



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE**  
**MATERIAIS**

**WAYDSON MARTINS FERREIRA**

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE LIGAS MODELO DE AÇOS**  
**COM ALTO TEOR DE MANGANÊS PARA APLICAÇÕES CRIOGÊNICAS**

**FORTALEZA**

**2019**

WAYDSON MARTINS FERREIRA

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE LIGAS MODELO DE AÇOS  
COM ALTO TEOR DE MANGANÊS PARA APLICAÇÕES CRIOGÊNICAS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Materiais.

Área de concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu.

FORTALEZA

2019

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)

---

F444a Ferreira, Waydson Martins.

Avaliação das propriedades mecânicas de ligas modelo de aços com alto teor de manganês para aplicações criogênicas / Waydson Martins Ferreira. – 2019.  
158 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2019.

Orientação: Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu.

1. Aços alto manganês. 2. aplicações criogênicas. 3. propriedades mecânicas. 4. tenacidade à fratura. I. Título.

CDD 620.11

---

WAYDSON MARTINS FERREIRA

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE LIGAS MODELO DE AÇOS  
COM ALTO TEOR DE MANGANÊS PARA APLICAÇÕES CRIOGÊNICAS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Materiais.

Área de concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais.

Aprovado em: 31/01/2019

BANCA EXAMINADORA

---

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

---

Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Ênio Pontes de Deus  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Sandro Griza  
Universidade Federal do Sergipe (UFS)

---

Prof. Dr. Juan Manuel Pardal  
Universidade Federal Fluminense (UFF)

A Deus

À minha mãe,

A minha esposa Elieuda,

À meus filhos, Eduardo e Ellen

À meu pai, irmãos e família,

Aos meus amigos.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, criador de tudo e todas as coisas, por estar vivo, e por permitir que eu fizesse esse trabalho no tempo que ele determinou.

À minha mãe, minha maior incentivadora na vida acadêmica desde a graduação, que me serve de inspiração do amor à vida e a importância do conhecimento.

A minha amada esposa, Maria Elieuda Rodrigues Ferreira, por incentivar e abdicar de sua vida profissional para que eu pudesse seguir. Pela força e pelo apoio em todos os momentos, minha companheira, meu alicerce.

A meus filhos Eduardo e Ellen, pela compreensão por estar distante deles por várias horas dispensadas nesta pesquisa.

A meu pai Francisco Ferreira dos Santos, pelo apoio em todos os momentos da minha vida, por estar sempre me guiando. Sendo um dos responsáveis por eu chegar até aqui.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu pela excelente orientação, pelo conhecimento repassado, pela dedicação, amizade e incentivo, sempre me aconselhando o melhor caminho a seguir ao longo dos anos de vida acadêmica.

Ao Engenheiro Dr. Flávio Herculano, pela amizade, conhecimento e por sempre estar à disposição para me ajudar.

Ao amigo Natan Lima, pela atenção e companheirismo, que me ajudou em todos os ensaios do trabalho, dividindo o novo aprendizado que era produzido, sempre me escutou e me atendeu nos momentos em que precisei e sempre foi um amigo durante toda a realização deste trabalho, com suas valorosas contribuições e esclarecimentos.

Ao Prof. Dr. Venceslau Xavier, pela amizade e companheirismo, por ter dividido vários conhecimentos do desenvolvimento do trabalho, pelos incentivos, disponibilidade para ajudar.

Ao Prof. Dr. Mohammad Masoumi, pela amizade e companheirismo, dividindo conhecimentos na publicação de trabalhos em congressos.

Ao ex-bolsista e colega do LACAM, em especial Caio David, por ter ajudado na preparação metalográfica da liga, que durou meses.

Ao ex-bolsista e colega do LACAM, em especial Thiago César, pelas excelentes análises microscópicas.

Ao Engenheiro Me. Alberto, por ter me ajudado nos primeiros estudos práticos do trabalho.

Aos bolsistas e colegas do LACAM, em especial aos bolsistas Pedro Paulo e João Victor. Aos que me ajudaram em algum momento durante esses vários meses de realização deste trabalho: Mirela, Soraya, Whescley de Abreu, Amilton, Letícia.

Aos Professores, amigos e companheiros de pesquisa, Prof. Me. Joao Rodrigues e Prof. Dr. Jean Jefferson, pela ajuda, disponibilidade, amizade e conhecimentos repassados, aos Prof. Me. Francisco Oliveira e Prof. Dr. Venceslau Xavier pela confiança e total disponibilidade para a utilização do Laboratório de Materiais (LMAT) do Instituto Federal do Ceará (IFCE) Campus de Maracanaú, a Profa. Me. Isabel Barros pela amizade e companheirismo.

A todos do Laboratório de Caracterização de Materiais, colegas de doutorado e mestrado (Evaristo, Lorena, Luis Paulo, Jorge Luís) e todos os bolsistas do LACAM.

Aos bolsistas do Laboratório de Materiais (LMAT) do Instituto Federal do Ceará (IFCE) Campus de Maracanaú, Rodrigo e Iranildo, pela ajuda na execução dos ensaios de tração.

Ao Prof. Dr. Sandro Griza, que, disponibilizou sua atenção, laboratório e conhecimento para me ajudar, sempre que precisei, esteve disposto a me atender com atenção. Pela disponibilidade do Laboratório de Ensaios Mecânicos da Universidade Federal de Sergipe (UFS). Pela disponibilidade para participar da banca.

Ao Prof. Dr. Francisco Nélio Costa Freitas, que disponibilizou seu Laboratório de Metrologia (LMET) e disponibilidade para me ajudar, sempre que precisei. Pela disponibilidade da realização de ensaios no Instituto Federal do Ceará (IFCE) Campus de Maracanaú.

Aos professores participantes da banca examinadora. Prof. Dr. Ênio Pontes de Deus (UFC), Prof. Dr. Juan Manuel Pardo -(UFF-Niterói) e Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva (UFC), pelas valiosas colaborações e sugestões.

Ao Laboratório de Pesquisa e Tecnologia em Soldagem (LPTS), pela disponibilização dos equipamentos utilizados.

Ao Instituto de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação (IPDI) pela disponibilização do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) operado pelo bolsista Thiago.

A Universidade Federal do Piauí (UFPI) e aos professores do curso de Engenharia Mecânica, pela disponibilização de equipamentos do Laboratório de Metalografia e Ensaio Mecânicos (LMEM), pela compreensão e liberação para conclusão do doutorado.

Aos professores do Departamento de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da UFC, por cada ensinamento me dado ao longo desses cinco anos.

A Fundação de Aço Inox pelo fornecimento do aço utilizado nesta pesquisa.

Ao SENAI-CE pelos processos de laminação realizados na instituição.

A todos não citados que, de forma direta ou indireta, contribuíram para este trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

“Eu sou o caminho, e a verdade e a vida;  
ninguém vem ao Pai, senão por mim.”

João 14:6 – Bíblia Sagrada

“Na verdade, na verdade vos digo que  
aquele que crê em mim também fará as  
obras que eu faço, e as fará maiores do  
que estas, porque eu vou para meu Pai.  
E tudo quanto pedirdes em meu nome eu  
o farei, para que o Pai seja glorificado no  
Filho.

Se pedirdes alguma coisa em meu nome,  
eu o farei.”

João 14: 12 – 14 – Bíblia Sagrada

## RESUMO

Os aços alto manganês (Mn) tem sido estudados como alternativas mais baratas em substituição aos aços inoxidáveis austeníticos e aços Fe-9Ni, em tanques de armazenamento e tubulações de gás natural liquefeito (GNL) que operam em temperaturas criogênicas. Esse tipo de aplicação exige que os materiais tenham boa tenacidade à temperatura criogênica. A energia de falha de empilhamento define o mecanismo de deformação das ligas de aço alto Mn, influenciando no seu comportamento sob deformação. Quatro ligas de aço alto Mn com teores de Mn (20-30%) e C (0,2 - 0,6%) foram estudadas analisando-se a microestrutura, a resistência à tração, à tenacidade ao impacto Charpy e tenacidade à fratura CTOD e Integral-J, em ensaios realizados nas temperaturas ambiente e criogênica. Buscou-se relacionar os resultados dos ensaios realizados com os mecanismos de deformação resultante do processo de fabricação dos aços ou da utilização em serviço severo com a energia de falha de empilhamento calculada. A microestrutura das ligas é formada por matriz austenítica, e quando deformada apresenta maclas mecânicas nas temperaturas estudadas, confirmadas também pelo cálculo da EFE, classificando as ligas como aços TWIP. As propriedades mecânicas à tração foram maiores à temperatura criogênica do que à temperatura ambiente, com conseqüente redução no alongamento. A liga 30Mn26C (30 %Mn; 0,26 %C) apresentou tendências de ductilidade e tenacidade ao impacto surpreendentes à temperatura criogênica, apresentando valores de 28% no alongamento e 73,2 J na energia de impacto Charpy quando comparadas com as outras ligas a essa temperatura. Na correlação da tensão de escoamento, tensão de resistência mecânica e taxa de encruamento, com a EFE foi verificada uma proporcionalidade inversa em relação à temperatura ensaiada, enquanto na relação da EFE com a ductilidade à tração e tenacidade ao impacto Charpy, a proporção é direta. A tenacidade à fratura das ligas na temperatura ambiente foi excelente, sendo a liga com menor teor de Mn e maior teor de C a mais tenaz. A tenacidade à fratura à temperatura criogênica das ligas não foi satisfatória devido a presença de heterogeneidades do processo de fabricação das mesmas. As ligas com maiores teores de Mn e com adição de Al obtiveram melhor tenacidade à fratura na temperatura criogênica. Em termos de tenacidade à temperatura criogênica a liga 30Mn26C é a mais indicada, pois obteve os melhores resultados de tenacidade à fratura ( $\delta_m = 0,152$  mm;  $J_m = 178,1$  kJ/m<sup>2</sup>),

juntamente com a liga 22Mn53C, e o maior valor de energia de impacto (73,2 J) dentre todas as ligas.

**Palavras-chave:** Aços alto manganês, aplicações criogênicas, propriedades mecânicas, tenacidade à fratura.

## ABSTRACT

High manganese steels have been studied as a cheaper alternative to replace austenitic stainless steels and Fe-Ni alloys in storage tanks and liquefied natural gas pipes (LNG) applications operating at cryogenic temperatures. This type of application requires that materials have a good toughness to cryogenic temperature. Stacking fault energy (SFE) defines the mechanisms of deformation in high-Mn steels, influencing the behavior of these mechanisms under deformation. Four high-Mn steels with Mn (20-30%) and C (0.2-0.6%) contents were studied by analyzing the microstructure, tensile mechanical properties, Charpy impact toughness, and CTOD and J-Integral fracture toughness in tests performed at room and cryogenic temperatures. We sought to relate the results of tests performed with the mechanisms of deformation resulting from the steelmaking process or from severe service utilization with stacking fault energy calculated from the chemical composition, temperature and microstructure. The microstructure of alloys is formed by austenitic matrix, and when deformation is present the appearance of mechanical twins at studied temperatures, also confirmed by SFE calculation, classifying the alloys as TWIP steels. The tensile mechanical properties were higher at cryogenic temperature than at room temperature, with consequent reduction in elongation. The 30Mn26C (30% Mn; 0.26% C) alloy showed surprising ductility and impact toughness at cryogenic temperature, presenting values of 28% in elongation and 73.2 J in Charpy impact energy when compared to the other alloys at this temperature. In correlation with yield stress, ultimate tensile strength and strain hardening rate with SFE, an inverse proportionality was verified in relation to temperature tested. While, in the relationship of SFE with tensile ductility and Charpy impact toughness, the proportion is direct. The fracture toughness of alloys at room temperature was excellent, the alloy with lower Mn content and higher C content was the most tenacious. The fracture toughness at the cryogenic temperature of alloys was not satisfactory due to the presence of heterogeneities in alloys manufacturing process. Higher Mn contents alloys and with Al addition obtained better fracture toughness at cryogenic temperature. In terms of toughness at cryogenic temperature, the 30Mn26C alloy is the most indicated, because it obtained the best results of fracture toughness ( $\delta_m = 0.152$  mm;  $J_m = 178.1$  kJ / m<sup>2</sup>), together with the 22Mn53C alloy, and the highest impact energy value (73.2 J) of all.

**Keywords:** High manganese steels, cryogenic applications, mechanical properties, fracture toughness.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de estabilidade de Fases para Ligas Fe-C-Mn .....	30
Figura 2 - Diagrama de fases em equilíbrio Fe-Mn .....	33
Figura 3 - Seções politérmicas de diagramas de fases do sistema Fe-Mn-C a 20 e 30 %at. Mn. ....	34
Figura 4 - a) Diagrama de fases do sistema Fe-Mn-C fora do equilíbrio, a 950° C; b) Diagrama de fases do sistema Fe-Mn-C fora do equilíbrio com as temperaturas Ms.....	35
Figura 5 - Ensaio de tenacidade ao impacto Charpy-V versus temperatura do ensaio para ligas Fe-Mn sem cromo. ....	37
Figura 6 - Evolução do número de publicações e patentes relacionadas aos aços austeníticos alto-Mn para aplicações estruturais nos últimos 13 anos. ....	39
Figura 7 - Razão de preço níquel/manganês nos últimos anos. ....	40
Figura 8 - A deficiência na força motriz para transformação martensítica acima da temperatura Ms que pode ser compensada por aplicação de tensão. ....	41
Figura 9 - Microscopia ótica de um aço TWIP após deformação mostrando a profusão de maclas mecânicas. ....	43
Figura 10 - Representação esquemática do Efeito Hall-Petch dinâmico .....	45
Figura 11 - Microestrutura aço alto Mn X-IP 980 não deformado por ensaio mecânico.....	45
Figura 12 - Micrografias óticas dos aços Alto Mn Fe-22%Mn-0,6%C-(0-3)%Al submetidos a ensaio de tração até ruptura, mostrando grandes regiões de maclas mecânicas; a) Fe-22%Mn-0,6%C; b) Fe-22%Mn-0,6%C-3%Al.....	46
Figura 13 - Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) do aço Fe-0,3C-23Mn-1,5Al após laminação a 20 °C (a) e -196,15 °C.....	46
Figura 14 - a) Micrografia eletrônica de transmissão de discordâncias alargadas	

em uma liga Al-7%Cu; b) Disposição das discordâncias mostradas em a). .....	48
Figura 15 - Relação da EFE com o mecanismo de deformação formado, de acordo com vários autores. ....	49
Figura 16 - Energia de Falha de Empilhamento a 25 °C e -196 °C para quatro ligas de aço Alto-Mn. ....	54
Figura 17 - Efeitos da composição química no valor da EFE ( $\Gamma$ ) de aços TWIP Fe-Mn-Al-C com um conteúdo de carbono constante de 0,6 %p. e Al variando de 0 a 6 %p. ....	55
Figura 18 - Influência dos elementos de liga na EFE de uma liga Fe-22Mn-0,6C. ....	56
Figura 19 - Propriedades Mecânicas à Tração de Chapa de Aço Alto Mn em três temperaturas. ....	58
Figura 20 - Gráfico Tensão x Deformação de quatro Ligas de aço ensaiadas a temperatura de -268°C. ....	59
Figura 21 - Os quatro estágios da taxa de encruamento com os mecanismos de deformação propostos para a liga MP35N. ....	61
Figura 22 - Curva da taxa de encruamento como função da deformação verdadeira do aço TWIP Fe-20%Mn-1,2%C ensaiado à temperatura ambiente. ....	62
Figura 23 - Resistência ao Impacto Charpy com entalhe em “V” versus Temperatura. ....	64
Figura 24 - Energia de Impacto Charpy x Temperatura para Amostras com entalhe Longitudinal e Transversal. ....	65
Figura 25 - Ensaio de Impacto Charpy com entalhe em “V” de Ligas de Aço 9% Ni à temperatura de -196°C. ....	66
Figura 26 - Fractografias obtidas no MEV de superfícies de fratura de ensaio de impacto do aço com 22% Mn ensaiado a temperaturas de (a) +20°C - região de fratura transgranular, (b) -80°C região de fratura transgranular, (c) -115°C região de fratura intergranular, (d) -196°C	

região de fratura intergranular.....	67
Figura 27 - Deslocamento de abertura da ponta da trinca (CTOD). Uma trinca inicialmente aguda embota com a deformação plástica, resultando em um deslocamento finito na ponta da trinca ( $\delta$ ).....	69
Figura 28 - O modelo articulado para medição do CTOD em amostras de flexão em três pontos.....	70
Figura 29 - Determinação da componente plástica do deslocamento de abertura do entalhe.....	71
Figura 30 - Resultados de Ensaio de CTOD em Aços Alto Mn.....	73
Figura 31 - Diagrama de estabilidade de fases para ligas Fe-C-Mn solubilizadas a 950°C, as setas indicativas em azul mostram as composições químicas solicitadas ao fabricante das quatro ligas estudadas.....	76
Figura 32 - Lingotes fundidos de aço Alto-Mn das quatro ligas, enviados pela empresa.....	77
Figura 33 - Diagrama de estabilidade de fases para ligas Fe-C-Mn solubilizadas a 950°C, as setas indicativas em vermelho mostram as composições químicas das quatro ligas estudadas obtidas nos ensaios analíticos.....	78
Figura 34 - Fluxograma das etapas de desenvolvimento do trabalho.....	79
Figura 35 - Desenho do corpo de prova reduzido para os ensaios de tração.....	84
Figura 36 - Corpo de prova montado no reservatório e na máquina de ensaios universal, a) sem nitrogênio líquido, b) nitrogênio líquido adicionado ao reservatório.....	85
Figura 37 - Corpos de prova para ensaio de tração antes e após o ensaio.....	86
Figura 38 - Desenho esquemático do corpo de prova reduzido para ensaio de impacto Charpy.....	87
Figura 39 - Equipamento para ensaio de impacto Charpy.....	88
Figura 40 - Corpos de prova de ensaio de impacto Charpy e tenaz utilizada imersos em nitrogênio líquido.....	89

Figura 41 - a) Corpo de prova após o ensaio a temperatura criogênica com fina camada de gelo na superfície; b) corpos de prova ensaiados a temperatura criogênica após a limpeza.....	90
Figura 42 - Desenho esquemático do corpo de prova para ensaio de CTOD. ....	91
Figura 43 - Detalhe dimensional do entalhe do corpo de prova para ensaio de CTOD. ....	92
Figura 44 - Fotografia mostrando o corpo de prova apoiado em três pontos, as cunhas fixadas no corpo de prova e o extensômetro fixado nas cunhas.....	93
Figura 45 - Equipamento utilizado para os ensaios de tenacidade à fratura. ....	94
Figura 46 - Corpo de prova montado no reservatório e na máquina de ensaios universal, a) sem nitrogênio líquido, b) nitrogênio líquido adicionado ao reservatório. ....	95
Figura 47 - a) corpo de prova sob ensaio de CTOD; b) corpo de prova após o ensaio de CTOD.....	96
Figura 48 - Tipos de gráficos característicos força versus deslocamento em ensaios de fratura.....	98
Figura 49 - Definição de $V_p$ (para a determinação do CTOD).....	99
Figura 50 - Definição de $U_p$ (para determinação da Integral J).....	100
Figura 51 - Diagrama de fração em massa de fases a) 30Mn26C; b) 25Mn32C; c) 22Mn53C; d) 20Mn62C. ....	102
Figura 52 - Diagrama de Fração em Massa de Austenita em Função da Temperatura para Quatro Ligas de Aço Alto Mn. ....	103
Figura 53 - Microestruturas das quatro ligas de aço alto – Mn antes dos ensaios de tração; a) 30Mn26C; b) 25Mn32C; c) 22Mn53C; d) 20Mn62C. ....	104
Figura 54 - Microestrutura das quatro ligas de aço alto – Mn após ensaio de tração a temperatura ambiente (A); a) 30Mn26C; b) 25Mn32C; c) 22Mn53C; d) 20Mn62C. ....	105
Figura 55 - Microestrutura das quatro ligas de aço alto – Mn após ensaio de tração a temperatura criogênica (NL); a) 30Mn26C; b) 25Mn32C; c)	

22Mn53C; d) 20Mn62C.....	106
Figura 56 - Análise de EDS e microestrutura do aço Alto-Mn 30Mn26C laminado a quente e solubilizado a 1150 °C. ....	107
Figura 57 - Análise de EDS e microestrutura do aço Alto-Mn 25Mn32C laminado a quente e solubilizado a 1150 °C. ....	108
Figura 58 - Análise de EDS e microestrutura do aço Alto-Mn 22Mn53C laminado a quente e solubilizado a 1150 °C. ....	109
Figura 59 - Análise de EDS e microestrutura do aço Alto-Mn 20Mn62C laminado a quente e solubilizado a 1150 °C. ....	110
Figura 60 - Energia de Falha de Empilhamento a 25° C e -196 °C para as quatro ligas de aço alto Mn. ....	111
Figura 61 - Difratogramas de Raios-x das quatro ligas de aço alto Mn antes e após os ensaios de tração a temperaturas ambientes e criogênicas. ....	113
Figura 62 - Representação dos valores de dureza das ligas solubilizadas a 1150 °C e solubilizadas a 800 °C. ....	114
Figura 63 - Curva tensão-deformação de engenharia das quatro ligas de aço alto-Mn ensaiadas à temperatura ambiente (25°C).....	117
Figura 64 - Curva tensão-deformação de engenharia das quatro ligas de aço alto-Mn ensaiadas à temperatura criogênica (-196°C).....	117
Figura 65 - Limite de resistência mecânica das quatro ligas de aço alto-Mn ensaiadas à temperatura ambiente. ....	119
Figura 66 - Limite de resistência ao escoamento das quatro ligas de aço alto-Mn ensaiadas à temperatura criogênica. ....	119
Figura 67 - Alongamento das quatro ligas de aço alto-Mn ensaiadas às temperaturas ambiente (25°C) e criogênica (-196°C).....	120
Figura 68 - Curvas de taxa de encruamento e tensão – deformação verdadeiras das quatro ligas de aço alto Mn ensaiadas à (a) temperatura ambiente; (b) temperatura criogênica; (c) escala ampliada de (a); (d) escala ampliada de (b).....	122
Figura 69 - Fractografia em MEV da liga 30Mn26C após ensaio de tração à	

temperatura ambiente: a) aumento de 50X; b) aumento de 1000x. ...	124
Figura 70 - Fractografia em MEV da liga 25Mn32C após ensaio de tração à temperatura ambiente: a) aumento de 50X; b) aumento de 1000x. ...	124
Figura 71 - Fractografia em MEV da liga 22Mn53C após ensaio de tração à temperatura ambiente: a) aumento de 50X; b) aumento de 1000x. ...	125
Figura 72 - Fractografia em MEV da liga 20Mn62C após ensaio de tração à temperatura ambiente: a) aumento de 50X; b) aumento de 1000x. ...	125
Figura 73 - Fractografia em MEV da liga 30Mn26C após ensaio de tração à temperatura criogênica: a) aumento de 50X; b) aumento de 1000x...	126
Figura 74 - Fractografia em MEV da liga 25Mn32C após ensaio de tração à temperatura criogênica: a) aumento de 50X; b) aumento de 1000x...	127
Figura 75 - Fractografia em MEV da liga 22Mn53C após ensaio de tração à temperatura criogênica: a) aumento de 50X; b) aumento de 1000x...	127
Figura 76 - Fractografia em MEV da 20Mn62C após ensaio de tração à temperatura criogênica: a) aumento de 50X; b) aumento de 1000x...	128
Figura 77 - Energia de Impacto Charpy , em Joules, de cada Liga ensaiadas às temperaturas ambiente e criogênica. ....	129
Figura 78 - Fractografia no MEV dos corpos de prova ensaiados no ensaio de Energia de Impacto Charpy à temperatura ambiente: a) 30Mn26C; b) 25Mn32C; c) 22Mn53C e d) 20Mn62C. ....	131
Figura 79 - Fractografia no MEV dos corpos de prova ensaiados no ensaio de Energia de Impacto Charpy à temperatura criogênica: a) 30Mn26C; b) 25Mn32C; c) 22Mn53C e d) 20Mn62C. ....	133
Figura 80 - Curva força versus deslocamento da abertura da trinca (CMOD) das quatro ligas de aço alto-Mn ensaiadas à temperatura ambiente. ....	134
Figura 81 - Curva força versus deslocamento da abertura da trinca (CMOD) das quatro ligas de aço alto-Mn ensaiadas à temperatura criogênica. ....	135
Figura 82 - Tenacidade à fratura CTOD das ligas de aço Alto-Mn às temperaturas ambiente e criogênica. ....	137
Figura 83 - Tenacidade à fratura Integral-J das ligas de aço Alto-Mn às	

temperaturas ambiente e criogênica. ....	137
Figura 84 - Esquema representativo com as regiões de fratura de um corpo de prova ensaiado por tenacidade à fratura. ....	140
Figura 85 - Fractografias dos corpos de prova ensaiados à temperatura ambiente.....	141
Figura 86 - Fractografias dos corpos de prova ensaiados à temperatura criogênica. ....	142
Figura 87 - Fractografias de MEV das amostras ensaiadas à temperatura ambiente.....	144
Figura 88 - Fractografias de MEV das amostras ensaiadas à temperatura criogênica. ....	145

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Preço de matérias-primas. ....	39
Tabela 2 - Parâmetros, funções e valores numéricos utilizados para o cálculo das Equações (5.a) e (5.b). ....	52
Tabela 3 - Composições químicas e energias de falha de empilhamento calculadas a temperatura ambiente para três ligas de aço Alto-Mn TWIP. ....	53
Tabela 4 - Composições químicas e energias de falha de empilhamento calculadas a temperatura ambiente para três ligas de aço Alto-Mn TWIP. ....	53
Tabela 5 - Variação da EFE e respectivos mecanismos de deformação com a temperatura para a liga de aço Alto-Mn Fe-22Mn-0,6C. ....	53
Tabela 6 - Valores de Resistência Mecânica, Resistência ao Escoamento, Alongamento e Redução de Área de dois Aços Mn. ....	57
Tabela 7 - Propriedades Mecânicas à Tração de Chapa de Aço Alto Mn a Três Temperaturas. ....	58
Tabela 8 - Composições Químicas das Ligas de Aço Estudadas. ....	60
Tabela 9 - Propriedades Mecânicas à Tração de quatro Ligas de Aço ensaiadas a Temperatura de -268°C. ....	60
Tabela 10 - Composições químicas dos Aços (% p.). ....	63
Tabela 11 - Resultados de Ensaio de CTOD de Aços 9%Ni. ....	74
Tabela 12 - Composição Química das Quatro Ligas de Aço Alto Mn (% em peso). ....	78
Tabela 13 - Composição Química das Quatro Ligas de Aço Alto Mn (% em peso). ....	101
Tabela 14 - Propriedade mecânicas de tração obtidas no ensaio de tração para as quatro ligas de aço Alto-Mn TWIP, ao lado da EFE. ....	115

Tabela 15 - Resultados da tenacidade à fratura CTOD e Integral J para as ligas de aço Alto-Mn às temperaturas ambiente e criogênica. ....	136
---	-----

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CALPHAD	<i>Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry</i>
CCC	Cúbica de Corpo Centrada
CERN	<i>Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire</i> - Conselho Europeu para Pesquisa Nuclear
CFC	Cúbica de Face Centrada
CSP	Companhia Siderúrgica do Pecém
CTOD	<i>Crack Tip Open Displacement</i> - Deslocamento de Abertura da Ponta da Trinca
DRX	Difração de Raios - X
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> - Espectroscopia de Energia Dispersiva
EFE	Energia de Falha de Empilhamento
FAI	Fundição de Aço Inox
GNL	Gás Natural Liquefeito
HC	Hexagonal Compacta
IFCE	Instituto Federal do Ceará
IPDI	Instituto de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação
LACAM	Laboratório de Caracterização de Materiais
LEM	Laboratório de Ensaios Mecânicos
LHC	<i>Large Hadron Collider</i> -Grande Colisor de Hádrons
LMAT	Laboratório de Materiais
LMET	Laboratório de Metrologia
LPTS	Laboratório de Pesquisa e Tecnologia em Soldagem
MET	Microscópio Eletrônico de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFEP	Mecânica da Fratura Elasto-Plástica
MFLE	Mecânica da Fratura Linear-Elástica
MO	Microscopia Ótica
POSCO	Pohang Iron and Steel Company
TCC	Tetragonal de Corpo Centrado

TRIP      *Transformation Induced Plasticity* - Plasticidade Induzida por  
Transformação

TWIP      *Twinning Induced Plasticity* - Plasticidade Induzida por Maclas

UFC      Universidade Federal do Ceará

UFS      Universidade Federal do Sergipe

## LISTA DE SÍMBOLOS

°	Graus Celsius
%	Porcentagem
$\gamma$	Austenita
®	Marca Registrada
$\delta_c$	Valor crítico de abertura da trinca
$\alpha$	Ferrita
$\alpha'$	Martensita Alfa Linha
$\varepsilon$	Martensita Épsilon
\$	Dólar
s	Segundos
J	Joule
m	Metro
MPa	Megapascal

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>27</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>32</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo geral .....</b>	<b>32</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos específicos.....</b>	<b>32</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>33</b>
<b>3.1</b>	<b>O sistema Fe-Mn e Fe-Mn-C .....</b>	<b>33</b>
<b>3.2</b>	<b>Aços com alto teor de manganês .....</b>	<b>35</b>
<b>3.2.1</b>	<b><i>Aços com alto teor de manganês para aplicações criogênicas.....</i></b>	<b>36</b>
<b>3.3</b>	<b>Aços com mecanismos de transformação TRIP e TWIP.....</b>	<b>40</b>
<b>3.3.1</b>	<b><i>Aços alto Mn TRIP.....</i></b>	<b>42</b>
<b>3.3.2</b>	<b><i>Aços alto Mn TWIP .....</i></b>	<b>42</b>
<b>3.4</b>	<b>Energia de falha de empilhamento - EFE .....</b>	<b>47</b>
<b>3.4.1</b>	<b><i>Cálculos termodinâmicos da EFE.....</i></b>	<b>49</b>
<b>3.4.2</b>	<b><i>Influencia dos elementos de liga na EFE .....</i></b>	<b>54</b>
<b>3.5</b>	<b>Propriedades mecânicas .....</b>	<b>56</b>
<b>3.5.1</b>	<b><i>Propriedades mecânicas à tração .....</i></b>	<b>56</b>
<b>3.5.1.1</b>	<b><i>Taxa de encruamento.....</i></b>	<b>60</b>
<b>3.5.2</b>	<b><i>Energia de impacto Charpy .....</i></b>	<b>63</b>
<b>3.5.3</b>	<b><i>Tenacidade à fratura .....</i></b>	<b>67</b>
<b>3.5.3.1</b>	<b><i>CTOD .....</i></b>	<b>68</b>
<b>3.5.3.2</b>	<b><i>Integral - J .....</i></b>	<b>71</b>
<b>3.5.3.3</b>	<b><i>Tenacidade à fratura dos aços alto Mn .....</i></b>	<b>72</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>75</b>
<b>4.1</b>	<b>Materiais.....</b>	<b>75</b>

<b>4.2</b>	<b>Métodos.....</b>	<b>79</b>
<b>4.2.1</b>	<b><i>Análise termodinâmica .....</i></b>	<b>79</b>
<b>4.2.2</b>	<b><i>Laminação a quente e solubilização.....</i></b>	<b>80</b>
<b>4.2.3</b>	<b><i>Ensaio de caracterização microestrutural .....</i></b>	<b>81</b>
4.2.3.1	<i>Difração de raios-X.....</i>	81
4.2.3.2	<i>Microscopia ótica.....</i>	81
4.2.3.3	<i>Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por dispersão de energia .....</i>	82
<b>4.2.4</b>	<b><i>Ensaio mecânicos .....</i></b>	<b>83</b>
4.2.4.1	<i>Ensaio de dureza .....</i>	83
4.2.4.2	<i>Ensaio de tração .....</i>	83
4.2.4.3	<i>Ensaio de impacto Charpy .....</i>	86
<b>4.2.5</b>	<b><i>Ensaio de tenacidade à fratura CTOD .....</i></b>	<b>90</b>
4.2.5.1	<i>Validação dos corpos de prova e tratamento dos resultados.....</i>	96
4.2.5.2	<i>Cálculo da integral - J.....</i>	100
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>101</b>
<b>5.1</b>	<b>Análise química quantitativa .....</b>	<b>101</b>
<b>5.2</b>	<b>Análise termodinâmica .....</b>	<b>102</b>
<b>5.3</b>	<b>Microscopia ótica .....</b>	<b>103</b>
<b>5.4</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva.....</b>	<b>106</b>
<b>5.5</b>	<b>Energia de falha de empilhamento .....</b>	<b>110</b>
<b>5.6</b>	<b>Análise por difração de raios-X.....</b>	<b>112</b>
<b>5.7</b>	<b>Medidas de dureza .....</b>	<b>113</b>
<b>5.8</b>	<b>Ensaio de tração.....</b>	<b>115</b>
<b>5.8.1</b>	<b><i>Taxa de encruamento.....</i></b>	<b>121</b>
<b>5.8.2</b>	<b><i>Fractografias corpos de prova de tração.....</i></b>	<b>123</b>

<b>5.9</b>	<b>Ensaio de tenacidade ao impacto Charpy.....</b>	<b>129</b>
<b>5.10</b>	<b>Ensaio de tenacidade à fratura : CTOD e integral J .....</b>	<b>134</b>
<b>5.10.1</b>	<b><i>Superfícies de fratura.....</i></b>	<b>139</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>146</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>148</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>149</b>

## 1 INTRODUÇÃO

As aplicações criogênicas na engenharia estão relacionadas à produção e desenvolvimento de processos e equipamentos que trabalham a baixa temperatura. Essa baixa temperatura acontece abaixo de  $-173$  a  $-123$  °C, temperatura na qual os gases nitrogênio ( $N_2$ ) e oxigênio ( $O_2$ ) começam a sua liquefação. O aumento da demanda desse tipo de aplicação cresceu com os avanços tecnológicos da própria engenharia e da física nas áreas de armazenamento, produção e transporte de insumos energéticos e em programas espaciais. Essas áreas podem ser divididas nas seguintes categorias: a) transporte e armazenagem de líquidos criogênicos; b) produção e separação de gases; c) aplicações médicas e biológicas; d) alteração das propriedades de materiais pela redução da temperatura; e) aplicações espaciais (propulsão de foguetes, simulação espacial); f) supercondutividade. (DAVID, 2003).

Devido a Revolução Industrial a humanidade começou a demandar cada vez mais insumos energéticos para acompanhar esse desenvolvimento, principalmente nas áreas de produção industrial e transportes. Desde a utilização do carvão vegetal na Primeira Revolução Industrial, à mudança para utilização dos combustíveis fósseis e energia elétrica na Segunda Revolução Industrial, de fontes de energia renováveis e menos poluidoras na Terceira Revolução Industrial.

Dentre esses últimos tipos de fontes de energia, o gás natural liquefeito (GNL) vem ganhando bastante espaço no mercado mundial de combustíveis industriais, principalmente com o aumento do rigor da legislação ambiental, e após os recentes desastres marítimos ocorridos com vazamentos de óleo combustível. Além disso, o GNL apresenta diversas vantagens relativas à sua operação (transporte, armazenagem e combustão), tais como: combustão limpa com baixa emissão de poluentes, redução dos custos de manutenção, melhor rendimento térmico (estado gasoso), maior vida útil dos equipamentos, melhor qualidade dos produtos fabricados. (IGU - INTERNATIONAL GAS UNION, [s.d.]

Com sua maior utilização, é necessária também, a fabricação de equipamentos de transporte e armazenagem que suportem as condições de temperatura e pressão do gás no seu estado líquido. Além de, principalmente, materiais que tenha boa resistência mecânica e tenacidade à temperatura criogênica. Para atingir esses requisitos das propriedades, as normas internacionais que tratam da fabricação desses tipos de equipamentos têm liberado para uso

materiais com estrutura cúbica de face centrada (CFC), na sua quase totalidade (exceção é o aço 9% níquel). Pois esses materiais normalmente não apresentam uma transição dúctil-frágil (CHOI et al., 2012; SAITOH et al., 1993). Atualmente, os materiais estruturais mais utilizados são: aços inoxidáveis austeníticos, aços inoxidáveis ao manganês, aços maraging, ligas de alumínio, ligas InVar e ligas de aço-níquel, todos materiais de alto custo de produção (CHOI et al., 2012; EXXON MOBIL, 2018; LINCOLN ELECTRIC COMPANY, [s.d.]).

Com o aumento da comercialização desses equipamentos as empresas siderúrgicas têm buscado, através da pesquisa, materiais com custos de produção cada vez menores que viabilizem ainda mais a utilização do GNL. As ligas ferro-manganês (Fe-Mn) começaram a ser pesquisadas para aplicações criogênicas desde 1975 por Schanfein et al (1975), já quanto à temperatura de transição dúctil-frágil foi em 1982 por LONG-SHENG LI et al. (1982), inicialmente devido suas propriedades magnéticas como materiais supercondutores, na virada do século começaram as pesquisas das propriedades mecânicas para aplicação na indústria automotiva (CHAO; LIU, 2002; COUTURIER; SGOBBA, 2000). Apenas, recentemente iniciaram as pesquisas para aplicação no transporte e armazenagem de GNL (CHOI et al., 2012).

É claro que o fator comercial tem grande influência na motivação das pesquisas, com o preço mundial do manganês variando de um quarto ( $\frac{1}{4}$ ) a um sexto ( $\frac{1}{6}$ ) do preço do níquel (minério presente na maioria dos materiais utilizados para esse fim atualmente) (AHMED et al., 2017; JUPITER MINES LIMITED, [s.d.]; MARKETS INSIDER, [s.d.]). Somado a isso, a tendência que a ligas de aço alto Mn atendam todas as necessidades de propriedades, reside no fato de que os elementos carbono (C) e Mn são estabilizadores de austenita (estrutura CFC) tornando a liga bastante tenaz.

Nesse contexto o Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) da Universidade Federal do Ceará que já estuda há vários anos ligas de aço com aplicação no fornecimento de energia nuclear (LIMA FILHO et al., 2016; SILVA et al., 2019) e ligas de aço com aplicação na indústria do petróleo (ABREU et al., 2006; MOURA, 2015; REIS, 2015; SOUZA, 2004) vem também iniciar pesquisas das promissoras ligas modelo de aço alto Mn, mais uma grande demanda da área energética mundial.

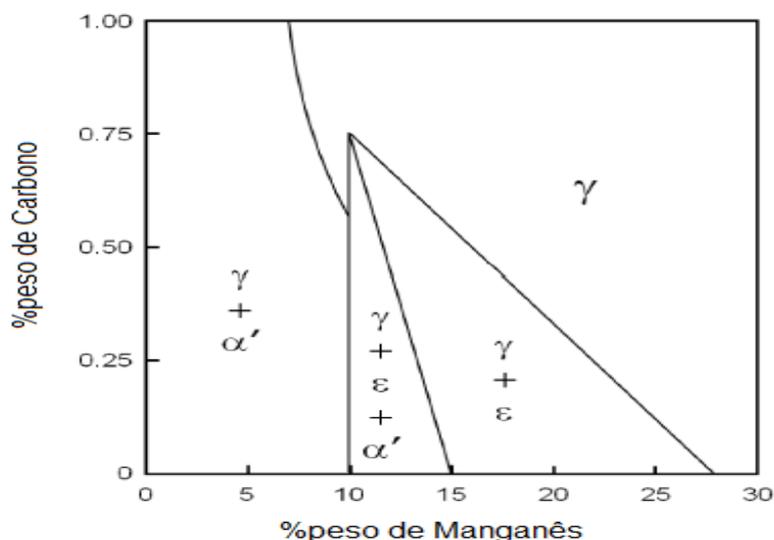
Daqui surge a motivação para execução desta tese, o desenvolvimento de ligas modelo de aço com grande potencial de mercado, haja vista sua aplicabilidade, que é crescente devido a utilização cada vez maior do GNL. Além disso, o Brasil é um dos maiores produtores mundiais de manganês, e que, com o aumento de sua comercialização proporcionaria um grande desenvolvimento econômico e tecnológico para nosso país (WORLD ATLAS, [s.d.]).

Essas ligas modelo de aço alto Mn podem ser classificadas como aços TRIP (*Transformation Induced Plasticity* - Plasticidade Induzida por Transformação) ou TWIP (*Twinning Induced Plasticity* - Plasticidade Induzida por Maclas). Nos aços TRIP a deformação plástica ocorre pela transformação da austenita retida em martensita. Nos aços TWIP as tensões no material devido aos esforços externos aplicados geram deformações plásticas através do mecanismo conhecido como maclação mecânica (CURTZE; KUOKKALA, 2010).

