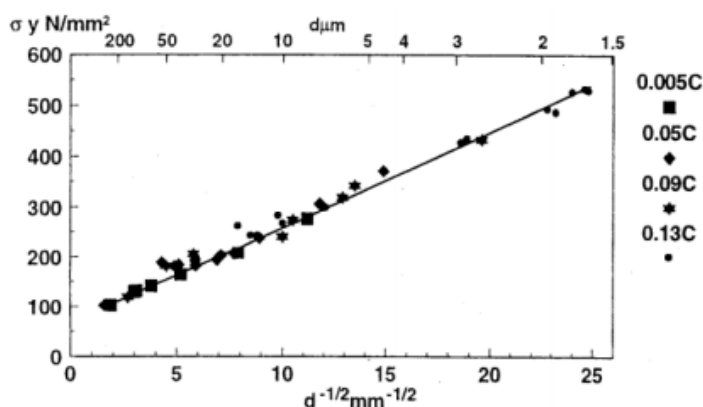
K é o coeficiente de resistência de contorno de grão;

d é o tamanho de grão.

Os parâmetros σ_0 e K são constantes experimentais de um material, fazendo com que a relação entre tamanho de grão e limite de escoamento seja linear. Morrison

exemplificou a relação existente para vários tipos de aços (MORRISON, 2000), como pode ser visto na Figura 12, sendo essa relação válida para tamanhos de grão superiores a 1 μm (KUNITAKE, T., 1967).

Figura 12 – Relação entre o limite de escoamento e o inverso da raiz quadrada do diâmetro do grão.



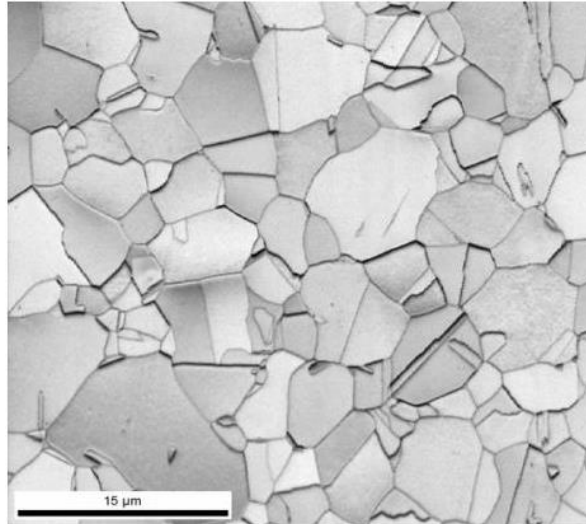
Fonte: Morrison, 2000.

O mecanismo TWIP ocorre na austenita metaestável quando a energia livre de Gibbs $\Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon}$ da reação martensítica $\gamma_{\text{CFC}} \rightarrow \epsilon_{\text{hc}}^{Ms}$ é positiva, variando entre 110 e 250 J/mol, e a energia de falha de empilhamento Γ_{CFC} é relativamente baixa, assumindo um valor crítico da ordem de 25 mJ/m². Já o efeito TRIP se revela na austenita metaestável quando a energia livre de Gibbs da reação martensítica, $\Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon}$, é negativa e igual a aproximadamente -220 J/mol ou menos, dependendo da composição química do aço; neste caso a energia de falha de empilhamento Γ_{CFC} é muito baixa, menor ou igual a 16 mJ/m², o que implica na formação preferencial de uma fase ϵ com reticulado HC. Geralmente adições de Al a ligas de Fe com alto teor de Mn aumentam a energia de falha de empilhamento da austenita e suprimem a reação martensítica $\gamma_{\text{CFC}} \rightarrow \epsilon_{\text{hc}}^{Ms}$, enquanto que o Si diminui a energia de falha de empilhamento e promove a transformação da fase martensítica.

A maclação não é um mecanismo de deformação dominante nos metais que possuem muitos sistemas possíveis de deslizamento, ocorrendo geralmente quando os sistemas de deslizamentos são restritos ou quando, por algum motivo, a tensão de

cisalhamento crítica é aumentada, tornando a tensão para a maclação inferior à tensão necessária para o deslizamento. Isso explica a ocorrência de maclação em baixas temperaturas ou em altas taxas de deformação nos metais CCC e CFC ou nos metais HC com orientação desfavorável ao deslizamento basal (DIETER, 1981). A figura 13 mostra a microestrutura recozida para um aço TWIP.

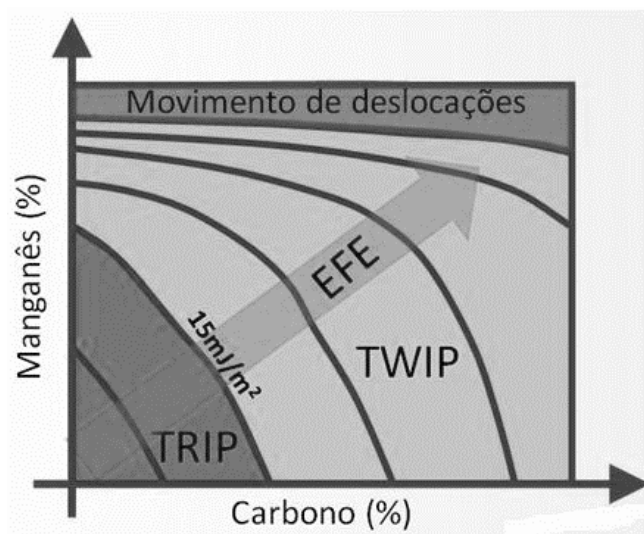
Figura 13 – Microestrutura recozida do aço TWIP



Fonte: Autosteel, 2011.

De acordo com Cooman, o mecanismo de deformação do aço TWIP, em baixa deformação, pode ser considerado como sendo deslizamento planar e formação de amplas falhas de empilhamento atômico, e que a maclação é ativada juntamente com os planos de escorregamento. Como esquematizado na figura 14, o início da maclação requer múltiplos deslizamentos no interior dos grãos deformados (COOMAN, 2011).

Figura 14 - Representação esquemática da influência da energia de falha de empilhamento no mecanismo de deformação da austenita, em função da composição química do material.



Fonte: TWARDOWSKI, 2012.

3.5 OUTRAS APLICAÇÕES PARA AÇOS ALTO-MN

O manganês é considerado, depois do carbono, como o elemento de liga de adição mais importante para o aço ter melhor resposta ao tratamento térmico. Além de sua função na desoxidação do aço e modificação dos sulfetos presentes, o manganês é um elemento de liga com maiores funções no aço, além de possuir interações complexas com o carbono.

O Manganês é benéfico ainda para a qualidade superficial em várias faixas de carbono. O elemento Manganês é caracterizado por dificultar a decomposição da Cementita (Fe_3C), mas seu principal papel nos aços fundidos é neutralizar a ação do Enxofre, formando com este o MnS . O Manganês também favorece a formação de carbonetos, pois possui potencial grafitizante negativo, ao contrário do Carbono, Silício, Fósforo que possuem potencial grafitizante positivo (COLPAERT, 2008). A influência principal de Mn em aços TWIP/TRIP é controlar a EFE (Energia de Falha de Empilhamento) de acordo com dados experimentais de trabalhos que investigaram o efeito do Mn no sistema Fe-Mn-C (LEE, 2000), que revelaram que com um aumento do conteúdo de Mn, a EFE diminui para um valor mínimo e depois aumenta novamente. Com aumento do conteúdo de Mn, o modo de deformação muda do TRIP (deformação

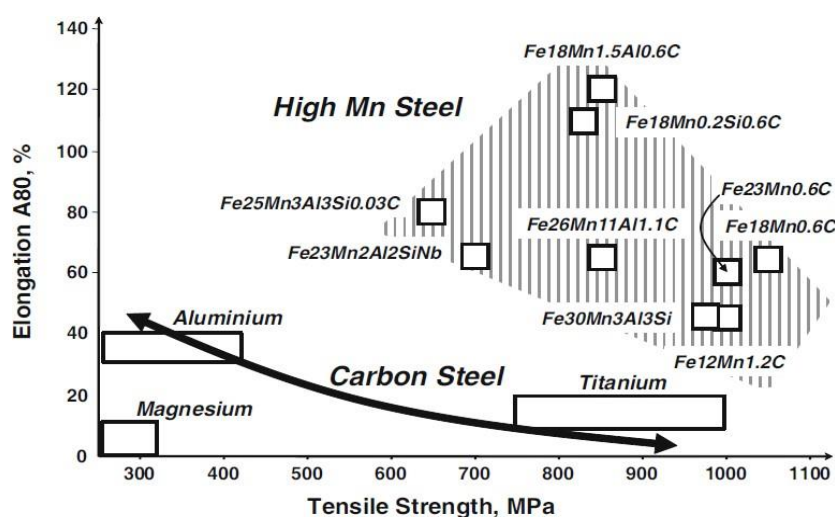
plástica induzida por transformação de fase) para TWIP (deformação plástica induzida por maclas), devido ao aumento da EFE (MENDONÇA, 2014).

Os aços austeníticos alto-Mn têm sido utilizados para uma variedade de aplicações desde que sua descoberta no final do século 19 por Sir Robert Hadfield e seus associados que estavam em busca de uma liga que apresentasse alta dureza e resistência (HADFIELD, 1888). Hadfield descobriu que uma liga com aproximadamente 1,2% em peso de C e 12% em peso de Mn poderia alcançar alta dureza. A maioria dos aços que foram usados antes da descoberta por Hadfield eram de teor de liga muito menor, mostrando uma relação inversa entre dureza e tenacidade. Isto foi provavelmente devido à presença ou ausência de martensita- α não temperada. As ligas da composição de Hadfield são comumente referidas simplesmente como aço Hadfield, e desde então usado com sucesso pelas indústrias para fundições resistentes ao desgaste. Exemplos de aplicações industriais incluem trituradores de rochas, baldes de dragagem, martelos fragmentadores e interruptores ferroviários (SUBRAMANYAM, 1990). Fornecendo alguma indicação de seu uso generalizado, uma especificação padrão foi desenvolvida pela ASTM International descrevendo fundidos de aço manganês austenítico Hadfield (ASTM, 1993). Além dos limites químicos, a especificação de aço Hadfield descreve os requisitos típicos de tratamento térmico para obter resistência e ductilidade. O procedimento de tratamento térmico consiste em aquecer a um mínimo de 1000°C, mantendo até que uma distribuição de temperatura uniforme seja alcançada, e posteriormente resfriando. Esse tratamento térmico austenitizaria totalmente a microestrutura a altas temperaturas e evitaria a precipitação de carbonetos durante o resfriamento.

Além das ligas que foram estabelecidas para resistência ao desgaste, os conceitos de aço com alto teor de Mn foram explorados para aplicações que exigem excepcional resistência e ductilidade durante a deformação plástica (GRASSEL O., *et al.*, 2000), baixa permeabilidade magnética (ZHANG Y.S., *et al.*, 2002) e efeitos de memória de forma (SATO A. and T. MORI., 1991). Destes exemplos, a maior atenção tem sido dada aos aços com alto Mn, que demonstram alta resistência e ductilidade para aplicações automotivas. A Figura 15 compara a força e o alongamento durante o teste de tração de composições experimentais de aço com alto Mn com materiais que são usados atualmente durante a construção automotiva. Pode-se observar que os aços com alto Mn apresentam

maior resistência e ductilidade em comparação com as ligas automotivas convencionais, tornando-os atraentes para redução potencial de peso, reforço anti-intrusão e peças que requerem formação profunda ou por estiramento (DE COOMAN B.C., *et al.*, 2009).

Figura 15 - Propriedades de tração de composições de aço de alto Mn (região hachurada) em comparação com as ligas automotivas usadas atualmente.



Fonte: De Cooman, 2009.

3.6 FALHA DE EMPILHAMENTO

As falhas de empilhamento são delimitadas por discordâncias parciais. Estas discordâncias parciais se repelem. Quanto maior for a energia por unidade de área da falha de empilhamento, mais próximas estarão as discordâncias parciais, de modo a minimizar a área defeituosa.

A “energia de falha de empilhamento” (EFE) é tanto maior quanto menor for a distância entre as discordâncias parciais. Como essas discordâncias tem seu movimento restrito ao plano da falha, o deslizamento cruzado nesse caso é dificultado e exige condições energéticas favoráveis, como é o caso dos metais com baixa EFE.

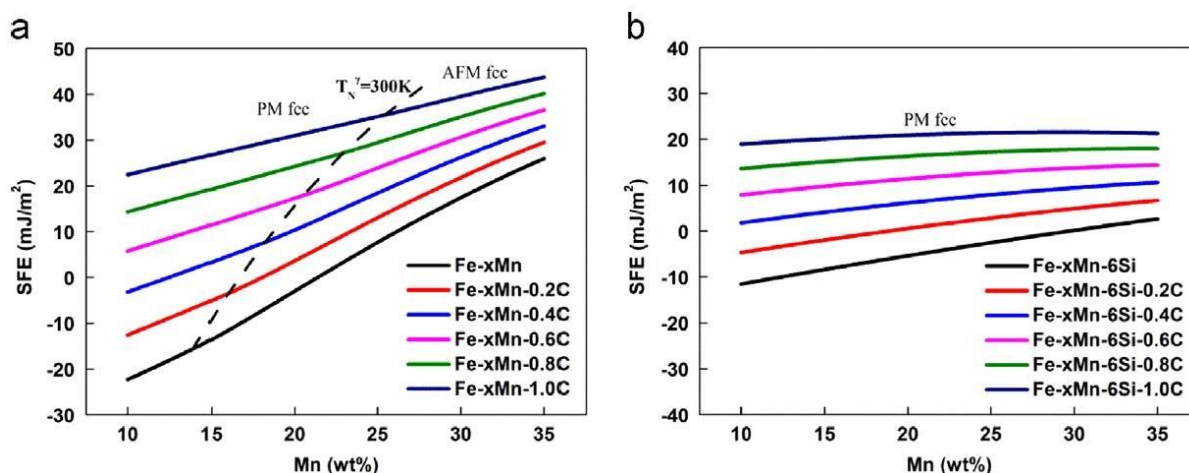
Esses materiais apresentam distâncias entre discordâncias parciais da ordem de 10 a 20 vezes o comprimento do vetor de Burgers, elevadas se comparadas às distâncias de uma vez observadas nos materiais de alta EFE.

A EFE é um dos mais importantes parâmetros indicativos das propriedades dos materiais. Por exemplo, um material com baixa EFE apresenta após deformação plástica maior densidade de discordâncias, distribuição mais uniforme de discordâncias e maior energia armazenada na deformação, do que um material com elevada EFE e deformado nas mesmas condições. Além disso, os materiais com baixa EFE geralmente apresentam maior taxa de encruamento, maior resistência à fluência e maior susceptibilidade à corrosão sob tensão do que materiais de elevada EFE. Nos metais de alta EFE, a recombinação das discordâncias parciais é efetuada com níveis menores de tensão, facilitando o deslizamento cruzado.