Os efeitos das transformações dos aços TRIP ou TWIP dependem da composição química, temperatura e da condição do tratamento termomecânico. A transformação de fase durante a deformação, e, portanto as propriedades mecânicas das ligas de aço alto Mn, estão relacionadas à energia de falha de empilhamento (EFE) da matriz austenítica. A EFE é o parâmetro crucial que determinará se ocorrerá transformação martensítica, maclação ou apenas deslizamento de discordâncias durante a deformação do material. (CURTZE; KUOKKALA, 2010; DUMAY et al., 2008; JIMÉNEZ; FROMMEYER, 2010)

As fases presentes no sistema Fe-Mn-C em função dos percentuais de C e Mn foram apresentadas por Schumann (1972) e estão mostradas na Figura 1.

Figura 1- Diagrama de estabilidade de Fases para Ligas Fe-C-Mn.



Fonte: editado de (SCHUMANN, 1972).

Nesse estudo, quatro ligas experimentais com teores de Mn e C entre 20% e 30% e 0,2% e 0,6%, respectivamente, foram fabricadas com o objetivo de se obter durante o processamento termomecânico apenas a fase austenita ( $\gamma$ ), de acordo com o diagrama de Schumann (1972), para que a liga tivesse uma homogeneidade de fases e não prejudicasse as características de boas propriedades mecânicas e tenacidade à temperatura criogênica. Os aços utilizados na pesquisa foram fornecidos pela empresa FAI (Fundição de Aço Inox). Foram recebidos oito lingotes de aço alto Mn de seção quadrada com dimensões de aproximadamente 60 x 60 x 210 mm, confeccionados em fornos de indução elétricos.

Para prever possíveis fases precipitadas e para conhecimento da faixa de temperatura para homogeneização da microestrutura austenítica por processo termomecânico de laminação à quente a partir dos lingotes fundidos foi realizado um estudo termodinâmico através do programa computacional Thermo-Calc®. A EFE foi calculada para identificação das ligas como TWIP ou TRIP, e depois confirmadas por caracterizações microestruturais através de microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS) e difração de raios-x (DRX). Essas caracterizações foram feitas antes e após a deformação dos ensaios mecânicos realizados, para confirmação das ligas como transformáveis por deformação.

As propriedades mecânicas foram avaliadas à temperatura ambiente e à temperatura criogênica com uso de nitrogênio líquido para simulação das ligas na sua condição de trabalho. Foram realizados ensaios de dureza, ensaios de impacto Charpy e ensaios de tração.

A principal propriedade mecânica necessária para a aplicação deste material no transporte e armazenagem de GNL é a tenacidade à temperatura criogênica. Para avaliar tal propriedade foi realizado o ensaio de Tenacidade à Fratura pelo método CTOD (*Crack Tip Opening Displacement* - deslocamento de abertura da ponta da trinca) e calculada a Integral-J, descrevendo o comportamento elasto-plástico do material. Este ensaio também foi realizado à temperatura ambiente e à temperatura criogênica.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Avaliar diferentes composições de aços alto-manganês (20-30 %p. Mn) - (0,2-0,6 %p. C) quanto às propriedades mecânicas, principalmente quanto à tenacidade, às temperaturas ambiente e criogênica para utilização como alternativa às ligas utilizadas para transporte e armazenagem de gás natural liquefeito.

### 2.2 Objetivos específicos

Especificamente, os objetivos deste trabalho são:

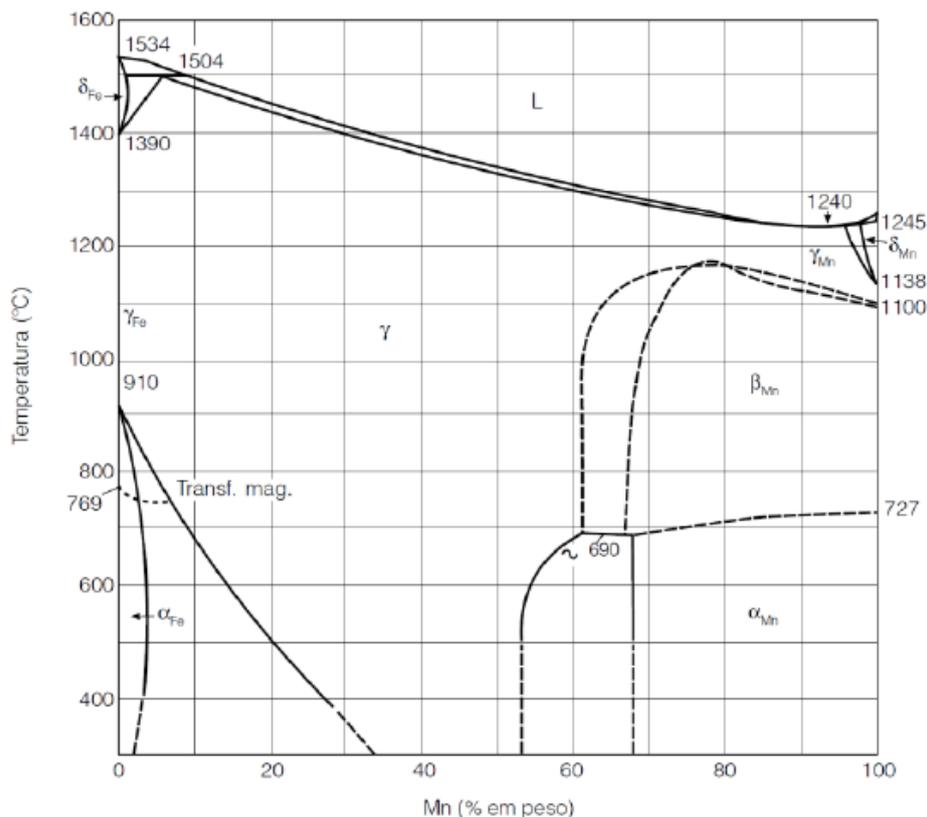
1. Classificar as ligas modelo de aço alto Mn como aços TRIP ou TWIP nas temperaturas ambiente e criogênica, antes e após deformação por tração, através do cálculo termodinâmico da EFE. Confirmando os cálculos da EFE através das técnicas de identificação de fases: difração de raios-X, microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e simulação computacional com software (Thermocalc®).
2. Determinar as principais propriedades mecânicas das ligas modelo através da curva tensão versus deformação (ensaios de tração) e medir a dureza nas temperaturas ambiente e criogênica;
3. Determinar a tenacidade ao impacto das ligas modelo de aço alto Mn por meio dos ensaios Charpy nas temperaturas ambiente e criogênica.
4. Medir o valor crítico de abertura de trinca ( $\delta_c$ - CTOD) e calcular a Integral-J para avaliação da tenacidade à fratura das ligas modelo nas temperaturas ambiente e criogênica;

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 O sistema Fe-Mn e Fe-Mn-C

Pode-se iniciar o estudo dos aços alto manganês analisando o diagrama de equilíbrio de fases do sistema Fe-Mn, considerando que essas ligas têm até 93% de sua composição química constituída de Fe e Mn. A Figura 2 apresenta o diagrama de equilíbrio de fases do sistema Fe-Mn.

Figura 2 - Diagrama de fases em equilíbrio Fe-Mn.



Fonte: editado de SILVA; MEI, (2010).

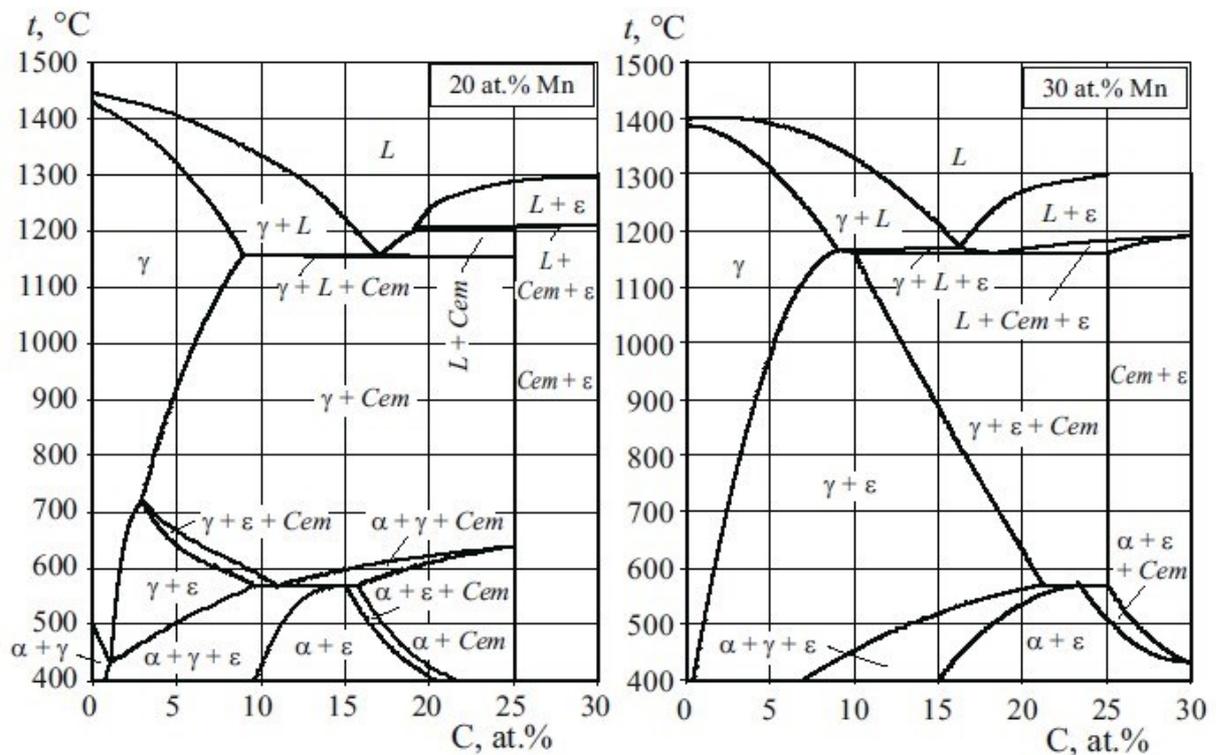
No diagrama acima podemos ver um grande campo da fase austenítica ( $\gamma$ -Fe,  $\gamma$ -Mn) que possui estrutura cristalina CFC, e pode-se constatar que à medida que se aumenta o teor de Mn reduz-se o campo da fase ferrítica-delta ( $\delta$ ) que possui estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), para temperaturas acima de 1394 °C. E o campo da fase ferrítica ( $\alpha$ ), também com estrutura cristalina CCC, é

reduzido para temperaturas abaixo de 910 °C, aumentando-se ainda mais o campo da fase  $\gamma$ . Pode-se notar que o elemento manganês é estabilizador da fase austenita ( $\gamma$ ) (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2016; CHOI et al., 2012; SILVA; MEI, 2010).

Outra característica do sistema Fe-Mn é que não ocorre segregação de Mn durante a solidificação, devido à região de duas fases que separa a fases líquida (L) e austenítica ( $\gamma$ ) ser bastante estreita (SUTTON, 2013).

Assim como o Mn, o carbono também é um elemento estabilizador da austenita, e responsável pelo aumento da resistência mecânica nas ligas de aço alto Mn (REED-HILL, 1982; SILVA; MEI, 2010). Podemos visualizar na Figura 3, seções politérmicas de diagramas de fases do sistema Fe-Mn-C a 20 e 30 %at. Mn, que em quantidades menores de C temos novamente o grande campo de austenita, e à medida que se aumenta o teor de carbono surgem outras fases como martensita épsilon ( $\epsilon$ ) e cementita (SIL'MAN, 2005).

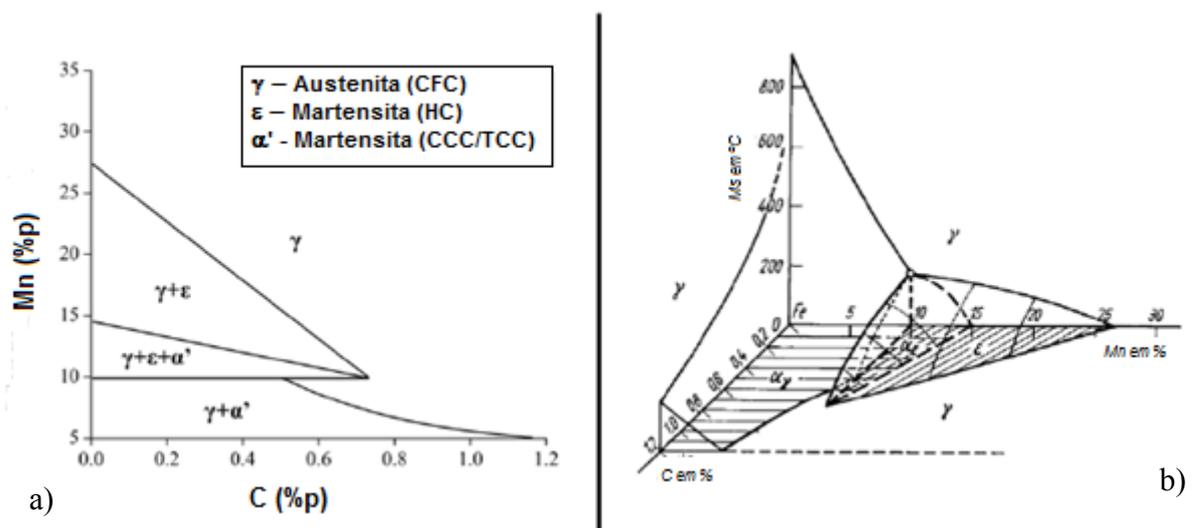
Figura 3 – Seções politérmicas de diagramas de fases do sistema Fe-Mn-C a 20 e 30 %at. Mn.



Fonte: editado de SIL'MAN, (2005).

Uma das características metalúrgicas das ligas de aço alto Mn é a presença de fases metaestáveis como a martensita  $\varepsilon$  citada acima e a martensita alfa linha ( $\alpha'$ ). Elas são formadas a partir de condições de resfriamento fora do equilíbrio a partir da fase austenítica. A martensita  $\alpha'$  pode ter estrutura CCC ou tetragonal de corpo centrado (TCC), isso dependerá do teor de carbono. Já a martensita  $\varepsilon$  possui estrutura hexagonal compacta (HC). A Figura 4.(a) mostra um diagrama de fases metaestáveis fora do equilíbrio de ligas Fe-Mn-C aquecidas a 950 °C e solubilizadas a temperatura ambiente. A Figura 4.(b) mostra as temperaturas aproximadas de início de formação das martensitas ( $M_s$ ),  $\alpha'$  e  $\varepsilon$  (LIMA, 2018).

Figura 4 - a) Diagrama de fases do sistema Fe-Mn-C fora do equilíbrio, a 950° C; b) Diagrama de fases do sistema Fe-Mn-C fora do equilíbrio com as temperaturas  $M_s$ .



Fonte: editado de SUTTON, (2013).

Essa variedade de constituição de fases fornece aos aços alto-Mn excelentes características de propriedades mecânicas como: boas resistência mecânica e tenacidade.

### 3.2 Aços com alto teor de manganês

Aços alto manganês são ligas Fe-C-Mn com teor de manganês acima de 12 % em peso. Os aços com alto teor de manganês foram criados pelo barão Sir Robert Hadfield em 1882, contendo 1,2 %C e 12 %Mn, em média, devido ao seu

inventor são comumente chamados de aços Hadfield. Combinam elevada tenacidade e ductilidade com alta capacidade de encruamento aliada à excelente resistência ao desgaste. Devido a essas características é utilizado principalmente na construção de estradas de ferro e em máquinas e equipamentos de mineradoras: exploração de pedreiras, dragagem, na fabricação de produtos de cimento e barro, trituradores de rochas, pás carregadeiras e bombas para lidar com cascalho e pedras (ASM INTERNATIONAL, 1990; ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA, 1999).

Como se trata de uma liga Fe-C-Mn, possui matriz austenítica e estrutura CFC. Após sua fundição podem ocorrer precipitações de carbonetos, o que o torna mais frágil principalmente se ocorrerem em regiões intergranulares. Para evitar isso, são realizados tratamentos térmicos de solubilização a temperaturas em torno de 1150 °C, fazendo com que ocorra homogeneização da microestrutura com a dissolução dos carbonetos (MAZANCOVÁ, 2007).

Entretanto, a principal qualidade buscada nos aços Hadfield é a capacidade de encruamento sem ocorrência de fratura fazendo com que sua dureza inicial de 240 HB atinja até 500 HB, gerando assim uma boa resistência ao desgaste (OLIVEIRA, 2016). Esse aumento de dureza é atribuído a transformação por deformação, onde a austenita ( $\gamma$ ) se transforma em martensita  $\alpha'$ , ou o aparecimento de maclas de deformação que agem como barreiras ao movimento de discordâncias. É essa característica metalúrgica de aumento de resistência mecânica que proporciona a excelente propriedade de resistência ao desgaste desses aços.

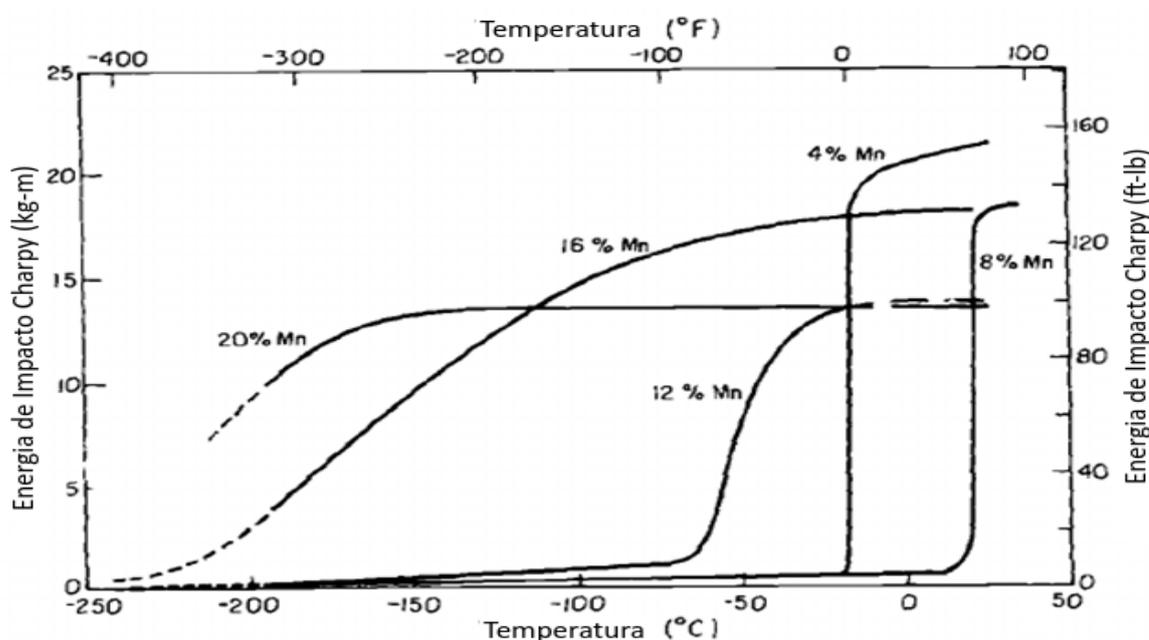
### **3.2.1 Aços com alto teor de manganês para aplicações criogênicas.**

Os materiais com estrutura cúbica de face centrada (CFC) são utilizados para aplicações criogênicas desde que foi descoberto que eles possuem transição dúctil-frágil não convencional à baixa temperatura, com mecanismo de falha por cisalhamento dos planos de macla ou de deslizamento (CHOI et al., 2012; MORRIS et al., 2003).

Schanfein et al. (1975) estudaram as propriedades mecânicas de ligas Fe-Mn com percentuais de manganês variando de 4 a 20% com e sem adição de 8% de cromo (Cr). Foram verificadas as presenças de martensita  $\alpha'$  nas ligas com 12% Mn, a presença de martensita  $\epsilon + \alpha'$  nas ligas com percentual de 16% Mn, nas ligas com

20% Mn as fases predominantes foram  $\epsilon + \gamma$  e nas ligas com 30% Mn somente austenita  $\gamma$ . A diferença microestrutural das ligas Fe-Mn em relação às ligas Fe-Ni é a formação da martensita  $\epsilon$  inexistente em ligas de Ni. Na Figura 5 abaixo, é mostrado o ensaio de tenacidade ao impacto Charpy-V realizado em faixas de temperatura de  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  até a temperatura ambiente. Podemos ver que nas ligas Fe-Mn sem adição de cromo com concentrações de Mn acima de 12%, a formação das fases  $\epsilon$  e  $\gamma$  contribuíram para uma temperatura de transição dúctil-frágil menor.

Figura 5 – Ensaio de tenacidade ao impacto Charpy-V versus temperatura do ensaio para ligas Fe-Mn sem cromo.



Fonte: editado de SCHANFEIN et al., (1975).

Nesse mesmo trabalho os autores concluíram que o aumento do percentual de fase  $\epsilon$  quando a microestrutura da liga é formada por  $\epsilon + \alpha$  gera uma redução na tensão de escoamento, enquanto o aumento dessa mesma fase quando a microestrutura da liga é formada por  $\epsilon + \gamma$ , em ligas com percentual de manganês a partir de 20%, produz um aumento na resistência ao escoamento. A adição de 8 %Cr aumentou a resistência ao escoamento nas ligas com percentual de Mn de até 16%. Na liga com 20 %Mn não gerou aumento nem redução dessa propriedade.

Long-Sheng Li et al. (1982) iniciaram as pesquisas com aços alto-Mn fundidos, examinando três ligas com percentuais de Mn de 15, 19 e 22 %, e 0,5 %C. Com adição de 2,9 %Cr em média, e 1 %Al em média. As amostras foram

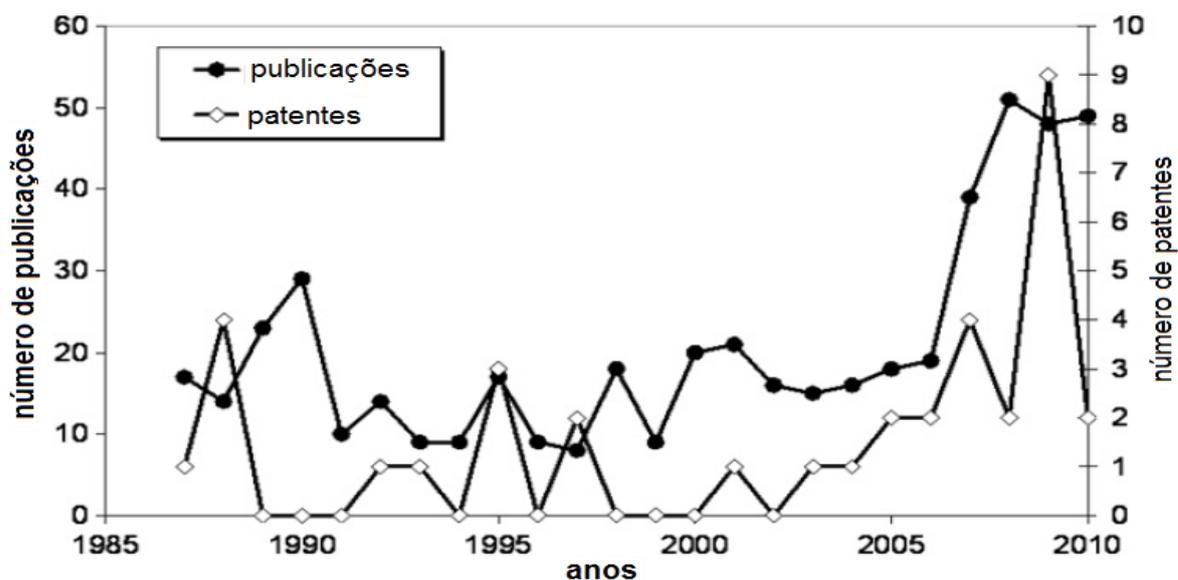
ensaiadas à temperatura ambiente e em quatro temperaturas abaixo de 0, -80, -115, -160 e 196 °C. Foram realizados ensaios de tração e ensaios de tenacidade ao impacto Charpy, onde além das propriedades medidas foram feitas fractografias. Foram feitas micrografias para analisar a microestrutura e ensaio de difração de raios-x para a análise de fases. Os autores concluíram que uma elevada razão Mn/C contribui para uma melhoria da tenacidade. E, que as ligas com estrutura mista  $\epsilon + \gamma$  possuem propriedades mecânicas melhores do que as ligas puramente austeníticas caso essas possuam baixos teores de elementos de liga.

Couturier; Sgobba (2000) pesquisaram três ligas de aço alto-Mn austenítico com percentuais de manganês variando de 10 a 28 %Mn e comparando-as com o aço inox AISI 316 LN. Foram realizados testes de susceptibilidade magnética a temperatura ambiente em amostras que foram ensaiadas à tração na temperatura de -268,95 °C. Utilizou-se um extensômetro especial de alta precisão para medidas de deformação à baixa temperatura, desenvolvido na **Organização Européia para a Pesquisa Nuclear** (em francês: *Organisation Européenne pour la Recherche Nucléaire*), conhecida como **CERN** (antigo acrônimo para *Conseil Européen pour La Recherche Nucléaire*), para ensaiar amostras a vários níveis de deformação plástica. Esse dispositivo permitiu o estudo do fenômeno dente-de-serra apresentado pela tensão de escoamento no ensaio de tração realizado à temperatura de -268,95 °C e sua influência na evolução da susceptibilidade magnética. Os resultados mostraram que as ligas com elevados teores de Mn possuem austenita mais estável evitando a transformação martensítica de  $\alpha'$ , mantendo elevada resistência mecânica a temperatura criogênica.

Como podemos ver os bons resultados de resistência à tração e tenacidade dessas ligas à temperatura criogênica foram cada vez mais, gerando confiança para que a pesquisa fosse sendo direcionada para as mais diversas aplicações criogênicas já citadas.

Um fator preponderante que fortaleceu o aumento das pesquisas dessas ligas e conseqüentemente o início da produção comercial das mesmas foi o seu custo de produção em relação às outras ligas já utilizadas (AHMED et al., 2017; BOUAZIZ et al., 2011; CHOI et al., 2012). Podemos observar na Figura 6, o aumento do número de publicações e patentes produzidos sobre aços alto-Mn.

Figura 6 - Evolução do número de publicações e patentes relacionadas aos aços austeníticos alto-Mn para aplicações estruturais nos últimos 13 anos.



Fonte: editado de BOUAZIZ et al., (2011).

Na Tabela 1 seguinte, podemos verificar os preços do níquel e do manganês, já beneficiados como matéria-prima, em \$ por kg valores do ano de 2016. Confirmando que o preço do Mn é aproximadamente 1/6 (um sexto) do preço do Ni.

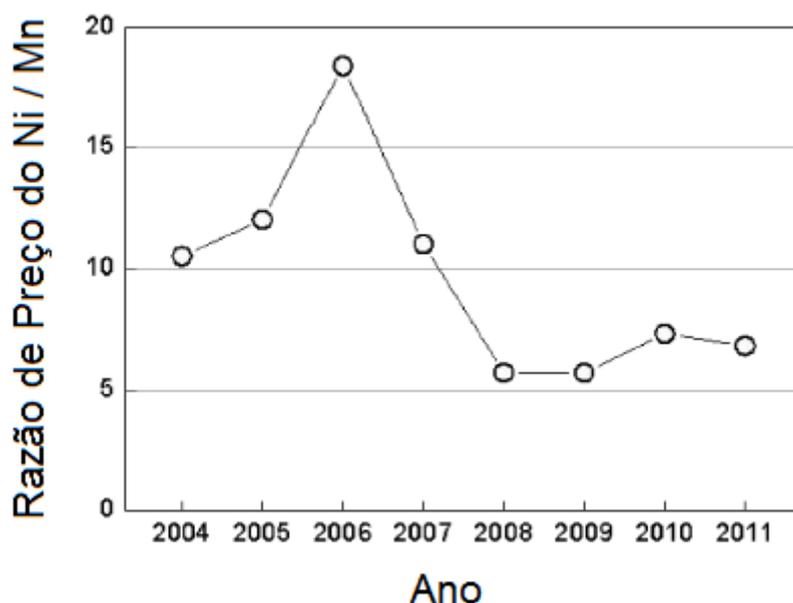
Tabela 1 - Preço de matérias-primas.

	\$ por kg
<b>Níquel</b>	<b>10,45</b>
<b>Manganês</b>	<b>1,65</b>
Cobalto	26,26
Sulfato de Níquel	3,96
Sulfato de Manganês	0,60
Sulfato de Cobalto	9,99
Carbonato de Sódio	0,3
Carbonato de Lítio	7,9

Fonte: editado de AHMED et al., (2017).

Na Figura 7 abaixo temos uma relação comparativa de preços do Ni e Mn, mostrando a razão de preço entre as duas ligas ao longo de oito (8) anos. Nota-se que a menor razão de preço ainda mostra que o manganês é cinco vezes mais barato.

Figura 7 - Razão de preço níquel/manganês nos últimos anos.



Fonte: editado de CHOI et al., (2012)

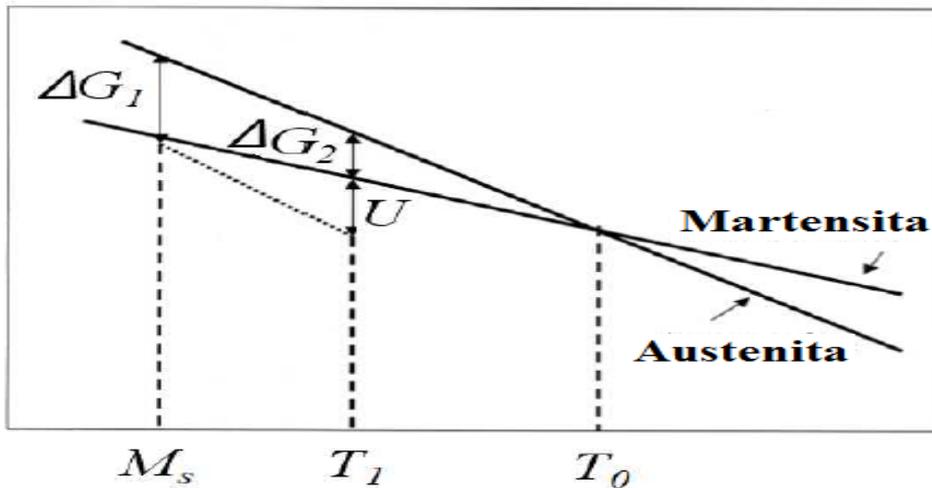
### 3.3 Aços com mecanismos de transformação TRIP e TWIP

Os aços desenvolvidos para explorar as propriedades obtidas quando ocorrem reações da martensita durante a deformação plástica são conhecidos como aços TRIP (*Transformation Induced Plasticity* - Plasticidade Induzida por Transformação). Eles são resistentes e exibem um alongamento considerável antes da falha. São aços com estrutura completamente austenítica a qual se transforma em martensita quando são aplicadas deformações plásticas (BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006).

Os aços TRIP foram desenvolvidos inicialmente para a indústria automotiva com o objetivo de redução de peso e para melhorar a segurança dos veículos quanto ao impacto. Eles consistem predominantemente de ferrita alotriomórfica com 15-30 % de austenita retida rica em carbono. Os aços utilizam a transformação da austenita retida durante a deformação para melhorar as propriedades mecânicas. A

força motriz mecânica devido à tensão pode fazer a transformação possível acima da temperatura de início de transformação da martensita  $M_s$ , pelo fornecimento da força motriz termodinâmica necessária. Como podemos ver na Figura 8 a variação da energia livre ( $\Delta G_1$ ), a temperatura ( $M_s$ ), é a força motriz crítica necessária para a transformação. A temperatura  $T_1$  acima de  $M_s$ , o valor da variação de energia livre para a transformação,  $\Delta G_2$ , é menor do que a força motriz crítica  $\Delta G_1$ . A martensita só pode se formar a essa temperatura com a adição de uma energia de valor  $U$ , tal que  $U + \Delta G_2 = \Delta G_1$ . Isso pode ser feito através de aplicação de tensão (RYU, 2012).

Figura 8 - A deficiência na força motriz para transformação martensítica acima da temperatura  $M_s$  que pode ser compensada por aplicação de tensão.



Fonte: editado de RYU, (2012).

A transformação se torna possível a uma temperatura maior que  $M_s$  devido ao trabalho realizado pela tensão externa, quando uma força motriz mecânica é adicionada à variação de energia livre química. Quanto maior for a temperatura acima de  $M_s$ , maior deverá ser o valor da tensão necessária. Contudo, a resistência da austenita diminui a elevadas temperaturas. Quando a tensão necessária para a transformação martensítica excede a tensão necessária para transformação austenítica, a deformação plástica precede a transformação. Isso torna difícil fornecer força motriz mecânica adicional, então a temperatura limite, chamada  $M_d$ , é atingida, acima da qual a austenita não se transforma.

É necessário que a austenita retida tenha uma estabilidade moderada para retardar o início do empescoçamento durante a deformação e para atingir um

balanço resistência/ductilidade. Se a pequenas deformações plásticas a transformação é extinta então a proteção de estabilidade contra o empescoamento é perdida, e se a austenita também é estável ela não contribui para o encruamento em concentrações de tensão. A estabilidade da austenita retida é afetada principalmente pela composição química, tamanho e forma do grão.

### **3.3.1 Aços alto Mn TRIP**

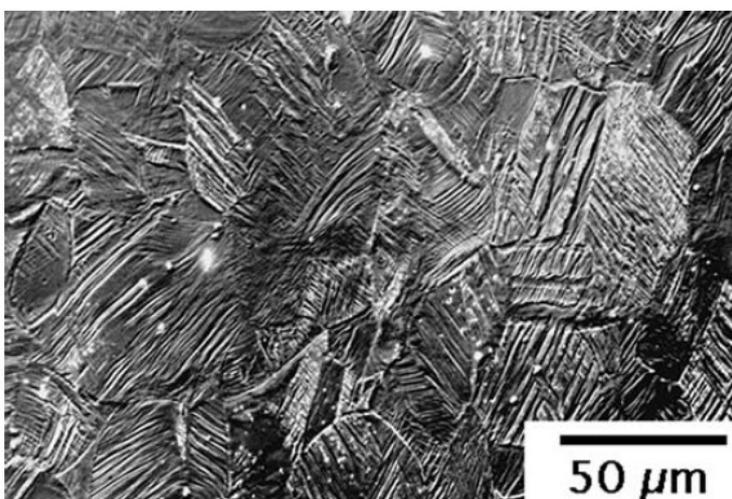
A maioria dos aços possui microestrutura estável quando sujeitos à deformação elástica ou plástica. Contudo, existem materiais metaestáveis que são estáveis no resfriamento a baixas temperaturas, mas não sobre carregamento mecânico. Ocorrerá, então, redução de área (empescoamento) com grande alongamento nos ensaios de tração devido à transformação martensítica induzida por deformação. Essa transformação produzirá propriedades mecânicas superiores, tais como elevadas taxa de encruamento, ductilidade e resistência. Aços alto-Mn exibem a formação de maclas mecânicas, martensitas induzidas por deformação,  $\varepsilon$  (HC) e  $\alpha'$  (CCC), na matriz austenítica  $\gamma$  (CFC) sob tensões internas e externas. Dois caminhos diferentes de transformações são relatados,  $\gamma \rightarrow \alpha'$  e  $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$ . A formação dessas fases depende da composição química, da temperatura do ensaio e da quantidade de deformação. As características das mudanças microestruturais induzidas por deformação afetam as propriedades mecânicas (GRÄSSEL et al., 2000).

### **3.3.2 Aços alto Mn TWIP**

Existem três modos essenciais que os aços podem ser permanentemente deformados a temperatura ambiente, sem recorrer à difusão. Discordâncias individuais cujo vetor de Burgers corresponda a vetores da rede, podem deslizar levando a uma mudança na forma sem alterar a estrutura cristalina ou o volume. Em contraste, uma transformação com deslocamento (martensita ou bainita, por exemplo) resulta não apenas numa deformação plástica, mas também numa mudança na estrutura cristalina e na densidade; esse é o fenômeno explorado pelos aços TRIP.

O terceiro modo de deformação é a maclação mecânica, na qual a estrutura cristalina do aço é preservada, mas a região maclada é reorientada no processo. A maclação mecânica resulta numa deformação de cisalhamento muito maior,  $s = 1/\sqrt{2}$ , comparada com as transformações com deslocamento onde  $s$  é 0,25. Há uma classe particular de ligas de aço extremamente dúcteis, conhecida como aços TWIP, que exploram a maclação mecânica para atingir suas propriedades. Na Figura 9 seguinte, podemos ver a microestrutura típica de um aço TWIP.

Figura 9 - Microscopia ótica de um aço TWIP após deformação mostrando a profusão de maclas mecânicas.



Fonte: editado de BHADESHIA; HONEYCOMBE, (2006).

TWIP significa plasticidade induzida por macla. As ligas são austeníticas e permanecem assim durante a deformação mecânica, mas o material está apto a acomodar deformação, tanto via deslizamento de discordâncias individuais, quanto por maclação mecânica, no sistema  $\{111\}_\gamma \langle 11\bar{2} \rangle_\gamma$ . As ligas normalmente contem uma grande quantidade de manganês, algum alumínio e silício (por exemplo, Fe-25Mn-3Si-3Al %p) com carbono e nitrogênio presentes como impurezas. Maiores quantidades de carbono podem ser adicionadas para aumentar a resistência.

A maclação mecânica tem efeito duplo. As maclas adicionam plasticidade, mas também tem um grande efeito no aumento da taxa de encruamento pela subdivisão da austenita não-maclada em regiões mais finas.

Uma das grandes vantagens dos aços TWIP é que eles são austeníticos e mantem propriedades atrativas a temperaturas criogênicas (-150 °C) e elevadas

taxas de deformação, por exemplo,  $10^3 \text{ s}^{-1}$  (BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006; KIM; KWON; DE COOMAN, 2017; NIEWCZAS, 2007).

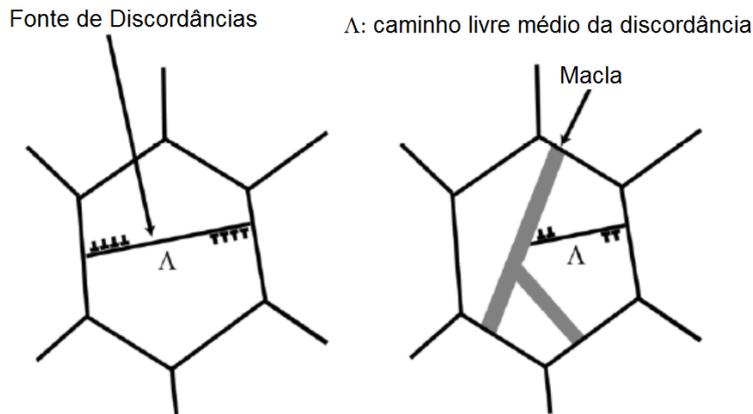
Uma certa quantidade de tensão é acomodada pelo escoamento elástico depois que o material deforma plasticamente pela formação e deslizamento de defeitos lineares, discordâncias, em metais CFC após serem submetidos a tensão externa.

Discordâncias perfeitas podem se dissociar dando origem a discordâncias parciais e falhas de empilhamento a elas associadas. A maclação mecânica é acompanhada por certos movimentos bem definidos de discordâncias parciais. Para a deformação a temperatura ambiente de metais e ligas CFC a maclação geralmente ocorre tardiamente, no estágio 3, quando a subestrutura está profundamente deslocada. (KIM; KWON; DE COOMAN, 2017).

A principal questão no mecanismo de formação da maclação por deformação é como a disposição necessária das discordâncias parciais de Shockley se desenvolve. A maioria dos modelos de maclação por deformação assume que uma macla é nucleada em uma heterogeneidade com uma disposição de discordância particular. Uma fonte de deslizamento prismática situada no plano de deslizamento primário poderia se dissociar em uma discordância parcial de Frank imóvel do tipo  $\frac{a}{3}\langle 1\ 1\ 1 \rangle$  e uma discordância de maclação parcial de Shockley do tipo  $\frac{a}{6}\langle 1\ 1\ 2 \rangle$  no plano de deslizamento conjugado sob a ação de uma tensão externamente aplicada.

Os aços Alto Mn TWIP são um tipo de aço estrutural, caracterizados tanto pela alta resistência mecânica quanto pela conformabilidade superior. Nos aços TWIP, a maclação por deformação resulta em um aumento na taxa de encruamento pela criação de contornos de macla que agem como obstáculos efetivos ao deslizamento de discordâncias por um efeito “Hall-Petch dinâmico” (KUSAKIN; KAIBYSHEV, 2016). Esse efeito ocorre nos aços Alto Mn pela maclação mecânica de forma dinâmica por aplicação de tensões, que subdividem os grãos de austenita em cristalitos delineados por contornos de maclas, conforme visto na Figura 10. O deslocamento médio da discordância é reduzido, resultando em um aumento de resistência mecânica (KIM; KWON; DE COOMAN, 2017).

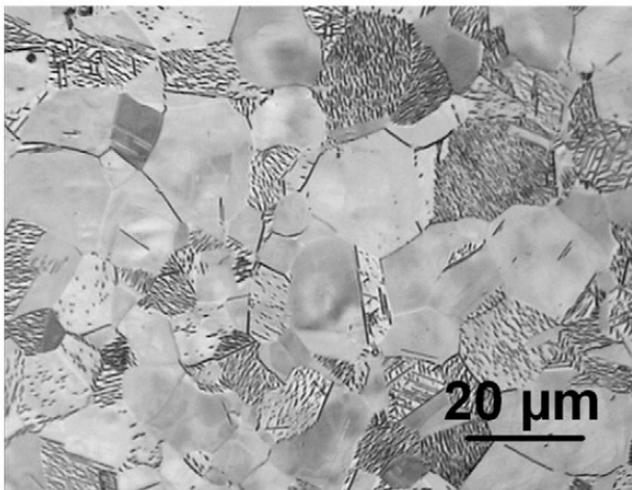
Figura 10 - Representação esquemática do Efeito Hall-Petch dinâmico.



Fonte: editado de (KUSAKIN; KAIBYSHEV, 2016)

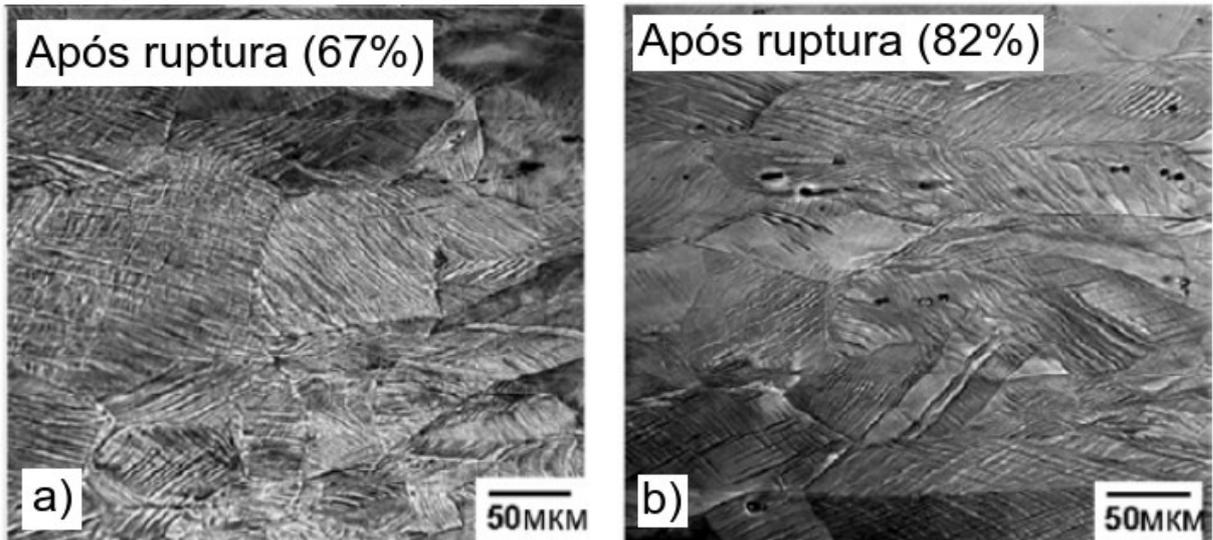
Podemos verificar a grande presença de maclas em várias pesquisas realizadas com aços alto Mn, como na Figura 12 abaixo, onde temos as micrografias óticas de dois tipos de aço Alto Mn com composição química Fe-22%Mn-0,6%C-(0-3)%Al, submetidos a ensaio de tração. E compará-las com outra micrografia ótica de um aço alto Mn TWIP sem deformação com composição química semelhante à dos demais (Fe-22%Mn-0,6%C) na Figura 11.

Figura 11 – Microestrutura aço alto Mn X-IP 980 não deformado por ensaio mecânico.



Fonte: editado de JIMÉNEZ; FROMMEYER, (2010).

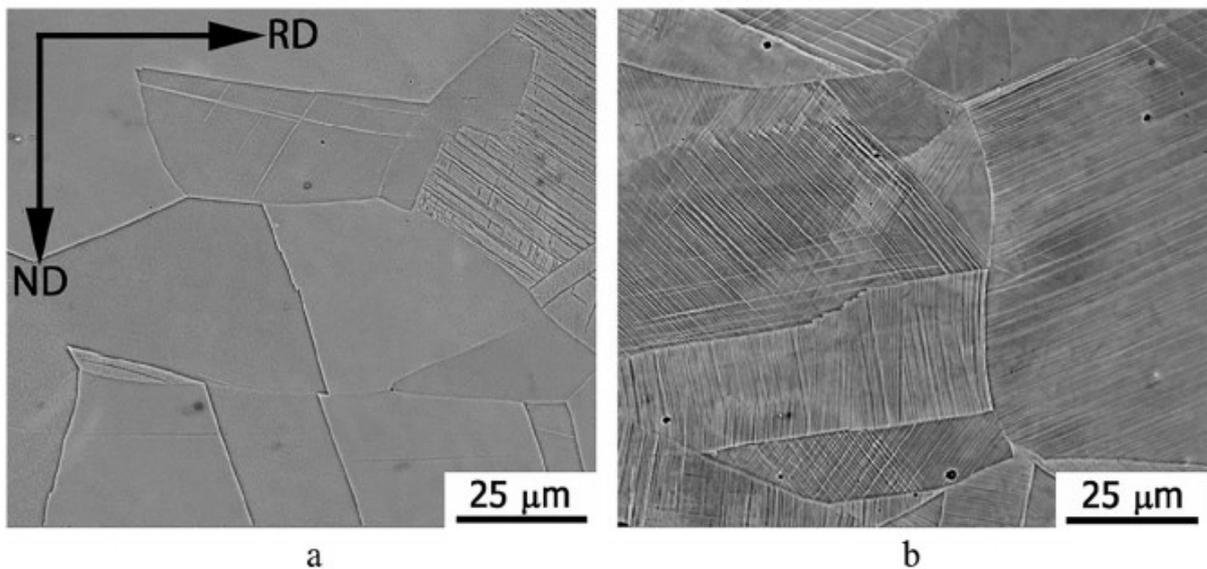
Figura 12 - Micrografias óticas dos aços Alto Mn Fe-22%Mn-0,6%C-(0-3)%Al submetidos a ensaio de tração até ruptura, mostrando grandes regiões de maclas mecânicas; a) Fe-22%Mn-0,6%C; b) Fe-22%Mn-0,6%C-3%Al.



Fonte: editado de KUSAKIN; KAIBYSHEV, (2016).

Na Figura 13 abaixo, podemos verificar a influência da temperatura no aumento da densidade de maclas de uma liga de aço Alto Mn Fe-0,3C-23Mn-1,5Al submetido a laminação.

Figura 13 - Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) do aço Fe-0,3C-23Mn-1,5Al após laminação a 20 °C (a) e -196,15 °C.



Fonte: editado de KLIMOVA et al., (2017).

### 3.4 Energia de falha de empilhamento – EFE

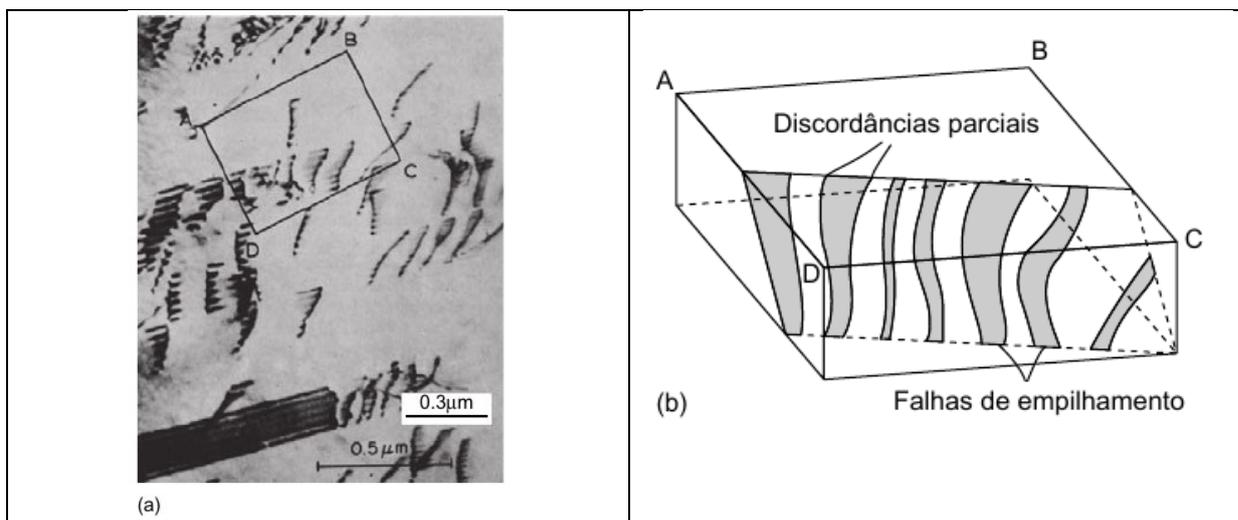
Os metais com estrutura CFC são mais susceptíveis à ocorrência de falhas de empilhamento, seu comportamento nesses metais influencia a deformação plástica. Sabe-se que uma falha de empilhamento em um metal CFC corresponde a uma pequena região de um metal HC e vice-versa. Uma falha de empilhamento em um metal CFC é uma pequena região hexagonal limitada por discordâncias parciais. Discordâncias aproximadamente paralelas tendem a se repelir, mas a tensão superficial da falha de empilhamento (Energia de Falha de Empilhamento - EFE) tende a aproximá-las. Quanto menor a energia de falha de empilhamento, maior é a separação das discordâncias parciais e maior a largura da falha de empilhamento (DIETER, 1988).

A EFE,  $\Gamma$ , fornece uma força por unidade de comprimento de linha tendendo a puxar as duas discordâncias parciais. Quando as forças atrativas e repulsivas estiverem em balanço será criada uma separação de equilíbrio. A separação de equilíbrio,  $d$ , é obtida em função de  $\Gamma$  no lugar de F (forças de atração e repulsão das discordâncias):

$$d = \frac{Gb^2}{4\pi\Gamma} \quad (1.1)$$

A Figura 14 abaixo ilustra a falha de empilhamento na forma de tira entre duas discordâncias parciais formadas (HULL; BACON, 2011).

Figura 14 - a) Micrografia eletrônica de transmissão de discordâncias alargadas em uma liga Al-7%Cu; b) Disposição das discordâncias mostradas em a).

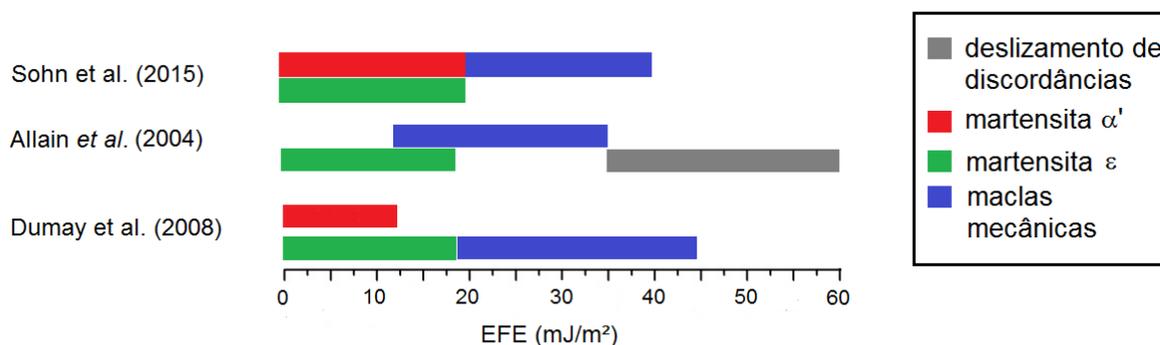


Fonte: editado de HULL; BACON, (2011).

Por apresentarem estrutura CFC, os aços Alto Mn também são subordinados pela EFE no que diz respeito à transformação por deformação. E o valor da EFE da liga indicará o mecanismo de deformação, portanto, definindo se a liga é um aço TRIP ou TWIP. Sob deformação a austenita se deforma por *deslizamento de discordâncias* juntamente com os *mecanismos de deformação secundária* que podem ser: formação de martensita  $\varepsilon$  (HC), martensita  $\alpha'$  (CCC ou TC) e maclas mecânicas. Esses mecanismos podem se formar conjuntamente ou em separado dependendo da EFE (SOHN et al., 2015).

A relação de valores da EFE com o mecanismo de deformação formado não estão totalmente definidos, pois existem pesquisas que indicam faixas diferentes para formação dos mecanismos. Allain et al. (2004); Xiong et al. (2014) afirmam que com valores de EFE na faixa de 12-35 mJ/m<sup>2</sup> teremos formação de maclas, e valores abaixo de 18 mJ/m<sup>2</sup>, a formação de martensita  $\varepsilon$ , valores de EFE acima de 35 mJ/m<sup>2</sup> teremos apenas deslizamento de discordâncias. Em outra pesquisa, Sohn et al (2015), afirma que a formação de maclas acontecerá na faixa de 20-40 mJ/m<sup>2</sup>, e que poderá ocorrer transformação de austenita para martensita  $\alpha'$  com valores de EFE aproximados a 20 mJ/m<sup>2</sup>. Já Dumay et al. (2008) afirma que a formação de martensita  $\alpha'$  ocorrerá para valores abaixo de 12 mJ/m<sup>2</sup>, e que martensita  $\varepsilon$  se formará até 18 mJ/m<sup>2</sup> e a partir desse valor teremos a formação de maclas mecânicas. Podemos visualizar essas diferenças nas pesquisas na Figura 15 abaixo.

Figura 15 – Relação da EFE com o mecanismo de deformação formado, de acordo com vários autores.



Fonte: Autor.

Existem quatro métodos de medida da EFE, dentre eles, podemos citar: microscopia eletrônica de transmissão (MET), utilizando a técnica de imagens weak-beam de medição dos parâmetros dos nós das discordâncias parciais; cálculos *ab-initio* que utiliza modelagem matemática baseada na combinação dos métodos dos orbitais “estanho-muffin” exato com a aproximação potencial coerente; método do “átomo-embutido” onde são feitos cálculos com dados posições dos defeitos atômicos; e o método termodinâmico que utiliza modelagem termodinâmica utilizando a energia livre de Gibbs da transformação de fase, baseada na composição e a temperatura. Segundo Xiong et al. (2014), para as ligas de aço Fe-Mn-Si é difícil de se medir a EFE por MET porque ela é tão baixa que a discordância estendida pode ser mal constricta. Os cálculos *ab-initio* são mais adequados para as ligas Fe-Cr-Ni, e o método EAM para os metais puros. Portanto o modelo termodinâmico proposto por Olson e Cohen (1976), tem sido amplamente utilizado para os aços alto Mn.

### 3.4.1 Cálculos termodinâmicos da EFE

A modelagem termodinâmica das ligas de aço alto-Mn TWIP é a mesma utilizada para ligas de aço TRIP, esse modelo de falha de empilhamento é obtido através de duas camadas atômicas de martensita -  $\epsilon$  dentro de planos densos. Então, utiliza-se a energia necessária da transformação de fase austenítica para martensítica. Como a transformação para macla mecânica também ocorre a partir de

falha de empilhamento e por dissociação em discordâncias parciais, o mesmo modelo termodinâmico é utilizado para esses tipos de ligas (DUMAY et al., 2008).

A EFE é então calculada usando a equação proposta por Olson; Cohen (1976) adicionada do termo em excesso que calcula a influência de barreiras adicionais como, por exemplo, o tamanho de grão da matriz (LEE; CHOI, 2000):

$$\Gamma = 2\rho\Delta G^{\gamma\rightarrow\varepsilon} + 2\sigma^{\gamma/\varepsilon} + 2\rho\Delta G_{ex}, \Delta G_{ex} = 170,06 \cdot \exp\left(-\frac{d}{18,55}\right) \quad (1)$$

onde  $\rho$  é a densidade superficial molar dos átomos ao longo dos planos  $\{1\ 1\ 1\}$ , relacionado ao parâmetro de rede  $a$ .  $\Delta G^{\gamma\rightarrow\varepsilon}$  é a energia livre da transformação de fase  $\gamma \rightarrow \varepsilon$ .  $\sigma^{\gamma/\varepsilon}$  é a energia por unidade de superfície de um plano  $\{1\ 1\ 1\}$  na interface entre as fases  $\gamma$  e  $\varepsilon$ . E  $\Delta G_{ex}$  é o termo em excesso devido ao efeito do tamanho de grão ( $d$ ) (XIONG et al., 2014).

A densidade superficial molar é calculada pela equação 2 (ALLAIN et al., 2004):

$$\rho = \frac{4}{\sqrt{3}} \frac{1}{a^2 N} \quad (2)$$

sendo  $N$  o número de Avogadro. Em várias pesquisas realizadas com ligas Fe-Mn-C foi encontrado o valor médio do parâmetro de rede  $a$  igual 0,361 nm (ALLAIN, 2004). Quanto à energia interfacial,  $\sigma^{\gamma/\varepsilon}$ , o valor utilizado para ligas de aço Alto-Mn TWIP é  $\cong 8\text{mJ/m}^2$ .

O modelo termodinâmico proposto por Olson e Cohen (1976) foi sendo ajustado para as ligas Fe-Mn-C ao longo dos anos por vários pesquisadores (ALLAIN et al., 2004; CURTZE; KUOKKALA, 2010; DUMAY et al., 2008; FERREIRA; MÜLLNER, 1998; KAUFMAN; BREEDIS, 1971), adequando as fórmulas de energias livre para os elementos químicos presentes nessas ligas. Inicialmente temos o cálculo para o sistema ternário Fe-Mn-C:

$$\begin{aligned}
\Delta G^{\gamma \rightarrow \varepsilon} = & x_{Fe} \Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \varepsilon} + x_{Mn} \Delta G_{Mn}^{\gamma \rightarrow \varepsilon} + x_C \Delta G_C^{\gamma \rightarrow \varepsilon} \\
& + x_{Fe} x_{Mn} \Omega_{FeMn}^{\gamma \rightarrow \varepsilon} + x_{Fe} x_C \Omega_{FeC}^{\gamma \rightarrow \varepsilon} + x_{Mn} x_C \Omega_{MnC}^{\gamma \rightarrow \varepsilon} \\
& + \Delta G_{mg}^{\gamma \rightarrow \varepsilon}
\end{aligned} \quad (3)$$

E, posteriormente a equação (3) acima foi parametrizada para ligas ternárias Fe-Mn-C com adição de elementos de liga que são mais comuns nessas ligas. Obtemos então, a equação para o cálculo da energia livre molar da transformação de fase austenítica para martensítica ( $\gamma \rightarrow \varepsilon$ ):

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \varepsilon} = \Delta G_{FeMnX}^{\gamma \rightarrow \varepsilon} + x_c \Delta G_{FeMnX/C}^{\gamma \rightarrow \varepsilon} + \Delta G_{mg}^{\gamma \rightarrow \varepsilon} \quad (4)$$

onde  $\Delta G_{FeMnX}^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$  é a contribuição química de todos os elementos na rede CFC (termo em excesso). E,  $\Delta G_{FeMnX/C}^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$  é a contribuição química empírica do efeito do carbono no teor de manganês. Essas contribuições são obtidas através de parâmetros modelados especialmente para ligas de aço alto-Mn e dependentes das frações molares de cada elemento químico e da temperatura (em K) no momento da transformação de fase (ALLAIN, 2004; ALLAIN et al., 2004). A variável  $x_c$ , é a fração molar de carbono da liga (DUMAY et al., 2008). O termo em excesso Fe-Mn -  $\Delta G_{FeMnX}^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$  - é definido pelas equações:

$$\Delta G_{FeMnX}^{\gamma \rightarrow \varepsilon} = \sum_i x_i \Delta G_i^{\gamma \rightarrow \varepsilon} + x_{Fe} x_{Mn} [C + D(x_{Fe} - x_{Mn})] + x_{Fe} x_{Si} [E + F(x_{Fe} - x_{Si})] \quad (5.a)$$

$$\Delta G_i^{\gamma \rightarrow \varepsilon} = A_i + B_i T, \quad i = Fe, Mn, Cu, Cr, Al, Si \quad (5.b)$$

Os parâmetros, funções numéricas e valores utilizados nessas equações estão indicados na Tabela 2 abaixo:

Tabela 2 – Parâmetros, funções e valores numéricos utilizados para o cálculo das Equações (5.a) e (5.b).

$\rho$	$2.94 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2}$
$\sigma^{\gamma/\varepsilon}$	$8 \text{ mJ m}^{-2}$
$\Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$	$-2243.38 + 4.309T \text{ J mol}^{-1}$
$\Delta G_{\text{Mn}}^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$	$-1000.00 + 1.123T \text{ J mol}^{-1}$
$\Delta G_{\text{FeMn}}^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$	$C = 2873 \text{ J mol}^{-1}; D = -717 \text{ J mol}^{-1}$
$\Delta G_{\text{FeMnX/C}}^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$	$a = 1246 \text{ J mol}^{-1}; b = 24.29 \text{ J mol}^{-1}; c = -17,175 \text{ J mol}^{-1}$
$\beta^{\gamma}/\mu_B$	$0.7x_{\text{Fe}} + 0.62x_{\text{Mn}} - 0.64x_{\text{Fe}}x_{\text{Mn}} - 4x_{\text{C}}$
$\beta^{\varepsilon}/\mu_B$	$0.62x_{\text{Mn}} - 4x_{\text{C}}$
$\Delta G_{\text{Al}}^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$	$2800 + 5T \text{ J mol}^{-1}$
$\Delta G_{\text{Cr}}^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$	$1370 - 10T \text{ J mol}^{-1}$
$\Delta G_{\text{Cu}}^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$	$2273 \text{ J mol}^{-1}$
$\Delta G_{\text{Si}}^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$	$-560 - 8T \text{ J mol}^{-1}$
$\Delta G_{\text{FeSi}}^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$	$E = 2850 \text{ J mol}^{-1}; F = 3520 \text{ J mol}^{-1}$

Fonte: editado de DUMAY et al., (2008).

O termo  $\Delta G_{m,g}^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$  é a contribuição magnética da transformação de Néel, paramagnética para antiferromagnética, de cada fase  $\varphi$ :

$$\Delta G_{m,g}^{\gamma \rightarrow \varepsilon} = G_m^{\varepsilon} - G_m^{\gamma} \quad (6)$$

onde:

$$G_m^{\varphi} = RT \ln \left( 1 + \frac{\beta^{\varphi}}{\mu_B} \right) f \left( \frac{T}{T_N^{\varphi}} \right), \quad \varphi = \gamma, \varepsilon \quad (7)$$

Com  $\beta^{\varphi}$  sendo o momento magnético da fase  $\varphi$ ,  $T_N^{\varphi}$  a temperatura de Néel da fase  $\varphi$ ,  $\mu_B$  o magneto de Bohr, e  $f$  uma função polinomial que contém uma declaração condicional que considera a mudança no estado magnético, essa função é dependente da temperatura analisada,  $T$ , da temperatura de Néel, e contém e constantes que representam a entalpia magnética que está sendo absorvida na transformação magnética de fase (CURTZE; KUOKKALA, 2010).

Como exemplo de EFE's calculadas com esse modelo para aços Alto-Mn TWIP citam-se os resultados obtidos por Curtze 2010 na Tabela 3, e por Pierce 2015 na Tabela 4, para três ligas, à temperatura ambiente, juntamente com a composição química:

Tabela 3 – Composições químicas e energias de falha de empilhamento calculadas a temperatura ambiente para três ligas de aço Alto-Mn TWIP.

Material	Mn (%)	Al (%)	Si (%)	C (%)	Cr + Mo (%)	Nb (%)	Fe (%)	SFE ( $\text{mJ m}^{-2}$ )
TWIP 1	28	1.6	0.28	0.08	<0.01	<0.001	Bal.	27
TWIP 2	25	1.6	0.24	0.08	<0.01	0.05	Bal.	20.5
TWIP 3	27	4.1	0.52	0.08	<0.01	0.05	Bal.	42

Fonte: editado de CURTZE; KUOKKALA, (2010).

Tabela 4 – Composições químicas e energias de falha de empilhamento calculadas a temperatura ambiente para três ligas de aço Alto-Mn TWIP.

Designação	Material	Mn	Al	Si	C	O (ppm)	Fe	$\Delta G^{\text{fcc-hcp}}$ ( $\text{J mol}^{-1}$ )	SFE ( $\text{mJ m}^{-2}$ )
22%Mn	Fe-22Mn-3Al-3Si	22.2	2.76	2.92	0.0093	<5	Bal.	-88	15
25%Mn	Fe-25Mn-3Al-3Si	24.7	2.66	2.95	0.0053	<5	Bal.	31	21
28%Mn	Fe-28Mn-3Al-3Si	27.5	2.74	2.89	0.0071	<5	Bal.	199	39

Fonte: editado de PIERCE et al., (2015).

Allain et al. (2004) calculou a EFE da liga de aço Alto-Mn Fe-22 %p. Mn-0,6 %p. C em diferentes temperaturas onde se vê a dependência linear decrescente da EFE com a mesma e também a mudança no mecanismo de deformação. Como pode-se observar na Tabela 5.

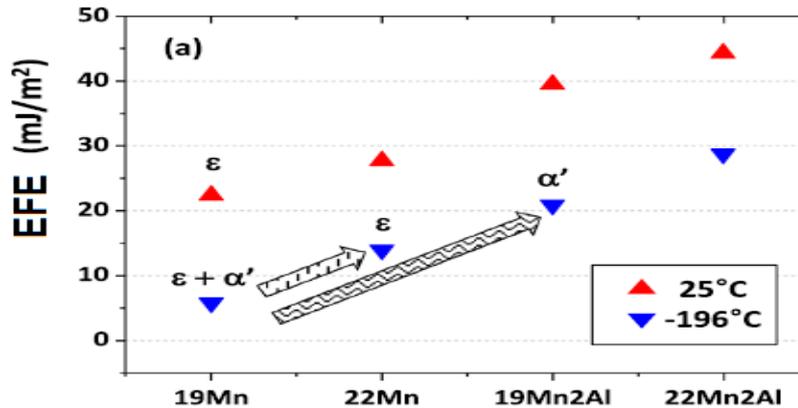
Tabela 5 – Variação da EFE e respectivos mecanismos de deformação com a temperatura para a liga de aço Alto-Mn Fe-22Mn-0,6C.

Temperatura (°C)	EFE ( $\text{mJ/m}^2$ )	Mecanismo de deformação
<b>399,85</b>	80	Deslizamento de discordância
<b>19,85</b>	19	Maclação mecânica + deslizamento de discordância
<b>-196,15</b>	10	Transformação de martensita $\varepsilon$ + deslizamento de discordância

Fonte: editado de ALLAIN et al., (2004).

Também é possível ver que a temperaturas criogênicas há uma redução na EFE, verificando os resultados obtidos por Sohn et al. (2015) para quatro ligas diferentes de aço Alto-Mn :

Figura 16 – Energia de Falha de Empilhamento a 25 °C e -196 °C para quatro ligas de aço Alto-Mn.



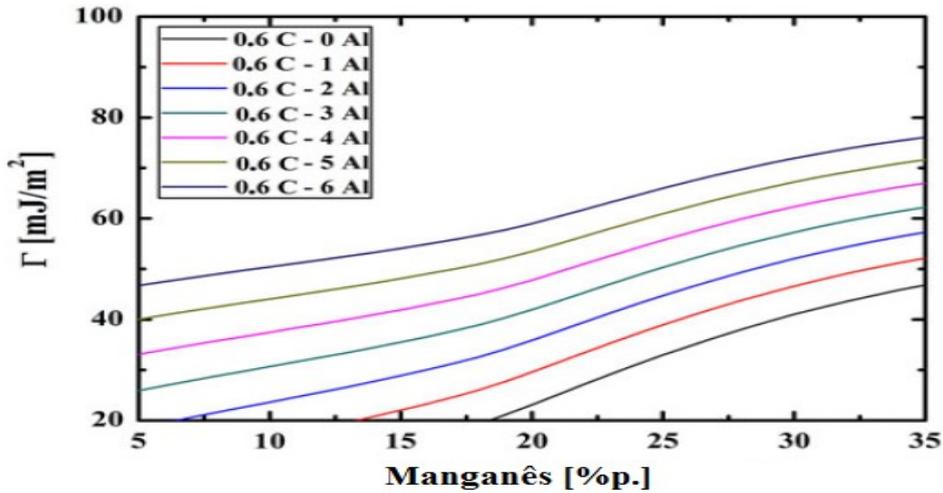
Fonte: editado de SOHN, (2015).

### 3.4.2 Influência dos elementos de liga na EFE

Analisando a Equação (3) de cálculo da EFE que possui as contribuições químicas de cálculo de energia livre, através da visualização da Tabela 2, constatamos a forte dependência da composição química para o cálculo da EFE, visto que são usadas para a mesma as frações molares dos elementos da Liga.

Segundo a literatura, a adição dos elementos químicos Al, C e Mn aumentam a EFE (DUMAY et al., 2008; PIERCE et al., 2014). Constata-se claramente no trabalho realizado por Saeed-Akbari et al. (2012), onde são avaliadas sete ligas com teor de carbono de 0,6 %p. e teor de alumínio variando de 0 a 6 %p., quanto à EFE e sua variação de conteúdo de Mn, na Figura 17. Pois quando se verifica, por exemplo, a liga com 0 % de Al, vemos que a medida que se aumenta o teor de manganês nessa liga têm-se um aumento de EFE, mesmo que não seja de forma linear. Essa tendência ocorre para todas as outras seis ligas com teores de alumínio diferentes.

Figura 17 – Efeitos da composição química no valor da EFE ( $\Gamma$ ) de aços TWIP Fe-Mn-Al-C com um conteúdo de carbono constante de 0,6 %p. e Al variando de 0 a 6 %p.

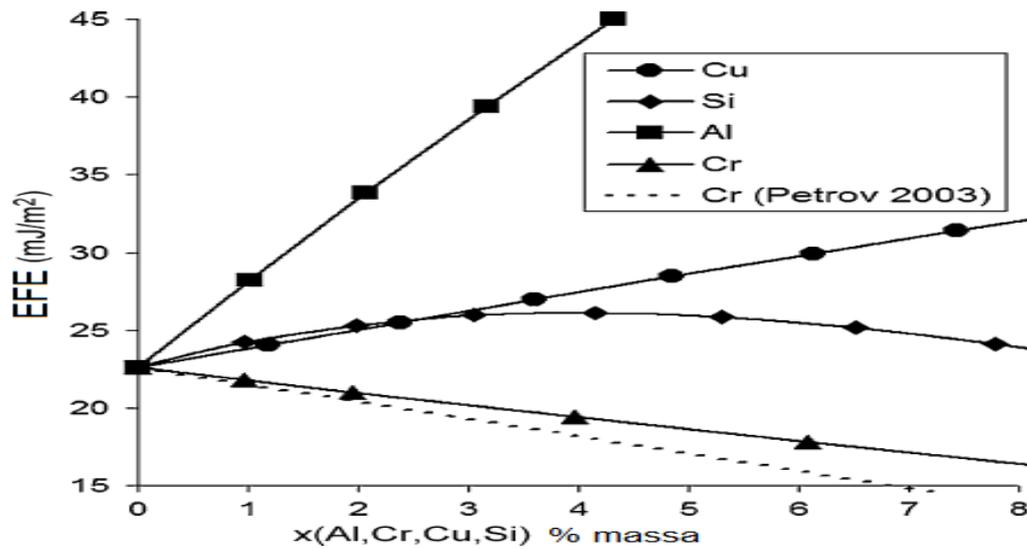


Fonte: editado de SAEED-AKBARI et al., (2012).

A mesma tendência ocorre quando se avalia o aumento de Al, ao escolher um valor fixo de Mn, aumentando a EFE resultará na variação do gráfico para a liga com maior teor de alumínio.

Dumay et al. (2008) também mostra a influência de vários elementos de liga na EFE para uma liga Fe-22Mn-0,6C, apresentada aqui na Figura 18, onde vê-se a forte influência do alumínio com uma variação linear crescente, a influência também crescente do cobre, a variação inversamente proporcional do cromo, e por fim, o comportamento do silício que aumenta a EFE com teores até aproximadamente 3,5 %p. e com maior adição proporciona queda na EFE.

Figura 18 – Influência dos elementos de liga na EFE de uma liga Fe-22Mn-0,6C.



Fonte: editado de DUMAY et al., (2008).

### 3.5 Propriedades mecânicas

Nas seções anteriores, as ligas de aço Alto-Mn sofrem mudanças microestruturais quando deformadas, no caso das ligas TWIP tais mudanças proporcionam elevada plasticidade e conseqüentemente alta resistência, ductilidade e elevada taxa de encruamento, afetando as propriedades mecânicas da liga.

Como foi dito anteriormente as ligas TWIP apresentam um efeito Hall-Petch dinâmico, pois a formação das maclas mecânicas proporciona uma redução do tamanho de grão levando ao encruamento da liga. Portanto, faz-se necessário confirmar se esse efeito age apenas para um aumento de fragilidade ao invés de também aumentar sua tenacidade. E qual o comportamento do mesmo para a aplicação à temperaturas criogênicas.

Para isso vários pesquisadores vem realizando estudos das propriedades mecânicas à tração, da tenacidade ao impacto e da tenacidade à fratura dessas ligas. É o que vemos a seguir.

#### 3.5.1 Propriedades mecânicas à tração

Na Tabela 6 abaixo, são apresentados os resultados dos ensaios de tração para duas ligas (15% e 19% Mn) a temperatura ambiente e na liga com 19% Mn, o

ensaio foi realizado a temperatura criogênica (LONG-SHENG LI et al., 1982).

Tabela 6 - Valores de Resistência Mecânica, Resistência ao Escoamento, Alongamento e Redução de Área de dois Aços Mn.

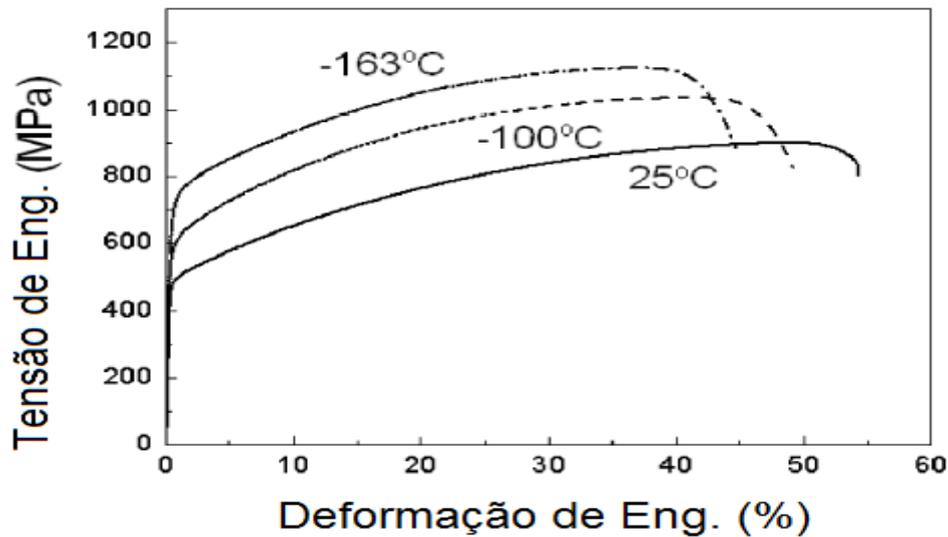
Descrição da Liga	Temperatura de ensaio (°C)	T. Esc. (MPa)	T. Resist. (MPa)	Along. (%)	R.A. (%)
15% Mn	+ 20	—	978	38.8	40.9
19% Mn	+ 20	380	688	37.5	36.9
	- 196	—	778	17.1	15.6

Fonte: editado de LONG-SHENG LI et al., (1982).

Comparando os resultados dos ensaios do aço com 19% Mn, mesmo à temperatura criogênica ele mantém a tenacidade já que o alongamento mesmo reduzindo próximo de 55%, ainda pode ser definido como sendo de um material com boa tenacidade.

Em outra pesquisa (CHOI et al., 2012), também foram feitos ensaios de tração, e os resultados apresentados na Figura 19 e na Tabela 7 mostram um leve aumento na resistência mecânica e uma pequena redução no alongamento quando comparamos quanto à redução de temperatura. Mas, o mais impressionante é o aumento significativo da tensão de escoamento da temperatura criogênica de -163°C em relação ao resultado encontrado à temperatura ambiente, em torno de 47% a mais. Uma demonstração explícita de tenacidade.

Figura 19 - Propriedades Mecânicas à Tração de Chapa de Aço Alto Mn em três temperaturas.



Fonte: editado de CHOI et al., (2012).

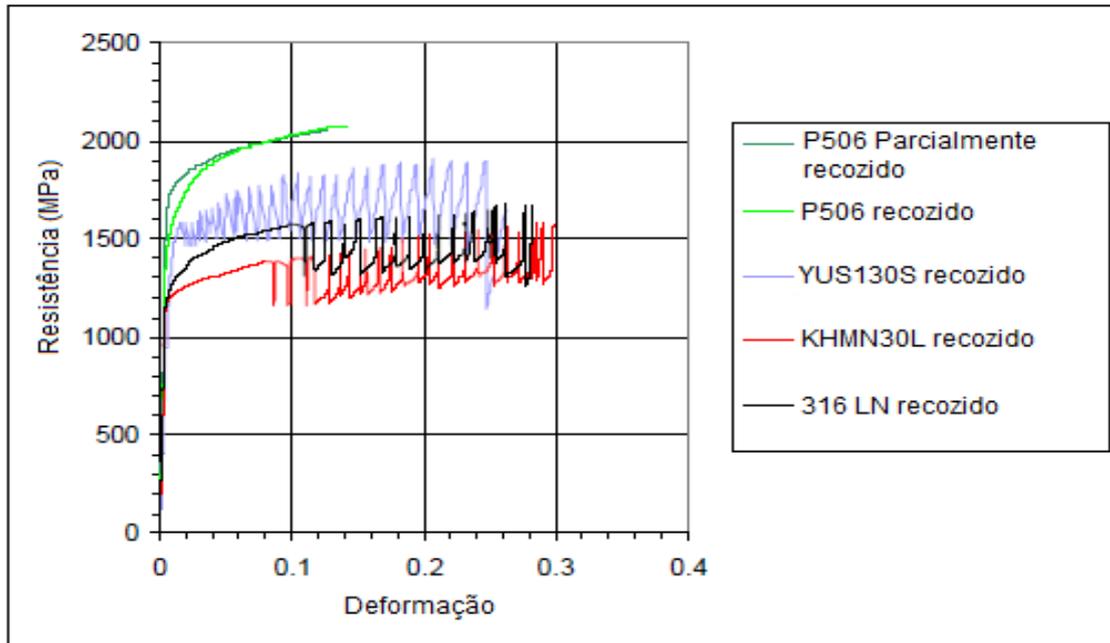
Tabela 7 - Propriedades Mecânicas à Tração de Chapa de Aço Alto Mn a Três Temperaturas

Temperatura	T. Esc. (MPa)	T. Resist. (MPa)	Al. (%)
25°C	470	901	54
-100°C	569	1,038	49
-163°C	691	1,125	45

Fonte: editado de CHOI et al., (2012).

Uma característica que vem sendo observada nos aços Alto-Mn TWIP ensaiados à temperatura criogênica é o aparecimento de serrilhações na região plástica das curvas tensão-deformação. Efeito esse gerado pelo fenômeno DSA (*Dynamic Strain Aging* - Envelhecimento por Deformação Dinâmico), também conhecido como *efeito Portevin-Le Chatelier*, onde a liga envelhece e escoar de forma sucessiva enquanto é deformada, um fenômeno geralmente atribuído à interação de átomos de soluto e discordâncias móveis à temperaturas acima da ambiente (DIETER, 1988; REED-HILL, 1982). Podemos ver um exemplo desse fenômeno na Figura 20 abaixo.

Figura 20 - Gráfico Tensão x Deformação de quatro Ligas de aço ensaiadas a temperatura de -268°C.