A energia de falha de empilhamento – EFE – pode ser determinada experimentalmente medindo-se a distância entre as discordâncias parciais, com auxílio do MET. A distância de equilíbrio de separação entre duas discordâncias reflete o balanço entre a força de repulsão das parciais e a associada EFE.

Dois fatores afetam fortemente a EFE de um material: composição química (DAS, 2016) e temperatura (CURTZE; KUOKKALA, 2010). Elementos químicos podem contribuir de maneiras diferentes para a energia de falha de empilhamento de uma mesma liga metálica. O carbono, por exemplo, não altera a EFE em aços inoxidáveis austeníticos, enquanto que aumenta a EFE em ligas Fe-Mn, suprimindo a fase martensítica que é característica deste tipo de liga, e ativando o mecanismo de maclação por deformação (DAS, 2016). Estudos baseados em cálculos termodinâmicos comprovaram que o carbono aumenta consideravelmente a EFE de aços TWIP (XIONG *et al.*, 2014). Também foi encontrado que o efeito do silício na EFE de aços Fe-Mn-C-Si depende do teor de Mn. Quando o teor de Mn está abaixo de 17%, a EFE aumenta com o aumento do Si até um valor crítico, após este valor irá decrescer. A Figura 6 mostra o efeito do Si, Mn e C na EFE de aços Fe-Mn-Si-C. Na Figura 16 também é possível notar que o Si tem o efeito de anular o crescimento da EFE com o aumento do Mn, além de diminuir o efeito do C no aumento da EFE.

Figura 16 - Variação da EFE em função do teor de Mn com teores específicos de C e Si de aços Fe-Mn-Si-C à 27°C: (a) aço Fe-xMn-(0-1)C e (b) aço Fe-xMn-6Si-(0-1)C.



Fonte: Xiong *et al.*, 2014.

3.6.1 Energia de Falha de Empilhamento (EFE) em CFC

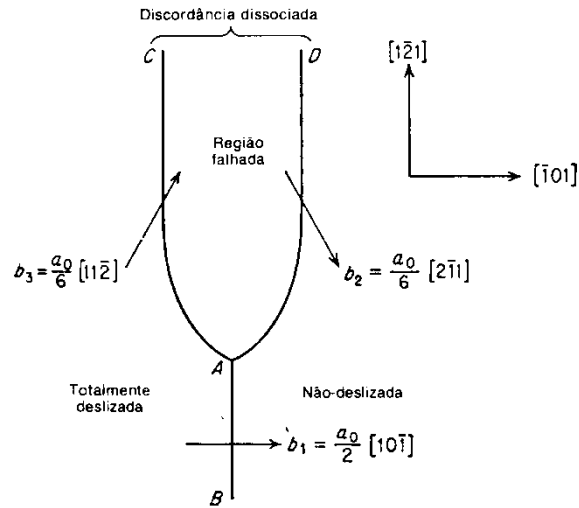
A EFE depende fortemente da composição química, da temperatura de deformação e do tamanho de grão da austenita. Sabe-se que a EFE em ligas de Fe-Mn-C é relativamente baixa, e para ligas com teor entre 15% e 25%, os efeitos TRIP e TWIP coexistem (FROMMEYER, 2003).

Entretanto, adição de elementos de liga, tais como o Al e o Ni, elevam a EFE e tendem a inibir a transformação martensítica ($\gamma_{cfc} \rightarrow \epsilon_{hc} \rightarrow \alpha'_{ccc}$), enquanto que o Si diminui a EFE, favorecendo a formação da martensita (CHEN, 2013) (LU F., 2011).

Em materiais de estrutura CFC, as falhas de empilhamento são uma das imperfeições mais importantes. Estas são introduzidas pela dissociação das discordâncias parciais de Shockley, que são movimentos feitos em duas etapas, ou seja, em ziguezague, mostrada na Figura 17 tendo um papel fundamental na sequência do processo de deformação plástica. Este tipo de defeito planar engloba a capacidade de encruamento, a

corrosão sobtensão, a capacidade de estiramento e o tipo e quantidade de martensita formada (GILAPA, 2011).

Figura 17 - Representação de discordâncias parciais de Shockley



Fonte: Hirth, Lothe, 1982.

As parciais de Shockley se repelem com uma força de

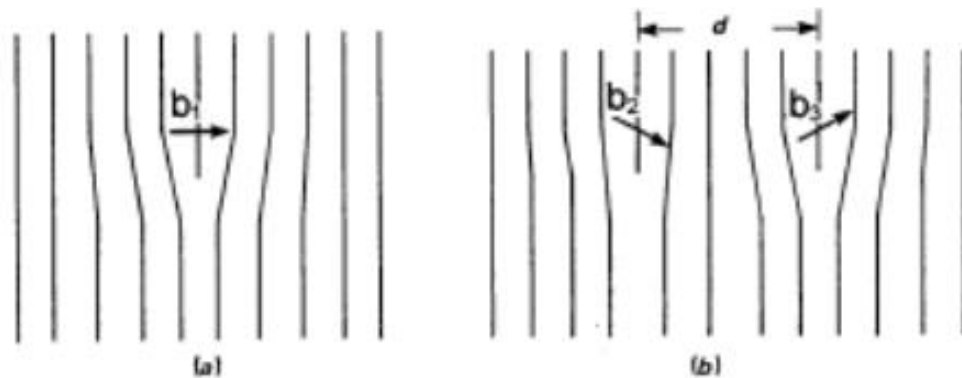
$$F = G \frac{b_2 \cdot b_3}{2d} \quad \text{Equação 3.2}$$

Onde,

$b_2 \cdot b_3$ é o produto escalar;

d é a distância entre as parciais.

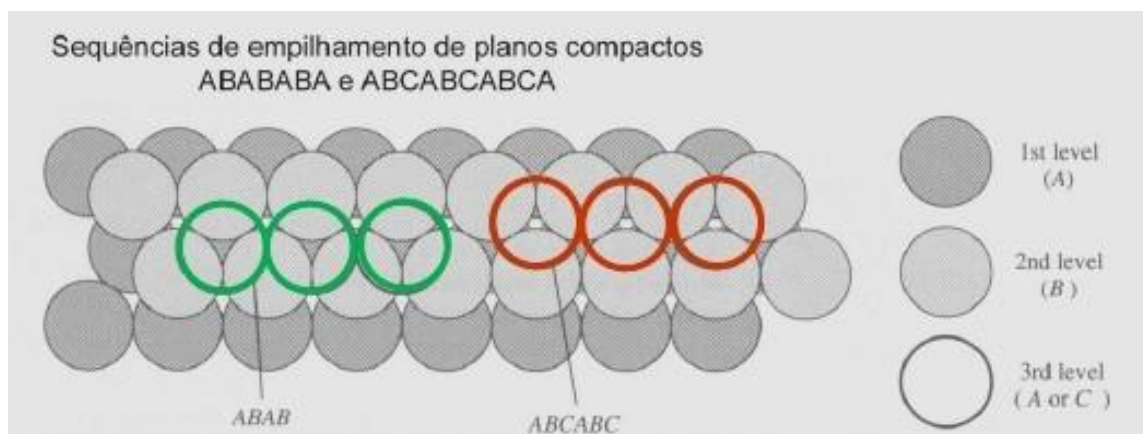
Figura 18 – Decomposição de uma discordância unitária em duas parciais.



Fonte: PADILHA, 2000.

Quando a primeira discordância se dissocia em duas parciais de Shockley no material, a sequência típica da estrutura CFC muda para HC, gerando uma falha de empilhamento (PADLHA, 2000). A sequência de empilhamento que é na forma ABCABCABC gera uma pequena área com empilhamento HC na forma ABABABCABC de acordo com a Figura 18, que por ventura gera a fase paramagnética martensita- ϵ (GILAPA, 2011).

Figura 19 – Sequência de empilhamento de planos compactos



Fonte: A. S. D'Oliveira, 2010.

A dissociação de uma discordância em duas parciais, apresenta-se energeticamente favorecida, porém, causa uma falha na sequência de empilhamento,

gerando uma região HC numa estrutura do tipo CFC. A distância de equilíbrio de separação entre duas discordâncias reflete o balanço entre a força de repulsão das discordâncias parciais e a EFE associada. (GODEFROID *et al.*, 2007)

O deslizamento no sistema CFC ocorre nos planos {111} segundo as direções supercompactas $\langle 110 \rangle$ desses planos. Entretanto ocorre um “ganho energético” se a discordância se dissociar em duas para fazer esse deslizamento: primeiro passa para um plano {110} superior e depois retorna ao plano {111} original. Gera-se assim uma falha de empilhamento entre as duas discordâncias parciais.

3.7 DIFUSÃO ATÔMICA

A difusão atômica pode ser definida como um mecanismo de transporte de matéria no estado sólido por agitação térmica. Também pode ser definido como movimento de uma espécie química de uma região de alta concentração para outra de baixa concentração (D. R. POIRIER & G. H. GEIGER, 1994).

Os átomos em gases, líquidos e sólidos estão em constante movimento. Particularmente no caso dos sólidos, o movimento atômico é bastante restrito, em função das elevadas forças de ligação atômica e da existência de posições de equilíbrio bem definidas nesse estado.

Todavia, as vibrações atômicas de origem térmica existentes em sólidos permitem movimentos atômicos limitados.

A difusão atômica em metais e ligas é particularmente importante, pois a maioria das reações no estado sólido, que são fundamentais em metalurgia, envolve movimentos atômicos.

3.7.1 Mecanismos de Movimentos Atômicos

Em um cristal, os átomos somente ficam estáticos no zero absoluto (-273°C). Nestas condições, os átomos permanecem na posição correspondente ao mínimo de energia. Acima desta temperatura os átomos começam a vibrar em torno de suas

posições no reticulado (PADILHA, 2000), e à medida que a temperatura se eleva, as vibrações térmicas tornam-se mais intensas, fazendo com que os átomos se dispersem ao acaso em torno da posição de menor energia.

Deslocamentos atômicos podem também ocorrer sob ação de campos elétricos ou magnéticos, se as cargas dos átomos interagem com o campo (átomos na forma de íons são facilmente deslocados em um campo elétrico).

Movimentos atômicos para novas posições serão observados se a temperatura ou campo aplicado for suficiente para fornecer a energia necessária à retirada do átomo (ou íon) de sua posição original no reticulado.

Existem dois mecanismos básicos de difusão de átomos em um sólido cristalino, e ambos envolvem defeitos pontuais: mecanismo substitucional ou de vazios e mecanismo intersticial. Além desses dois, o movimento atômico pode se dar por meio do mecanismo de anel, de ocorrência mais difícil, pois envolve maior gasto de energia.

3.7.1.1 Mecanismo substitucional

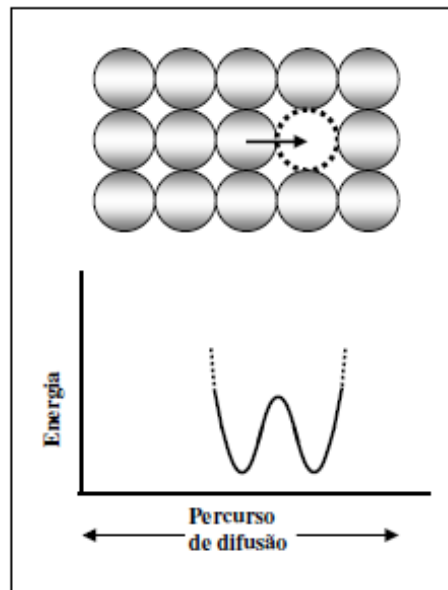
Os átomos podem se mover no interior do cristal, de uma posição atômica para outra, se apresentarem energia de vibração suficiente para quebrar as ligações que os cercam e se existirem lacunas, ou seja, posições atômicas vacantes (vazias) ou outros defeitos cristalinos na estrutura atômica (D. R. POIRIER & G. H. GEIGER, 1994).

A energia de vibração é resultante da energia térmica dos átomos. O mecanismo substitucional é decorrente dos defeitos de equilíbrio (vazios ou vacâncias), que estão sempre presentes nos metais e ligas para permitir o movimento atômico.

Com o aumento da temperatura nos metais, mais vacâncias podem ser observadas (a concentração de lacunas é termicamente ativada) e mais energia térmica estará disponível. Assim, tem-se o aumento da taxa de difusão atômica com o aumento da temperatura.

Na Figura 20, se um átomo próximo à lacuna tem energia suficiente, ele poderá se deslocar até essa posição vazia.

Figura 20 – Mecanismo de vazios

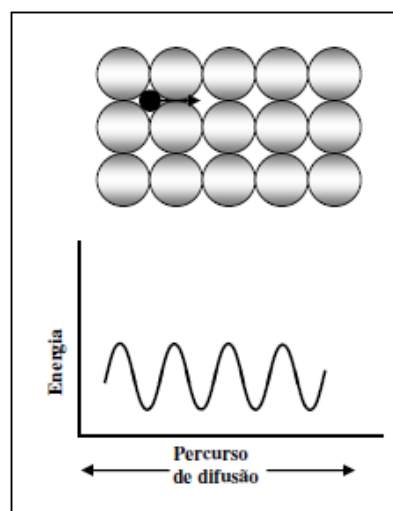


Fonte: VAN VLACK, L.H. 1977

3.7.1.2 Mecanismo intersticial

Esse mecanismo em sólidos cristalinos ocorre quando um átomo se move de uma posição intersticial para outra posição intersticial vizinha, sem que exista deslocamento de átomos da matriz cristalina, como mostra a Figura 21.

Figura 21 – Mecanismo intersticial.



Fonte: VAN VLACK, L.H. 1977.

Para que o mecanismo de difusão intersticial seja ativo, o tamanho do átomo em difusão deve ser pequeno em comparação aos átomos da matriz. Pequenos átomos como o hidrogênio, o carbono, o nitrogênio e o oxigênio (PAUL G. SHEWMON, 1989) podem apresentar difusão intersticial em alguns sólidos cristalinos. O carbono, por exemplo, pode difundir-se intersticialmente na rede do ferro- α e na rede do ferro- γ .