Fonte: editado de COUTURIER; SGOBBA, (2000).

A ocorrência de envelhecimento por deformação dinâmico à temperatura criogênica pode ter duas justificativas físicas (RODRIGUEZ; VENKADESAN, 1995):

- A maclação mecânica contínua que é caracterizada por uma dependência positiva à temperatura e uma sensibilidade negativa à taxa de deformação na tensão de escoamento (DSA);
- Um aumento repentino na temperatura devido a um aquecimento adiabático é característico de ensaios criogênicos. A amostra ao se deformar gera calor que não consegue se dissipar devido estar coberto por camadas de moléculas de gás criogênico. O aumento local de temperatura satisfaz a condição para ocorrência da DSA.

O trabalho apresentado na Figura 20 se refere à utilização do aço alto Mn como material estrutural do acelerador de partículas do CERN Pesquisa Nuclear na fronteira Franco-Suíça (COUTURIER; SGOBBA, 2000). As propriedades mecânicas à tração de um aço alto Mn, denominada internamente como KHMN30L, foram avaliadas e comparadas a três outros materiais. As composições químicas de todos os materiais são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Composições Químicas das Ligas de Aço Estudadas.

Aços	C	Mn	Ni	Cr	Mo	Si	N	P	S	B
P506	0.012	<b>12.05</b>	10.90	19.18	0.86	0.23	<b>0.33</b>	0.005	0.001	<0.001
YUS130S	0.09	<b>10.70</b>	6.60	18.00	0.10	0.40	<b>0.32</b>	0.022	0.004	-
KHMN30L	0.10	<b>28.00</b>	0.82	6.70	-	0.60	<b>0.10</b>	0.022	0.004	-
<i>316 LN</i>	<i>0.021</i>	<i>1.26</i>	<i>13.03</i>	<i>17.33</i>	<i>2.61</i>	<i>0.61</i>	<i>0.16</i>	<i>0.025</i>	<i>0.0008</i>	<i>0.0011</i>

Fonte: editado de COUTURIER; SGOBBA, (2000).

Todos esses materiais, com exceção do aço inoxidável AISI 316 LN que foi laminado a quente, foram laminados a frio e foram submetidos a tratamento térmico de recozimento.

Os ensaios de tração foram executados à temperatura do He líquido, -268,95°C, tanto na direção de laminação como na direção transversal a laminação. O aço alto Mn foi o que apresentou a maior deformação, e mostrou boa tenacidade, comparável a dos outros aços ensaiados. É o que se constata analisando os dados de tensão de resistência mecânica e tensão de escoamento apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Propriedades Mecânicas à Tração de quatro Ligas de Aço ensaiadas a Temperatura de -268°C.

Aços	Direção	T.Esc. (MPa)	L.R.T. (MPa)	A / %
P506	D. LAM.	1520±35	2105±28	17.3±1
	D. TRANSV.	1633±22	2086±43	15.3±3
YUS130S	D. LAM.	1360±35	1881±8	25.3±0.4
	D. TRANSV.	1581±9	1902±8	24.8±2.4
KHMN30L	D. LAM.	1168±16	1557±20	42.8±4.3
	D. TRANSV.	1155±14	1559±8	40.6±1.3
<i>316 LN</i>	D. TRANSV.	<i>1202±20</i>	<i>1693±34</i>	<i>39.8±5</i>

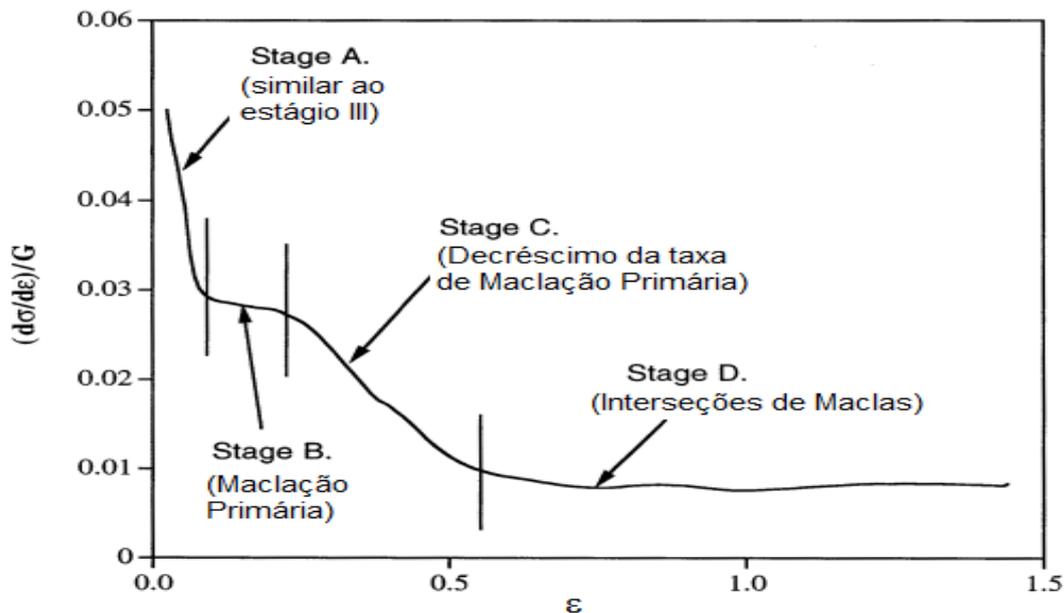
Fonte: editado de COUTURIER; SGOBBA, (2000).

### 3.5.1.1 Taxa de encruamento

Um bom método de caracterizar as propriedades mecânicas das ligas de aço Alto-Mn TWIP é analisando a taxa de encruamento das mesmas, obtida a partir

das tensões e deformações verdadeiras do ensaio de tração. Pois é possível verificar o início de formação das maclas primárias e secundárias observando a forma do gráfico  $d\sigma/d\varepsilon \times \varepsilon$ , já que apresenta estágios com formas diferentes das ligas metálicas não transformáveis por deformação. Asgari et al. (1997) define os quatro estágios do seguinte modo: estágio A – decréscimo da taxa de encruamento – processo de recuperação dinâmica que inclui aniquilação e deslizamento transversal de discordâncias em hélice de sinais opostos. Estágio B – pequeno aumento da deformação com taxa de encruamento constante, caracterizado pelo aparecimento das maclas primárias que agem como locais de acúmulo de discordâncias e reduzem o tamanho do grão para os sistemas de deslizamentos não- coplanares com o sistema de maclas ativo. O estágio C – decréscimo estável da taxa de encruamento – dificuldade do aumento do número de maclas primárias. Estágio D – segundo estágio de taxa de encruamento constante – aparecimento de grande quantidade de maclas secundárias que interceptam as maclas primárias inibindo todos os sistemas de deslizamento. Podemos verificar esses estágios na Figura 21, que apresenta o gráfico da taxa de encruamento normalizada com o módulo de cisalhamento G versus a deformação.

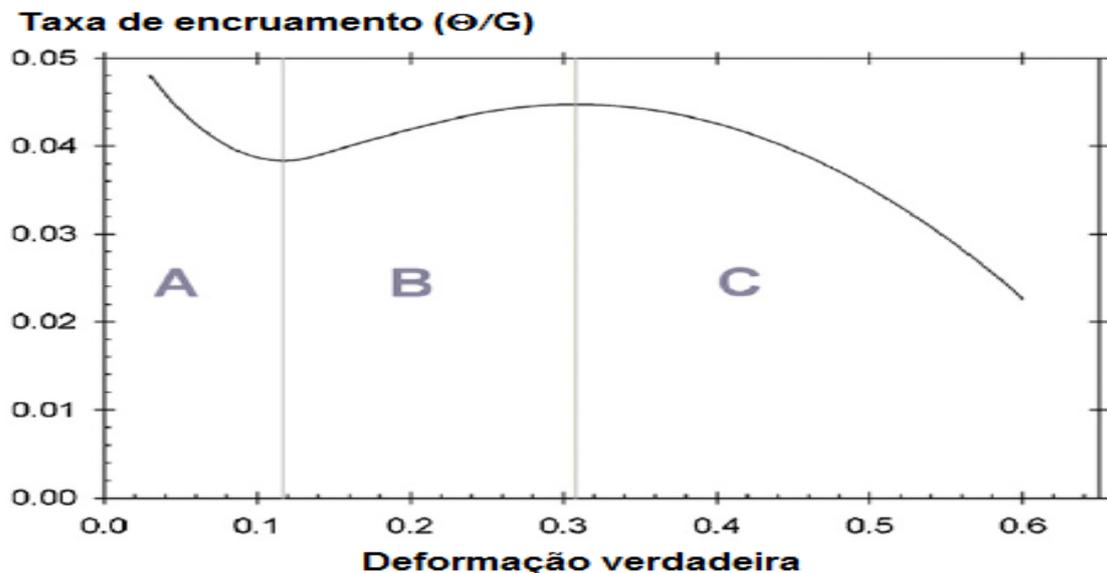
Figura 21 – Os quatro estágios da taxa de encruamento com os mecanismos de deformação propostos para a liga MP35N.



Fonte: editado de ASGARI et al., (1997).

Segundo Renard e Jacques (2012), podem ser encontradas três partes em uma curva de taxa de encruamento versus deformação verdadeira. Na parte A ocorre um decréscimo não-linear que marca um desequilíbrio entre o armazenamento e a recuperação de discordâncias. Na parte B ocorre um aumento na taxa de encruamento com um início de aumento da quantidade de maclas. O aumento do número de maclas causa um aumento de dureza quer seja pelo efeito Hall-Petch dinâmico e/ou pela diferença de dureza entre as maclas e a matriz. As maclas reduzem o espaço de movimentação de discordâncias, ocorre um aumento no número de maclas devido a ativação de sistemas de deslizamentos suficientes para sua formação. Na parte C, a taxa de encruamento cai e se torna estável, ocorre uma saturação de novos grãos maclados. A deformações maiores se torna mais difícil criar novas maclas nos grãos prévios já encruados, além disso os grãos que ainda não possuem maclas também não formarão devido sua orientação desfavorável. Verifica-se os três estágios descritos acima na Figura 22 abaixo, onde é mostrado o gráfico  $(d\sigma/d\varepsilon)/G \times \varepsilon$ , para um aço Alto-Mn TWIP.

Figura 22 – Curva da taxa de encruamento como função da deformação verdadeira do aço TWIP Fe-20%Mn-1,2%C ensaiado à temperatura ambiente.



Fonte: editado de RENARD; JACQUES, (2012).

### 3.5.2 Energia de impacto Charpy

De posse dessa evidência, Long-Sheng Li et al. (1982) já naquela época, realizou estudos em três ligas de aços alto Mn para aplicações criogênicas que continham teor de carbono na ordem de 0,05%p. Logo abaixo, na Tabela 10, temos as composições químicas das três ligas e constatamos que realmente queria se estudar explicitamente a influência do manganês (LONG-SHENG LI et al., 1982).

Tabela 10 - Composições químicas dos Aços (% p.).

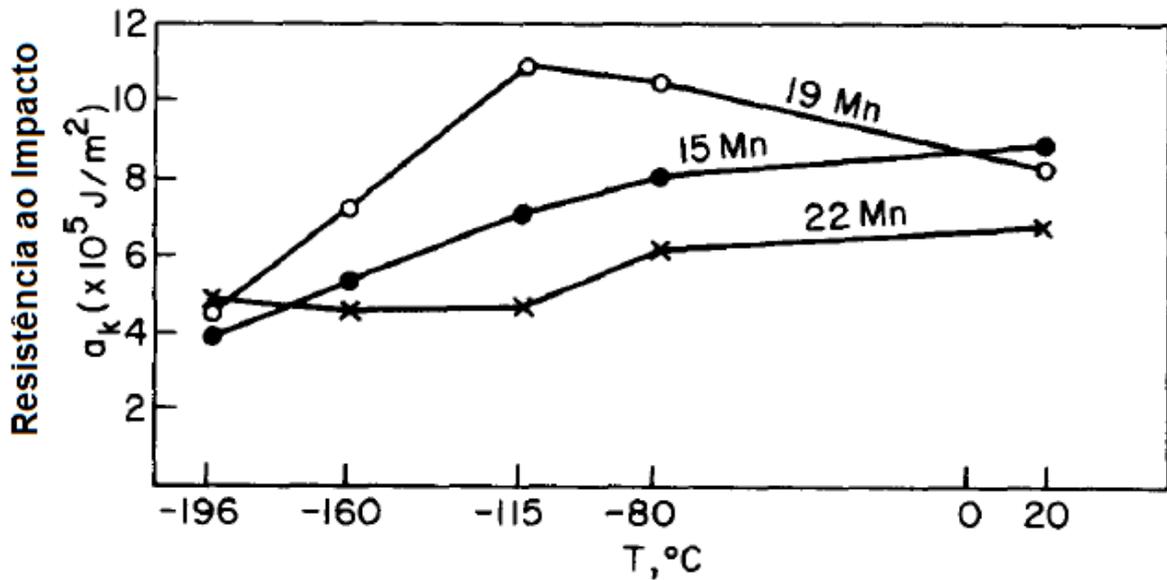
Descrição da Liga	C	Mn	Cr	Al	Ni	Si	P	S
15% Mn	0.045	14.5	2.90	1.03	1.16	0.18	0.01	0.01
19% Mn	0.05	18.7	2.93	0.86	1.16	0.18	0.01	0.01
22% Mn	0.05	21.6	2.82	0.68	1.16	0.18	0.01	0.01

Fonte: editado de LONG-SHENG LI et al., (1982).

Nesse trabalho Long-Sheng Li et al. (1982) fez ensaios de impacto Charpy, ensaios de tração, verificou a microestrutura através de microscopia ótica e eletrônica de varredura, e verificou a estrutura através de difratometria de raios-x.

Os ensaios de impacto Charpy foram realizados a diferentes temperaturas criogênicas: -80, -115, -160 e -196°C. Abaixo na Figura 23, os resultados desse ensaio.

Figura 23 - Resistência ao Impacto Charpy com entalhe em "V" versus Temperatura.

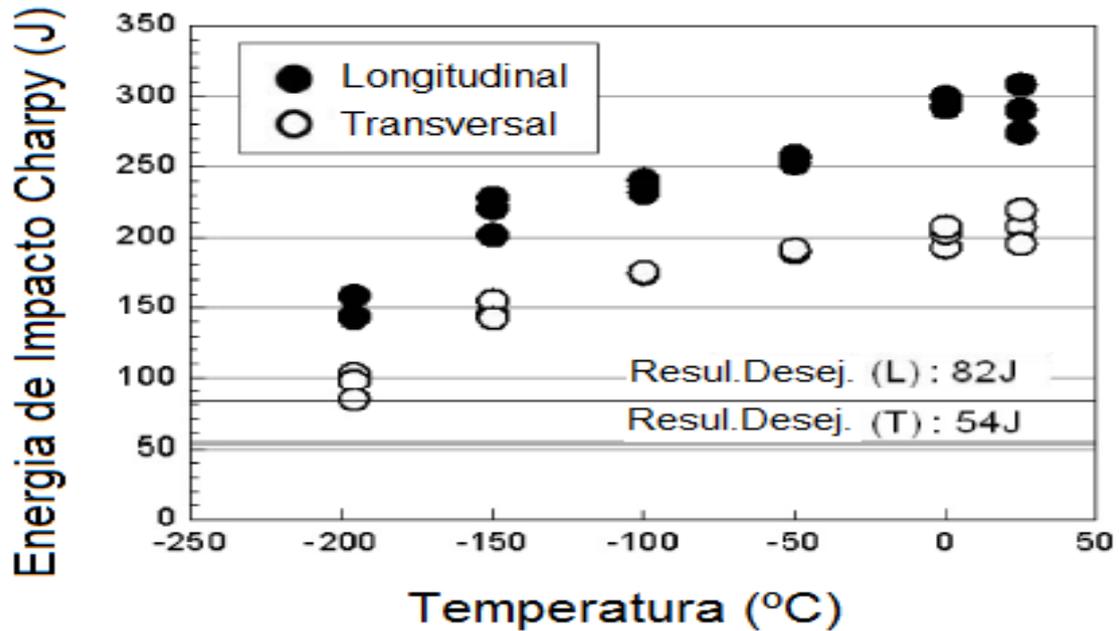


Fonte: editado de LONG-SHENG LI et al., (1982).

Os resultados mostram que há uma queda da resistência ao impacto a medida que a temperatura cai, isso já era esperado. Mostram também que mesmo a temperatura mais baixa (-196°C), a resistência ao impacto ainda é satisfatória, ou seja, o decaimento da resistência não foi tão grande como quando comparamos com outras ligas metálicas. Mas, o fato mais intrigante desse resultado é que não podemos estipular uma linearidade entre a resistência ao impacto e o percentual de manganês, pois à temperatura ambiente vemos que o aço com maior resistência é o que possui 15% Mn; já a -115°C o aço com maior resistência ao impacto é o que possui 19% Mn.

No trabalho de Choi et al. (2012), em que foram estabelecidos resultados desejados para que as ligas trabalhassem à temperatura criogênica, para o ensaio Charpy esses valores foram: 82 J - para as amostras com entalhe na direção longitudinal à direção de laminação; e 54 J - para as amostras com entalhe na direção transversal à direção de laminação. Como podemos ver pelos resultados apresentados na Figura 24, os resultados foram semelhantes ao trabalho de Long-Sheng Li et al. (1982), ou seja, há uma redução da energia de impacto Charpy com a redução da temperatura; mas o valor obtido para a menor temperatura (-196°C) ainda é mais alto do que os valores pré-estabelecidos, tanto para a direção longitudinal, como para a direção transversal. O que significa que a liga de aço alto Mn ensaiada consegue manter boa tenacidade ao impacto à temperatura criogênica.

Figura 24 - Energia de Impacto Charpy x Temperatura para Amostras com entalhe Longitudinal e Transversal.

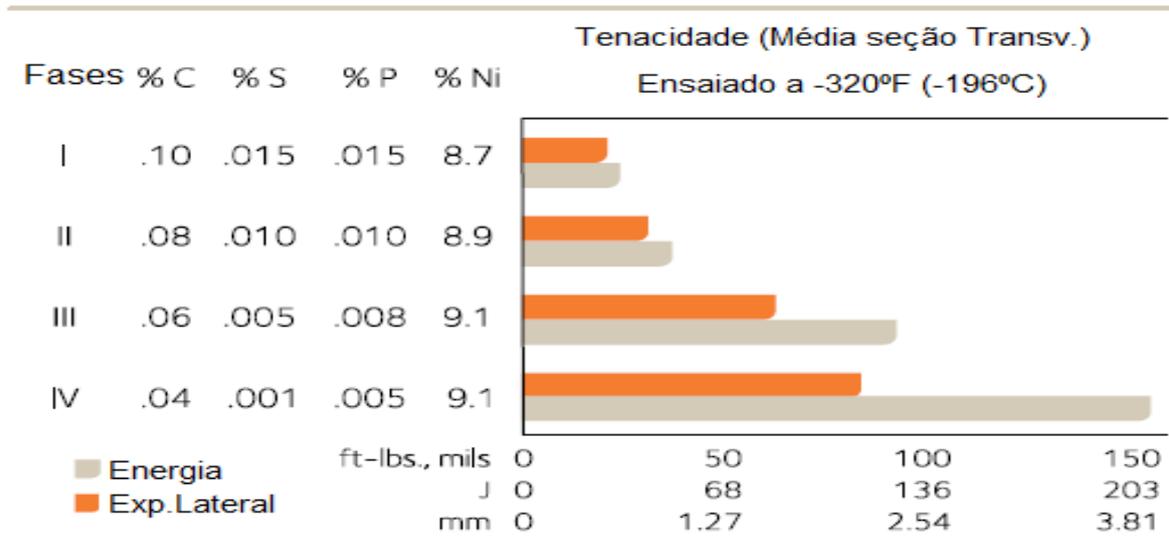


Fonte: editado de CHOI et al., (2012).

Podemos agora comparar esses resultados obtidos para os aços alto Mn e verificarmos que o mesmo possui tenacidade ao impacto comparada à do aço 9% Ni, que é o aço que vem sendo mais utilizado ultimamente para aplicações criogênicas.

Logo abaixo, na Figura 25, vemos resultados obtidos para energia de impacto Charpy à temperatura de  $-196^{\circ}\text{C}$  para quatro ligas de aço 9% Ni em ensaios executados pelo fabricante ArcelorMittal. (ARCELLORMITTAL USA, 2010)

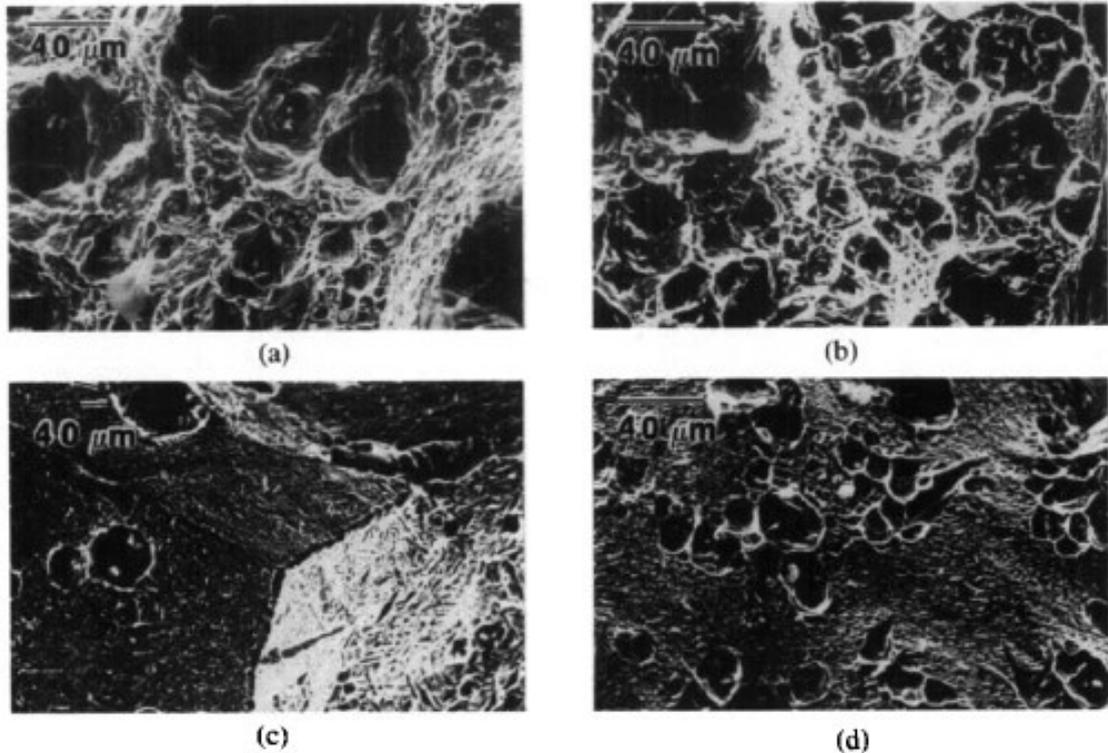
Figura 25 - Ensaio de Impacto Charpy com entalhe em "V" de Ligas de Aço 9% Ni à temperatura de -196°C.



Fonte: editado de ARCELLORMITTAL USA, (2010).

Analisando agora as superfícies de fratura resultantes do ensaio de impacto com microscópio eletrônico de varredura (MEV), as mesmas revelam modo de fratura dúctil com *dimples* aparecendo nas Figuras 26.a) e 26.b), e a medida que a temperatura decresce revela-se modo de fratura fratura misto com facetas intergranulares e pequena presença de *dimples*, nas Figuras 26.c) e 26.d) (LONG-SHENG LI et al., 1982). Como podemos ver nas fractografias do aço com 22% Mn apresentadas na Figura 26.

Figura 26 - Fractografias obtidas no MEV de superfícies de fratura de ensaio de impacto do aço com 22% Mn ensaiado a temperaturas de (a) +20°C - região de fratura transgranular, (b) -80°C região de fratura transgranular, (c) -115°C região de fratura intergranular, (d) -196°C região de fratura intergranular



Fonte: LONG-SHENG LI et al., (1982).

É possível constatar que a medida que a temperatura cai o modo de fratura vai mudando de transgranular para intergranular.

### 3.5.3 Tenacidade à fratura

A tenacidade à fratura surgiu como um método mais específico para se obter a resistência de um material à propagação de uma trinca e sua consequente falha catastrófica em equipamentos. Desde que os métodos convencionais se baseiam na resistência ao escoamento e o uso de coeficientes de segurança para definir a tensão de projeto de um material, bastando ele possuir resistência maior que a tensão aplicada.

A tenacidade à fratura é o método da Mecânica da Fratura que quantifica, a dimensão/geometria do defeito permitindo determinar a resistência do material do início da propagação de uma trinca.

Dentre as sete áreas de atuação da mecânica da fratura, as áreas que são

independentes do tempo são: linear-elástica e elasto-plástica (ANDERSON, 2005).

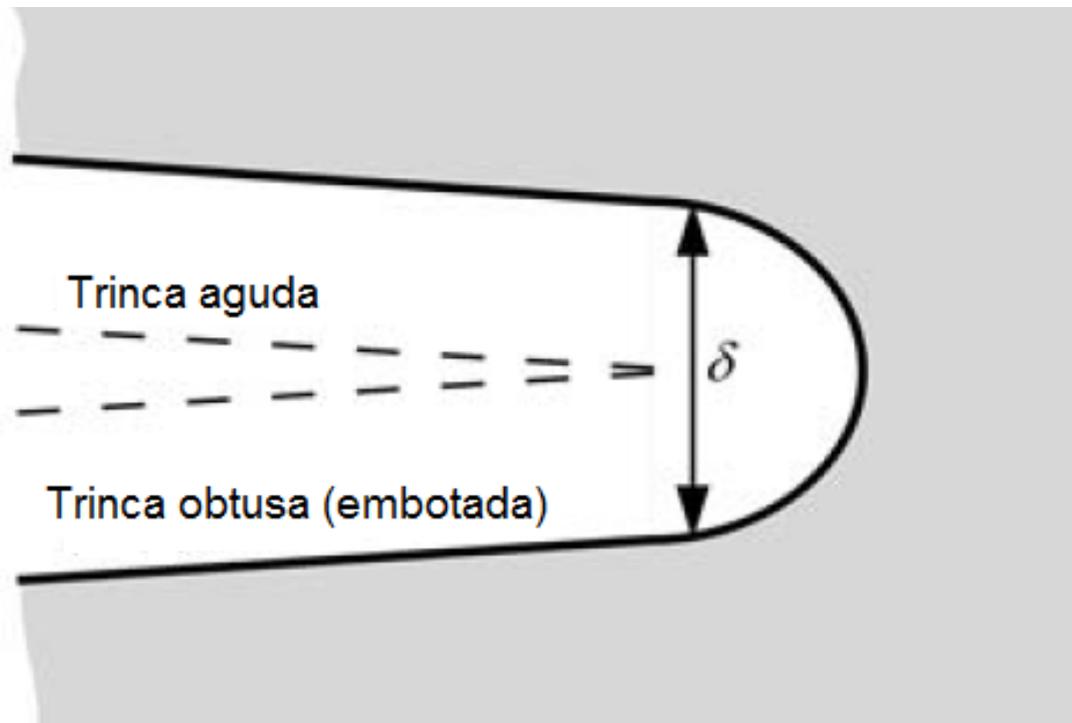
A Mecânica da Fratura Linear-Elástica (MFLE) se aplica apenas a materiais que respeitam a Lei de Hooke e em condições estáticas, portanto, sendo chamados de materiais linear-elásticos, sendo válida somente se a deformação for confinada a uma pequena região ao redor da ponta da trinca. Para materiais dúcteis é praticamente impossível caracterizar o comportamento a fratura dessa forma.

A Mecânica da Fratura Elasto-Plástica (MFEP) considera a deformação plástica em condições estáticas, sendo não linear e independente do tempo. Ela possui dois métodos que procuram resolver os problemas de fratura de materiais de elevada tenacidade: CTOD (*Crack Tip Open Displacement* – Deslocamento de abertura da ponta da trinca) e Integral-J. O método CTOD é baseado em um conceito físico, enquanto que a Integral-J utiliza o conceito de balanço de energia (ANDERSON, 2005; HAAG, 2015).

#### 3.5.3.1 CTOD

Na tentativa de Wells para medir valores do fator de intensidade de tensões crítico ( $K_{IC}$ ) em certos materiais estruturais, ele descobriu que eram muito tenazes para serem caracterizados pela MFLE. Observando esses materiais mais tenazes, Wells verificou que a deformação plástica na ponta da trinca causava um embotamento da mesma, a ponta da trinca perdia sua acicularidade ficando obtusa, retardando a fratura. As faces da trinca se afastavam antes da fratura (veja a Figura 27). O grau de embotamento era diretamente proporcional a tenacidade do material. Essa observação levou Wells a propor que a abertura da ponta da trinca é uma medida da tenacidade à fratura, esse parâmetro é conhecido como CTOD.

Figura 27 – Deslocamento de abertura da ponta da trinca (CTOD). Uma trinca inicialmente aguda embotada com a deformação plástica, resultando em um deslocamento finito na ponta da trinca ( $\delta$ ).



Fonte: editado de ANDERSON, (2005).

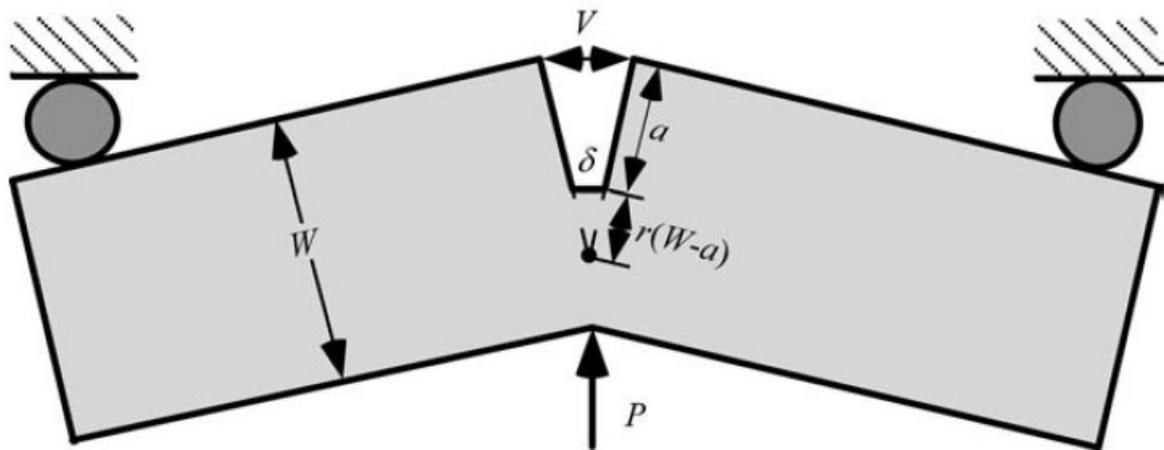
Existem várias definições alternativas do CTOD. As duas mais comuns são: o deslocamento original na ponta da trinca e o método do intercepto  $90^\circ$ . Essa última definição foi sugerida por Rice e é utilizada para medir o CTOD em modelos de elementos finitos. Os dois parâmetros são equivalentes para o caso da trinca embotar na forma de um semicírculo. Esse parâmetro contempla efeitos nos quais a estrutura do material possa ser submetida, tais como: tensões residuais, tipo de defeito, tamanho de grão, entre outros (ANDERSON, 2005; HAAG, 2015).

Existem algumas formas de calcular o CTOD a partir de ensaios experimentais, como o Modelo Britânico (Normas BS 7448-1 (1991); ISO 12135 (2016)), Modelo Americano (Norma ASTM E1820-17 (2017) e Método Schwalbe (SCHWALBE et al., 2002). O Modelo Britânico da Norma ISO 12135 (2016) foi o utilizado nesse trabalho.

A maioria das medidas experimentais são feitas em amostras para flexão em três pontos com entalhe pré-usinado. Um dispositivo de medição com chapas planas é inserido no entalhe, à medida que a trinca é aberta ocorre rotação em uma das pontas do medidor. O CTOD é medido assumindo que as metades da amostra são

rígidas e rotacionam em torno de um ponto articulado. Como ilustrado na Figura 28.

Figura 28 – O modelo articulado para medição do CTOD em amostras de flexão em três pontos.



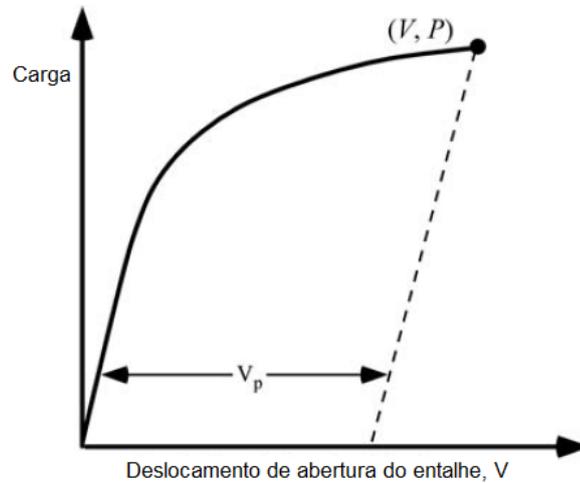
Fonte: ANDERSON, 2005.

O modelo adotado nas normas é um modelo articulado modificado em que os deslocamentos são separados em plásticos e elásticos. O método utiliza as informações obtidas para o ensaio de  $K_{IC}$  relacionando com os dados obtidos no ensaio de CTOD. Abaixo a equação 8 descreve o modelo:

$$\delta = \delta_{el} + \delta_p = \frac{K_I^2}{m\sigma_{YS}E'} + \frac{r_p(W-a)V_p}{r_p(W-a) + a} \quad (8)$$

Os índices *el* e *p* significam elástico e plástico, respectivamente. O fator rotacional plástico é  $r_p$ ,  $V_p$  é a componente plástico do deslocamento  $V$  obtido no ensaio de CTOD que fornece a curva carga ( $P$ ) versus deslocamento ( $V$ ). A forma dessa curva é semelhante à da curva tensão versus deformação. A Figura 29 mostra a curva carga versus deslocamento do ensaio de CTOD (ANDERSON, 2005).

Figura 29 – Determinação da componente plástica do deslocamento de abertura do entalhe.



Fonte: editado de anderson2005.

### 3.5.3.2 Integral - J

A Integral – J idealizada por Rice forneceu a base para estender a mecânica da fratura para bem além dos limites de validade da MFLE.

Rice apresentou uma integral de contorno com caminho independente para análise de trincas, baseada no conceito de energia. O valor dessa integral (chamada por ele de J) é igual à taxa de alívio de energia em um corpo elástico não linear que contenha uma trinca. Também foi mostrado, por Hutchinson, Rice e Rosengreen, que J caracteriza unicamente as tensões e as deformações na ponta da trinca em materiais não lineares. Assim a Integral – J pode ser vista tanto como um parâmetro energético, como um parâmetro de intensidade de tensões (ANDERSON, 2005).

Rice mostrou que era possível em certos casos determinar J diretamente da curva carga versus deslocamento de uma amostra simples. Em geral para uma variedade de configurações a Integral J pode ser descrita pela equação 9:

$$J = \frac{\eta U_c}{Bb} \quad (9)$$

onde  $\eta$  é uma constante adimensional. A equação 9 expressa J como uma energia absorvida ( $U_c$ ), dividida pela área da seção transversal ( $B.b$ ), vezes uma constante adimensional. Para trincas profundas em dobramento puro,  $\eta = 2$ . A equação 9 pode ser separada em componentes plásticos ( $p$ ) e elásticos ( $el$ ) na equação 10:

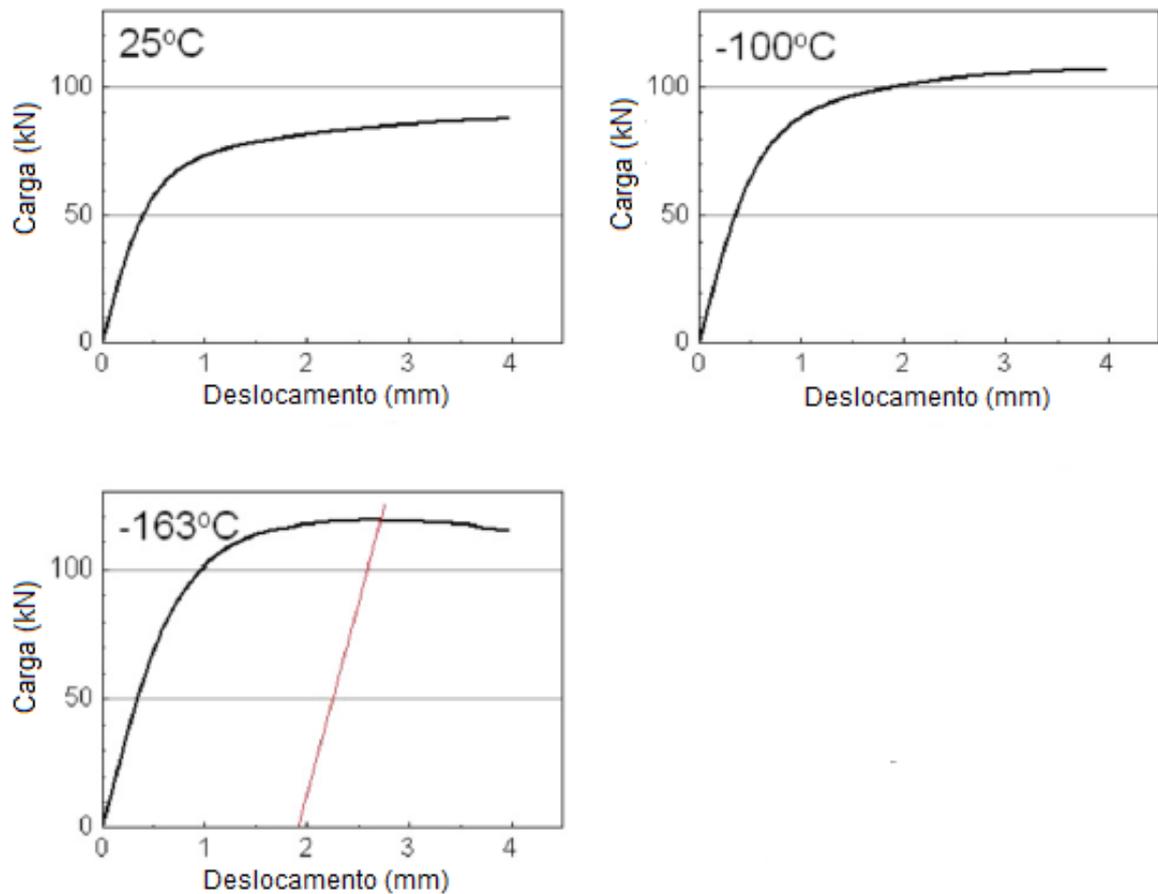
$$\begin{aligned}
 J &= \frac{\eta_{el} U_{c(el)}}{Bb} + \frac{\eta_p U_p}{Bb} \\
 &= \frac{K_I^2}{E'} + \frac{\eta_p U_p}{Bb}
 \end{aligned}
 \tag{10}$$

### 3.5.3.3 Tenacidade à fratura dos aços alto Mn

No estudo de tenacidade à fratura dessas ligas existem poucos trabalhos de tenacidade à fratura pelo método *CTOD*, que é um método que simula o comportamento do material sob o efeito de um defeito inserido.

No trabalho realizado por Choi et al., (2012) foram feitos ensaios às temperaturas de 25°C, -100°C e -163°C, em amostras com espessura de 30 mm na direção transversal à direção de laminação e com a pré-trinca de fadiga validada pela norma BS 7448:1 (BRITISH STANDARD INSTITUTION, 1991). Nas duas primeiras temperaturas os valores de *CTOD* não puderam ser calculados pois a pré-trinca não se propagou até os limites necessários. Já a temperatura de -163°C a pré-trinca começou a se propagar aos valores de *CTOD* na faixa de 0,56 - 0,65 mm. A Figura 30 abaixo apresenta os gráficos com os resultados do ensaio *CTOD*.

Figura 30 - Resultados de Ensaio de CTOD em Aços Alto Mn.



Fonte: CHOI et al., (2012).

A seguir, para efeito de comparação, são apresentados na Tabela 11, os resultados de ensaios de *CTOD* realizados em aços 9% Ni à temperaturas criogênicas (SAITOH et al., 1993). É possível analisar que à temperatura em que foi possível medir o *CTOD* aço alto Mn, o comportamento do aço 9% Ni apresentou melhor tenacidade com o dobro do valor.

Tabela 11 - Resultados de Ensaios de CTOD de Aços 9%Ni.