3.7.2 Coeficiente de Difusão Atômica

A cinética da difusão é extremamente dependente da temperatura (ASKELAND & PHULÉ, 2003). O coeficiente de difusão ou difusividade D é relacionado com a temperatura de acordo com a equação de Arrhenius:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad \text{Equação 3.3}$$

Onde, D = coeficiente de difusão;

D_0 = fator pré-exponencial independente da temperatura;

Q = energia de ativação para difusão;

R = constante molar dos gases (8,314 J/mol·K ou 1,987 cal/mol·K);

T = temperatura absoluta (K)

A difusividade atômica depende de vários fatores (ASKELAND & PHULÉ, 2003), sendo os mais relevantes:

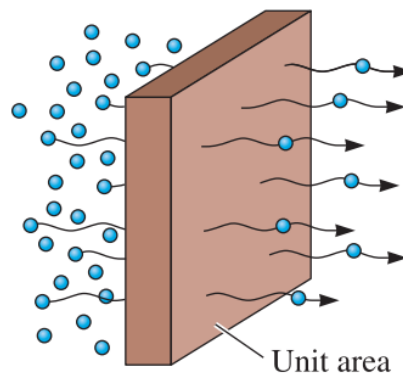
- Tipo de mecanismo de difusão (substitucional ou intersticial) – dependendo dos tamanhos atômicos envolvidos, o mecanismo de difusão influencia a intensidade de difusão (átomos de tamanhos próximos têm difusão elevada quando o mecanismo é substitucional; quando os átomos apresentam tamanhos muito diferentes, o mecanismo apropriado é o intersticial);
- Temperatura na qual a difusão ocorre – como pode ser observado na equação, quanto maior a temperatura, maior será o coeficiente de difusão;
- Tipo de estrutura cristalina do solvente – estruturas compactas (CFC e HC) dificultam a difusão atômica por serem mais compactas;

- Tipo e quantidade de imperfeições presentes na rede cristalina – defeitos como discordâncias e lacunas aumentam a intensidade de difusão.

3.7.3 Primeira Lei de Fick

A taxa de difusão dos átomos ou íons em um material pode ser medida através de uma variável, denominada fluxo J , o qual é definida como o número de átomos que atravessa um plano de área unitária por unidade de tempo, como mostra a Figura 22.

Figura 22 – Fluxo de átomos por um plano de área unitária



Fonte: ASKELAND & PHULÉ, 2003.

O fluxo de átomos neste tipo de sistema pode ser representado pela equação:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad \text{Equação 3.4}$$

Onde, J = fluxo de átomos;

D = difusividade ou coeficiente de difusão;

dc/dx = gradiente de concentração.

Tomando como referência a direção x , o sinal negativo na equação mostra que o fluxo de massa tem sentido contrário ao aumento da concentração, e é utilizado

pois a difusão ocorre das concentrações mais altas para as mais baixas, assim, tem-se o termo dc/dx negativo para J positivo.

A equação acima é denominada de *primeira lei de Fick* (A. FICK, 1855) e define que para condições estacionárias ou permanentes (concentrações constantes com o tempo), o fluxo de átomos por difusão atômica é igual à difusividade D multiplicada pelo gradiente de concentração.

No sistema SI tem-se:

$$J\left(\frac{\text{átomos}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}\right) = -D\left(\frac{\text{m}^2}{\text{s}}\right) \cdot \frac{dc}{dx}\left(\frac{\text{átomos}}{\text{m}^3 \cdot \text{m}}\right)$$

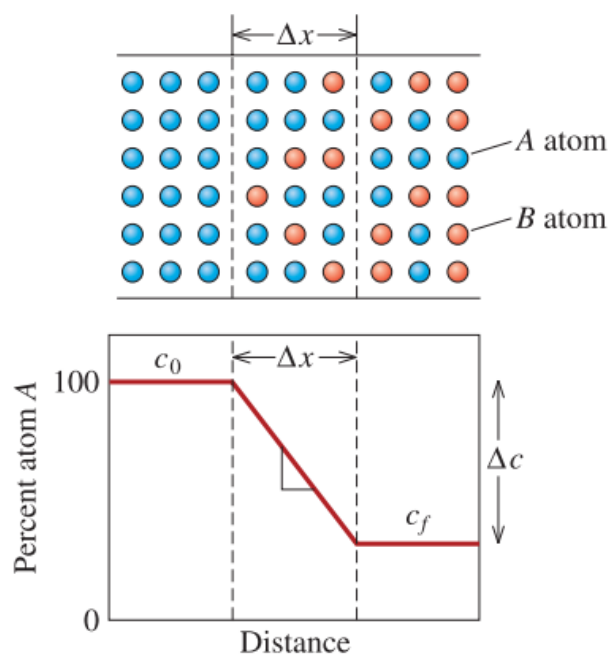
O gradiente de concentração mostra como a composição do material varia com a distância. Como ilustrado na figura 23, Δc é a diferença na concentração ao longo da distância Δx .

A equação (3.4) também pode ser escrita na forma vetorial:

$$\vec{J} = -D\nabla C \quad \text{Equação 3.5}$$

Onde D é um tensor de segunda ordem.

Figura 23 – Gradiente de concentração para regime estacionário.



Fonte: ASKELAND & PHULÉ, 2003

A criação do gradiente de concentração pode ser ocasionada quando dois materiais, de diferentes composições, são colocados em contato; como por exemplo quando um gás ou um líquido está em contato com um material sólido.

O fluxo em uma temperatura particular será constante apenas se o gradiente de concentração também for constante, ou seja, a composição em cada lado do plano da Figura 19 permanece inalterada (regime estacionário).

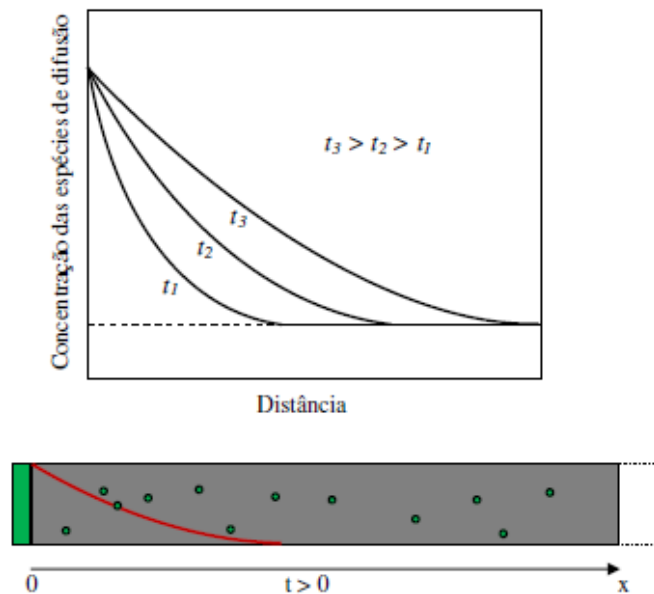
Todavia, em muitos casos práticos a composição varia quando os átomos são redistribuídos e, assim, o fluxo também muda (regime não-estacionário).

Frequentemente, é encontrado que o fluxo inicialmente é alto e então decresce gradualmente à medida que o gradiente de concentração é reduzido pela difusão.

3.7.4 Segunda Lei de Fick

O movimento dos átomos em condições estacionárias não é comum em engenharia dos materiais. Na maioria dos casos, este movimento ocorre em regime transiente ou em situações em que as concentrações irão variar com o tempo (CALLISTER JR., 2002). A Figura 24 mostra a variação da concentração, à medida que o tempo de processamento aumenta.

Figura 24 – Gradiente de concentração em regime transiente



Fonte: Adaptado Callister, 2002.

A *segunda lei de Fick* descreve o estado não-estacionário da difusão de átomos, por meio da equação diferencial:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad \text{Equação 3.6}$$

Assumindo-se que o coeficiente de difusão D não é função da localização x e da concentração C , pode-se reescrever a equação acima na forma da versão simplificada de Fick, como:

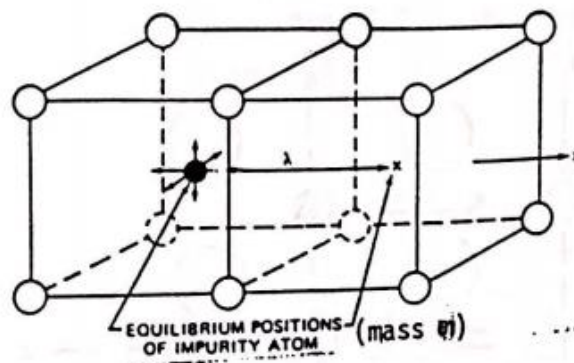
$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Equação 3.7}$$

A solução desta equação depende das condições de contorno para uma situação particular.

3.7.5 Primeira Lei de Fick pelo modelo atômico de Einstein

Considerando um átomo de impureza em um cristal hospedeiro com estrutura cúbica simples, como mostrado na Figura 25.

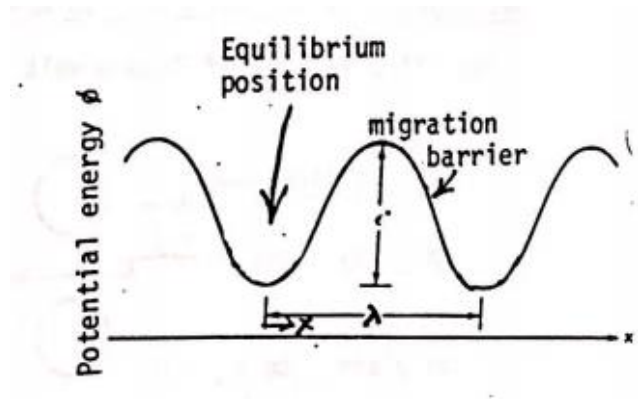
Figura 25 – Posição de equilíbrio do átomo de impureza.



Fonte: D. R. Olander, 1988.

Para que o átomo saia de sua posição e pule para a posição vacante, é necessário que ele tenha energia suficiente para romper as ligações que o cercam, como ilustrado na figura 26.

Figura 26 – Potencial de energia Φ para o salto atômico.



Fonte: D. R. Olander, 1988.

Chamando de ϵ^* a energia de ativação de difusão ou barreira, tem-se que:

$$\epsilon^* = \Phi(\text{ponto de sela}) - \Phi(\text{local de equilíbrio}) \quad \text{Equação 3.8}$$

Sendo o ponto de sela, o ponto de equilíbrio e o local de equilíbrio a crista da barreira de migração.

Próxima a posição de equilíbrio, o potencial pode ser aproximado pela parábola:

$$\Phi(x) = \Phi(0) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\Phi}{dx^2} \right)_{x=0} x^2 + \dots \quad \text{Equação 3.9}$$

A força do átomo de impureza é dada por:

$$F(x) = - \frac{\partial \Phi}{\partial x} = - \left(\frac{d^2\Phi}{dx^2} \right)_0 x \quad \text{Equação 3.10}$$

Essa força de “mola” nos leva ao movimento harmônico simples do átomo de impureza sobre a posição de equilíbrio com frequência linear, dado por:

$$v = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{1}{m} \left(\frac{d^2\Phi}{dx^2} \right)_0 \right]^{1/2}, \text{ segundos}^{-1} \quad \text{Equação 3.11}$$

Frequência dos pulos: Γ = frequência do pulo (em qualquer direção);

ω = frequência do pulo (uma direção predefinida)

Para um pulo em qualquer direção, tem-se que:

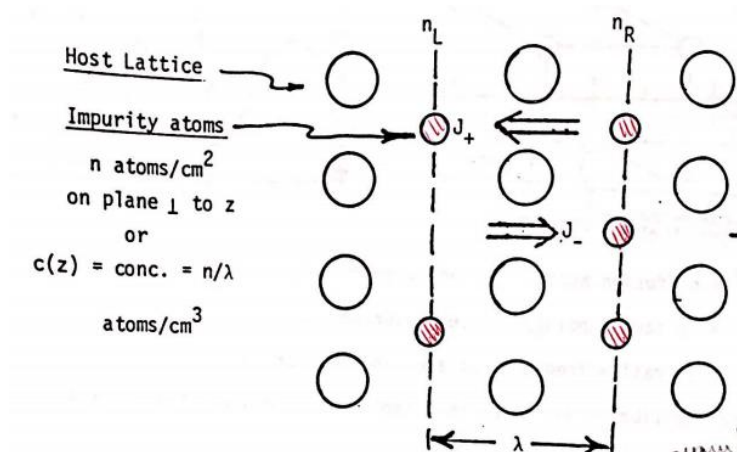
$$\Gamma = \beta\omega \quad \text{Equação 3.12}$$

Onde β é o número de locais vizinhos vazios que o átomo pode preencher e ω é:

$$\omega = \nu e^{\varepsilon^*/kT} \quad \text{Equação 3.13}$$

De acordo com a versão simplificada da teoria do salto randômico, ilustrada na Figura 27, temos que:

Figura 27 – Salto randômico do átomo.



Fonte: D. R. Olander, 1988.

Onde,

n_R = plano direito;

n_L = plano esquerdo;

λ = Distância que o átomo tem que andar para preencher o espaço vacante.

A rede de fluxo de átomos será dada por:

$$J_+ = n_R \omega \quad (\text{concentração de átomos no plano } n_R) \quad \text{Equação 3.14}$$

$$J_- = n_L \omega \quad (\text{concentração de átomos no plano } n_L) \quad \text{Equação 3.15}$$

Assim, o fluxo líquido será dado por:

$$J = J_+ - J_- = (n_R - n_L) \omega \quad \text{Equação 3.16}$$

Porém $n_R - n_L = \lambda [c(z) - c(z + \lambda)] \therefore$

$$J = \lambda [c(z) - c(z + \lambda)] \omega \quad \text{Equação 3.17}$$

Onde:

$c(z)$ = concentração de átomos na posição z ;

$c(z + \lambda)$ = concentração de átomos na posição $z + \lambda$.

Desenvolvendo $c(z + \lambda)$ por definição da série de Taylor, tem-se que:

$$c(z + \lambda) = c(z) + \frac{\partial c}{\partial z} \lambda \quad \text{Equação 3.18}$$

Por conseguinte, substituindo a equação 3.18 na equação 3.17, observamos que o termo J será:

$$J = - (\lambda^2 \omega) \frac{\partial c}{\partial z} \quad \text{Equação 3.19}$$

Chamando de $- (\lambda^2 \omega)$ de D , temos:

$$J = - D \frac{\partial c}{\partial z} \quad (1^a \text{ Lei de Fick}) \quad \text{Equação 3.20}$$

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Descrição dos materiais, métodos e procedimentos experimentais realizados durante a pesquisa.

4.1 MATERIAL

O material de estudo deste trabalho são duas ligas, uma no modelo Fe-C-Mn-Si, com alto teor de Manganês (em torno de 27% porcentagem em peso). Essa liga foi fabricada pelo processo de fundição centrífuga na empresa FAI (Fundição de Aço Inox) e foi fabricada em um formato de tubo com dimensões de 152x95x2100 mm. O material foi cortado pela própria empresa em seções com dimensões de 152x95x525 mm e doado ao Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal do Ceará. Também foi utilizada uma liga A36 com teor de C de 0,20% (porcentagem em peso) fornecida pela Usiminas em forma de chapas. A análise de composição química foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) pelo método EDS. As composições químicas das duas ligas são dadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição química dos aços utilizados na pesquisa.