Esp. da Chapa (mm)	Orientação da amostra	Temperatura (°C)	$\delta_c$ (mm)		
40	L	-165	> 1.172	> 1.184	> 1.132
		-196	0.571	0.528	0.514
	T	-165	1.051	1.123	1.071
		-196	0.409	0.429	0.475

Fonte: editado de SAITOH et al., (1993).

E justamente por existirem poucos resultados de ensaios de CTOD para as ligas de aço alto Mn, que este foi um dos ensaios de Tenacidade à Fratura escolhidos para serem realizados nessa tese.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais, métodos e procedimentos experimentais que foram utilizados para atingir os objetivos desse trabalho.

### 4.1 Materiais

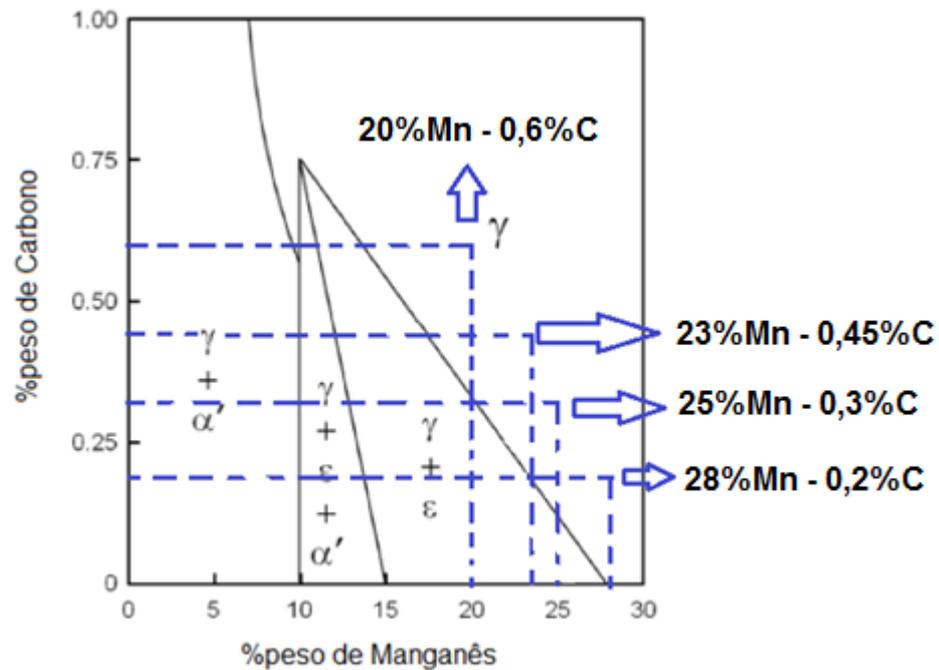
Os materiais de estudo desse trabalho são quatro ligas modelo Fe-C-Mn com teores de carbono variando de 0,2 a 0,6%, teores de manganês variando de 20 a 28%, maiores que os das ligas comerciais encontradas no mercado no início da pesquisa.

Foram solicitadas à empresa FAI (Fundição de Aço Inoxidável) lingotes de aço alto-manganês contendo as seguintes composições de elementos principais, quais sejam:

- 28% Mn - 0,2% C;
- 25% Mn - 0,3% C;
- 23% Mn - 0,45% C;
- 20% Mn - 0,6% C.

A escolha foi baseada na literatura (CHOI et al., 2012; SCHUMANN, 1972), e nas análises de Thermocalc®, para que se obtivesse uma liga totalmente austenítica com o objetivo de manter, assim, uma boa tenacidade à temperatura criogênica. Conforme podemos ver na Figura 31 abaixo, que mostra o diagrama de estabilidade de fases de Schumann para ligas Fe-C-Mn solubilizadas a 950°C, em conjunto com as composições químicas das quatro ligas solicitadas ao fabricante, mostrando que as mesmas encontram-se completamente no campo austenítico.

Figura 31 – Diagrama de estabilidade de fases para ligas Fe-C-Mn solubilizadas a 950°C, as setas indicativas em azul mostram as composições químicas solicitadas ao fabricante das quatro ligas estudadas.



Fonte: Editado de CHOI et al., (2012).

A empresa FAI enviou, então, oito (8) lingotes fundidos (dois de cada liga) medindo 60 x 60 x 210 mm, sem identificação e sem certificado que atestasse suas composições químicas. Na Figura 32 podemos ver os lingotes de aço Alto-manganês enviados pela empresa que foram utilizados nesse trabalho.

Figura 32 – Lingotes fundidos de aço Alto-Mn das quatro ligas, enviados pela empresa.



Fonte: Autor.

Fizeram-se necessários então, ensaios químicos analíticos e quantitativos para determinação da correta composição química das quatro ligas. Para obtenção da correta composição química das ligas em estudo foi utilizada a fluorescência de raios-X. E, devido essa técnica não ser capaz de quantificar corretamente o elemento carbono, foi utilizado a análise química de carbono por combustão pelo método gasométrico.

Foram realizados ensaios de fluorescência de raios-x para determinação da quantidade dos elementos químicos. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Raios-X do Departamento de Física da UFC, utilizando o equipamento de fluorescência ZSX - Mini do fabricante Rigaku. Os ensaios de determinação do carbono por combustão foram realizados nas amostras fundidas recebidas da empresa FAI, segundo a norma ABNT NBR 5604:1982 pelo método gasométrico, para se obter a correta quantificação do percentual em massa do elemento carbono. Esse ensaio foi realizado pela empresa M Control- Controle de Máquinas e Equipamentos em Piracicaba – SP (ABNT NBR5604: 1982).

Na Tabela 12, abaixo, são apresentados os resultados de composição química das quatro ligas de aço alto Mn fornecidas pelo fabricante FAI.

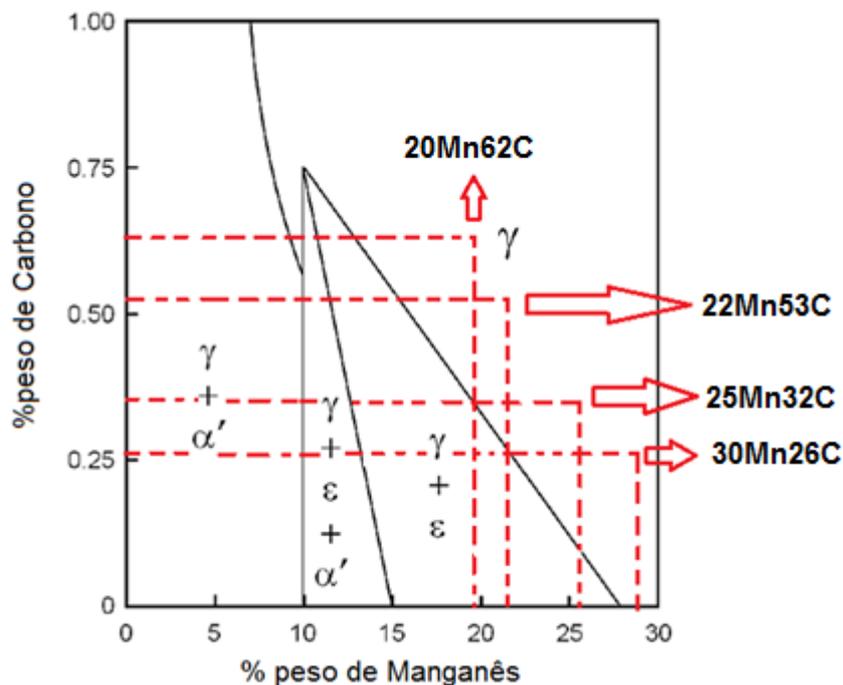
Tabela 12 - Composição Química das Quatro Ligas de Aço Alto Mn (% em peso).

Ligas	Mn	C	Si	Al	Cr	Fe
<b>30Mn26C</b>	29,50	0,26	1,62	1,17	0,22	Bal.
<b>25Mn32C</b>	25,00	0,32	1,51	1,05	0,29	Bal.
<b>22Mn53C</b>	22,21	0,53	2,51	3,40	0,48	Bal.
<b>20Mn62C</b>	19,70	0,62	2,80	3,65	0,54	Bal.

Fonte: Autor.

Podemos observar que apesar das composições reais das quatro ligas fornecidas virem acrescidas de teores elevados adicionais de Si e Al, e certa impureza de Cr, mesmo assim as quatro ligas se apresentam no campo austenítico do diagrama de Schumann. É o que demonstramos na Figura 33 abaixo, onde é plotado o diagrama de estabilidade de fases para as ligas Fe-C-Mn solubilizadas a 950 °C em conjunto com as composições químicas obtidas nos ensaios analíticos apresentados na Tabela 12.

Figura 33 - Diagrama de estabilidade de fases para ligas Fe-C-Mn solubilizadas a 950°C, as setas indicativas em vermelho mostram as composições químicas das quatro ligas estudadas obtidas nos ensaios analíticos.

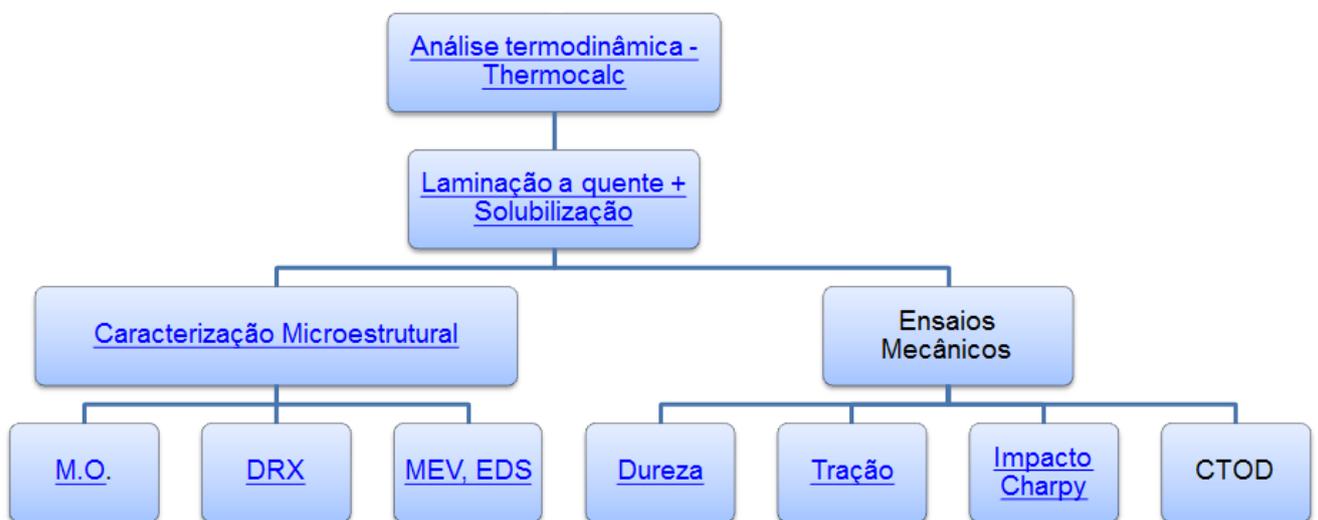


Fonte: editado de CHOI et al., (2012).

## 4.2 Métodos

A metodologia utilizada durante a execução das etapas de desenvolvimento do trabalho está representada no fluxograma da Figura 34, proporcionando assim uma visão global da pesquisa. Nessa seção serão detalhadas as etapas de análise termodinâmica, processo de laminação a quente e tratamentos térmicos, técnicas de caracterização microestrutural e as técnicas de ensaios mecânicos incluindo a mecânica da fratura.

Figura 34 – Fluxograma das etapas de desenvolvimento do trabalho.



Fonte: Autor.

### 4.2.1 Análise termodinâmica

A simulação termodinâmica é uma ferramenta que vêm sendo largamente utilizada por acadêmicos da área de Engenharia de Materiais. A ferramenta ajuda bastante para obtenção do diagrama de equilíbrio de fases, cálculos de percentuais em massa e molar de fases formadas, partindo de dados básicos como a composição química das ligas. É possível prever a formação de fases em tratamentos térmicos realizados. (DMITRIEVA et al., 2011)

Foi utilizado o programa comercial TCW5Thermo-Calc®, pacote de dados TCFE6, construído conforme o protocolo CALPHAD (*Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*), para se obter o diagrama de equilíbrio de fases

das quatro ligas, bem como a comparação da variação de percentual em massa da austenita em função da temperatura entre as mesmas (SUNDMAN, 2008a, 2008b). Dessa forma, foi possível escolher as temperaturas de solubilização teóricas das quatro ligas.

Esses dados auxiliam a análise dos resultados obtidos nos ensaios de caracterização microestrutural.

#### **4.2.2 Laminação a quente e solubilização**

Com o objetivo de aumentar a quantidade de amostras disponíveis para ensaio pelo aumento de comprimento, os oito lingotes foram submetidos ao processo de laminação a quente. E para que tais amostras tenham dimensões suficientes para a usinagem dos corpos-de-prova a serem fabricados de acordo com as dimensões especificadas nas normas dos ensaios mecânicos a serem realizados.

Os lingotes foram enviados para a empresa Saturno Aços e Ferramentas, em São Paulo -SP, para que fossem aquecidas no forno até atingirem a temperatura de 1150 °C e mantidas nessa temperatura por duas horas. Após o último passe de laminação, as amostras foram solubilizadas a temperatura de 1150 °C com resfriamento em água. A espessura final das chapas obtidas foi de 14 mm.

O tratamento de solubilização tem como fim a manutenção da fase austenítica em equilíbrio à temperatura ambiente para tornar possível a realização dos demais ensaios de caracterização das ligas com essa fase presente e estável. De acordo com os resultados obtidos na Análise Termodinâmica pôde-se observar que a temperatura ideal para o tratamento de solubilização das quatro ligas estudadas está na faixa de 727 a 1297 °C. Para otimizar o trabalho e fazer a solubilização das amostras das 4 ligas ao mesmo tempo no forno utilizamos a temperatura de 1150° C. Sendo essa a máxima temperatura que poderia ser utilizada no forno tipo mufla disponível no laboratório, caso fosse necessário refazer algum tratamento de ressolubilização.

O tratamento térmico em si consiste em aquecer os materiais até a temperatura citada acima, manutenção das amostras nessa temperatura durante duas horas para homogeneização microestrutural, e resfriamento rápido em água.

Foi feito um tratamento de solubilização posterior a 800 °C para verificar uma possível redução no tamanho de grão e consequente alteração nas

propriedades mecânicas.

As barras de cada liga foram então cortadas em amostras com dimensões 50 x 50 x 20 mm e, então foram solubilizadas a temperatura de 800 °C para reduzir o tamanho de grão.

### **4.2.3 Ensaios de caracterização microestrutural**

#### *4.2.3.1 Difração de raios-X*

Foi utilizada a técnica de difratometria de raios-X (DRX) para análise de fases presentes nas quatro ligas após o processo de laminação a quente e solubilização, e depois de serem deformadas a tração nas temperaturas criogênica e ambiente. As superfícies das amostras analisadas foram lixadas com lixas de granulometria 400.

As medidas de difração foram feitas no Difratorômetro de Raios-X da marca Philips - modelo X'Pert do LACAM (Laboratório de Caracterização de Materiais da UFC). Foram utilizados os programas: X'Pert Data Colletor para aquisição dos dados; X'Pert High Score para identificação das fases presentes no difratograma. Os parâmetros para as medidas foram: tubo de cobalto com monocromador, intervalo de varredura entre os ângulos 30 e 120°, passo de 0,02°, tempo por passo 1,5 s e velocidade de varredura de 0,013 °/s. Deve ser ressaltado que estes parâmetros foram mantidos para todas as medidas de raios - X neste trabalho.

#### *4.2.3.2 Microscopia ótica*

A caracterização por microscopia ótica teve por objetivo avaliar a evolução microestrutural das amostras submetidas ao tratamento térmico de solubilização, para verificar sua eficiência quanto à manutenção da fase austenítica antes dos ensaios mecânicos, assim como, observar as transformações por deformações (aparecimento das maclas mecânicas) ocorridas nos ensaios mecânicos de tração, às duas temperaturas ensaiadas, ambiente e criogênica.

Para a caracterização foi utilizado o microscópio ótico Zeiss modelo Axiolmager M2m com software Axio Vision SE64 para aquisição de imagens, pertencente ao LACAM-UFC.

A preparação metalográfica teve etapas distintas entre as amostras solubilizadas e as amostras ensaiadas à tração. Foram retiradas uma amostra de cada liga após laminação à quente e para cada tratamento térmico de solubilização na seção transversal (direção perpendicular à laminação), a 1150 °C e a 800 °C, medindo cada uma 15 x 15 mm. Foram retiradas também uma amostra de um corpo de prova de tração de cada liga, na região próxima à fratura, em cada condição ensaiada, temperatura ambiente e criogênica, na seção transversal. Totalizando oito amostras metalográficas dos corpos de prova ensaiados à tração. Todas as amostras após serem cortadas foram embutidas em baquelite.

As amostras retiradas após a solubilização foram lixadas e polidas mecanicamente com pastas de diamante de 3 e 1  $\mu\text{m}$  ou com alumina de 1 e 0,05  $\mu\text{m}$ . Por fim, as amostras foram polidas eletroliticamente em uma solução que consistia de etanol 50%, glicerol 25% e ácido fosfórico 25%, utilizando uma tensão de 33 V com uma corrente variando de 0,7 a 1,5 A, durante um tempo de 10 minutos.

Após muitas tentativas para encontrar o melhor reagente, as amostras solubilizadas foram atacadas quimicamente com uma solução aquosa a 40% de  $\text{HNO}_3$  por imersão durante 3 segundos.

Já as amostras retiradas dos corpos de prova ensaiados à tração, também foram embutidas em baquelite e lixadas da mesma forma que as anteriores. Porém, foram polidas mecanicamente somente com a utilização de alumina com granulometria de 1  $\mu\text{m}$ . O ataque químico dessas amostras, após muitas tentativas, foi realizado com uma solução de nital 5% por imersão durante 37 segundos para cada amostra.

#### *4.2.3.3 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por dispersão de energia*

A microscopia eletrônica foi realizada nas amostras laminadas e solubilizadas a 1150 °C com o objetivo de verificar a morfologia e o aparecimento de possíveis fases presentes após análise feita com a microscopia ótica e confirmar a presença de vazios da fundição. As amostras foram preparadas e atacadas da mesma maneira descrita na seção 4.2.5.2 para microscopia ótica. As análises foram realizadas no equipamento da marca TESCAN® modelo VEGA XMU, do Instituto de

Pesquisas, Desenvolvimento e Inovação do Estado do Ceará (IPDI). No mesmo equipamento também foram realizadas espectroscopias por análise de energia dispersiva (EDS) utilizando o software Espirit 1.8 para geração dos espectros de difração e quantificação dos elementos químicos presentes nas amostras solubilizadas.

#### **4.2.4 Ensaios mecânicos**

Para avaliar as propriedades mecânicas das ligas modelo de aço Alto-Mn TWIP foram realizadas medidas de dureza a temperatura ambiente, ensaios de tração e impacto Charpy na condição do material laminado à quente e solubilizado nas temperaturas ambiente e criogênica. A seguir estão descritos os tipos de ensaios mecânicos que foram realizados no trabalho.

##### *4.2.4.1 Ensaio de dureza*

As durezas das ligas modelo de aço Alto-Mn TWIP foram medidas após os tratamentos térmicos de solubilização a 1150 e 800 °C para ser avaliada a influência da redução do tamanho de grão nas propriedades mecânicas de cada liga.

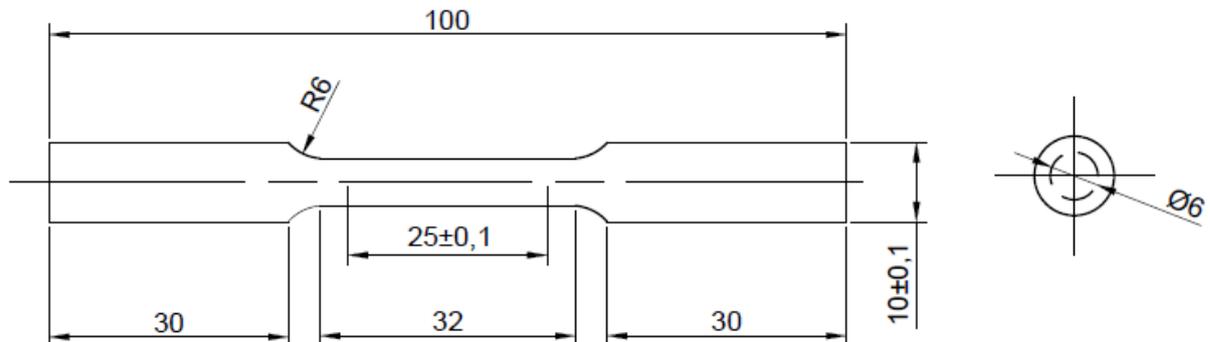
Os ensaios para medição da dureza Vickers foram realizados segundo a Norma ASTM E92-17 (2017), utilizando uma carga de 100 kgf durante o tempo de 10s, foram realizadas dez impressões em cada corpo-de-prova, excluídas a maior e a menor medida e o resultado final será a média das oito medidas restantes. Foi utilizado o durômetro da marca Insize modelo ISH-BRV pertencente ao Laboratório de Metalografia e Ensaios Mecânicos (LMEM) da Universidade Federal do Piauí (UFPI).

##### *4.2.4.2 Ensaio de tração*

Foram realizados ensaios de tração nas chapas laminadas à quente e solubilizadas a 1150 °C. Foram retirados corpos de prova, seis amostras de cada liga, na direção de laminação das chapas, os quais foram usinados e ensaiados à temperatura ambiente (A) e temperatura criogênica (NL) de acordo com a Norma ASTM E8/E8M - 16a (2016). Os corpos de prova tiveram geometria cilíndrica reduzida com comprimento total de 100 mm e diâmetro de 10 mm, conforme mostra

o desenho da Figura 35 abaixo.

Figura 35 – Desenho do corpo de prova reduzido para os ensaios de tração.

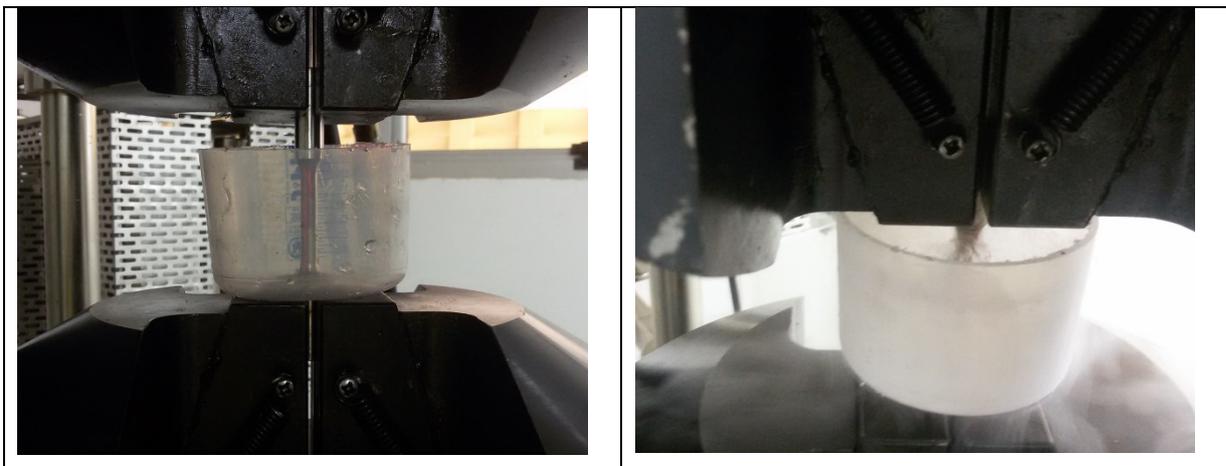


Fonte: Autor.

Os ensaios de tração foram realizados no Laboratório de Materiais (LMAT) do Instituto Federal do Ceará IFCE-Campus Maracanaú. Foi utilizada uma máquina universal de ensaios, marca Time, modelo WDW 300E, de 30 Toneladas. A velocidade (deslocamento do travessão) empregado foi de 1mm/minuto, a temperaturas de 25 °C no ensaio ambiente e a -196 °C no ensaio à temperatura criogênica.

Para execução dos ensaios à temperatura criogênica utilizou-se nitrogênio líquido (NL) para se obter a temperatura de -196 °C, temperatura de trabalho para a qual as ligas deverão ser utilizadas. Foi utilizado um reservatório plástico com um furo no fundo, de diâmetro ligeiramente menor que o diâmetro da extremidade do corpo de prova, para acondicionar o nitrogênio líquido. A extremidade do corpo de prova foi então introduzida nesse furo até a região próxima do raio de curvatura. Para uma melhor vedação entre corpo de prova e reservatório plástico foi utilizado silicone. A Figura 36 abaixo mostra um corpo de prova montado no reservatório e na máquina de universal de ensaios, em (a) sem nitrogênio líquido e em (b) com nitrogênio líquido.

Figura 36 – Corpo de prova montado no reservatório e na máquina de ensaios universal, a) sem nitrogênio líquido, b) nitrogênio líquido adicionado ao reservatório.



Fonte: Autor.

As regiões de comprimento útil dos corpos de prova foram mantidas submergidas em nitrogênio líquido por um tempo de aproximadamente 10 minutos antes do início do ensaio para que ocorresse a homogeneização da temperatura dos mesmos. Durante todo o ensaio foi necessária a reposição do nitrogênio líquido para que fosse mantida a temperatura criogênica dentro do reservatório e no corpo de prova. Após o ensaio os corpos prova que foram ensaiados à temperatura criogênica foram lavados em água corrente, depois em álcool etílico secados com soprador térmico, para evitar a oxidação oriunda do vapor d'água condensado formado em sua superfície.

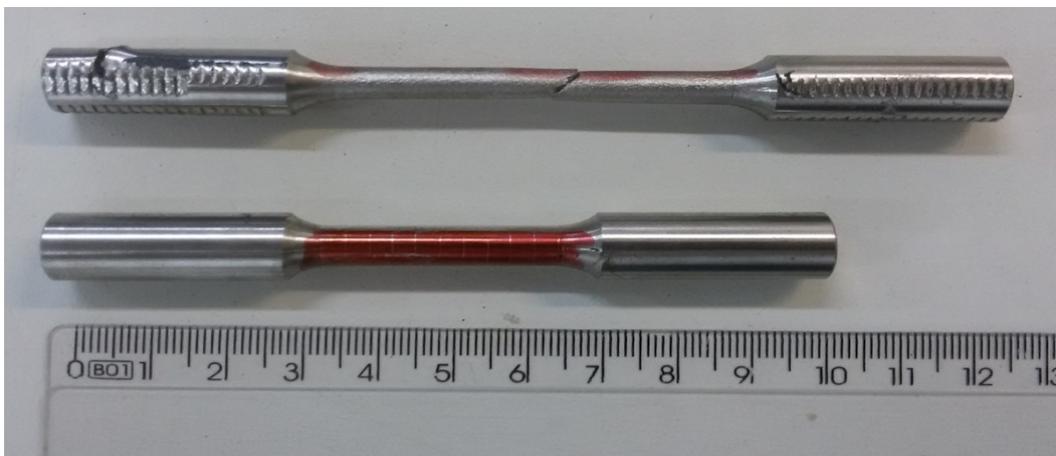
No ensaio de tração, a uniformidade da deformação permite obter informações precisas da variação de comprimento em função da tensão aplicada e é representada graficamente por meio da curva tensão versus deformação. Essa curva é obtida com os dados de variação de comprimento e carga aplicada.

Antes da realização do ensaio os corpos de prova foram pintados e traçados com um traçador de altura disponibilizado pelo Laboratório de Metrologia (LMET) do Instituto Federal do Ceará IFCE-Campus Maracanaú.

Posteriormente foi medido o comprimento final e a deformação foi calculada após os ensaios de tração. O alongamento percentual foi obtido medindo o comprimento final através da marcação nos corpos de prova seguindo a Norma ASTM E8/E8M - 16a. As principais propriedades mecânicas das ligas de aço Alto-Mn TWIP foram determinadas. Além da curva tensão versus deformação de engenharia, também foram plotadas as curvas tensão versus deformação verdadeira, e taxa de

encruamento versus deformação verdadeira. Através da primeira foram determinados os valores do limite de escoamento, do limite de resistência e do alongamento percentual (deformação) dos corpos de prova. A curva da taxa de encruamento versus deformação permitiu a análise da formação das maclas mecânicas durante a deformação. Podemos ver na Figura 37 um corpo de prova marcado antes do ensaio ao lado de outro corpo de prova já ensaiado ASTM E8/E8M - 16a (2016).

Figura 37 - Corpos de prova para ensaio de tração antes e após o ensaio.



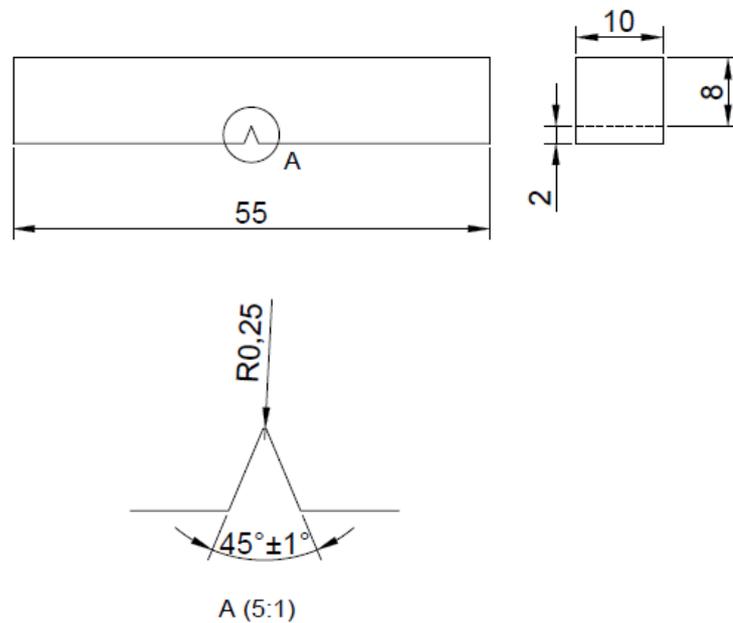
Fonte: Autor.

As superfícies de fratura dos corpos de prova dos ensaios de tração foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura, com o objetivo de caracterizar o modo de fratura da liga em estudo.

#### 4.2.4.3 Ensaio de impacto Charpy

Foram realizados ensaios de impacto Charpy nas chapas laminadas à quente e solubilizadas. Foram retirados corpos de prova, seis amostras de cada liga, na direção transversal à laminação das chapas, os quais foram usinados e ensaiados à temperatura ambiente (A) e temperatura criogênica (NL) de acordo com a Norma ASTM E23 – 16b. Os corpos de prova de seção quadrada foram usinados e retificados para realização dos ensaios Charpy-V com dimensões de 10 x 10 x 55 mm, conforme mostra o desenho da Figura 38 abaixo (ASTM E23 -16b, 2016).

Figura 38 - Desenho esquemático do corpo de prova reduzido para ensaio de impacto Charpy.



Fonte: Autor.

O entalhe dos corpos de prova de impacto Charpy foi confeccionado em brochadeira automática disponível no Laboratório de Pesquisa e Tecnologia em Soldagem (LPTS) da UFC. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente e criogênica no Laboratório de Ensaos Mecânicos (LEM) da UFC. O equipamento utilizado nos ensaios de impacto Charpy possuía um martelo de 150 J, o qual pode ser observado na Figura 39.

Figura 39 – Equipamento para ensaio de impacto Charpy.



Fonte: Autor.

No ensaio à temperatura criogênica foi utilizado um reservatório de isopor contendo nitrogênio líquido onde os corpos de prova e a tenaz que os conduziu ao equipamento ficaram submersos por cinco minutos, conforme recomendado pela Norma ASTM E23 – 16b. Outro procedimento recomendado pela norma e que foi executado é que os corpos de prova, ao serem retirados do isopor, devem ser ensaiados em até 5 segundos, caso contrário o ensaio será invalidado. A Figura 40 mostra os corpos de prova e a tenaz utilizada imersos no nitrogênio líquido dentro do reservatório de isopor.

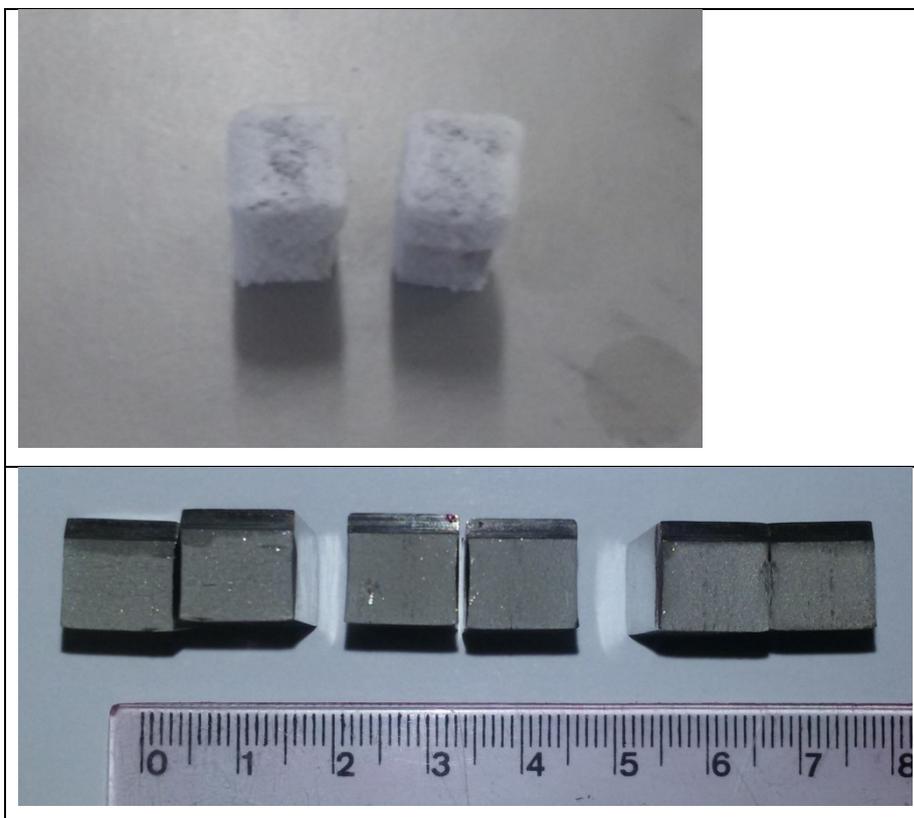
Figura 40 – Corpos de prova de ensaio de impacto Charpy e tenaz utilizada imersos em nitrogênio líquido.



Fonte: Autor.

Após o ensaio os corpos prova que foram ensaiados à temperatura criogênica foram lavados em água corrente, depois em álcool etílico secados com soprador térmico, para evitar a oxidação oriunda do vapor d'água condensado formado em sua superfície após a camada de gelo se liquefazer. Abaixo na Figura 41 vemos um corpo de prova logo após o ensaio em (a) com uma camada de gelo na superfície; e em (b) três corpos de prova após a limpeza acima.

Figura 41 – a) Corpo de prova após o ensaio a temperatura criogênica com fina camada de gelo na superfície; b) corpos de prova ensaiados a temperatura criogênica após a limpeza.



Fonte: Autor.

O alinhamento do equipamento de ensaio Charpy – V, o alinhamento do pêndulo, bem como as perdas de atrito no seu deslocamento foram verificados antes da realização dos ensaios. Os valores de absorção de energia registrados foram tabelados para associação com outras propriedades do material em estudo. As superfícies fraturadas dos corpos de prova rompidos foram submetidas à análise fractográfica no MEV.

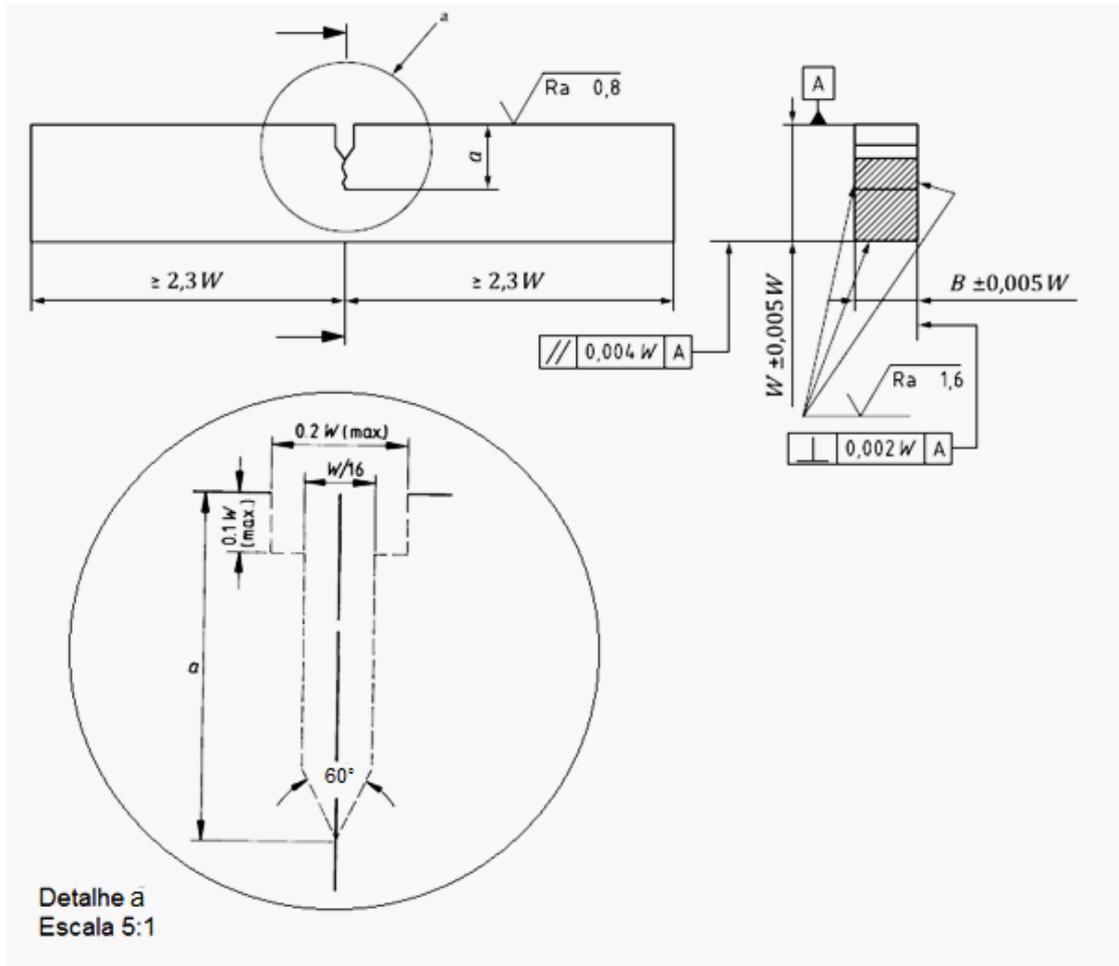
#### **4.2.5 Ensaio de tenacidade à fratura CTOD**

Esse ensaio é considerado o principal método na determinação da tenacidade à fratura de materiais dúcteis e, assim como o ensaio de impacto Charpy será realizado em duas temperaturas diferentes: criogênica (NL) e temperatura ambiente (A).

Os ensaios foram realizados nas chapas laminadas à quente e solubilizadas. . Foram retirados corpos de prova, seis amostras de cada liga, na

direção transversal à laminação das chapas, os quais foram usinados e ensaiados de acordo com a Norma ISO 12135:2016(E). Foram escolhidos os corpos de prova do tipo dobramento para ensaio de flexão em três pontos. Os corpos de prova de seção quadrada foram usinados e retificados com dimensões de 11 x 11 x 60 mm, conforme mostra o desenho da Figura 42 abaixo (ISO 12135:2016(E), 2016).

Figura 42 - Desenho esquemático do corpo de prova para ensaio de CTOD.



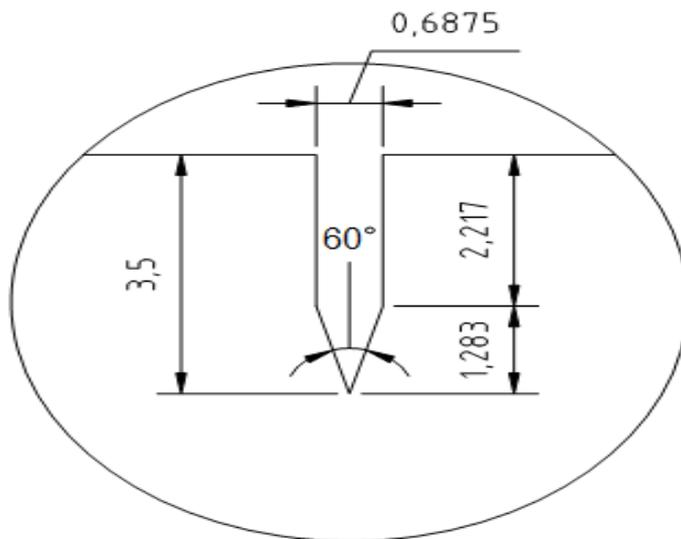
Fonte: editado de ISO 12135, (2016(E)).