Aço alto Mn	Mn	C	Si	Ni	Cr	Fe	
	27	0,027	1,0	0,19	0,41	Bal.	(%p)
A36	C	Si	Mn	P	Cr	Fe	
	0,20	0,12	0,27	0,23	0,19	Bal.	(%p)

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2 ANÁLISE QUÍMICA

As análises químicas foram realizadas utilizando-se a técnica EDS (*Energy Dispersive Spectrometry*), em um Microscópio Eletrônico de Varredura da marca *Tescan*, modelo VEGA-XM com 20 kV de tensão de aceleração. O equipamento utilizado se encontra no Instituto de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação da Universidade Federal

do Ceará (IPDI-UFC). A composição química foi obtida também através da técnica *Optical Emission Spectroscopy* (OES). A análise química utilizando a técnica (OES) foi realizada no Espectrômetro de Emissão Óptica da marca *Shimadzu*, modelo PDA 7000. Equipamento que está presente no LACAM.

4.3 SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA

A análise termodinâmica foi realizada através do programa computacional *Thermo-Calc*®. É importante a realização da simulação termodinâmica pois podemos observar o estado de equilíbrio de sistemas, beneficiando particularmente o desenvolvimento de novas ligas (AGRE, 2008). Para a análise foi inserido a composição química do material fundido para realizar simulações utilizando o programa comercial *Thermo-Calc*® (banco de dados TCFE6) construído conforme o protocolo CALPHAD (*Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*), que visa promover a termodinâmica computacional através do desenvolvimento de modelos para representar propriedades termodinâmicas para várias fases que permitem a predição de propriedades de sistemas multicomponentes a partir de subsistemas binários e ternários.

Os diagramas de equilíbrios calculados pelo programa *Thermo-Calc*® indicam as fases mais estáveis do sistema em função da temperatura e composição química. Os pontos são obtidos determinando a variação da energia livre de Gibbs (G) em função da temperatura e composição química a partir de um ponto de referência. Com isso, constrói-se um diagrama fazendo a projeção das linhas de intersecção das superfícies de variação das energias livres das fases, no plano formado pelos eixos à composição e a temperatura, considerando tudo a pressão constante (DOS SANTOS, 2006; UMANTSEV, 2012).

4.4 PRODUÇÃO DOS PARES DE DIFUSÃO

As ligas foram fornecidas na forma de chapas. Entretanto a liga com alto teor de Manganês foi previamente laminada à quente com redução de 80% à 700°C e

solubilizada por 15 minutos à 700°C. Antes da produção do par de difusão foi realizada uma retífica para remoção das laterais das peças e retirada das carepas com finalidade de igualar as dimensões de ambas as peças.

As dimensões das barras após a remoção das laterais e usinagem das superfícies e processo de laminação à quente foi de 10x6x50 mm para a barra de alto Manganês e 11x8x52 mm para o A36 como mostrado na figura 28.

Figura 28 – Amostras dos materiais utilizados para produção do par de difusão. À esquerda tem-se o aço A36 e à direita o aço com alto teor de Manganês.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.4.1 Retífica das faces das amostras

O corte das amostras foi realizado no Laboratório de Metalografia da Universidade Federal do Ceará, utilizando a lixadeira para retirada das imperfeições das laterais e a retífica para extração das carepas e óxidos foi realizada no LACAM, com procedimento de lixamento e polimento com objetivo de deixar a superfície livre de óxidos para posterior processo de forjamento. Nessa etapa foram utilizadas lixas com granulometrias de 80, 240, 320 e 600 mesh respectivamente, e após isso foi realizado polimento com alumina de 6 e 3 μm .

4.4.2 Forjamento

O procedimento de forjamento foi realizado no LACAM com duas temperaturas diferentes. Primeiramente as amostras foram colocadas no forno elétrico do tipo mufla da marca EDG modelo 3P-S a uma temperatura de 860°C por 15 minutos, após isso foi realizado o forjamento em duas etapas.

Na primeira etapa, com a utilização de um cano e um peso de cobre de aproximadamente 6 quilos, foram feitas 7 quedas do tarugo de cobre de uma altura de 1 metro sobre a amostra, objetivando a união das peças. Feito isso, as amostras voltaram ao forno, dessa vez com uma temperatura de 1000°C por 10 minutos e posteriormente foram realizadas 3 marteladas com uma marreta nas amostras.

4.4.3 Difusão

O tratamento térmico foi realizado no mesmo forno elétrico do tipo mufla à temperatura de 1100 °C por 20 horas. Este equipamento está presente no Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal do Ceará (LACAM-UFC). Mesmo depois de um tratamento longo a elevadas temperaturas, o campo de difusão esperado é pequeno. As amostras após tratamento de difusão são mostradas na figura 29.

Figura 29 – Amostras após tratamento de difusão.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.5 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Para caracterização microestrutural foram utilizadas as técnicas de Microscopia Óptica de luz visível, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raios-X (EDS).

4.5.1 Preparação Metalográfica

Após o tratamento térmico as amostras foram cortadas e embutidas em baquelite. Em seguida foi realizado procedimento de lixamento e polimento. No lixamento, foram utilizadas lixas de carbetto de sílcio com gralumonetria de 80, 180, 240, 320, 600 e 12000 mesh respectivamente, e os polimentos realizados foram mecânico para a amostra do A36 e eletrolítico para o aço com alto teor de Manganês.

No polimento mecânico o agente polidor mais utilizado é o diamante, devido as suas características de granulometria, dureza, forma dos grãos e poder de desbaste, todavia a alumina também é um ótimo agente polidor sendo utilizada com concentração de 10% em varias granulometrias. Dependendo do tipo de agente polidor escolhido será escolhido o pano de polimento. O polimento utilizado para o A36 foi com pasta de diamante nas granulometrias de 6, 3 e 1 μm .

No polimento eletrolítico é permitida a obtenção, por dissolução anódina de um metal em um eletrólito, uma superfície plana, polida e perfeitamente espalhada para a observação metalográfica. A teoria eletrolítica diz que se dois eletrodos são colocados em uma solução condutora os íons negativos dirigem-se para o eletrodo positivo (ânodo) e os íons positivos para o eletrodo negativo (cátodo). Um ânodo metálico libera íons metálicos, os quais migrarão para o cátodo. Este fenômeno permite que todo ânodo seja transferido para o cátodo. O eletrólito é escolhido em função do tipo de material a ser polido. Para o polimento do aço com alto teor de Manganês foi utilizado como eletrólito uma solução contendo 50 mL de Etanol + 25 mL de H_3PO_4 + 25 mL de glicerol com um contra eletrodo de platina e uma fonte de corrente/tensão com tensão de 18V e corrente de 5A por um período de 90 segundos.

O ataque químico utilizado na amostra do A36 foi em uma solução de Nital 2% (2 mL HNO₃ + 98 mL de álcool etílico) durante 6 segundos. Para a amostra do aço com alto teor de Manganês, o ataque químico realizado foi em solução de (10% HNO₃ + 90% H₂O) durante 5s.

4.5.2 Microscopia Óptica

A microscopia óptica reflexiva é uma técnica comum e bastante utilizada no estudo de microestrutura dos materiais metálicos. É utilizado o microscópio óptico de luz refletida. O aumento da imagem é feito pela combinação de um conjunto de lentes (ocular e objetiva) que atuam ampliando a imagem através da reflexão da luz na superfície da amostra após os processos de polimento e ataque químico.

O microscópio ótico utilizado na obtenção das imagens está presente no LACAM, e o modelo é Zeiss® (*Axio Imager 2*).

4.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A utilização da microscopia eletrônica de varredura foi de suma importância no desenvolver desse trabalho, devido à necessidade de avaliação da composição química dos materiais após os processos realizados. No seu funcionamento, os elétrons são acelerados por uma coluna de tensão de 1 a 40 KV, através de lentes magnéticas atingindo a amostra. O MEV utilizado de marca *Philips*, modelo XL-30 está presente no Laboratório de Pesquisa e Tecnologia em Soldagem (LPTS) da Universidade Federal do Ceará. Foram utilizados tanto o modo SE (*scattering electron*) quanto o BSE (*backscattering electron*). A dispersão de elétrons ocorre quando os elétrons são desviados de sua trajetória original. Isto é devido às forças eletrostáticas dentro da interação de matéria ou se um campo magnético externo for aplicado tem-se o desvio pela força de Lorentz (HOWE, 2008). O feixe de elétrons interage com a camada superficial da amostra e emite diferentes sinais que são coletados por um detector que faz a conversão do sinal em imagem.

4.5.4 Energia Dispersiva de Raios-X

No mesmo microscópio eletrônico de varredura foi realizada a análise de composição pelo método de dispersão de energia (EDS), com tensão de aceleração de 20KV no modo EDS. Este acessório é usualmente encontrado nos microscópios eletrônicos de varredura, onde os raios x emitidos da região em análise da amostra tem suas energias determinadas por detectores do estado sólido do tipo silício dopado com lítio (PADILHA, 2004). Ao se determinar experimentalmente sua energia, pode-se determinar o comprimento de onda (λ) pela equação 3.21 (PADILHA, 2004).

$$\lambda (\text{Å}) = \frac{12}{\Delta E} \quad \text{Equação 3.21}$$

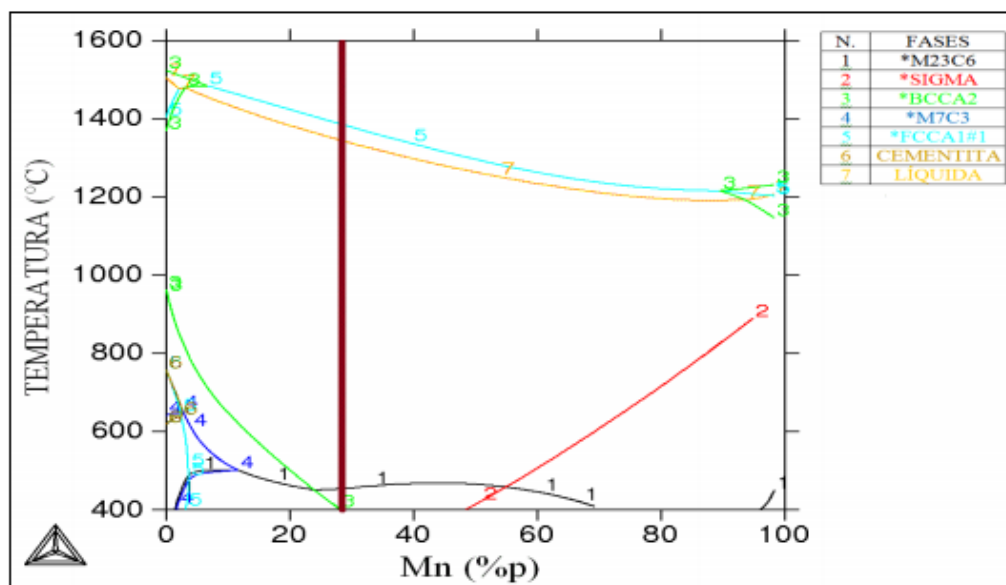
Sendo determinado o comprimento de onda (λ) dos raios x característicos é possível a identificação dos átomos que os emitiram, sendo que a intensidade é proporcional à concentração.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE TERMODINÂMICA

Com a composição química do material estudado, foi possível a plotagem de gráficos de diagrama de fases do sistema em equilíbrio utilizando o *Thermo-Calc*®. A Figura 30 apresenta os resultados encontrados por (LIMA, 2018) para esse mesmo material.

Figura 30 – Diagrama de fases do sistema Fe27Mn1Si.

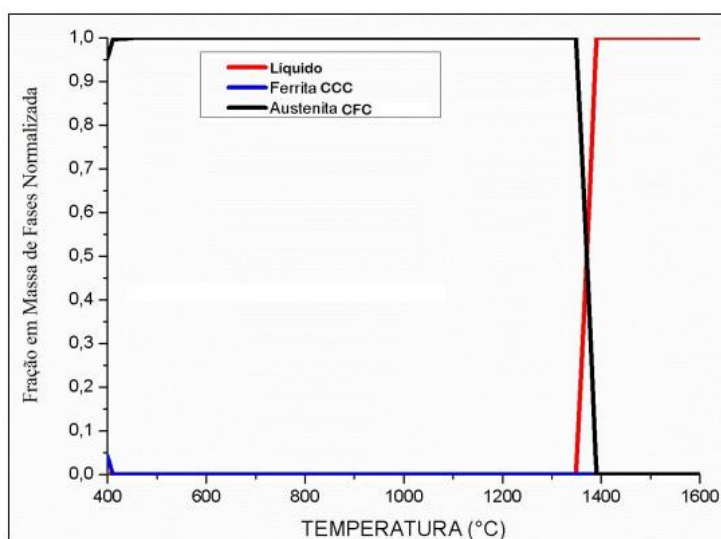


Fonte: Lima, M. N. S., 2018.

A linha com coloração em marrom representa a composição química da liga Fe27Mn1Si. A fase austenítica é dominante no diagrama, para composições entre 27-50% porcentagem em peso e temperatura entre aproximadamente 480 e 1350°C só existe a fase austenítica.

LIMA (2018), também plotou o diagrama de fração em massa de fases presentes no equilíbrio, como observado na Figura 31.

Figura 31 – Diagrama de fração em massa de fase com variação da temperatura do aço com 27% (porcentagem em peso) de Manganês



Fonte: Lima, M. N. S., 2018

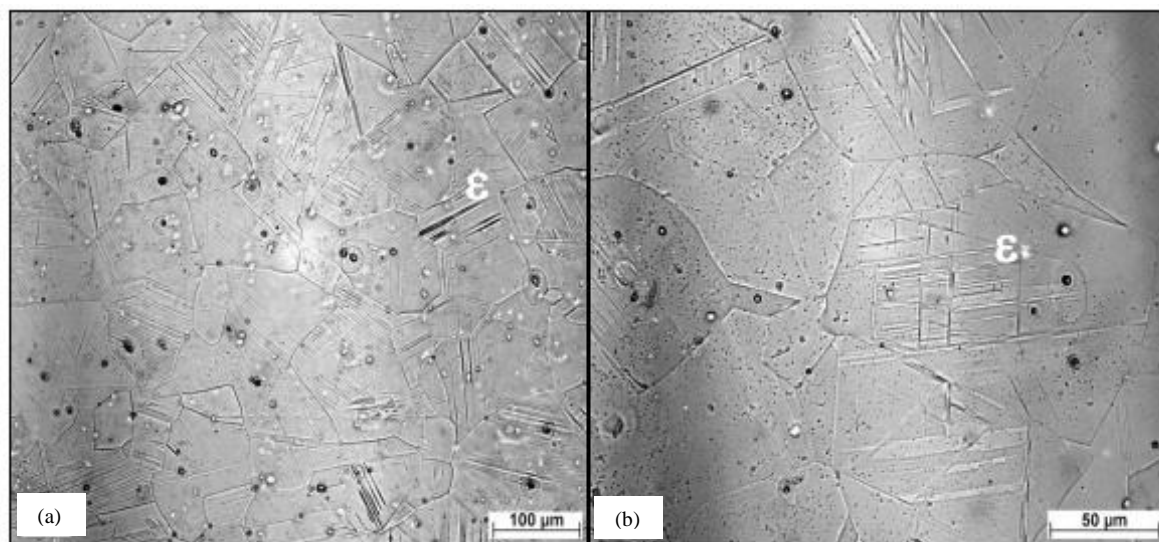
É notório que o material possui um campo inteiramente austenítico, observando apenas a fase Austenita CFC. Isso confirma a teoria de que a presença do Manganês provoca um aumento da região austenítica. Se adicionado em alta concentração, o Manganês elimina totalmente a ferrita, formando só austenita na temperatura ambiente. (COSTA E SILVA, 1988).