O entalhe dos corpos de prova foi confeccionado em equipamento de eletroerosão na empresa Polimatec em Fortaleza – CE. As dimensões estabelecidas para o corpo de prova são:

- B e W – 11 mm;
- Distância entre os rolos de apoio – 44 mm;
- a – deve estar entre 0,45W e 0,70W (4,95 e 7,70 mm);
- largura do entalhe – 0,6875 mm.

Na Figura 43 abaixo, mostramos detalhes dimensionais do entalhe do corpo de prova fabricado por eletro-erosão. O entalhe citado acima foi verificado dimensionalmente com um projetor de perfil disponibilizado pelo Laboratório de Metrologia (LMET) do Instituto Federal do Ceará IFCE-Campus Maracanaú.

Figura 43 – Detalhe dimensional do entalhe do corpo de prova para ensaio de CTOD.



Fonte: Autor.

Para realização do ensaio de três pontos foram utilizados cutelo e pinos de apoio com dimensões estipulados de acordo com o especificado pela Norma ISO 12135:2016(E). Os pinos tinham dimensão de 5,5 mm de diâmetro. Para fixar o extensômetro (“clip gauge”) de medição do deslocamento COD foram utilizadas cunhas com as seguintes dimensões: largura – 9,45 mm; espessura – 1,65 mm; comprimento superior – 15 mm; comprimento inferior – 14 mm. As mesmas foram fixadas no corpo de prova com cola na superfície de contato. Na Figura 44 abaixo, vemos uma fotografia do corpo de prova montado nos apoios e cutelos, as cunhas fixadas no corpo de prova e o extensômetro fixado nas cunhas.

Figura 44 - Fotografia mostrando o corpo de prova apoiado em três pontos, as cunhas fixadas no corpo de prova e o extensômetro fixado nas cunhas.



Fonte: Autor.

O equipamento utilizado no ensaio foi a máquina servo-hidráulica para ensaios estáticos e dinâmicos “*MTS Landmark*” modelo 3010 com célula de carga de 100 kN e controlador “*flex-test*” 40. O programa utilizado foi o “*Multipurpose Elite*” e “*Multipurpose Testware*”. Esse equipamento foi disponibilizado pelo Laboratório de Ensaio Mecânicos da Universidade Federal de Sergipe (UFS). A Figura 45 mostra a imagem do equipamento utilizado.

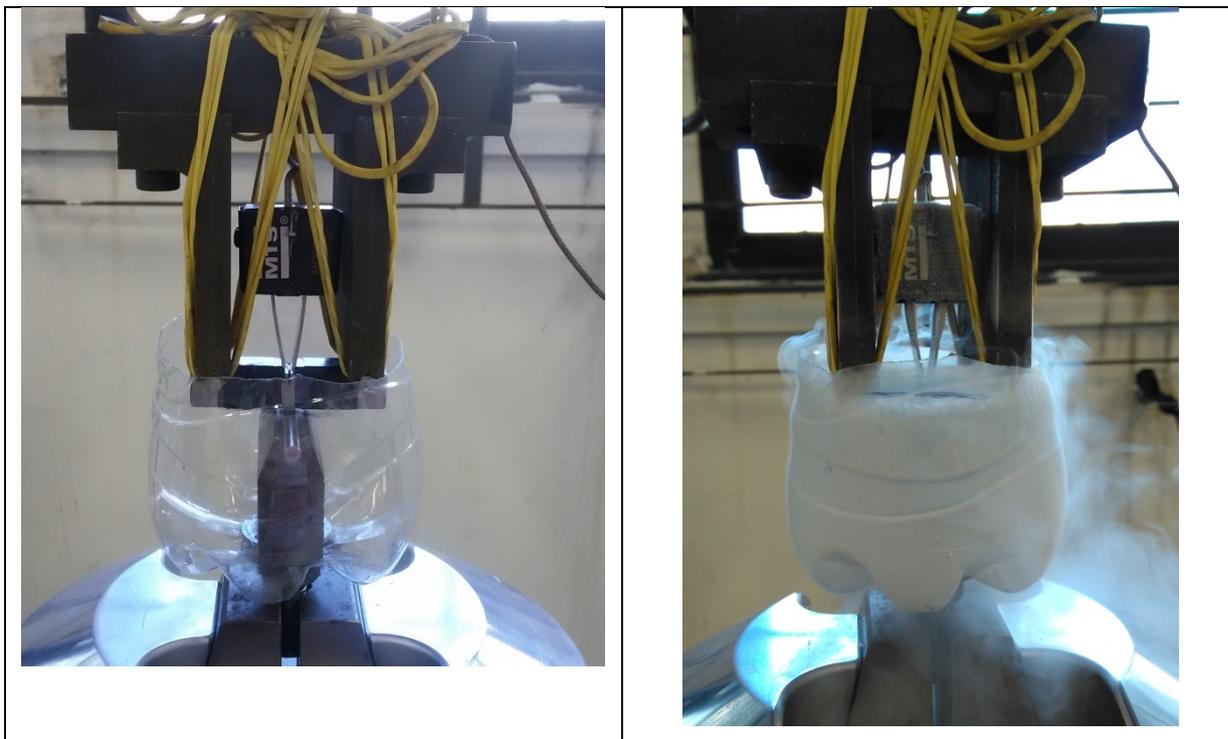
Figura 45 – Equipamento utilizado para os ensaios de tenacidade à fratura.



Fonte: OLIVEIRA (2014).

Para execução dos ensaios à temperatura criogênica utilizou-se nitrogênio líquido (NL) para se obter a temperatura de  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ , temperatura de trabalho para a qual as ligas deverão ser utilizadas. Foi utilizado um reservatório plástico em forma de funil, onde o tarugo cilíndrico de fixação do cutelo foi introduzido, para acondicionar o nitrogênio líquido. A configuração de montagem do corpo de prova no equipamento foi invertida, com o cutelo ficando para baixo do corpo de prova, e os apoios e *clip gage* ficando acima do corpo de prova. A Figura 46 abaixo mostra um corpo de prova montado no reservatório e na máquina de universal de ensaios dinâmicos utilizada, em (a) sem nitrogênio líquido e em (b) com nitrogênio líquido.

Figura 46 - Corpo de prova montado no reservatório e na máquina de ensaios universal, a) sem nitrogênio líquido, b) nitrogênio líquido adicionado ao reservatório.



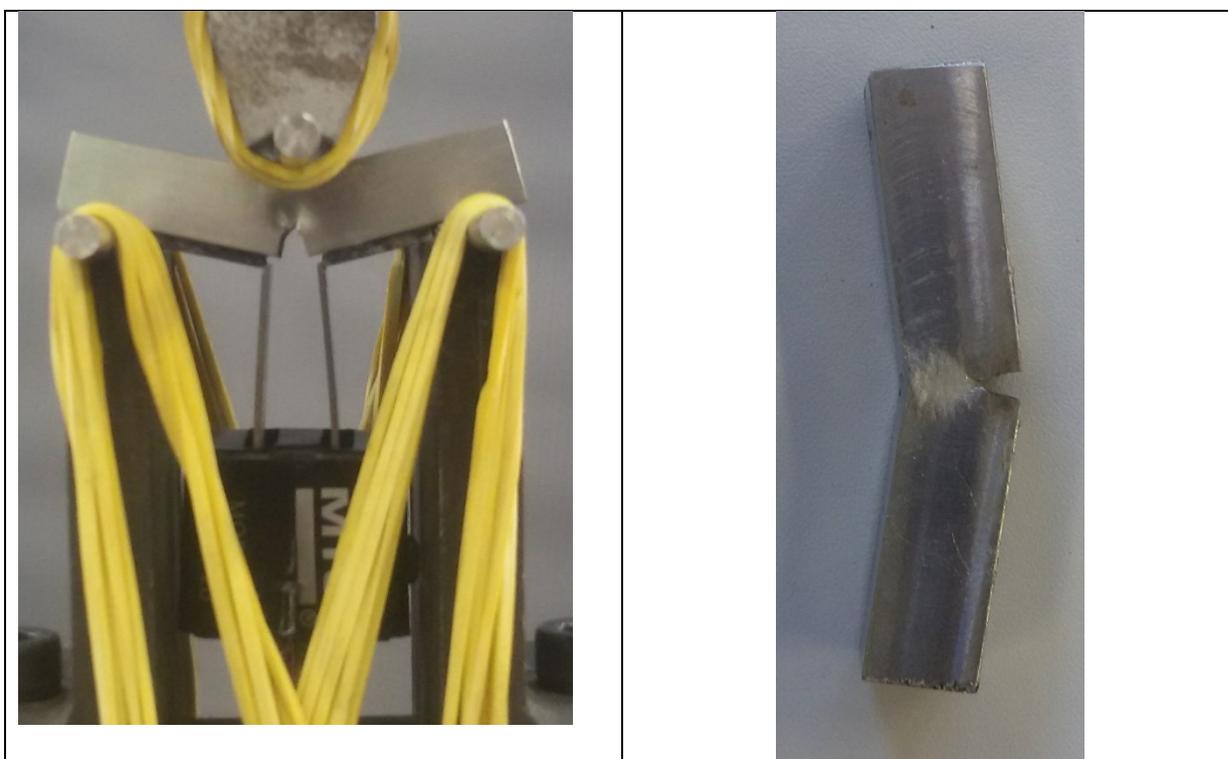
Fonte: Autor.

Os corpos de prova foram mantidos submersos em nitrogênio líquido por um tempo de aproximadamente 10 minutos antes do início do ensaio para que ocorresse a homogeneização da temperatura dos mesmos. Durante todo o ensaio foi necessária a reposição do nitrogênio líquido para que fosse mantida a temperatura criogênica dentro do reservatório e no corpo de prova. Após o ensaio foi realizado o mesmo procedimento dos ensaios de tração para evitar a oxidação oriunda do vapor d'água condensado formado em sua superfície.

Os corpos de prova foram pré-trincados por fadiga com carregamento cíclico e controle de  $\Delta K$  crescente, a razão de carregamento utilizada foi 0,1; a frequência variável entre 10 e 20 Hz, e o  $K_{máx}$  nos últimos ciclos foi  $10 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . Os ensaios foram realizados com taxa de carregamento de 1 mm/min. O objetivo da pré-trinca é fornecer uma trinca por fadiga reta e aguda que não seja influenciada pela ponta do entalhe usinado, e a subsequente taxa de propagação de trinca não seja influenciada pela mudança na forma da ponta da trinca ou pelo histórico de forças. O critério de parada foi a obtenção do comprimento da pré-trinca que segundo a norma para os corpos de prova utilizados deveria estar entre 1,45 e 4,2 mm. Foi escolhido 1,5 mm.

Após a abertura da pré-trinca, executa-se o ensaio de CTOD com aplicação de carga monotônica. O critério de parada do ensaio foi de fratura das amostras ou obtenção da carga máxima possível para as amostras não fraturadas. Após o término do ensaio, os corpos de prova não fraturados foram pós-fadigados para que a frente de propagação estável ficasse em evidência e pudesse ser medida. Nenhum dos corpos de prova ensaiados fraturou. Na Figura 47 (a), abaixo, podemos ver um corpo de prova durante o ensaio de CTOD, e na Figura 47 (b), um corpo de prova após o ensaio.

Figura 47 – a) corpo de prova sob ensaio de CTOD; b) corpo de prova após o ensaio de CTOD.



Fonte: Autor.

#### 4.2.5.1 Validação dos corpos de prova e tratamento dos resultados

Após a separação dos corpos de prova em duas partes foram tiradas fotografias das superfícies de fratura para análise de validação dos ensaios segundo a Norma ISO 12135:2016(E). Foi utilizado o microscópio estereoscópio marca Zeiss modelo Stemi 2000-Ca.

Para a validação dos ensaios é necessário medir a pré-trinca em nove

medidas igualmente espaçadas; as duas medidas mais externas deve estar afastadas devem estar afastadas da extremidade do corpo de prova a 1% da medida B. As medidas foram realizadas com o auxílio do software ImageJ, a partir das fotografias tiradas no microscópio estereoscópio. A medida  $a_0$  foi calculada pela fórmula:

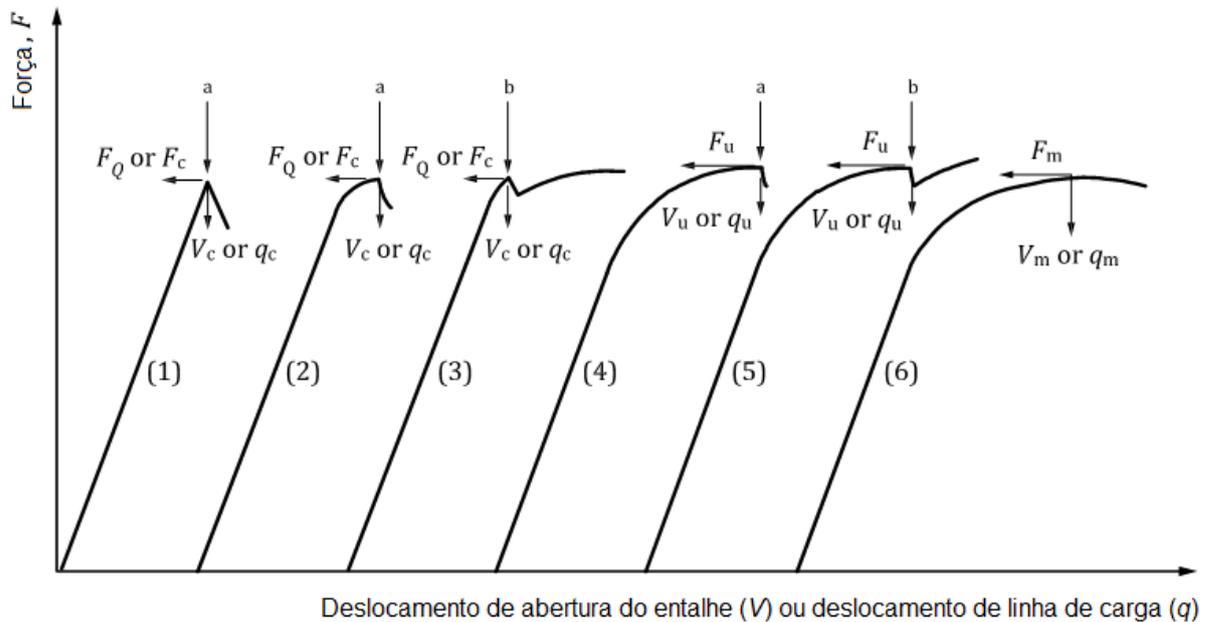
$$a_0 = \frac{1}{8} \left[ \left( \frac{a_1 + a_9}{2} \right) + \sum_{j=2}^{j=8} a_j \right] \quad (11)$$

Os seguintes critérios de validação exigidos pela Norma devem ser observados:

- A diferença entre quaisquer das sete medidas centrais e o comprimento da trinca médio  $a_0$ , não deve exceder 10% de  $a_0$ ;
- Nenhuma medida da pré-trinca de fadiga deve ser menor do que 1,3 mm;
- A razão  $a_0/W$  deve estar compreendida entre 0,45 e 0,70.

O ensaio de CTOD, carga monotônica, fornece dados de carga e deslocamento para obtenção do gráfico Força (kN) versus COD (mm), esse gráfico é utilizado para obtenção de dois parâmetros importantes para o cálculo do CTOD -  $\delta$ , a força máxima ( $F_m$ ) e o componente plástico do comportamento do deslocamento de abertura do entalhe ( $V_p$ ). A forma da curva, comportamento do material, indicará como deverão ser obtidos os parâmetros citados acima. A Figura 48 abaixo, mostra os tipos de curva possíveis, de acordo com a Norma.

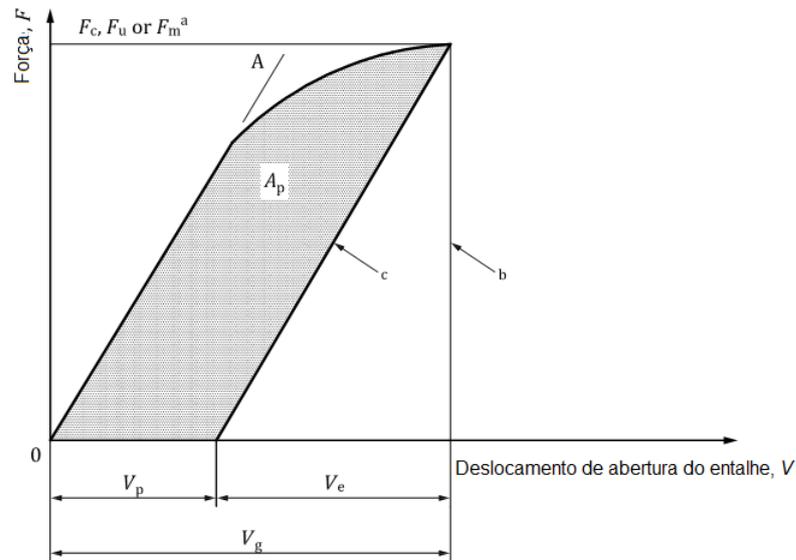
Figura 48 – Tipos de gráficos característicos força versus deslocamento em ensaios de fratura.



Fonte: editado de norma ISO 12135, (2016(E)).

A forma do gráfico encontrada para todos os corpos de prova validados foi a (6) da Figura 48. Portanto, a força máxima ( $F_m$ ) deve ser tomada diretamente do gráfico, assim como o respectivo valor de  $V_m$ . Já o valor de  $V_p$  foi obtido com cálculo de regressão linear através da curva força versus deslocamento utilizando o programa Origin 8.0, seguindo orientação da norma, de acordo com a Figura 49 abaixo.

Figura 49 – Definição de  $V_p$  (para a determinação do CTOD).



Fonte: editado de norma ISO 12135, (2016(E)).

Com os valores de  $F_m$  e  $V_p$  foi calculado o CTOD -  $\delta$ , através da equação:

$$\delta_0 = \left[ \frac{S}{W} \cdot \frac{F}{(B^2W)^{0,5}} \cdot g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) \right]^2 \cdot \frac{1-\nu^2}{2\sigma_E E} + \frac{0,4(W-a_0)}{0,6a_0+0,4W+z} \cdot V_p \quad (12)$$

Onde:

- $F = F_m$  - força máxima aplicada;
- $S$  - “span” ou distância dos centros dos roletes;
- $B$  - Espessura dos corpos de prova;
- $W$  - largura do corpo de prova;
- $\nu$  - Coeficiente de Poisson;
- $z$  - Altura da cunha do “clip-gauge”.
- $a_0$  – Pré-trinca;
- $V_p$  – deslocamento de deformação plástica.

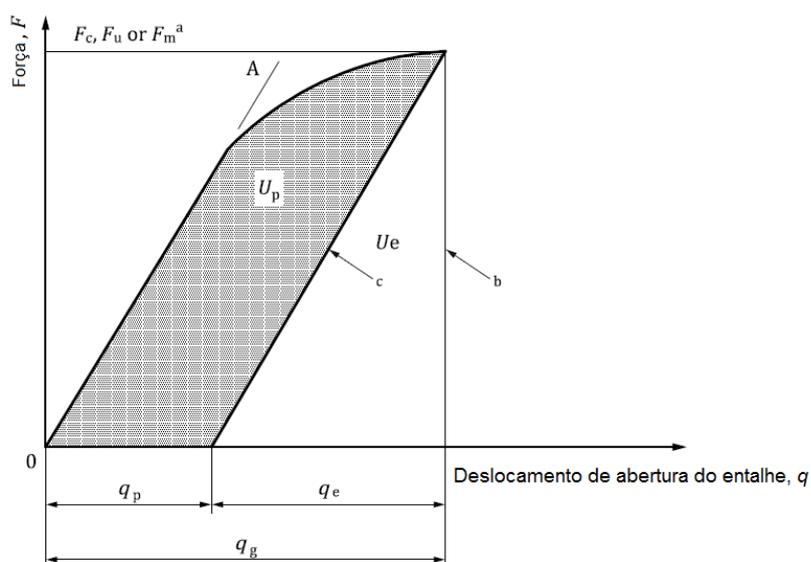
#### 4.2.5.2 Cálculo da integral - J

A tenacidade à fratura também foi verificada e calculada em termos da Integral J, através da equação abaixo:

$$J_0 = \left[ \frac{FS}{BW^{1,5}} g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) \right]^2 \cdot \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1,9U_p}{B(W-a_0)} \quad (13)$$

A força máxima F foi obtida diretamente do gráfico, assim como foi feito para o cálculo do CTOD. Da mesma forma que os outros parâmetros que também estão presentes no cálculo do CTOD. A exceção é o parâmetro  $U_p$  que é obtido através da integração total da área sob a curva força versus deslocamento subtraída da área do triângulo  $U_e$  indicado na Figura 50.

Figura 50 – Definição de  $U_p$  (para determinação da Integral J).



Fonte: editado da norma ISO 12135, (2016(E)).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados dos procedimentos experimentais que foram utilizados para atingir os objetivos desse trabalho.

Para facilitar a discussão sobre as ligas modelo de aço Alto-Mn TWIP desenvolvidas nesse trabalho, foram adotadas as seguintes notações quanto às composições químicas das ligas estudadas e as temperaturas utilizadas nos experimentos:

- 30Mn26C – 29,5 %Mn e 0,26 %C;
- 25Mn32C – 25 %Mn e 0,32 %C;
- 22Mn53C – 22,21 %Mn e 0,53 %C;
- 20Mn62C – 19,7 %Mn e 0,62 %C;
- A – temperatura ambiente – 25 °C;
- NL – temperatura criogênica do nitrogênio líquido - -196°C.

### 5.1 Análise química quantitativa

Na Tabela 13, abaixo, são apresentados os resultados de composição química das quatro ligas de aço alto Mn fornecidas pelo fabricante FAI. A análise foi obtida por fluorescência de raios-X com exceção do elemento químico carbono, que foi medido por combustão pelo método gasométrico.

Tabela 13 – Composição Química das Quatro Ligas de Aço Alto Mn (% em peso).

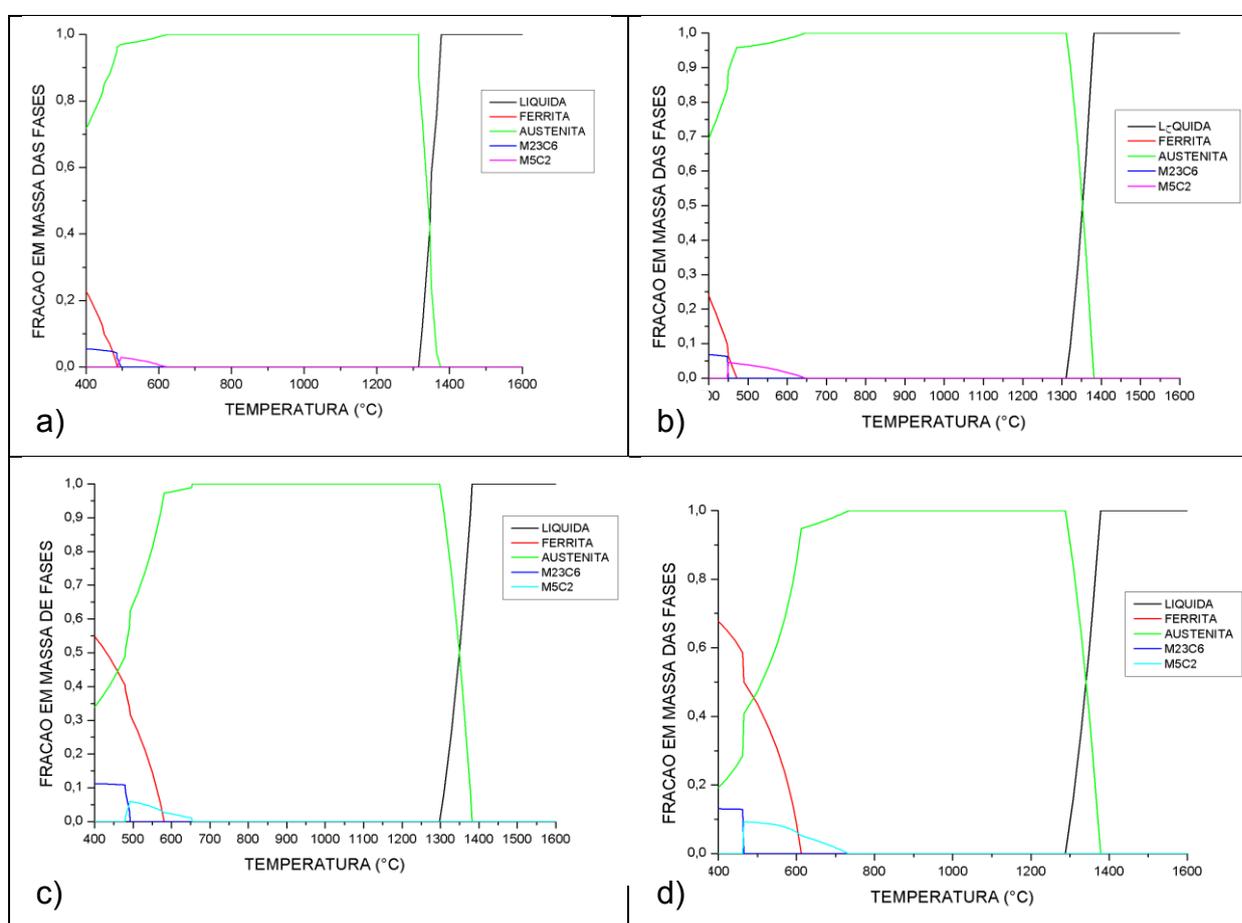
Ligas	Mn	C	Si	Al	Cr	Fe
<b>30Mn26C</b>	29,50	0,26	1,62	1,17	0,22	Bal.
<b>25Mn32C</b>	25,00	0,32	1,51	1,05	0,29	Bal.
<b>22Mn53C</b>	22,21	0,53	2,51	3,40	0,48	Bal.
<b>20Mn62C</b>	19,70	0,62	2,80	3,65	0,54	Bal.

Fonte: Autor.

## 5.2 Análise termodinâmica

De posse da composição química foi possível obter os diagramas de fração em massa de fases das quatro ligas estudadas, utilizando o *software* Thermocalc®, os quais são apresentados na Figura 51 abaixo. É possível ver que todas as ligas apresentaram apenas as fases ferrita ( $\alpha$ ), austenita ( $\gamma$ ), e os carbonetos M23C6 e M5C2.

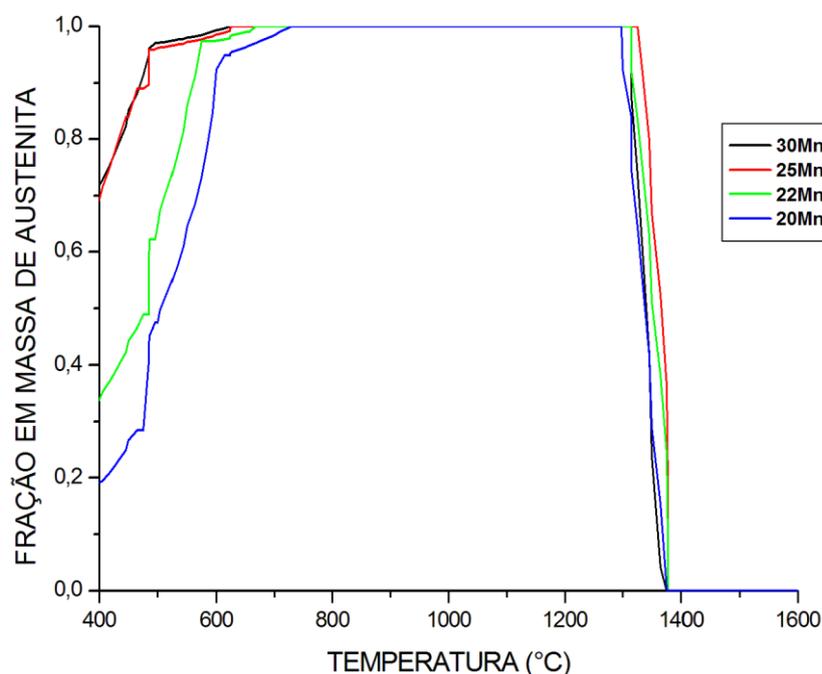
Figura 51 – Diagrama de fração em massa de fases a) 30Mn26C; b) 25Mn32C; c) 22Mn53C; d) 20Mn62C.



Fonte: Autor

A partir dos gráficos da Figura acima foi obtido o diagrama da fração em massa da fase austenítica em função da temperatura. Através desse diagrama é possível determinar a temperatura de solubilização teórica das ligas. Abaixo na Figura 52 o diagrama é mostrado para as quatro ligas em estudo.

Figura 52 – Diagrama de Fração em Massa de Austenita em Função da Temperatura para Quatro Ligas de Aço Alto Mn.



Fonte: Autor.

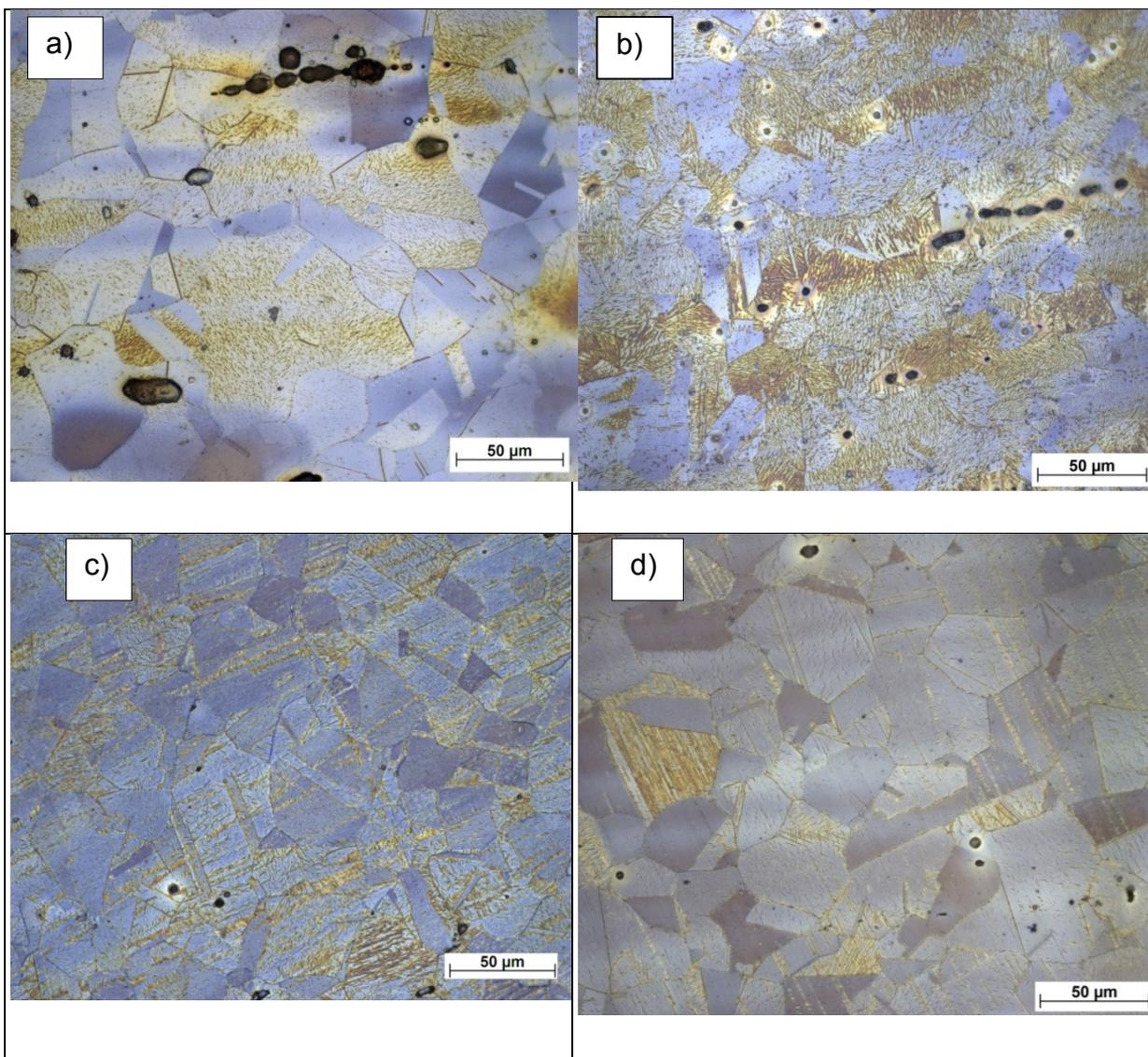
A faixa de temperatura em que temos 100% de austenita nas quatro ligas estudadas vai de 727 a 1297°C. Confirma-se o efeito do Mn nas quatro ligas através do extenso campo austenítico apresentado pelas mesmas nos diagramas acima. Portanto é possível solubilizar as quatro ligas para obtenção de austenita em qualquer temperatura dentro dessa faixa. Isso de acordo com essa simulação.

### 5.3 Microscopia ótica

Após preparação metalográfica com ataques químicos já descritos na seção métodos podemos observar as microestruturas apresentadas nas Figuras 53 a 55.

As microestruturas das quatro ligas de aço alto-Mn antes de serem submetidas aos ensaios mecânicos são puramente austeníticas com presença esporádica de maclas térmicas e bandas de deformação devido à laminação à quente, como podemos visualizar nas Figuras 53 (a-d). As estruturas consistem de grãos de austenita para as quatro ligas com tamanho variando de 26,88 a 31,77  $\mu\text{m}$ , tamanho de grão ASTM 7,0 a 7,5. Pode-se notar também a grande presença de microporos remanescentes do processo de fundição.

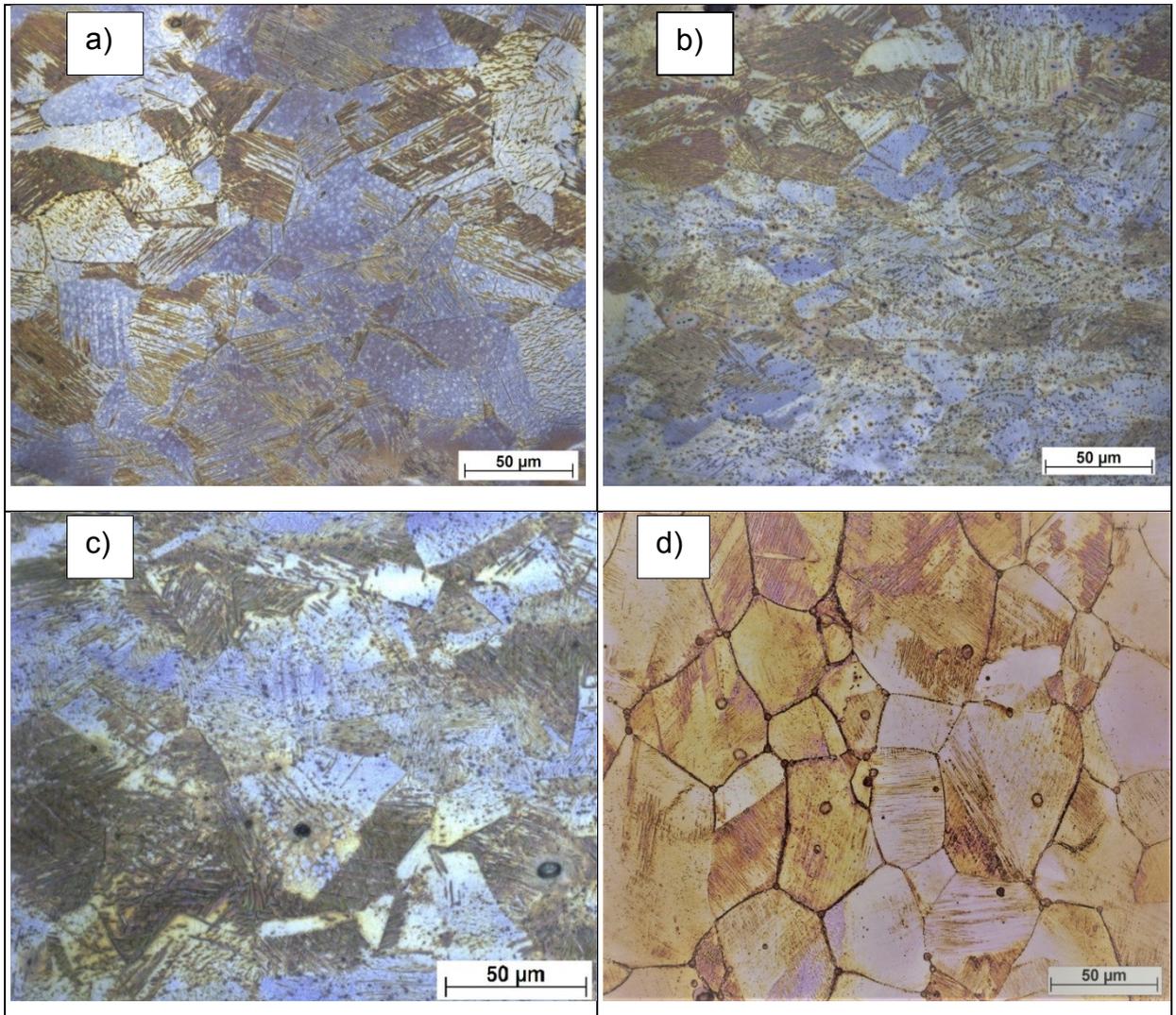
Figura 53 - Microestruturas das quatro ligas de aço alto – Mn antes dos ensaios de tração; a) 30Mn26C; b) 25Mn32C; c) 22Mn53C; d) 20Mn62C.



Fonte: Autor.

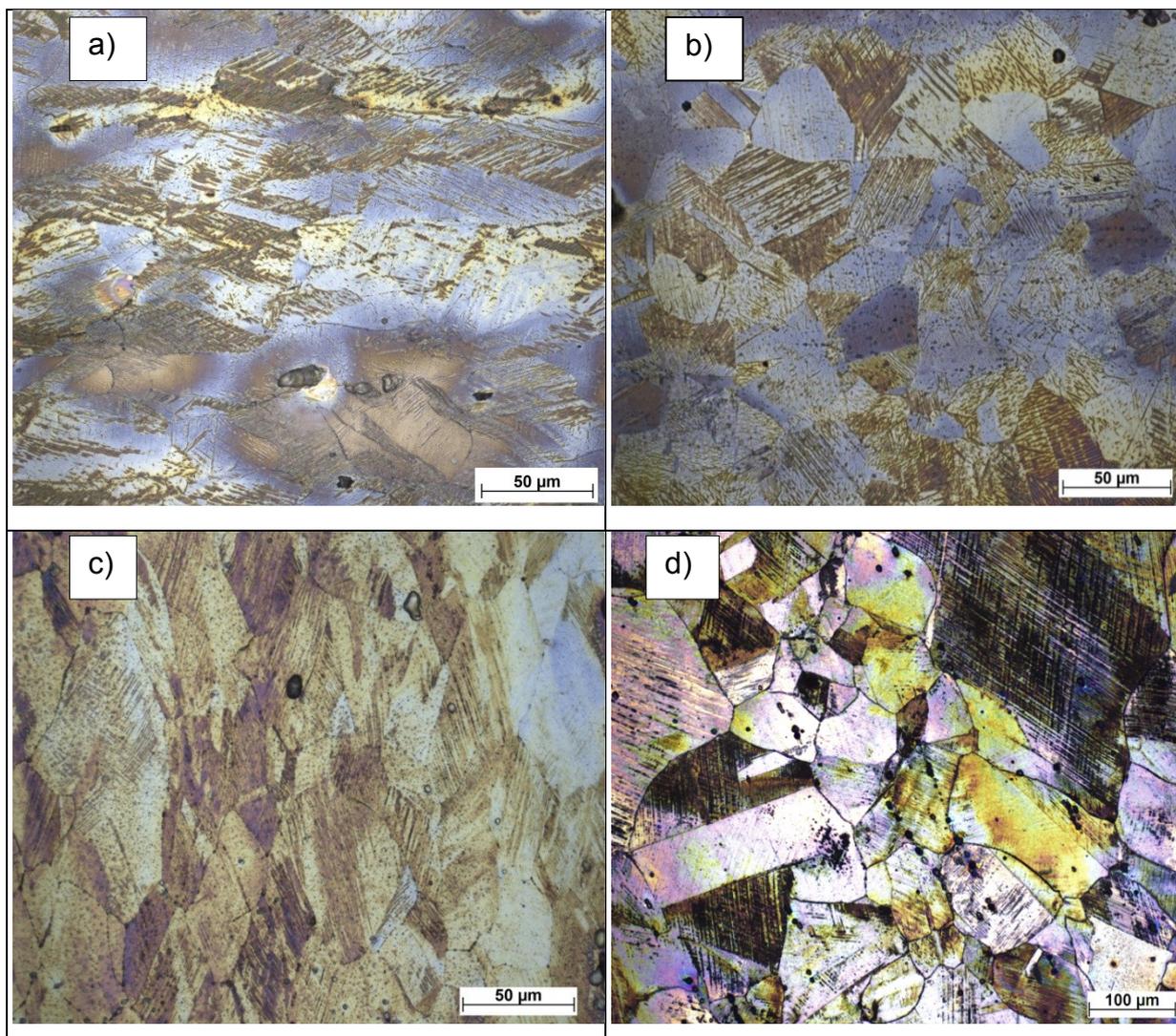
Nas Figuras 54 (a-d) e 55 (a-d) abaixo são apresentadas as microestruturas da quatro ligas após serem deformadas pelo ensaio a tração, nas temperaturas ambiente e criogênica, respectivamente. Em ambas as temperaturas e em todas as ligas nota-se o numeroso aparecimento de maclas mecânicas nas microestruturas de todas as ligas.

Figura 54 - Microestrutura das quatro ligas de aço alto – Mn após ensaio de tração a temperatura ambiente (A); a) 30Mn26C; b) 25Mn32C; c) 22Mn53C; d) 20Mn62C.



Fonte: Autor.

Figura 55 - Microestrutura das quatro ligas de aço alto – Mn após ensaio de tração a temperatura criogênica (NL); a) 30Mn26C; b) 25Mn32C; c) 22Mn53C; d) 20Mn62C.



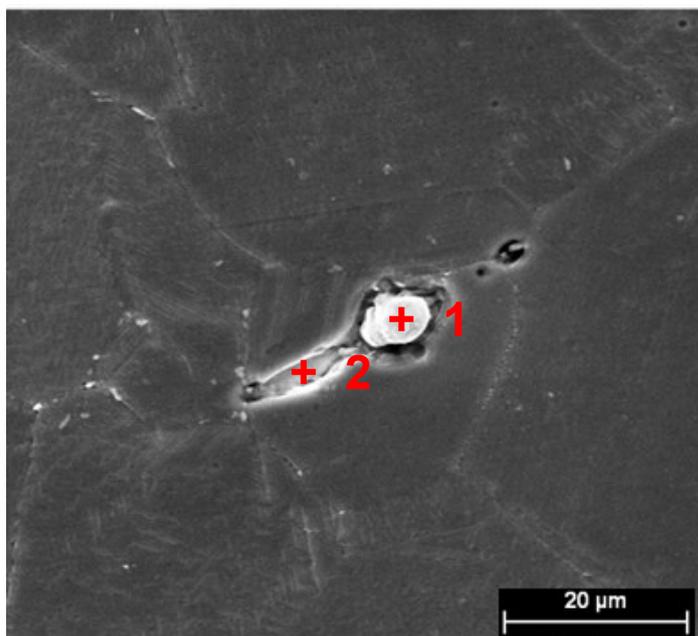
Fonte: Autor.

#### 5.4. Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva

As micrografias das ligas modelo de aço Alto-Mn TWIP foram feitas no MEV no modo SE, para análise microestrutural após preparação metalográfica e ataque. O principal objetivo era identificar as heterogeneidades que apareceram no interior dos grãos nas amostras antes do ensaio de tração, para diferenciá-las entre maclas mecânicas, alguma nova fase, inclusão ou porosidades. Para tanto, foi realizada análise de EDS pontual nessas heterogeneidades.

A Figura 56 apresenta a micrografia obtida por MEV da liga 30Mn26C na condição laminada a quente e solubilizada a 1150 °C com a medida de EDS ao lado.

Figura 56 – Análise de EDS e microestrutura do aço Alto-Mn 30Mn26C laminado a quente e solubilizado a 1150 °C.



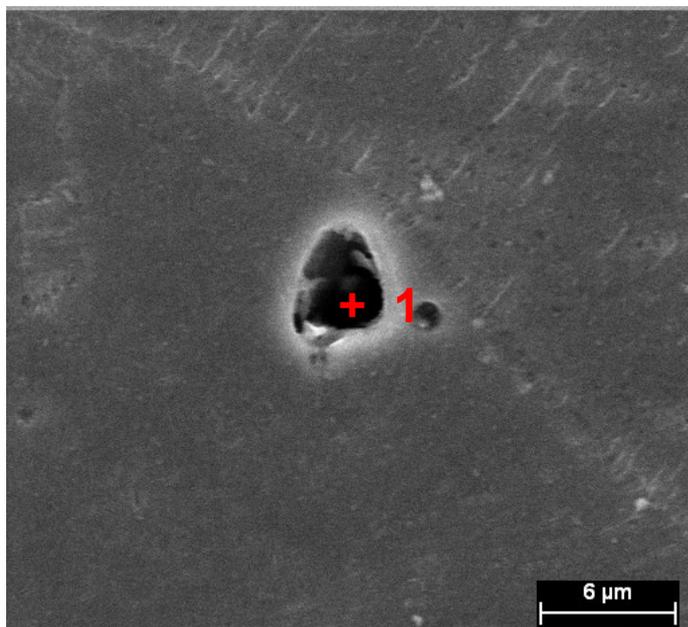
EDS	PONTO	
	1	2
% p.		
Mn	37,05	13,44
S	31,80	33,18
Fe	10,16	35,88
Al	11,08	16,59
Ca	7,51	0,00
Mg	1,83	0,00

Fonte: Autor.

Observa-se uma inclusão de sulfeto de manganês, principalmente pelos resultados de composição química do ponto 2 com elevados teores de enxofre e manganês. O ponto 1 também apresentou teores elevados de enxofre e manganês juntamente com teores de impurezas como cálcio, magnésio e alumínio provenientes da siderurgia. A forma alongada da inclusão também confirma a caracterização da inclusão de sulfeto de manganês.

Na Figura 57 observamos a micrografia obtida por MEV da liga 25Mn32C na condição laminada a quente e solubilizada a 1150 °C com a medida de EDS ao lado.

Figura 57 – Análise de EDS e microestrutura do aço Alto-Mn 25Mn32C laminado a quente e solubilizado a 1150 °C.



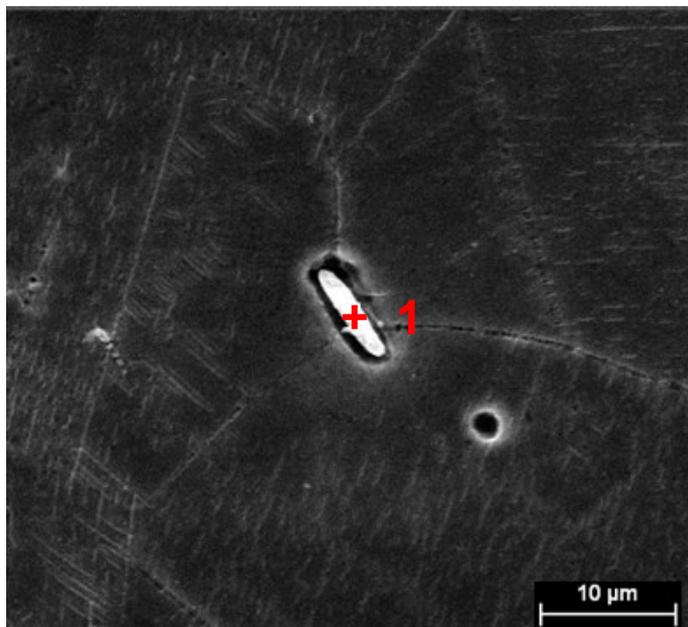
EDS	Ponto
% p.	1
Mn	24,26
Si	1,65
Fe	67,26
Al	6,83

Fonte: Autor.

Observando a figura e o EDS se vê uma porosidade, pois a composição química apresentada é semelhante a composição da própria liga 25Mn32C.

A Figura 58 apresenta a micrografia obtida por MEV da liga 22Mn53C na condição laminada à quente e solubilizada a 1150 °C com a medida de EDS ao lado.

Figura 58 – Análise de EDS e microestrutura do aço Alto-Mn 22Mn53C laminado a quente e solubilizado a 1150 °C.



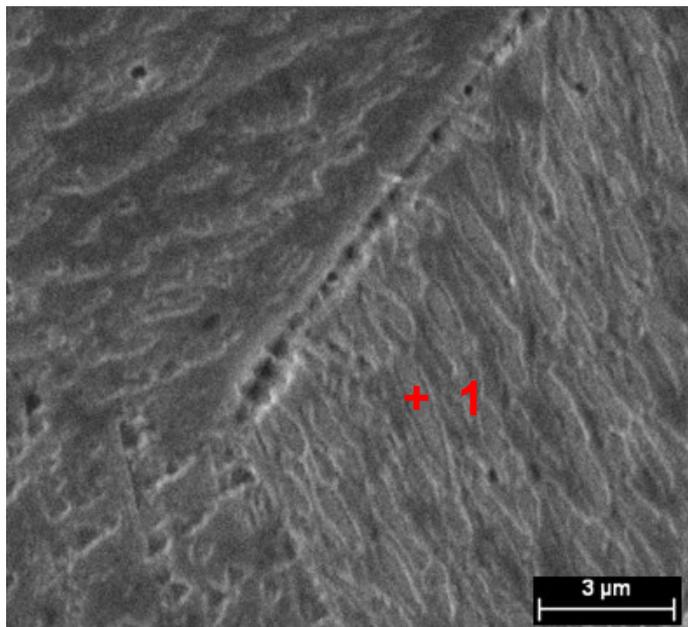
EDS	Ponto
% p.	1
Mn	47,15
S	26,70
Fe	23,58
Al	1,35
Si	1,22

Fonte: Autor.

Novamente verifica-se uma inclusão de sulfeto, agora na liga 22Mn53C, essa bem caracterizada com forma alongada e composição química elevada de enxofre e manganês, encontrada nos contornos dos grãos.

A Figura 59 apresenta a micrografia obtida por MEV da liga 20Mn62C na condição laminada à quente e solubilizada a 1150 °C com a medida de EDS ao lado. As maclas mecânicas superficiais oriundas do processo de lixamento ao serem observadas no MEV tinham uma aparência de segunda fase, portanto, foi realizado EDS pontual na macla mecânica para verificação e constatação de composição química.

Figura 59 – Análise de EDS e microestrutura do aço Alto-Mn 20Mn62C laminado a quente e solubilizado a 1150 °C.



EDS	Ponto
%p.	1
Fe	75,69
Mn	20,40
Al	2,25
Si	1,66

Fonte: autor.

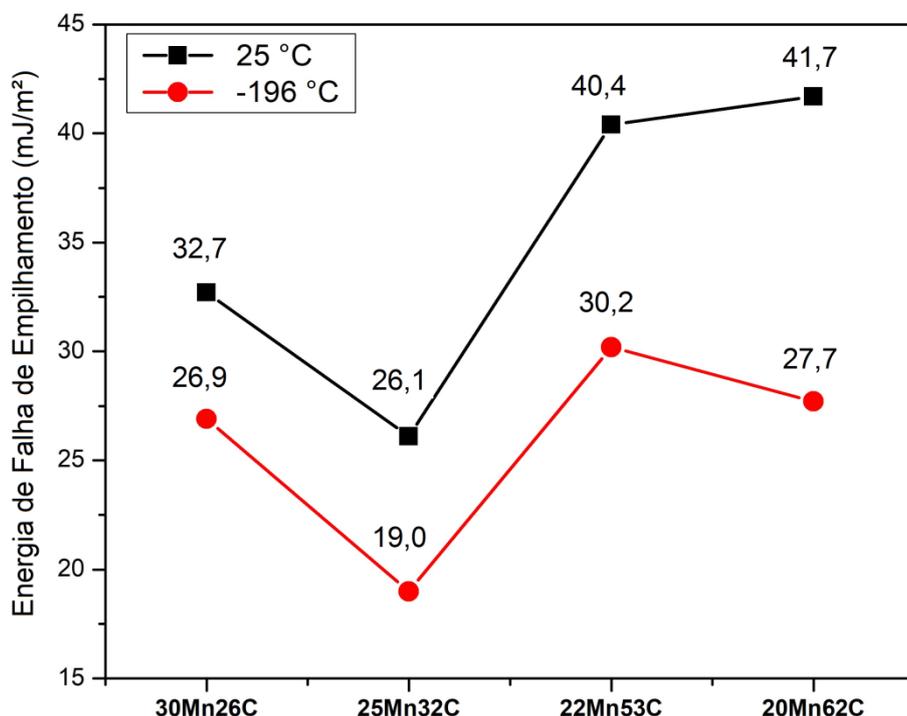
Quando se observa a composição química obtida na análise da macla mecânica vê-se que é muito aproximada a composição da liga 20Mn62C, confirmada assim a sua existência e não a de uma possível segunda fase, carboneto ou fase deletéria.

### 5.5 Energia de falha de empilhamento

As energias de falha de empilhamento foram calculadas de acordo com o que vem sendo descrito na literatura, para as temperaturas ambiente e criogênica que foram as condições dos ensaios mecânicos.

As energias de falha de empilhamento calculadas para as quatro ligas de aço alto-Mn são apresentadas na Figura 60, para as temperaturas ambiente (25°C) e criogênica (-196°C). Os valores de EFE, na temperatura ambiente, são 32,7, 26,1, 40,4 e 41,7 mJ/m<sup>2</sup> para as ligas 30Mn26C, 25Mn32C, 22Mn53C e 20Mn62C, respectivamente.

Figura 60 - Energia de Falha de Empilhamento a 25° C e -196 °C para as quatro ligas de aço alto Mn.



Fonte: Autor.

É possível ver que as ligas 22Mn53C e 20Mn62C tem os maiores valores de EFE a temperatura ambiente, devido principalmente ao teor de alumínio aproximadamente três vezes maior que as outras duas ligas. Pesquisas mostram a grande influência do Alumínio no aumento da EFE. Além de possuírem teores de carbono maiores que as outras duas ligas (30Mn26C e 25Mn32C), apesar de menores teores de manganês. A liga 25Mn32C possui o menor valor de EFE, apesar de apresentar teor de alumínio semelhante à liga 30Mn26C, possui teor de Mn 17% menor e teor de carbono 18% maior. Constata-se, portanto, as grandes influências do manganês e do carbono na EFE (CURTZE; KUOKKALA, 2010; DUMAY et al., 2008; XIONG et al., 2014).

Os valores da EFE a temperatura criogênica são 26,9, 19,0, 30,2 e 27,7 mJ/m² para as ligas 30Mn26C, 25Mn32C, 22Mn53C e 20Mn62C, respectivamente. Todas com valores muito aproximados, à exceção da liga 25Mn32C que apresenta EFE ligeiramente menor que as demais, o que se justifica mais uma vez por apresentar alumínio inferior aos das ligas 22Mn53C e 20Mn62C, e menor teor de Mn que a liga 30Mn26C, sendo que esses elementos aumentam a EFE

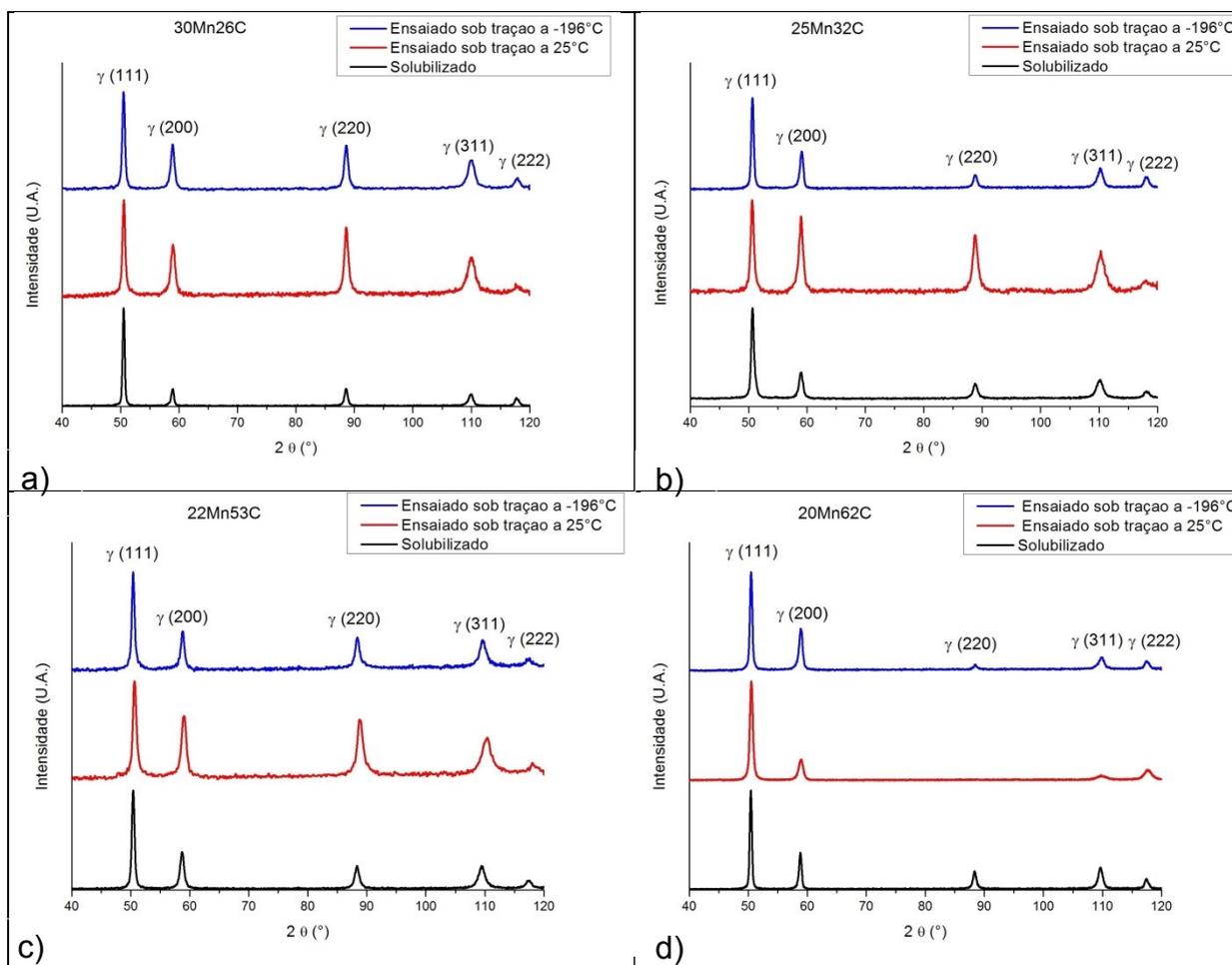
significativamente (CURTZE; KUOKKALA, 2010; DUMAY et al., 2008; SATO et al., 2011, Xiong, 2014).

Se nota o efeito de redução da energia entre os ensaios realizados a temperaturas diferentes, já que o modelo termodinâmico de cálculo da EFE é dependente da temperatura. E, que pelos valores obtidos, todas as ligas, tanto à temperatura criogênica como à temperatura ambiente, terão como mecanismos de transformação o deslizamento de discordâncias e a maclagem mecânica. Não ocorrerá, portanto, o aparecimento de novas fases, tais como, as martensitas  $\epsilon$  e  $\alpha'$  em nenhum dos casos.

## **5.6 Análise por difração de raios-X**

As análises de Difração de Raios-X foram realizados nas quatro ligas estudadas na condição laminado a quente e solubilizado a 800 °C antes de sofrerem deformação sob tração, após ensaio de tração a temperatura ambiente, e após ensaio de tração a temperatura criogênica. Os difratogramas são apresentados na Figura 61.

Figura 61 - Difratogramas de Raios-x das quatro ligas de aço alto Mn antes e após os ensaios de tração a temperaturas ambiente e criogênicas



Fonte: Autor.

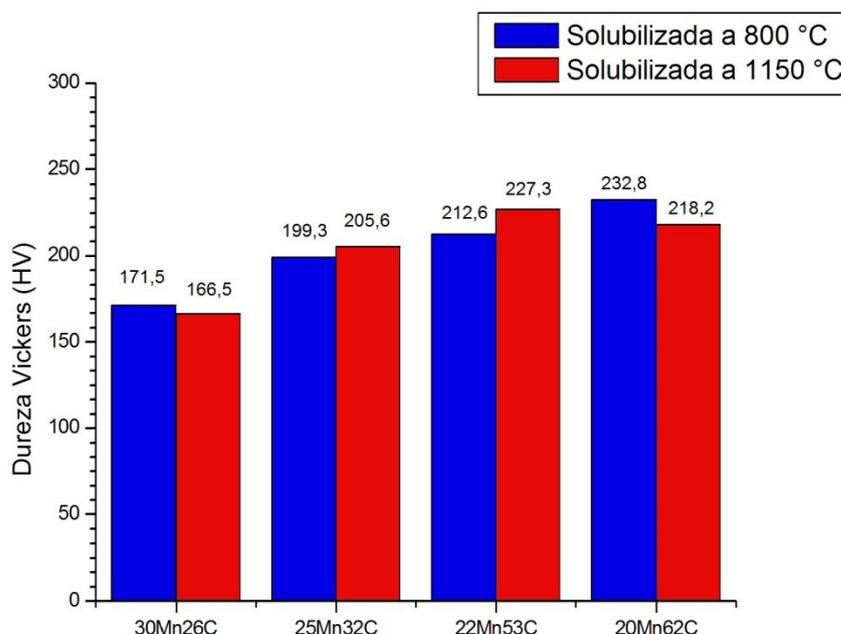
O resultado dos difratogramas acima vem, portanto, confirmar os resultados obtidos com modelo termodinâmico para os cálculos de EFE das ligas. Ou seja, não foram encontrados nenhum dos dois tipos de martensita,  $\varepsilon$  ou  $\alpha'$ , comumente encontradas nas ligas TRIP, através da transformação por deformação. Fato esse que nos leva a classificar as quatro ligas ensaiadas como ligas de aço TWIP.

## 5.7 Medidas de dureza

Os valores de medida de Dureza Vickers foram realizadas nas amostras que foram solubilizadas após a laminação a quente a 1150 °C e nas amostras que foram solubilizadas a 800 °C. Com o objetivo de identificar alguma variação de ductilidade devido à diferença no tamanho de grão ou de uma presença maior de porosidades e inclusões em uma determinada liga.

A Figura 62 apresenta os valores de dureza das ligas modelo de aço Alto-Mn TWIP.

Figura 62 – Representação dos valores de dureza das ligas solubilizadas a 1150 °C e solubilizadas a 800 °C.



Fonte: Autor.

É possível ver que o ensaio de dureza confirma a importância do carbono em ligas Fe-Mn. Em recente artigo publicado na revista Nature por LEE et al. (2017) investigando as propriedades de tração de três aços austeníticos Fe-Mn com energia de falha de empilhamento e tamanhos de grão semelhantes, mas diferentes concentrações de carbono eles concluíram que quando a concentração de carbono aumentou, tanto o limite de resistência quanto a ductilidade melhoraram significativamente. Isso indica que a adição de carbono resulta em uma proporcionalidade entre resistência mecânica e ductilidade, em vez de uma competição entre essas propriedades que é o que se verifica na maioria das ligas metálicas. Nas ligas estudadas nesta tese, foi constatada uma pequena variação no tamanho de grão das quatro ligas entre as duas diferentes temperaturas de solubilização.

## 5.8 Ensaio de tração

Os ensaios de tração foram realizados nas temperaturas ambiente (~25 °C) e criogênica (-196 °C) com 3 corpos de prova cilíndricos, com tamanho reduzido, para cada uma das ligas de aço Alto-Mn TWIP. A Tabela 14 apresenta os valores das propriedades mecânicas obtidas nos ensaios juntamente com o valor de EFE calculado.

Tabela 14 – Propriedade mecânicas de tração obtidas no ensaio de tração para as quatro ligas de aço Alto-Mn TWIP, ao lado da EFE.

TEMP. DE ENSAIO	LIGAS DE AÇO ALTO-Mn	TENSÃO DE ESCOAMENTO (MPa)	RESISTÊNCIA MECÂNICA (MPa)	ALONGAMENTO (%)	EFE (mJ/m <sup>2</sup> )
25°C	30Mn26C	380 ± 50	763 ± 31	58 ± 0,8	32,7
	25Mn32C	384 ± 51	888 ± 55	48,4 ± 4,4	26,1
	22Mn53C	393 ± 55	889 ± 29	63,8 ± 6,3	40,4
	20Mn62C	453 ± 21	948 ± 42	64,7 ± 3,2	41,7
-196°C	30Mn26C	593 ± 61	1020 ± 43	28 ± 6,7	26,9
	25Mn32C	600 ± 60	971 ± 65	7,4 ± 4,6	19,0
	22Mn53C	672 ± 45	1119 ± 38	19,7 ± 0,8	30,2
	20Mn62C	760 ± 25	1100 ± 60	11,4 ± 4	27,7

Fonte: Autor.

O mesmo comentário apresentado no tópico referente aos resultados de dureza vale para os ensaios de tração. As ligas com maior teor de carbono apresentaram maior resistência mecânica e limite de resistência elástico. A liga 25Mn32C apresentou os menores valores em quase todas as propriedades, exceção foi a resistência ao escoamento que foi a segunda menor, o que é coerente pois é a liga com menor EFE. Enquanto menor a EFE menor será a disponibilidade do mecanismo de deformação do tipo deslizamento de discordâncias atuar, aumentando a presença de barreiras físicas aos seus movimentos, no caso, as maclas mecânicas.

A Liga 30Mn26C apresenta tendências de ductilidade e tenacidade surpreendentes à temperatura criogênica, apresentando valor de 28% no alongamento quando comparadas com as outras ligas a essa temperatura.

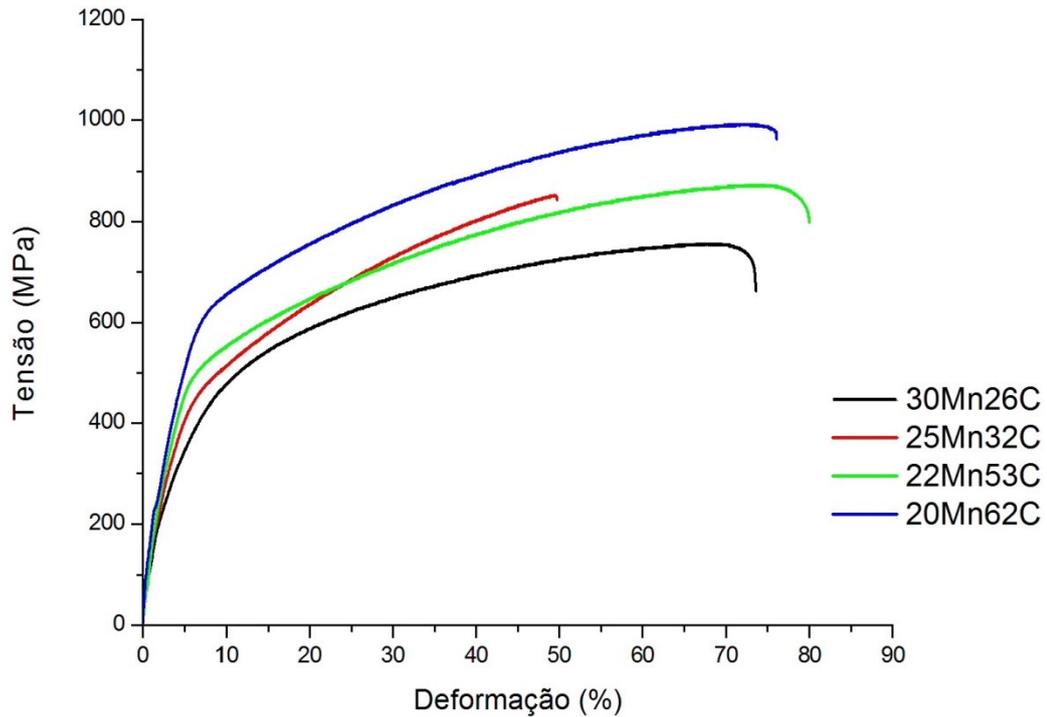
Verifica-se também, na Tabela 14, que a medida que se aumenta os teores de C e Al, e reduz-se os teores de Mn, aumenta-se a tensão de escoamento para as duas condições de temperatura. O mesmo ocorre para a resistência mecânica à temperatura ambiente. À temperatura criogênica esse aumento da tensão de escoamento está associado somente ao aumento do teor de alumínio.

Quando se tenta relacionar a resistência mecânica à tração com a EFE, verifica-se que não há uma concordância de valores proporcionais nem diretamente, nem inversamente. Observa-se que, quanto maior o teor de carbono maior será a resistência mecânica, apesar de que o aumento do teor de alumínio nas ligas 22Mn53C e 20Mn62C, atenua bastante a disparidade de resistência mecânica entre as ligas.

Comparando os resultados de ensaios criogênicos (-196 °C) apresentados na Tabela 14 com os valores da Tabela 7 pode-se concluir que: os valores de tensão de escoamento e tensão de resistência à tração para as ligas modelo de aço alto Mn estudadas são similares aos das ligas de aço alto Mn da pesquisa de Choi et al (2012), e valores de alongamento menores que podem ser atribuídos aos maiores teores de silício das ligas estudadas e porosidades presentes oriundas da fundição.

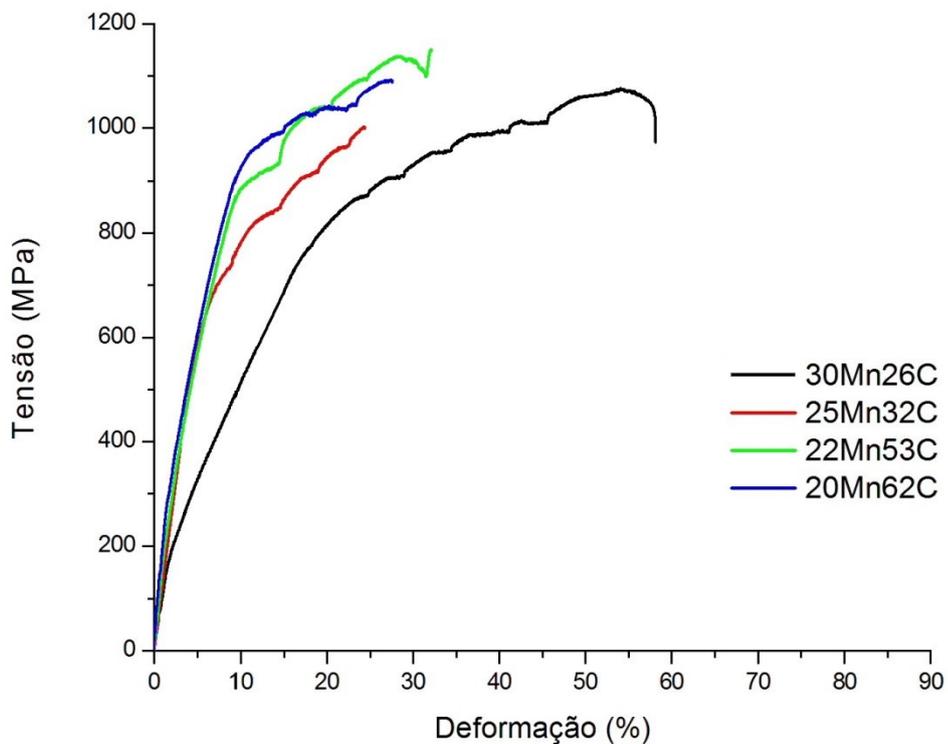
Na Figura 63 se observam as curvas tensão versus deformação de engenharia das quatro ligas de aço Alto-Mn ensaiadas na temperatura ambiente, e na Figura 64, o resultado dos ensaios à temperatura criogênica.

Figura 63 - Curva tensão-deformação de engenharia das quatro ligas de aço alto-Mn ensaiadas à temperatura ambiente (25°C).



Fonte: Autor.

Figura 64 - Curva tensão-deformação de engenharia das quatro ligas de aço alto-Mn ensaiadas à temperatura criogênica (-196°C).

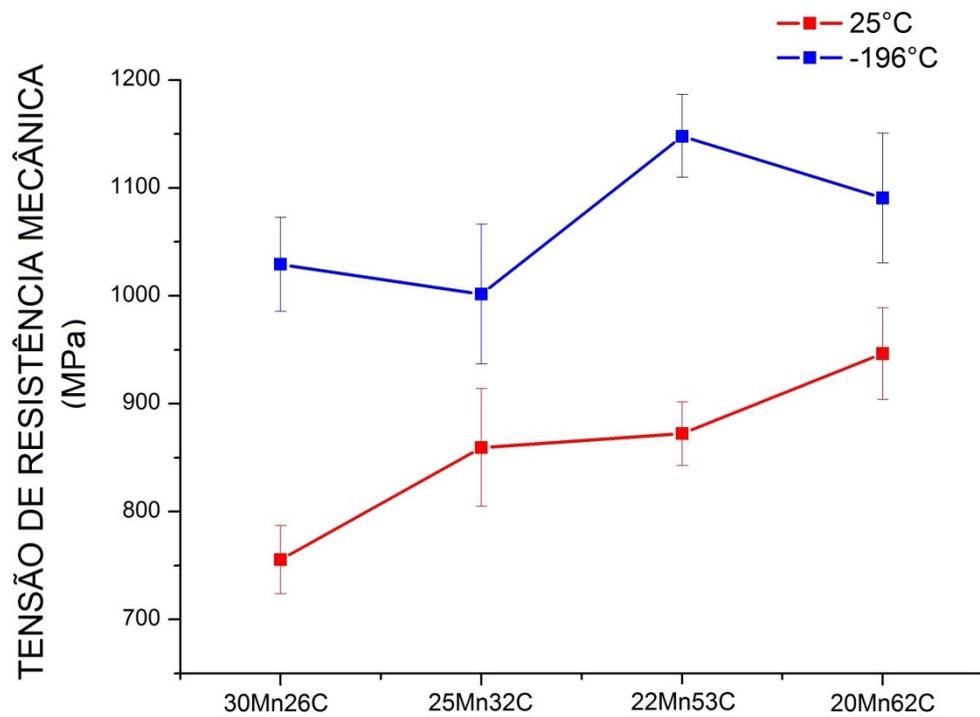


Fonte: Autor.

É possível verificar na Figura 64, o aparecimento de “serrations”, na forma de platôs nas ligas ensaiadas a temperatura criogênica. Uma evidência do fenômeno conhecido como envelhecimento por deformação dinâmica – “Dynamic Strain Aging” (DSA). Esse fenômeno leva a instabilidade de deformação associada com a propagação ou repetição estacionária das bandas de Portevin-Le Chatelier (RAMACHANDRAN; BALDWIN; REED-HILL, 1970; SEOL et al., 2017). Está relacionado a interação entre pares de átomos C-Mn e maclas mecânicas formadas de falhas de empilhamento devido a discordâncias parciais com deformação de cisalhamento nas direções  $\{111\}_\gamma$   $\langle 112 \rangle_\gamma$  que empilha em todo plano atômico  $\{111\}_\gamma$  (HOSFORD, 2005; RODRIGUEZ; VENKADESAN, 1995; YOSHIMURA; SHIMIZU; KITAJIMA, 1982). Uma das causas mais citadas de aparecimento de “serrations” na zona elástica de ligas metálicas é o aquecimento adiabático que ocorre à temperaturas criogênicas. A dissipação do calor devido à deformação se torna difícil, pois o material está circundado de uma camada de gás do nitrogênio líquido. O aumento local de temperatura no corpo de prova gera uma queda de carga devido a maior taxa de deformação plástica gerada pelo nível de tensão aplicado.

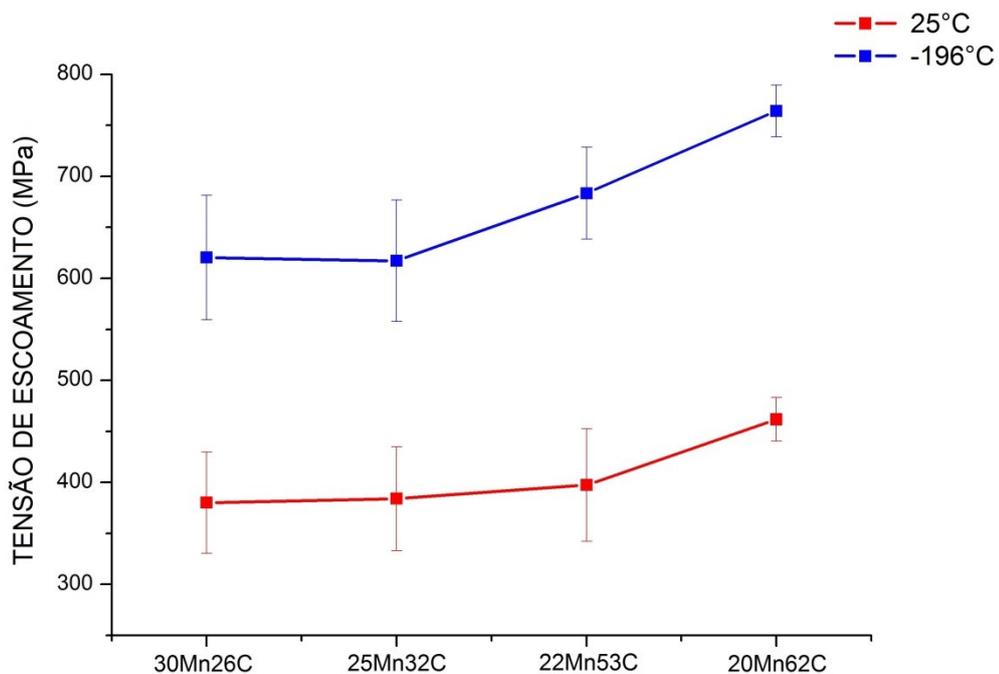
Nas Figuras 65 e 66 são mostrados gráficos comparativos da resistência mecânica e resistência ao escoamento das quatro ligas ensaiadas nas temperaturas ambiente e criogênica, respectivamente.

Figura 65 - Limite de resistência mecânica das quatro ligas de aço alto-Mn ensaiadas à temperatura ambiente.



Fonte: autor.

Figura 66 - Limite de resistência ao escoamento das quatro ligas de aço alto-Mn ensaiadas à temperatura criogênica.

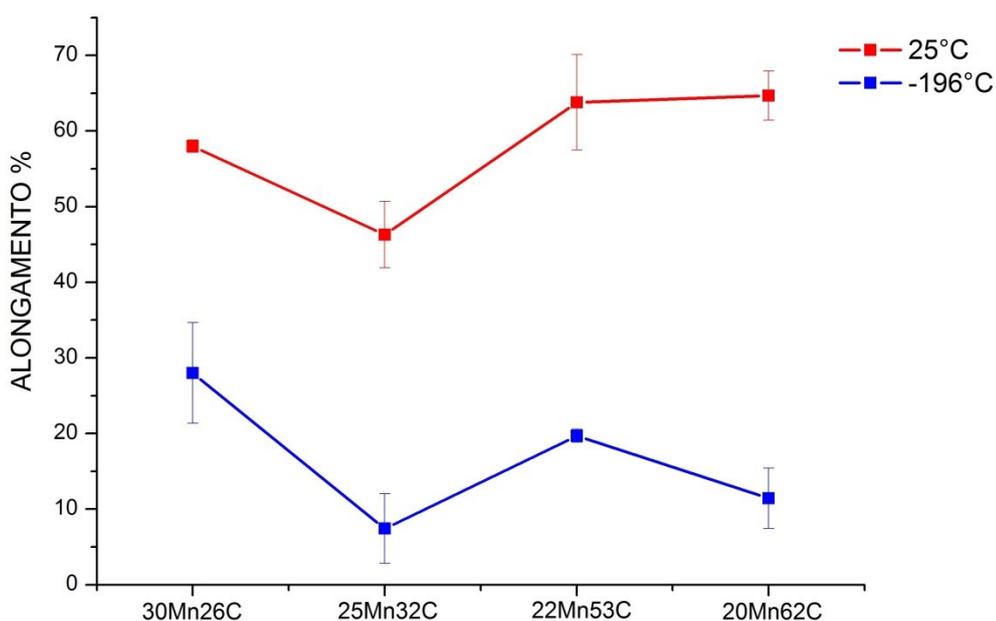


Fonte: Autor.