5.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

5.2.1 Microscopia Óptica (MO)

A Figura 32 ilustra a amostra com alto teor de Manganês como recebida, ou seja, após laminação à quente a 700°C com 80% de redução de espessura. É possível notar a presença da fase Martensita-ε e porosidades provenientes do processo de fundição centrífuga (LIMA, 2018), bem como um grão com tamanho pequeno devido a grande deformação.

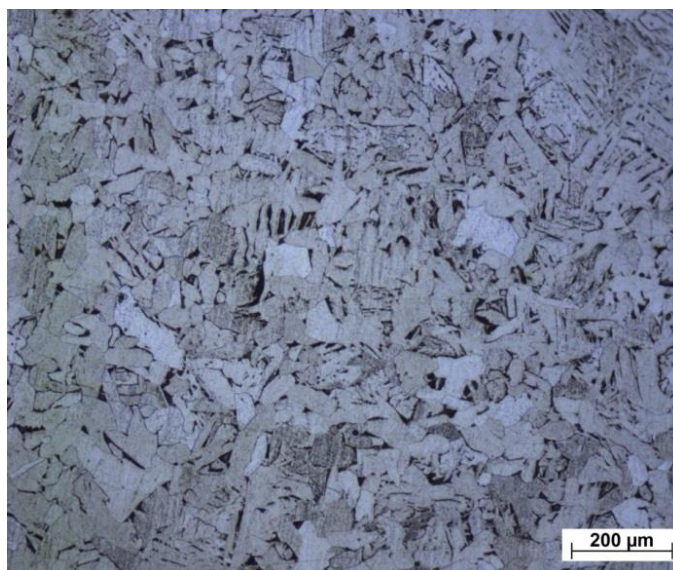
Figura 32 – Micrografia das amostras após laminação à quente e solubilização, ambos a 700°C: (a) aumento de 200X e (b) aumento de 500X.



Fonte: Lima, 2018.

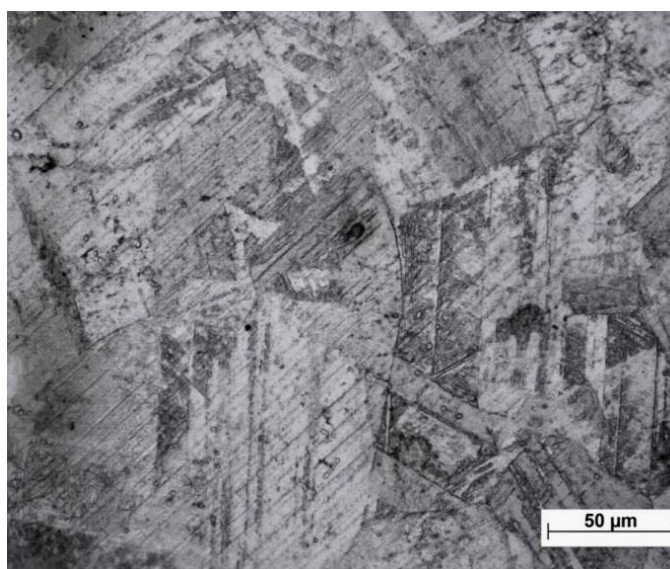
Após tratamento de solubilização as amostras passaram por forjamento a 860°C e 1000°C, tratamento térmico por 20h a 1100°C e resfriamento ao ar objetivando o estudo da difusão do Manganês. A Figura 33 retrata a micrografia da amostra do aço A36 após esse processo, e a micrografia do aço com alto teor de Manganês está ilustrada na Figura 34.

Figura 33 – Micrografia da amostra do A36 após forjamento e tratamento de difusão a 1100°C com ataque de nital 2% e aumento de 200X.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 34 – Micrografia da amostra do aço com alto teor de Manganês após forjamento e tratamento de difusão a 1100°C com ataque de nital 2% e aumento de 500X.



Fonte: Elaborado pelo autor.

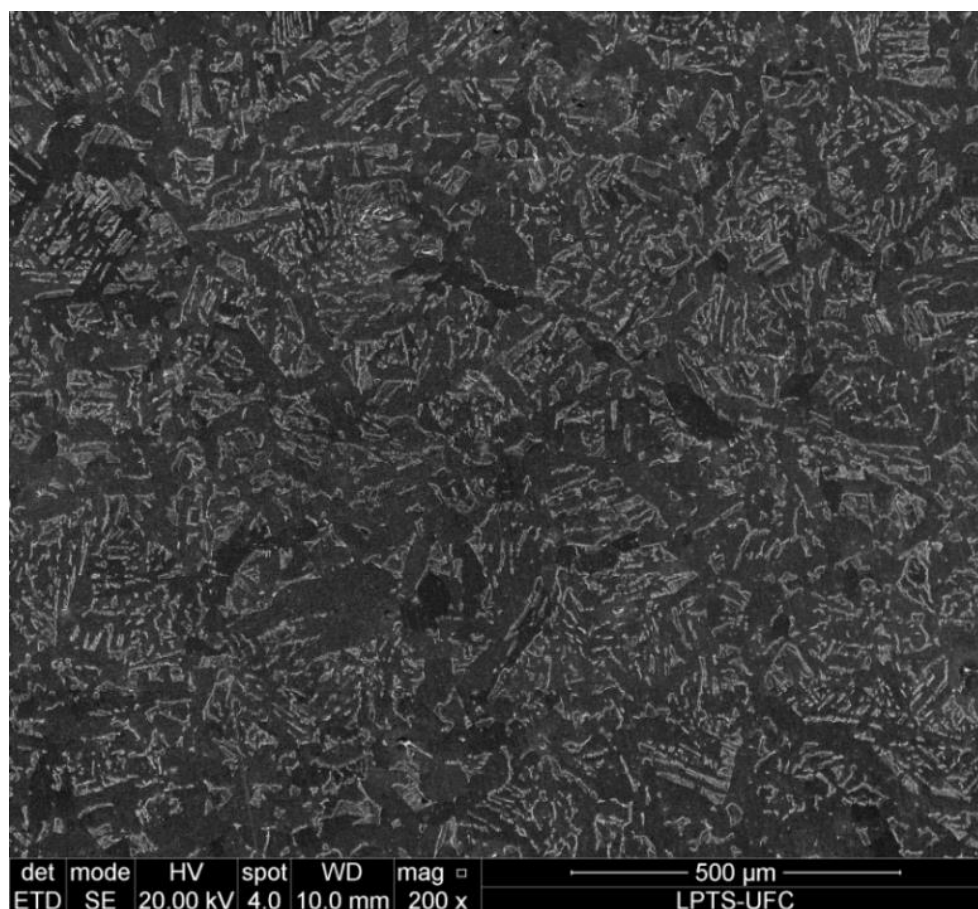
Nas Figuras 33 e 34 é possível notar a presença de bandas de cisalhamento formadas provindas das tensões geradas durante o forjamento (DIETER; KHUN;

SEMIATIN, 2003). Na amostra do material com alto teor de Manganês (Figura 34) nota-se uma microestrutura completamente martensítica caracterizada pela presença de ripas e alongamento dos blocos e pacotes de Martensita proveniente do esforço mecânico enquanto que na amostra do A36 (Figura 33) é possível notar estrutura perlítica/ferrítica com os contornos de grão equiaxiais na zona morta (zona sem deformação), como indicado pela seta. Notam-se também grãos colunares na área central, onde houve a região de deformação, e esse comportamento torna-se mais acentuado na banda de cisalhamento devido a concentração de deformação nesta região.

5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 35 apresenta a micrografia obtida pelo MEV do material A36 após processo de forjamento e tratamento térmico para difusão.

Figura 35 – MEV da amostra de A36 após forjamento e tratamento térmico para difusão.

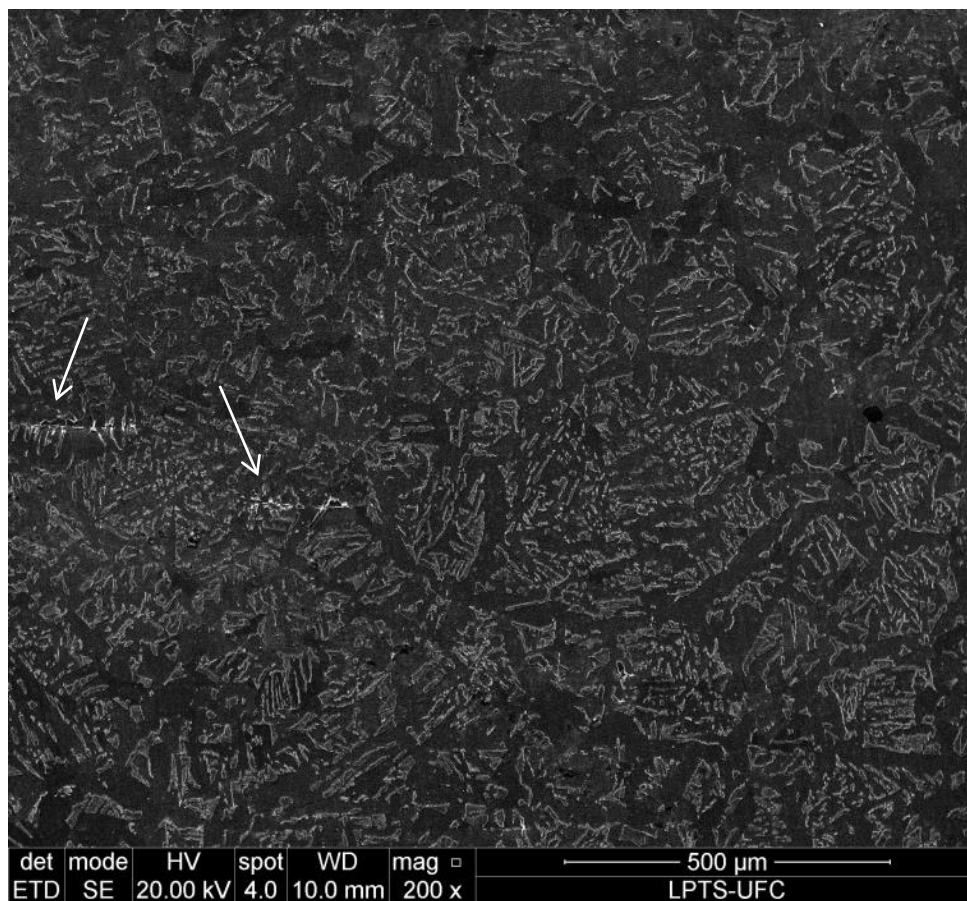


Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 35 é possível notar a presença de ferrita e perlita (lamelas de ferrita e cementita Fe_3C), como esperado para um material com baixo teor de carbono. A cementita é uma fase termodinamicamente metaestável, embora em termos de aplicações práticas ela é considerada estável, pois na temperatura ambiente, a difusão do carbono no ferro é muito baixa ($D_c = 2,9 \times 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}$) (Mc LELLAN, R. B. 1973). O grão da perlita é representado de forma mais grosseira por ter passado por processo de forjamento.

Também é notória a presença de pontos mais claros, como ilustrados com setas na Figura 36, que são ferritas nucleadas no contorno de grão austenítico.

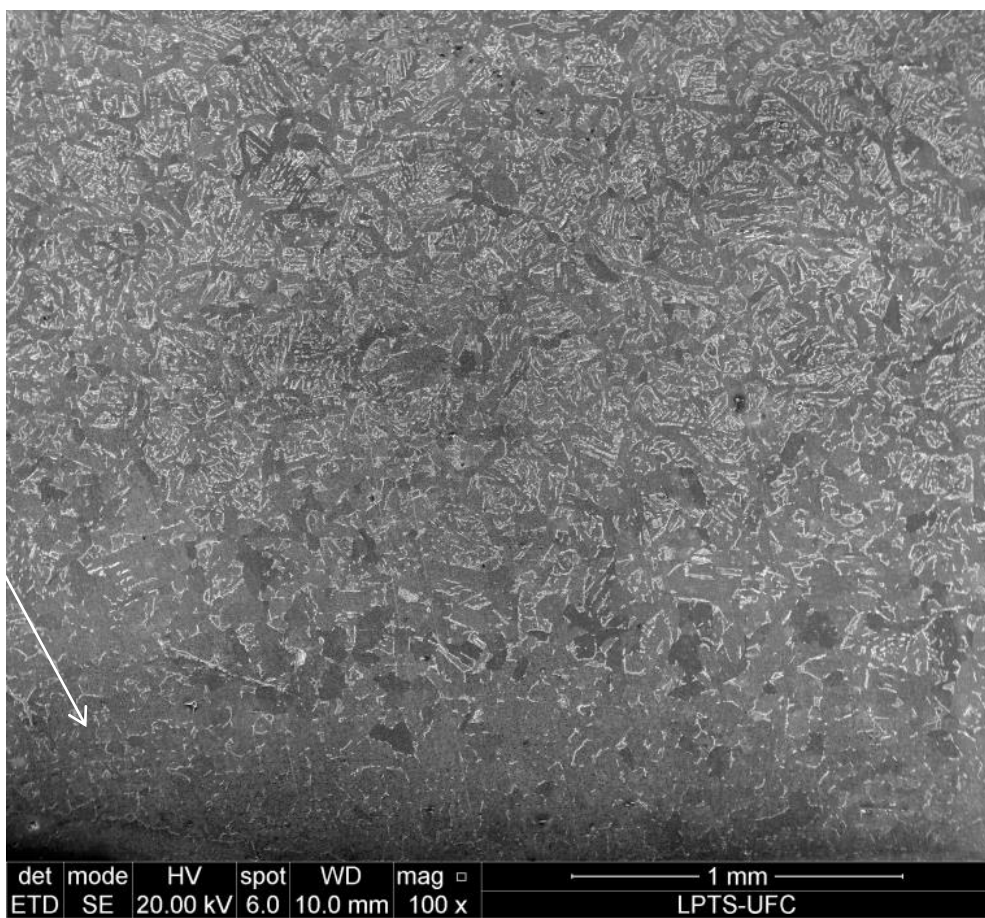
Figura 36 – MEV da amostra A36 após forjamento e tratamento térmico para difusão com setas indicativas para a ferrita (α).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A figura 37 ilustra a amostra de A36 com um aumento menor, dessa forma é possível notar um cisalhamento da microestrutura na área mais baixa em direção a área mais acima da micrografia, indicado pela seta, isso ocorre devido à presença do Manganês difundido do material com alto teor de Manganês, que tem raio atômico grande (127 pm), similar ao do Ferro (140 pm).

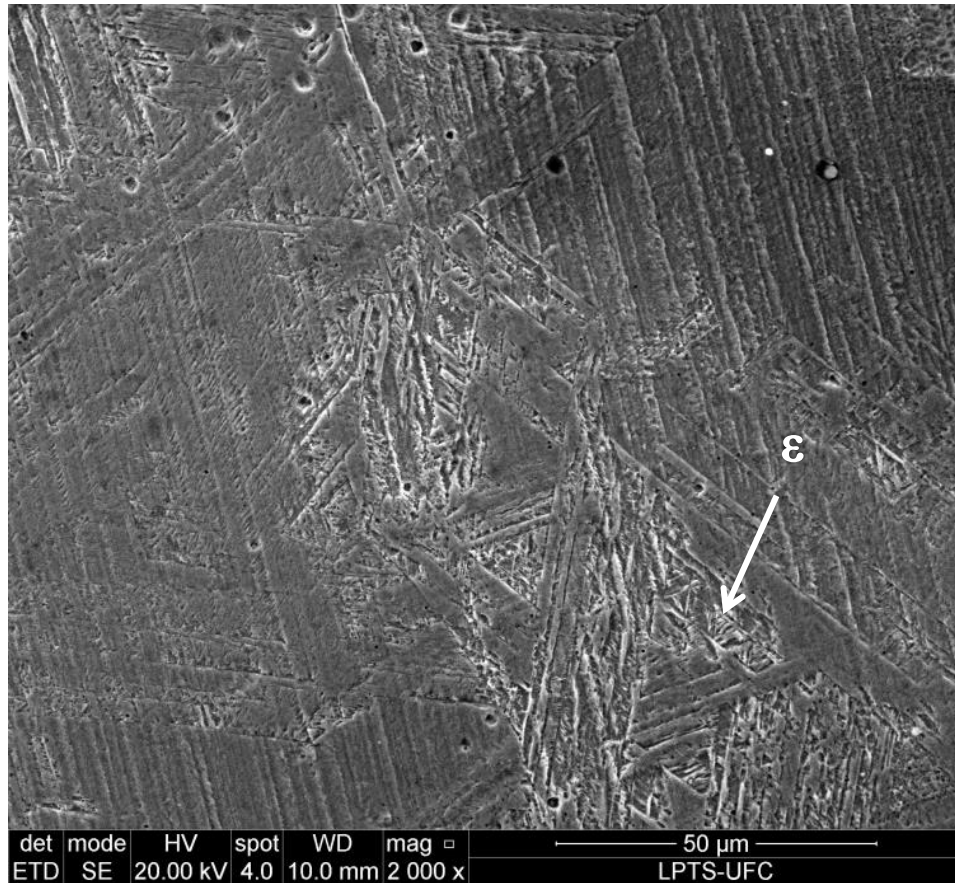
Figura 37 – MEV da amostra A36 após forjamento e tratamento térmico para difusão com seta indicativa para região cisalhada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 38 retrata a amostra do material com alto teor de Manganês, e é possível notar a presença da fase Martensita ϵ , como esperado para esse material e ilustrado na micrografia óptica do mesmo material (Figura 34).

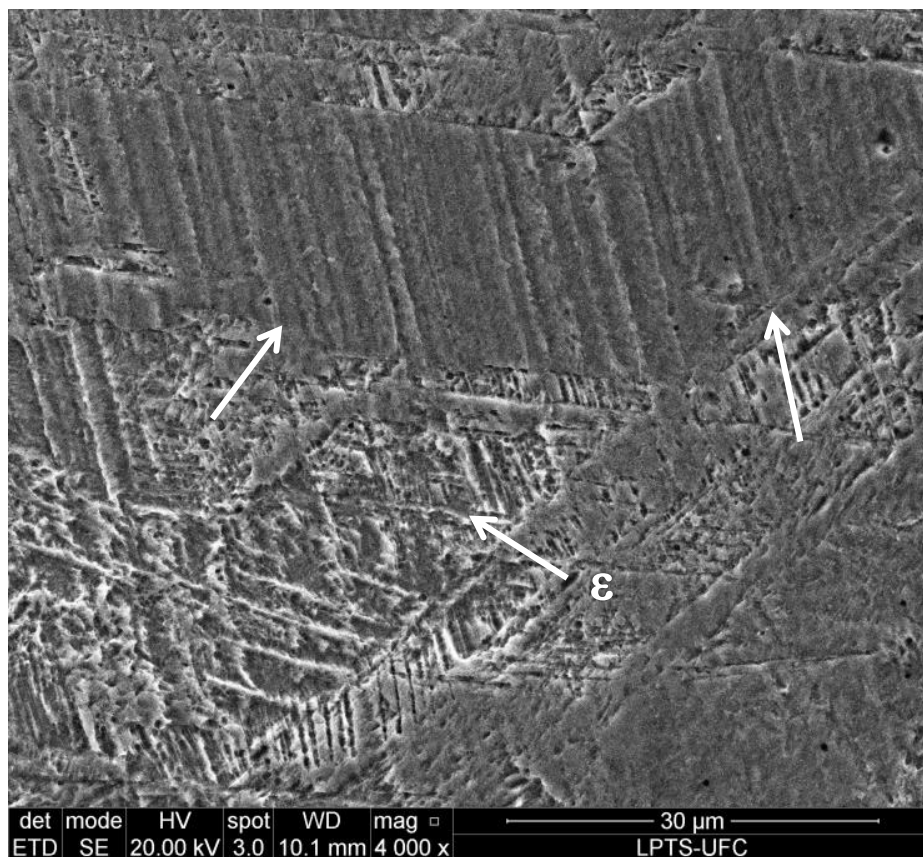
Figura 38 – MEV da amostra do Alto Manganês após forjamento e tratamento térmico para difusão com setas indicativas para a martensita ϵ .



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 39 temos uma micrografia da amostra com alto teor de Manganês onde pode-se notar a presença de um grão maclado indicado pelas setas com a presença de martensita ϵ no interior.

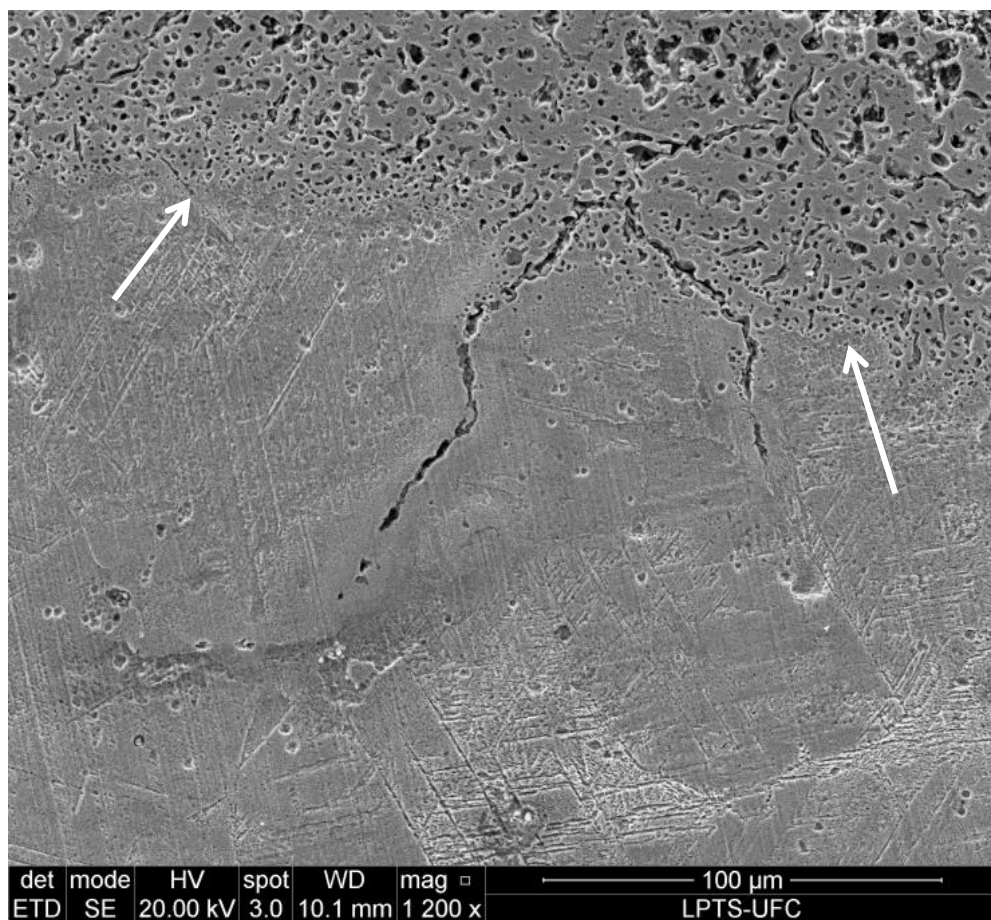
Figura 39 – MEV da amostra do Alto Manganês após forjamento e tratamento térmico para difusão com setas indicativas para maclas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A figura 40 mostra a transição do material com alto teor de manganês para o A36. É explícita a mudança morfológica como indicada pelas setas. Na amostra do Alto teor de Manganês é possível notar uma menor quantidade de martensita e maclas enquanto na amostra do A36 notam-se poros de oxidação provenientes do polimento eletrolítico.

Figura 40 - MEV da interface entre as amostras de Alto Manganês e A36 após forjamento e tratamento térmico para difusão com setas indicativas para camada limite entre cada amostra.



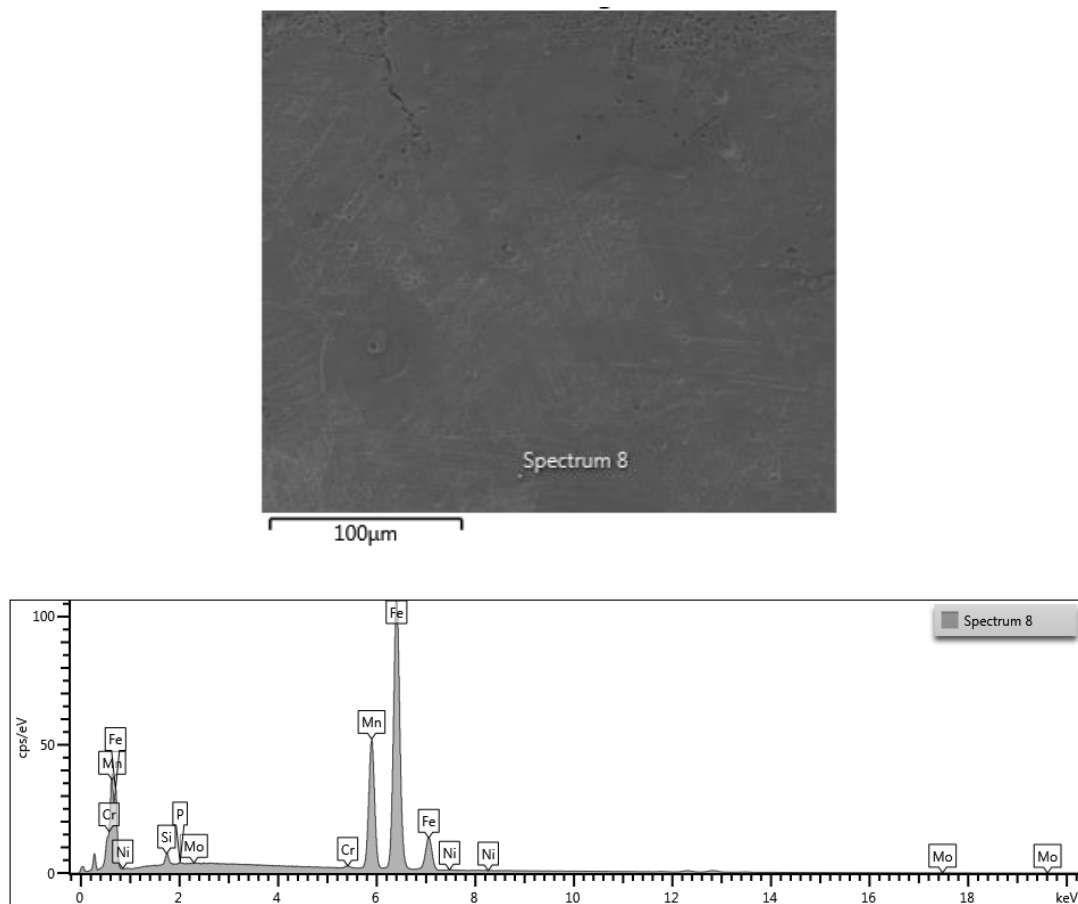
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.3 Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

A figura 41 retrata uma análise química pontual realizada no material com alto teor de Manganês. No espectro químico são mostradas as quantificações dos elementos por *counts por second* (cps) para cada material. Na tabela 4, plotada juntamente com o espectro de difração, é mostrada a análise quantitativa dos teores de cada elemento para aquela posição (*Spectrum 8*).

É importante salientar que não é possível a quantificação do Carbono devido a radiação característica do Carbono ter número atômico menor que 11, assim, a incerteza será muito grande, e por o Carbono ter comprimento de onda similar as das demais camadas de valência, dessa forma a radiação emitida por $L\alpha$, $M\alpha$, $N\alpha$ e assim sucessivamente seriam contadas como sendo apenas do Carbono.

Figura 41 – Análise Química pontual no aço com alto teor de Manganês após forjamento e tratamento térmico para difusão.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 4 – Análise quantitativa dos elementos para a amostra do material com alto teor de Manganês.

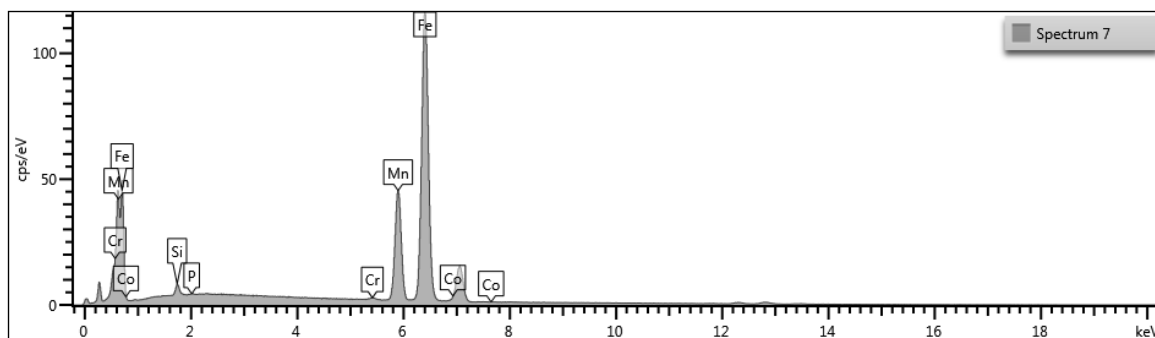
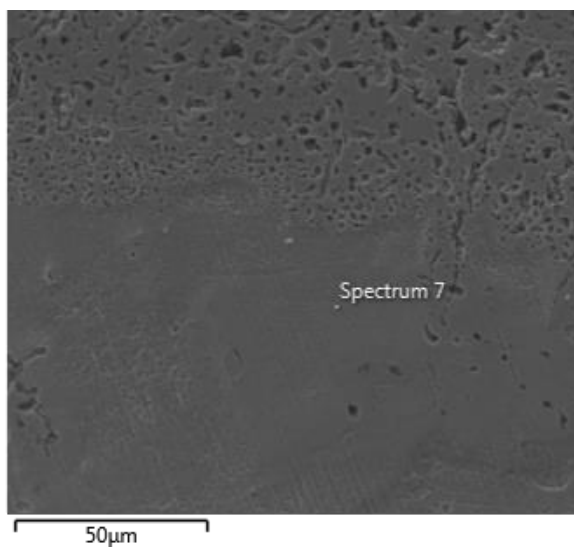
Elemento	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Total
Wt%	0,92	0,31	29,47	69,08	0,21	100
δ Wt%	0,02	0,02	0,08	0,09	0,04	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com a Tabela 4 notamos que, para aquela região, que correspondia ao lado oposto da superfície posta em contato com o A36, o teor de Manganês era de aproximadamente 29% porcentagem em peso

Na Figura 42 temos uma análise química pontual para o material com alto teor de Manganês na camada limite entre os dois materiais (alto Manganês e A36) retratada pelo *Spectrum 7*.

Figura 42 - Análise Química pontual na camada limite do aço com alto teor de Manganês após forjamento e tratamento térmico para difusão.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 5 – Análise quantitativa dos elementos na camada limite entre as amostras do material com alto teor de Manganês e do A36.

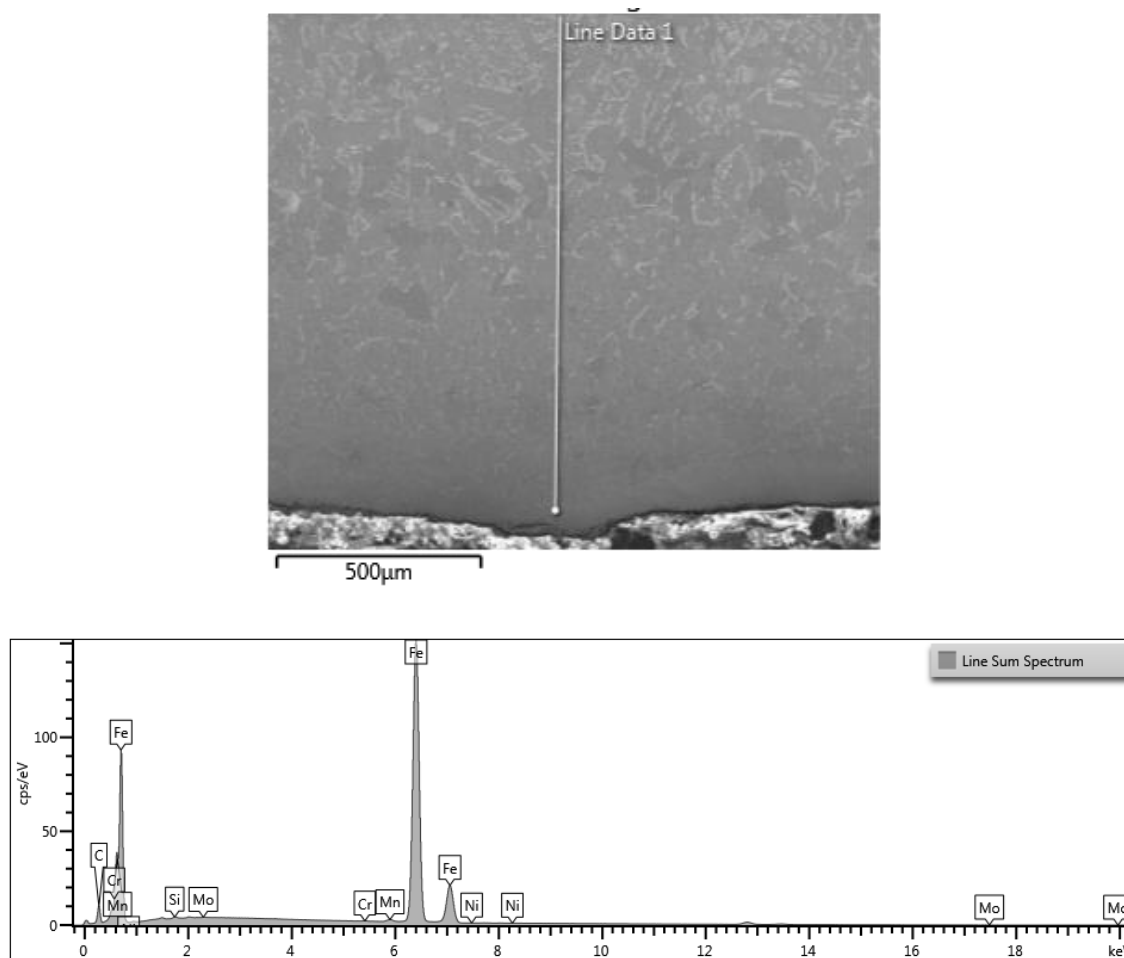
Elemento	Si	Cr	Mn	Fe	Co	Total
Wt%	0,89	0,26	24,86	73,4	0,59	100
δ Wt%	0,02	0,02	0,08	0,09	0,06	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 42 e na Tabela 5, podemos notar que o teor de Manganês presente no material teve uma alteração. Na análise inicial (Figura 41, Tabela 4) temos o teor de Manganês de aproximadamente 29%p, já na análise na camada limite entre os materiais, temos o teor de Manganês de aproximadamente 25%p com desvio padrão de aproximadamente 0,08. Assim, pode-se supor que por volta de 4%p de Manganês passou de um material para o outro. Serão apresentados mais dados posteriormente para validar a hipótese.

Na Figura 43 temos uma análise quantitativa de vários pontos (*linescan*) ao longo da amostra de A36 após forjamento e tratamento térmico para difusão, nota-se o cisalhamento da microestrutura descrita no tópico acima (Figura 37). O resultado é mostrado na forma de média estatística dos dados, presentes na Tabela 6.

Figura 43 - Análise Química do aço A36 após forjamento e tratamento térmico para difusão.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 6 - Análise quantitativa dos elementos presentes no aço A36 após procedimento forjamento e tratamento térmico de difusão.

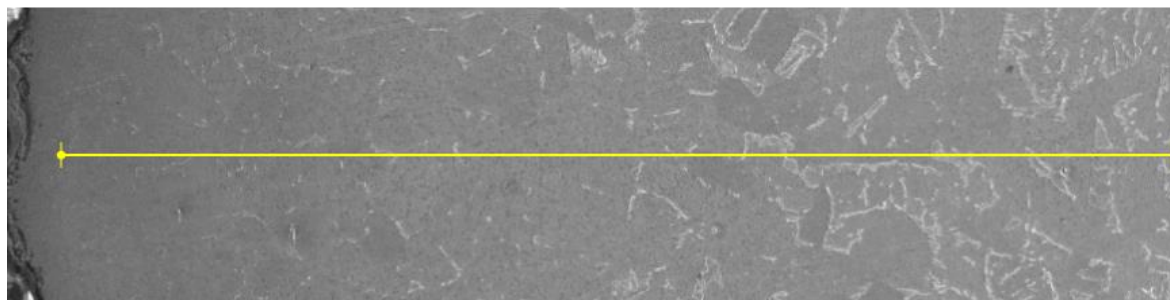
Elemento	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Total
Wt%	0,15	0,03	0,54	99,24	0,04	100
δ Wt%	0,01	0,01	0,01	0,07	0,02	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

É possível perceber a mudança no teor de Manganês no material. De acordo com a Tabela de composição do material fornecido (Tabela 3), o percentual de Manganês era de 0,27%p antes do tratamento térmico de difusão. Após a difusão, notou-se que o teor médio de Manganês foi para 0,54%p com desvio padrão de aproximadamente 0,01.

Para corroborar o fato de que houve difusão do Manganês para o A36 foram realizadas mais duas *linescans*, a primeira apenas na amostra de A36, com 25 pontos na área inicial que se encontrava em contato com a amostra com alto teor de Manganês, ilustrada na Figura 44 e a segunda passando por ambas as amostras, como ilustrado na Figura 45.

Figura 44 – *Linescan* do aço A36 após forjamento e tratamento térmico para difusão.



Fonte: Própria.

Quadro 1 – *Linescan* dos elementos presentes no aço A36 após procedimento forjamento e tratamento térmico de difusão.

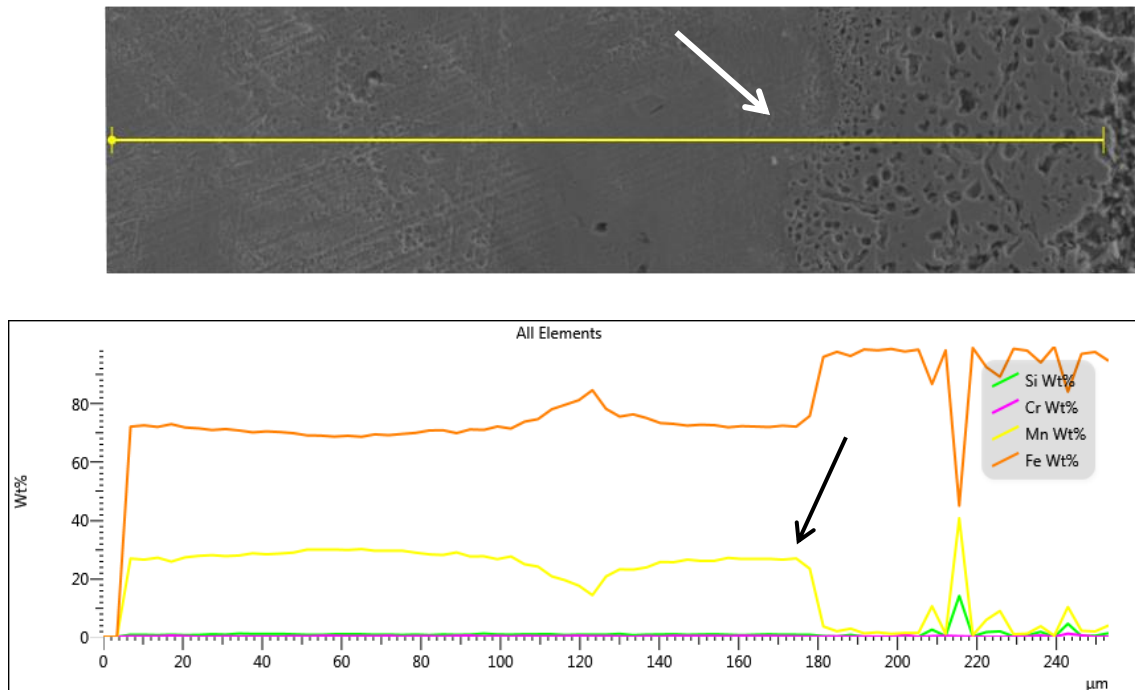
Posição	Distância (µm)	Si Wt%	Mn Wt%	Fe Wt%	Total
1	0	0.00	0.00	0.00	0.00
2	16.359	0.00	0.00	0.00	0.00
3	32.717	0.00	0.00	0.00	0.00
4	49.076	0.00	0.00	0.00	0.00
5	65.434	0.00	0.00	0.00	0.00
6	81.793	0.00	0.00	0.00	0.00
7	98.151	0.00	0.00	0.00	0.00
8	114.51	0.00	0.00	0.00	0.00
9	130.87	0.00	0.00	0.00	0.00
10	147.23	0.00	0.00	0.00	0.00
11	163.59	0.00	0.00	0.00	0.00
12	179.94	0.00	0.00	0.00	0.00
13	196.3	0.14	0.35	87.44	87.92
14	212.66	0.10	0.66	87.61	88.37
15	229.02	0.08	0.46	90.46	91.01
16	245.38	0.10	0.51	87.28	87.89
17	261.74	0.14	0.72	88.47	89.33
18	278.1	0.09	0.57	89.34	90.01
19	294.45	0.13	0.53	90.86	91.52
20	310.81	0.07	0.60	89.00	89.67
21	327.17	0.05	0.54	90.53	91.12
22	343.53	0.09	0.45	90.08	90.63
23	359.89	0.00	0.00	0.00	0.00
24	376.25	0.00	0.00	0.00	0.00
25	392.61	0.00	0.00	0.00	0.00

Gráfico 1 - Análise quantitativa por linescan dos elementos presentes no aço A36 após procedimento forjamento e tratamento térmico de difusão.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 45 – Análise quantitativa por *linescan* dos elementos presentes em ambos os materiais após procedimento forjamento e tratamento térmico de difusão.



Fonte: Elaborado pelo autor.

No Quadro 1, é possível notar a presença do Manganês a partir do 13º ponto, correspondente à posição 196,3 µm a partir do começo do material (zona esquerda da Figura 44). Todas as medidas em peso de Manganês foram maiores que o teor de Manganês inicial do material (0,27%p), sendo a menor medida a equivalente a 0,35%p na 13ª posição. A menor variação do teor de Manganês foi na 13ª posição, equivalente a uma variação de aproximadamente 0,08%p de Manganês e a maior variação foi com um acréscimo de 0,45%p em relação ao original na 17ª posição. A variação do teor dos picos de Manganês é apresentado no Gráfico 1.

Na Figura 45 é apresentada a *linescan* realizada entre as duas amostras. Da esquerda pra direita tem-se a amostra de alto teor de Manganês e posteriormente a amostra do A36. A linha amarela do espectro de análise quantitativa representa o teor de Manganês, onde é observada a coerência com as análises já realizadas. Durante a varredura em toda a área do aço com alto teor de Manganês é perceptível que o teor de Manganês se mantém constante e quando temos a transição para o A36, como indicado pela seta na imagem da amostra e na análise quantitativa, é nítida a queda do teor de Manganês para valores mais baixos, já indicados no Quadro 1, porém são observados picos de Manganês, correspondentes ao intervalo de pontos (13ª posição à 17ª) do Quadro 1.

6 CONCLUSÃO

Com base nos resultados experimentais adquiridos no presente estudo sobre a possibilidade da difusão do Manganês de um aço com alto teor de Manganês para um aço com baixo teor de carbono, foram obtidas micrografias eletrônicas de varredura e análises dispersivas de raios x nas amostras analisadas. É possível concluir que:

- A utilização da ferramenta *Thermo-Calc*® para procedimentos de tratamento térmico apresentou o resultado calculado. O material com alto teor de Manganês apresentou uma matriz inteiramente austenítica, como esperado, e a presença da fase Martensita ϵ , que não é prevista pelo *Thermo-Calc* por se tratar de uma fase metaestável (LIMA, 2018).

- A microestrutura da liga com alto teor de Manganês apresentou microporosidades provenientes do processo de fabricação.

- Também foi possível notar pela microestrutura a presença de maclas de tratamento térmico, maclas mecânicas devido ao processo de forjamento utilizado e a presença de martensita ϵ .

- Ambas as microestruturas apresentaram grãos grosseiros devido ao processo de forjamento empregado.

- Houve difusão do Manganês da liga Fe27Mn1Si para o aço com baixo teor de carbono, mesmo que só tenha ocorrido em uma camada que não superava os microns, o que já era esperado pelo tempo de tratamento de difusão e o tamanho do raio do Manganês.

REFERÊNCIAS

- A. FICK. **Über diffusion**. Annalen der Physik und Chemie, 94 (1855), pp. 59-86. 1989
- AGRE, J. **Thermodynamic and kinetic modeling of stainless steels past and future trends**. The Swedish Steel Producers' Association, Organizer. Proceedings of the 6th European Stainless Steel Conference, 2008. 245-52 p.
- ASKELAND, Donald R.; PHULÉ, Pradeep P. **The science and engineering of materials**. 4.ed. California: Brooks/Cole-Thomson Learning, 2003.
- ASTM, I., A128/A128M - 93 (Reapproved 2012), in **Standard Specification for Steel Castings, Austenitic Manganese** 1993, ASTM International.
- BHADESHIA, H.K.D.H. and R.W.K. **Honeycombe, Steels: microstructure and properties**. Third ed. 2006: Butterworth-Heinemann.
- BLECK, WOLFGANG; MA, YAN; GUO, XIAOFEI. **The TRIP Effect and Its Application in Cold Formable Sheet Steels**. AACHEN, GERMANY, 10 ago. 2017. STEEL RESEARCH, p. 9.
- BOUAZIZ, O.; ALLAIN, S.; SCOTT, CP.; CUGY, P. ; and BARBIER, P. **Current Opinion in Solid State and Material Science**. v. 15, p. 141-168. 2011.
- CALLISTER JR., WILLIAM D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- CHEN L, ZHAO Y, QIN X. **Some aspects of high manganese twinning-induced plasticity (TWIP) steel: a review**. Acta Metallurgica Sinica. English Letters. 2013;26(1):1-15.
- CHOI, J.K., et al. **High Manganese Austenitic Steel for Cryogenic Applications** . in Twenty-second International Offshore and Polar Engineering Conference. Rhodes, Greece, 2012.
- COSTA E SILVA, André Luiz da. **Influência dos Elementos de Liga nos Aços: Elementos estabilizadores da austenita e da ferrita**. In: COSTA E SILVA, André Luiz da. **Aços e ligas especiais** . 2ª ed. ed. Sumaré, SP: Eletrometal, S.A. Metais Especiais, 1988. cap. 5, p. 191-192. v. 1.
- CURTZE, S.; KUOKKALA, V.-t.. Dependence of tensile deformation behavior of TWIP steels on stacking fault energy, temperature and strain rate. **Acta Materialia**, [s.l.], v. 58, n. 15, p.5129-5141, set. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2010.05.049>.
- D. R. OLANDER; **Fundamental Aspects of Nuclear Reactor Fuel Elements**. NE 120, Nuclear Materials, 1988.

D. R. POIRIER & G. H. GEIGER; **Transport phenomena in materials processing**, TMS, Warrendale, USA, 1994.

DAS, ARPAN. Revisiting Stacking Fault Energy of Steels. **Metallurgical And Materials Transactions A**, [s.l.], v. 47, n. 2, p.748-768, 14 dez. 2015. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s11661-015-3266-9>.

DE COOMAN, B.,K.-g. CHIN, and J. KIM, **High Mn TWIP steels for automotive applications**. New Trends and Developments in Automotive System Engineering, InTech, 2011: p. 101-128.

DE COOMAN, B., O. KWON, and K. CHIN, **State-of-the-knowledge on TWIP steel**. Materials Science and Technology, 2012. **28**(5): p. 513-527.

DE COOMAN, B.C., et al., **State-of-the-Science of High Manganese TWIP Steels for Automotive Applications, in Microstructure and Texture in Steels and Other Materials**, A. Haldar, S. Suwas, and D. Bhattacharjee, Editors. 2009, Springer- Verlag London Ltd: Godalming. p. 165-183.

DIETER, G. E. – **Metalurgia Mecânica – 2ª edição**, Rio de Janeiro, RJ: Guanabara Dois, p.118-120, 1981.

DIETER, G. E.; KUHN, H. A.; SEMIATIN, S. L. **Handbook of Workability and Process Design**. [s.l.] A S M International, 2003.

DINI, G. et al. **Tensile deformation behavior of high manganese austenitic steel: The role of grain size**. Materials & Design, vol. 31, 2010.

DJUROVIC, D., et al., **Thermodynamic assessment of the Fe-Mn-C system**. Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 2011. **35**(4): p. 479-491.

DOS SANTOS, **Transformações de fases em materiais**. Editora Unicamp, 2006. ISBN 8526807145. 2006.

DUMAY A, CHATEAU JP, ALLAIN S, MIGOT S, BOUAZIZ O. **Influence of addition elements on the stacking-fault energy and mechanical properties of an austenitic Fe-Mn-C steel**. Materials Science and Engineering A. 2008;483-484:184-187.

FROMMEYER, G.; BRUX, U.; NEUMANN, P. – **Supra-Ductile and High-Strength Manganese-TRIP/TWIP Steels for High energy Absorption Purposes**. ISIJ International, v. 43, n. 3, p. 438-446, March 2003.

GILAPA; L.C.M. **Efeito do teor de cobre e dos caminhos de deformação na conformabilidade e na martensita induzida por deformação no aço inoxidável austenítico AISI 304**. Joinville, 2011. Tese (Doutorado). *Universidade Federal de Santa Catarina*.

GINZBURG, V.B. – **Basic Principles of Modeling in Metallurgical Design of Flat- Rolled Steel Products**. In: AISE Annual Convention. Proceedings. Pittsburgh, 2003, p. 1-42.

GODEFROID, Leonardo; LIMA, Margarida; CÂNDIDO, Cláudio; FARIA, Geraldo; **Apostila de Estrutura de Materiais**, 2007. Universidade Federal de Ouro Preto, Dpto. de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola de Minas.

GRASSEL, O., et al., High strength Fe-Mn-(Al, Si) **TRIP/TWIP steels development - properties - application**. International Journal of Plasticity, 2000. **16**(10-11): p. 1391-1409.

HADFIELD, R.A., **Hadfield's Manganese Steel**. Science, 1888. **12**: p. 284-286.

HALL, E.O., **The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results**. Proceedings of the Physical Society. Section B, Volume 64, Number 9, 1951.

HELLER, T. & NUSS, A. **Mechanical Properties and Behaviour of Hot-Rolled Retained-Austenite (TRIP)- and Dual-Phase Steels**. In: International Symposium on Transformation and Deformation Mechanisms in AHSS. Proceedings. CIM, Vancouver, 2003, 7-20.

HIRTH J. P. & LOTHE J. **Theory of dislocations**. 2 ed. New York: McGraw-Hill, 1982.

HONEYCOMBE, R.W.K. & BHADSHIA, H.K.D.H. **Steels – Microstructure and Properties**. Elsevier, London, 2006, 344 p.

HOWE, JAMES; FULTZ BRENT, (2008). **Microscopia eletrônica de transmissão e difratometria de materiais** (3ª ed.). Berlim: Springer. ISBN 978-3-540-73885-5

HUANG, W.M., **A THERMODYNAMIC ASSESSMENT OF THE FE-MN-C SYSTEM**. Metallurgical Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 1990. **21**(8): p. 2115-2123.

I. KARAMAN, H. SEHITOGLU, K. GALL, Y.I. CHUMLYAKOV, J. MAIER, Acta Mater. 48 (2000) 1345-1359, [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00383-3](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00383-3)

INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P. **Fundamentos de Transferência de Calor e Massa**, 2014 – Ed. Guanabara Koogan.

KIM, T. W.; KIM, Y. G. – **Properties of Austenitic Fe-25Mn-1Al-0.3C – Alloy for Automotive Structural Applications Materials Science and Engineering-A**, v. 160, p. 13-15, February 1993.

KUNITAKE, T., **On the Yield Strength of Quenched and Tempered Structures of Low-Carbon, Low Alloy Steels**. Transaction of the Iron and Steel Institute of Japan, n.7, p.254-262, 1967.

KUZIAK, R.; KAWALLA, R.; WAENGLER, S. – **Advanced High Strength Steels for Automotive Industry – Archives of Civil and Mechanical Engineering**, v. VIII, n. 2, 2008.

LIMA, M. N. S. **Microestrutura, Corrosão e Propriedades Mecânicas de um aço com alto teor de Manganês (27%p) para aplicações criogênicas**. Universidade Federal do Ceará – UFC. Brasil, 2018.

LU F., YANG P., MENG L., CUI F., YANG P., DING H. **Influences of thermal martensites and grain orientations on strain-induced martensites in high manganese TRIP/TWIP steels.** Journal of Materials Science and Technology. 2011;27(3):257-265.

MAKI, T.. **Morphology and substructure of martensite in steels. Phase Transformations In Steels**, [s.l.], p.34-58, 2012. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1533/9780857096111.1.34>.

Mc LELLAN, R. B., **Interstitial Solid Solution of Iron.** In: Chemical Metallurgy of Iron and Steel, The Iron and Steel Institute, England, 1973, p. 337.

MORRISON, B. W. **Overview of Microalloying in Steel.** The Proceedings of the Vanitec Symposium, Guilin, 2000.

PADILHA, A. F.; FILHO, F. A. **Técnicas de análise microestrutural.** São Paulo, Brasil. Editora Hemus, 2004.

PADILHA, Angelo Fernando. Discordâncias na estrutura CFC. In: PADILHA, Angelo Fernando. **Materiais de Engenharia - Microestrutura e Propriedades** . 1ª. ed. Curitiba - PR: Hemus Livraria, Distribuidora e Editora S.A ., 2000. cap. 9, p. 145-180. v. 1.

PAUL G. SHEWMON; **Diffusion in solids**, second edition, TMS, Warrendale, USA,

PICKERING, F. B. – **Physical Metallurgy and the Design of Steels.** Allied Science Publishers, London, p. 275, 1978.

R. UEJI, N.TSUCHIDA, D. TERADA, N. TSUIJI, Y. TANAKA, A. TAKEMURA, K. KUNISHIGE, Scr. Mater 59 (2008) 963-966,
<http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.06.050>

REMY, L.; PINEAU, A. – **Twinning and Strain-Induced F.C.C→H.C.P. Transformation in the Fe-Mn-Cr-C System.** Materials Science and Engineering A, v. 28, Issue 1, p. 99-107, April 1977.

SATO, A. and T. MORI, **Development of a shape memory alloy Fe Mn Si.** Materials Science and Engineering: A, 1991. **146**(1): p. 197-204.

SATO, K., et al., **EFFECTS OF DEFORMATION INDUCED PHASE-TRANSFORMATION AND TWINNING ON THE MECHANICAL-PROPERTIES OF AUSTENITIC FE-MN-AL ALLOYS.** ISIJ international, 1989. **29**(10): p. 868- 877.

SCHUMANN, V., **Martensitische Umwandlung in austenitischen Mangan- Kohlenstoff-Stählen.** Neue Hütte, 1972. **17**(10): p. 605-609.

SUBRAMANYAM, D.K., A.E. SWANSIGER, and H.S. Avery, **Austenitic Manganese Steels, in Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys.** 1990, ASM International. p. 822-840.

SUTTON, B.J. **Solidification Behavior and Hot Cracking Susceptibility of High Manganese Steel Weld Metals**. 2013. THESIS. Graduate Program in Welding Engineering. The Ohio State University. 2013.

TWARDOWSKI, R.; PRAHL, U. – **Flow Curve and Failure Modeling for High-Mn Steels on a Microstructural Scale**. High Manganese Steels International Conference. v. 83, p. 340-345, 2012.

UMANTSEV, A. Thermal Effects of Phase Transformation. Field theoretic Method in Phase Transformations: **Springer**, p. 201-244. ISBN 1461414865. 2012

VAN VLACK, L.H. **Princípios de ciência dos materiais**. 3.d. São Paulo: Edgard Blücher, 1977.

WITUSIEWICZ, V., F. SOMMER, and E. MITTEMEIJER, **Reevaluation of the Fe-Mn phase diagram**. Journal of phase equilibria and diffusion, 2004. **25**(4): p. 346-354.

XIONG, Renlong *et al.* Thermodynamic calculation of stacking fault energy of the Fe–Mn–Si–C high manganese steels. **Materials Science And Engineering: A**, [s.l.], v. 598, p.376-386, mar. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2014.01.046>.

ZACKAY, V. F.; PARKER, E. R; FAHR, D.; BUSH, R. – **The Enhancement of Ductility in High-Strength Steels**, Trans. Am. Soc. Met., v. 60, p. 252, 1967.

ZHANG, Y.S., et al., **Compositional dependence of the Neel transition, structural stability, magnetic properties and electrical resistivity in Fe-Mn-Al-Cr-Si alloys**. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2002. **334**(1-2): p. 19-27.

ZHU, X., MA, Z. & WANG, L. **Current Status of Advanced High Strength Steel for Auto- making and its Development in Baosteel**. Bao Steel Technical Report, June 2005, 8 p.