A tensão de escoamento à temperatura criogênica, Figura 66, é maior do que à temperatura ambiente, devido o movimento de discordâncias encontrar mais barreiras, pois àquela temperatura, as quatro ligas apresentarão uma maior densidade de maclas mecânicas e menor movimento de discordâncias devido à menor EFE. Comparando os valores de tensão de escoamento à temperatura ambiente com os resultados obtidos à temperatura criogênica, vemos que houve um aumento médio na tensão na faixa de 80 a 100%. Sendo que as Ligas 22Mn53C e 20Mn62C obtiveram aumentos proporcionais maiores do que as Ligas 30Mn26C e 25Mn32C. Lembrando que as primeiras possuem teor de alumínio duas vezes maior que as últimas. E a Liga 20Mn62C obteve a maior tensão de escoamento dentre todas as Ligas ensaiadas à temperatura criogênica.

Na Figura 67 abaixo, podemos comparar os valores de alongamento % nas temperaturas ambiente e criogênica das quatro ligas estudadas. O menor alongamento à temperatura ambiente e criogênica foi da liga 25Mn32C. À temperatura criogênica houve uma grande redução no alongamento de todas as ligas, sendo que a liga 30Mn26C teve uma menor redução, 50% em relação à temperatura criogênica, enquanto as outras ligas tiveram uma redução de 75 a 80% em média.

Figura 67 - Alongamento das quatro ligas de aço alto-Mn ensaiadas às temperaturas ambiente (25°C) e criogênica (-196°C).



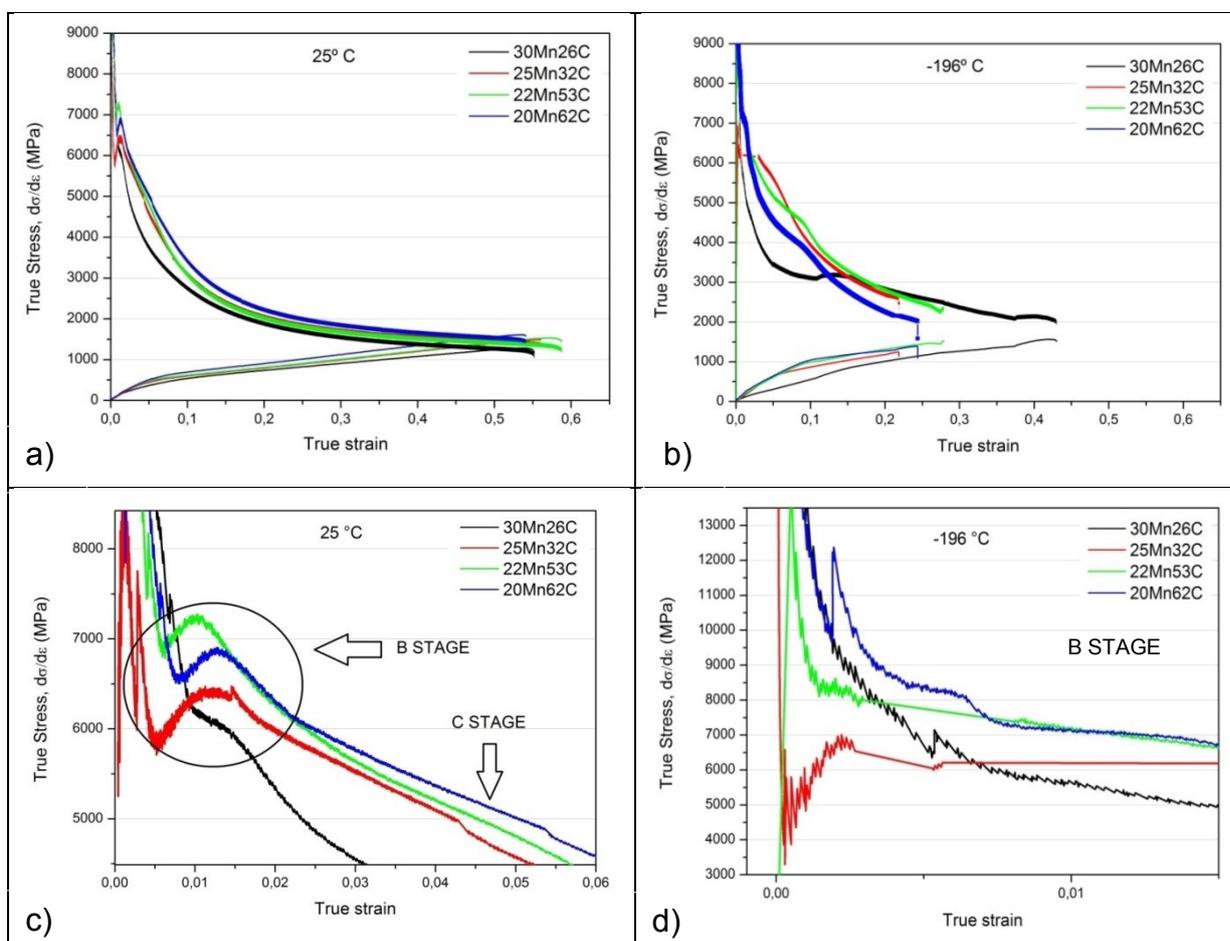
Fonte: Autor.

Analisando a ductilidade em vista dos resultados de alongamento do ensaio de tração, vê-se que à temperatura ambiente o comportamento do gráfico da Figura 67 é semelhante ao gráfico da Figura 60, de energia de falha de empilhamento. Ou seja, verifica-se que quanto maior a EFE maior será a ductilidade, pois haverá menor densidade de maclas mecânicas proporcionando maior deslizamento de discordâncias e continuidade do fenômeno DSA. Analisando agora para a temperatura criogênica nota-se uma queda no alongamento de 60% em média para todas as ligas. À temperatura criogênica a Liga 20Mn62C tem alongamento menor do que o da Liga 22Mn53C, o que não ocorreu a temperatura ambiente. Em ambos os casos existe a proporcionalidade direta com a EFE.

### **5.8.1 Taxa de encruamento**

Das curvas tensão X deformação de engenharia foram extraídas as curvas tensão X deformação verdadeiras e taxa de encruamento, apresentadas na Figura 68 abaixo. Comparando os comportamentos das quatro ligas nas duas temperaturas, a taxa de encruamento na temperatura criogênica, Figura 68. b), é maior do que a temperatura ambiente, Figura 68. a), e que, as mesmas apresentam comportamentos um pouco diferentes. As ligas à temperatura ambiente apresentam curvas de taxa de encruamento com três estágios definidos (RENARD; JACQUES, 2012), e as mesmas ligas ensaiadas à temperatura criogênica com curvas apresentando quatro estágios definidos (ASGARI et al., 1997). A diferença está na definição do estágio B das ligas ensaiadas à temperatura criogênica, que apesar de ocorrer a deformações muito pequenas pode ser verificado na Figura 68. d).

Figura 68 - Curvas de taxa de encruamento e tensão – deformação verdadeiras das quatro ligas de aço alto Mn ensaiadas à (a) temperatura ambiente; (b) temperatura criogênica; (c) escala ampliada de (a); (d) escala ampliada de (b).



Fonte: Autor.

É possível verificar, também, que nas amostras ensaiadas à temperatura ambiente, que as quatro ligas confirmaram o critério de Considère (DIETER, 1988; KUSAKIN; KAIBYSHEV, 2016), que estabelece que a carga máxima é o ponto do início da formação do “pescoço” no corpo de prova (redução da área da seção transversal), onde a taxa de encruamento se iguala a tensão graficamente. É um indicativo de ductilidade. Fato que não ocorre nas quatro ligas quando ensaiadas à temperatura criogênica.

Analisando as taxas de encruamento à temperatura criogênica, verifica-se variações entre as ligas entre os estágios iniciais e finais de deformação. Nos estágios iniciais, deformações verdadeiras de até 0,15, a menor taxa de encruamento é da liga 30Mn26C e a maior taxa da liga 25Mn32C, sendo que a primeira possui EFE quase igual à maior EFE da liga 22Mn53C, e a liga 25Mn32C

possui a menor EFE a essa temperatura. É possível relacionar a menor taxa de encruamento com a menor densidade de maclas mecânicas da liga 30Mn26C, e maior EFE, 26,9 mJ/m<sup>2</sup>. Após deformações de 0,15 a taxa de encruamento tende a se estabilizar se tornando a maior, e possuindo também a maior deformação. Isso ocorre devido, nos estágios iniciais, deformações menores que 0,15, ocorrerem o aparecimento de maclas primárias e, logo após, uma dificuldade do aumento do número de maclas devido à saturação dos grãos maclados. Em deformações maiores que 0,15, o aparecimento de maclas secundárias interceptam as maclas primárias e inibem os sistemas de deslizamento, e os grãos que não possuem maclas também não formarão devido a orientação desfavorável, fazendo com que a taxa de encruamento fique estável. (ASGARI et al., 1997; RENARD; JACQUES, 2012).

A diferença para a liga 25Mn32C que possui menor EFE, 19,0 mJ/m<sup>2</sup>, e portanto maior densidade de maclas mecânicas, é o fato de possuir maior número de grãos saturados de maclas, fazendo com que a taxa de encruamento não caia bruscamente, e após uma pequena estabilização já ocorra a ruptura do corpo de prova, resultando na menor deformação dentre as ligas ensaiadas à temperatura criogênica, 7,4%.

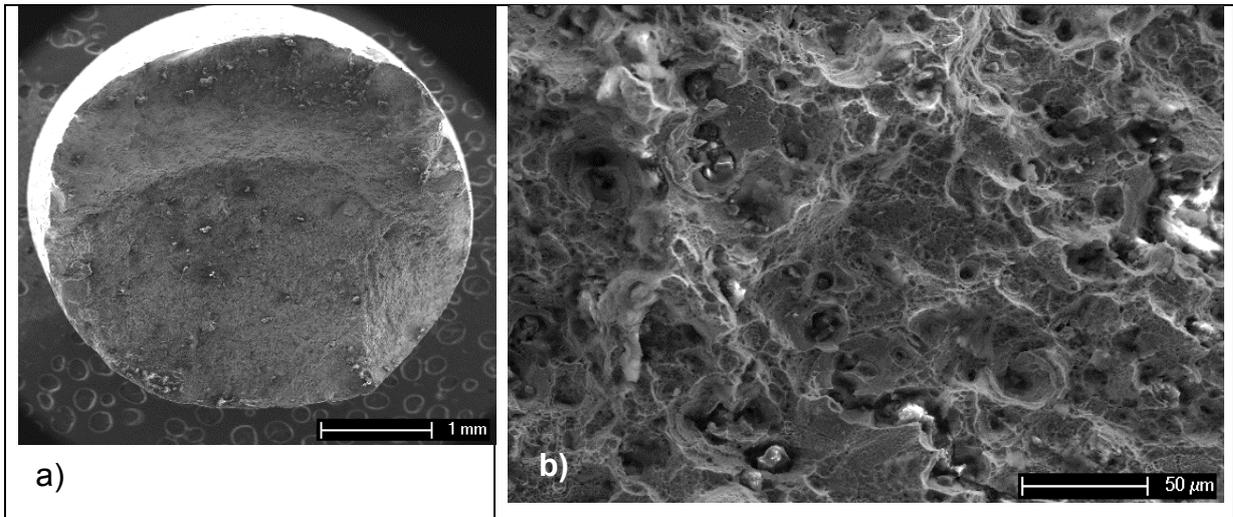
As ligas 22Mn53C e 20Mn62C apresentam comportamentos de taxa de encruamento semelhantes, sendo que a liga 20Mn62C possui a menor taxa de encruamento, menor EFE, e portanto deforma menos do que a liga 22Mn53C.

### **5.8.2. Fractografias corpos de prova de tração**

Os corpos de prova de tração após o ensaio foram examinados por MEV e suas fractografias foram caracterizadas quanto ao mecanismo de fratura ocorrida. Foi escolhida a fractografia que mais representa cada liga em cada temperatura ensaiada.

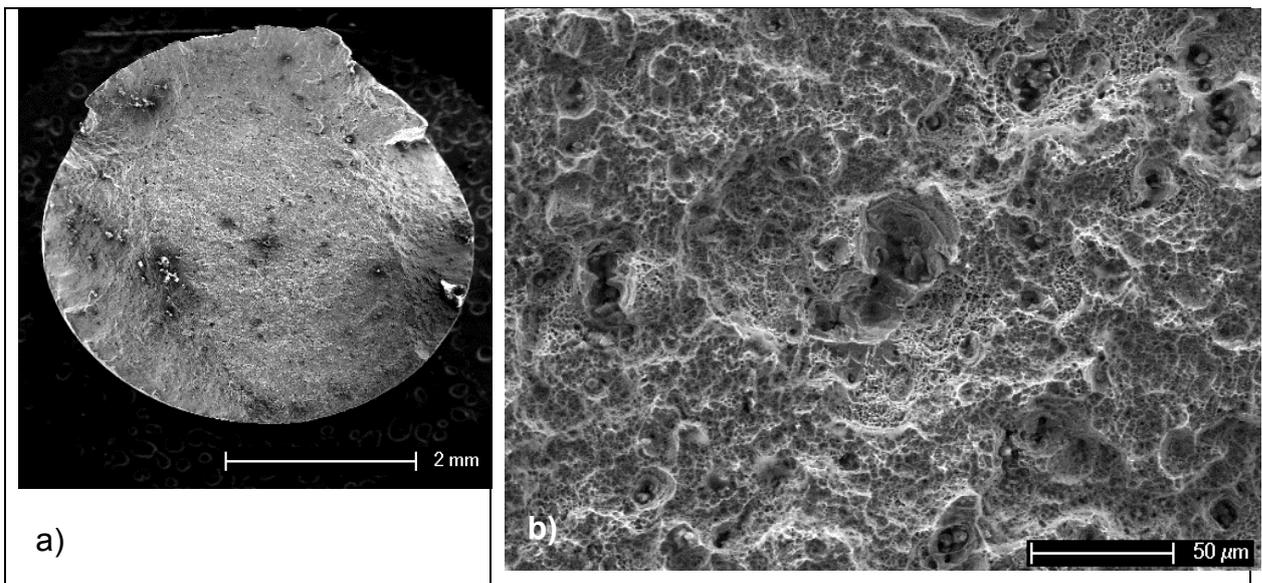
Nas Figuras 69, 70, 71 e 72 são apresentadas a fractografias dos corpos de prova ensaiados à tração na temperatura ambiente, os aumentos de 1000x foram realizados em áreas próximas ao centro do corpo da região fraturada.

Figura 69 – Fractografia em MEV da liga 30Mn26C após ensaio de tração à temperatura ambiente: a) aumento de 50X; b) aumento de 1000x.



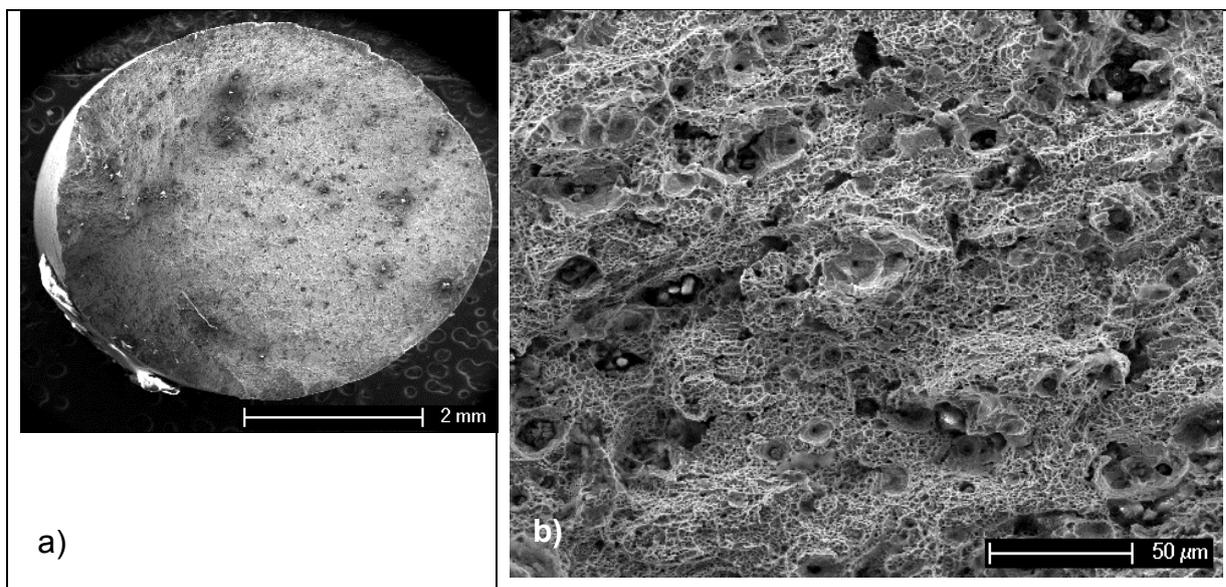
Fonte: autor

Figura 70 – Fractografia em MEV da liga 25Mn32C após ensaio de tração à temperatura ambiente: a) aumento de 50X; b) aumento de 1000x.



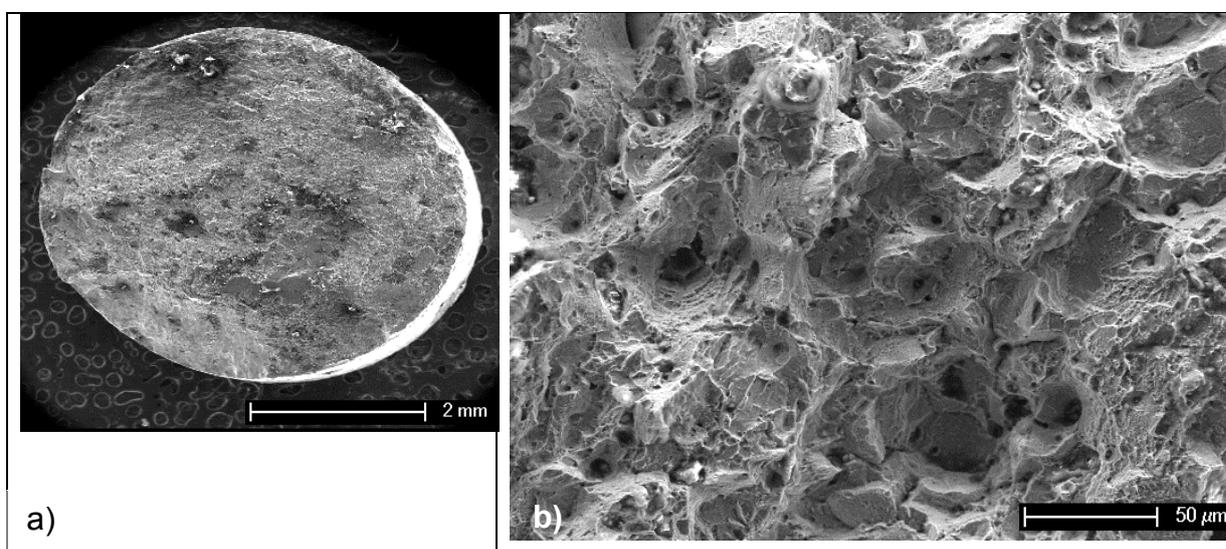
Fonte: autor

Figura 71 – Fractografia em MEV da liga 22Mn53C após ensaio de tração à temperatura ambiente: a) aumento de 50X; b) aumento de 1000x.



Fonte: autor

Figura 72 – Fractografia em MEV da liga 20Mn62C após ensaio de tração à temperatura ambiente: a) aumento de 50X; b) aumento de 1000x.



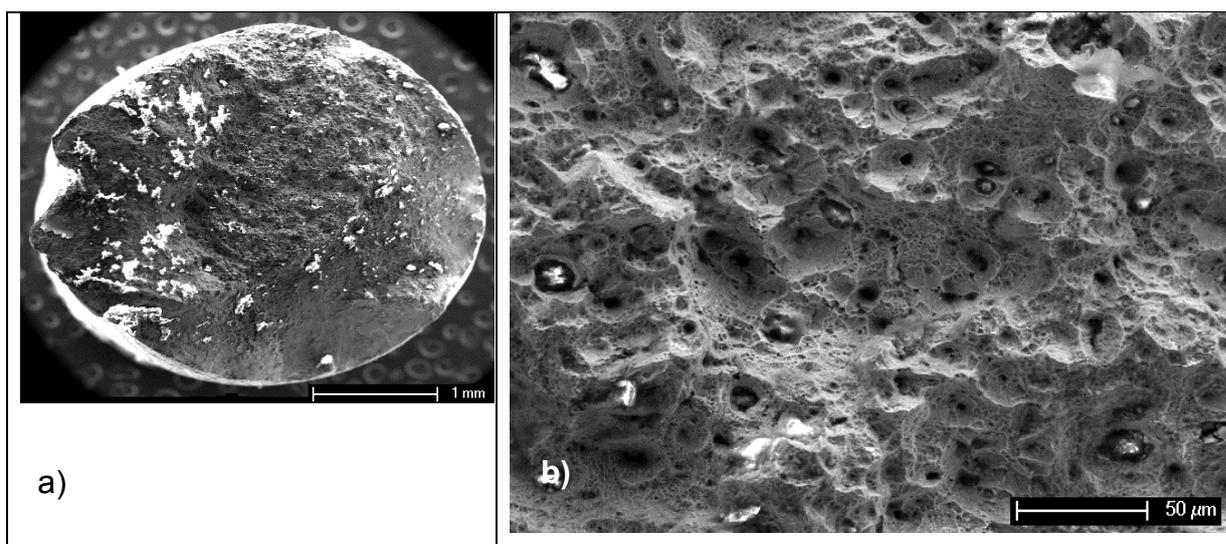
Fonte: autor

Analisando as fractografias em MEV de todas as ligas à temperatura ambiente com aumento de 50X, é visível o comportamento típico de fratura dúctil com os corpos de prova de todas as ligas apresentando o formato “taça-cone”, que pode ser melhor observado nas bordas dos corpos de prova. Ao analisar as fractografias em MEV com aumento de 1000x, verifica-se aspecto de maior ductilidade nas ligas 30Mn26C, 25Mn32C e 22Mn53C. Sendo que nas ligas

25Mn32C e 22Mn53C (Figuras 70 e 71, respectivamente) ocorre grande presença de alvéolos (*dimples*) e na liga 30Mn26C presença de dimples de tamanho maior, com coalescência de vazios, presença de partículas de segunda fase. Enquanto a liga 20Mn62C, com aspecto semelhante a liga 30Mn26C, sendo que com pequena presença de facetas de clivagem. Isso justifica-se, por ser essa liga 20Mn62C que apresentou maior resistência mecânica e maior resistência ao escoamento, devido principalmente ao maior teor de carbono.

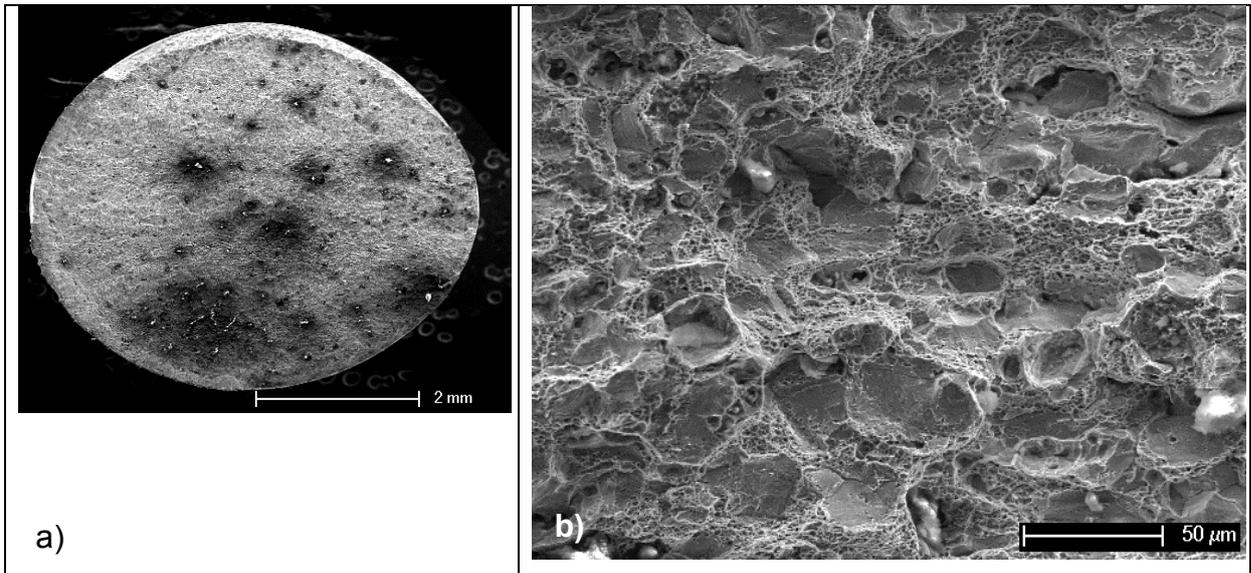
Nas Figuras 73, 74, 75 e 76 são apresentadas a fractografias dos corpos de prova ensaiados à tração na temperatura criogênica, os aumentos de 1000x foram realizados em áreas próximas ao centro do corpo da região fraturada.

Figura 73 – Fractografia em MEV da liga 30Mn26C após ensaio de tração à temperatura criogênica: a) aumento de 50X; b) aumento de 1000x.



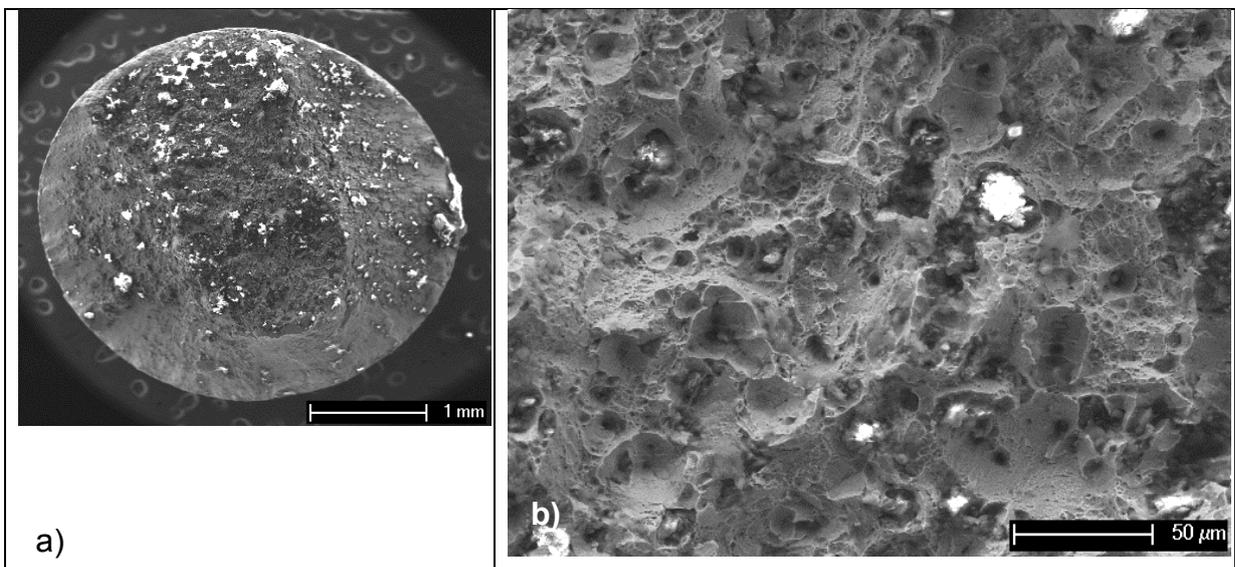
Fonte: autor

Figura 74 – Fractografia em MEV da liga 25Mn32C após ensaio de tração à temperatura criogênica: a) aumento de 50X; b) aumento de 1000x.



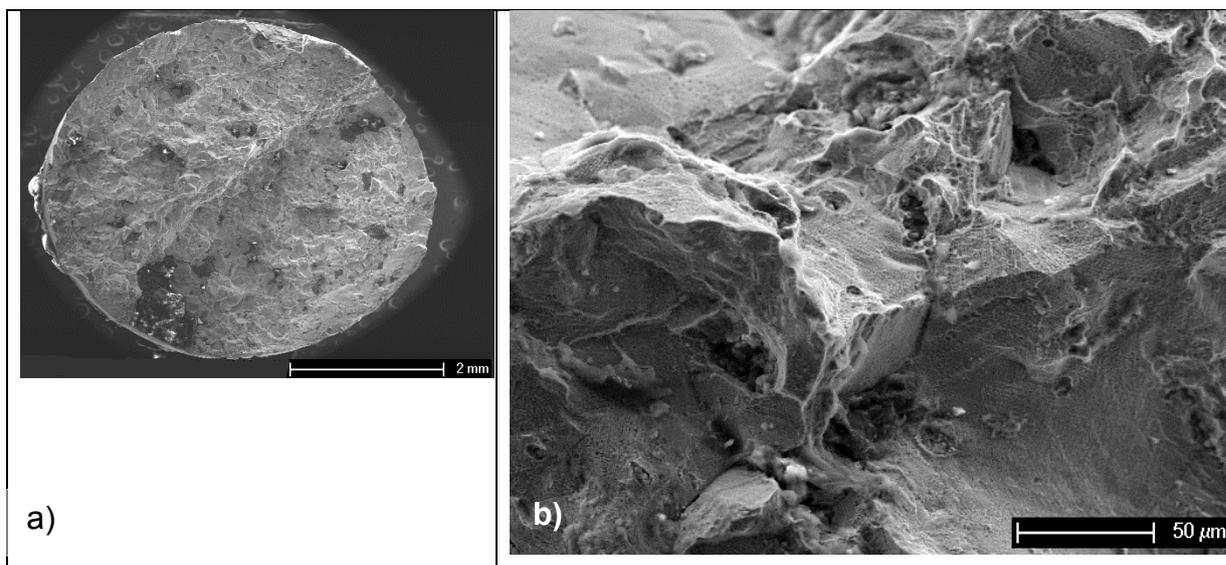
Fonte: autor

Figura 75 – Fractografia em MEV da liga 22Mn53C após ensaio de tração à temperatura criogênica: a) aumento de 50X; b) aumento de 1000x.



Fonte: autor

Figura 76 – Fractografia em MEV da 20Mn62C após ensaio de tração à temperatura criogênica: a) aumento de 50X; b) aumento de 1000x.



Fonte: autor

Analisando as fractografias em MEV de todas as ligas à temperatura criogênica com aumento de 50X, se vê diferenças nas ligas em pares. As ligas 30Mn26C e 22Mn53C apresentam um comportamento típico de fratura dúctil com os corpos de prova de apresentando o formato “taça-cone”, que pode ser melhor observado nas bordas dos corpos de prova com ruptura por cisalhamento acentuada. Já as ligas 25Mn32C e 20Mn62C apresentam aspecto típico fratura frágil, com bordas com cisalhamento mínimo e até inexistente, e o restante dos corpos de prova plano.

Ao analisar as fractografias em MEV com aumento de 1000x, verifica-se aspecto de maior ductilidade nas ligas 30Mn26C e 22Mn53C. Com presença de dimples de tamanho maior, com coalescência de vazios, e presença de partículas de segunda fase. Enquanto as ligas 25Mn32C e 20Mn62C o aspecto frágil também é visível, sendo visto com maior intensidade na liga 20Mn62C. A liga 25Mn32C apresenta ainda uma pequena presença de alvéolos, mas também, aspecto de facetadas de clivagem, inclusive com a presença de uma trinca. Na liga 20Mn62C, vê-se uma enorme fratura intergranular com grãos de grandes dimensões.

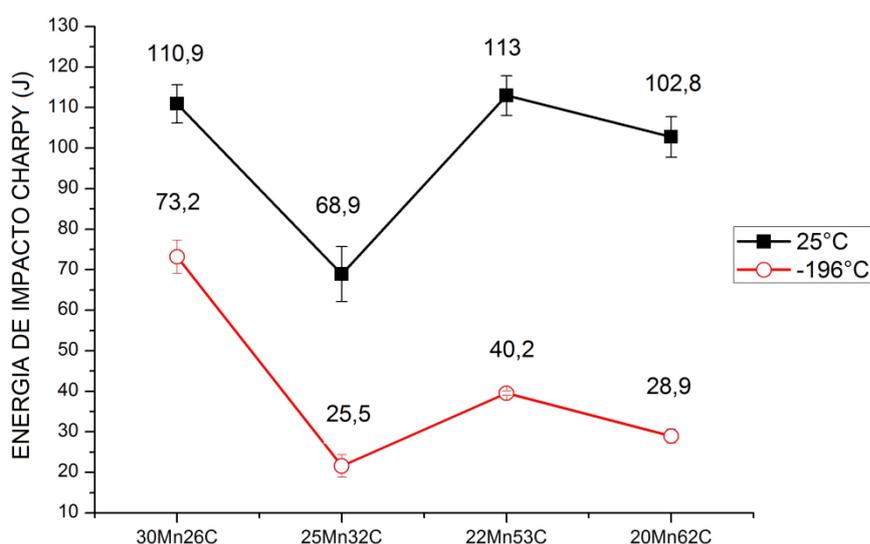
## 5.9 Ensaio de tenacidade ao impacto Charpy

Os ensaios de Impacto Charpy foram realizados nas temperaturas ambiente (~25 °C) e criogênica (-196 °C) com 3 corpos de prova cilíndricos, com tamanho reduzido, para cada uma das ligas de aço Alto-Mn TWIP.

No ensaio à temperatura ambiente, apresentado na Figura 77, podemos observar a elevada tenacidade ao impacto de todas as ligas com valores médios de 105 J, com exceção da 25Mn32C que obteve um resultado de 68,9 J.

Comparando os valores de energia na temperatura ambiente com os valores ensaiados à temperatura criogênica verificou-se uma redução de 70% em média quando analisamos as ligas 25Mn32C, 22Mn53C e 20Mn62C. A liga 30Mn26C obteve valor ainda elevado de 73,2 J, uma redução de apenas 32,5%. Ligas de aço alto manganês com teores acima de 25% Mn, costumam apresentar realmente valores maiores para a tenacidade ao impacto (TOMOTA; STRUM; MORRIS, 1987).

Figura 77 - Energia de Impacto Charpy , em Joules, de cada Liga ensaiadas às temperaturas ambiente e criogênica.



Fonte: Autor.

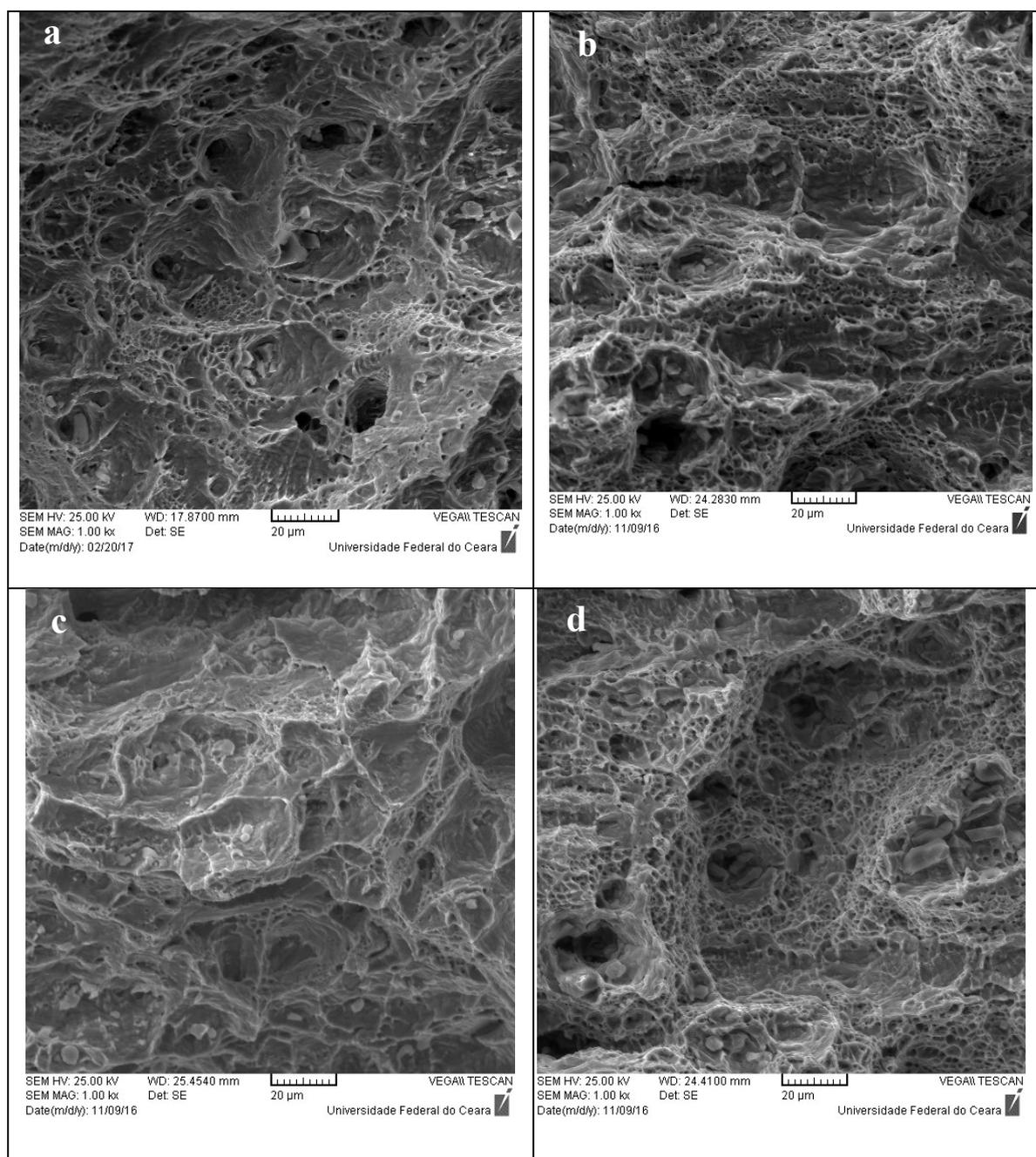
Ao analisar a tenacidade ao impacto (ensaio Charpy), a qual é um ensaio dinâmico com velocidade de deformação elevada comparada ao ensaio de tração, verificamos o maior efeito da temperatura, pois ocorre uma grande queda da energia

de impacto à temperatura criogênica, Figura 77. No ensaio realizado à temperatura ambiente verifica-se o menor valor da liga 25Mn32C. Na correlação com os valores de EFE, existe uma grande semelhança entre os valores para todas as ligas nas duas temperaturas, mostrando que a queda de EFE, maior densidade de maclas mecânicas e discordâncias, está associada a queda no valor da energia de Impacto Charpy, cerca de 25% a menos na EFE proporcionou uma grande queda de 70% em média na energia de impacto Charpy. Apesar disso, é possível observar os mesmos mecanismos de fratura vistos nas outras ligas à temperatura criogênica, micro-dimples dúcteis e planícies de dimples rasos, na Figura 79 (DIETER, 1988). A surpresa agora ficou por conta da liga 30Mn26C que apresentou energia de impacto semelhante às quatro ligas ensaiadas à temperatura ambiente, isso quando comparamos aos valores de EFE dessa liga à temperatura criogênica. Mesmo apresentando mecanismo de fratura intermediário entre frágil e dúctil (dimples rasos), demonstrou boa tenacidade ao impacto.

Comparando os resultados de ensaios criogênicos (-196 °C) apresentados na Figura 77 com os valores da Figura 25, que apresenta resultados de ensaios criogênicos para aço 9% Ni, pode-se concluir que: os valores de energia de impacto Charpy para as ligas 30Mn26C e 22Mn53C estudadas são maiores do que as ligas de aço 9%Ni que possuem 0,1%C da pesquisa da ArcelorMittal USA (2010); e na mesma literatura, os resultados de todas as ligas modelo de aço alto Mn estudados possuem valores de energia de impacto Charpy maiores do que a exigência da Norma API 620, que é de 16J para corpos de prova transversais.

Na Figura 78, confirmam-se os valores elevados de energia de impacto charpy com as fractografias apresentadas de todas as ligas à temperatura ambiente. Vemos uma aparência mista com predominância de vazios (“dimples”) características de fratura dúctil (alveolar), e uma quantidade menor de dimples rasos com presença de micro-vazios, modo de fratura mista dúctil-frágil (DIETER, 1988; LAI et al., 1974; SOHN et al., 2015).

Figura 78 - Fractografia no MEV dos corpos de prova ensaiados no ensaio de Energia de Impacto Charpy à temperatura ambiente: a) 30Mn26C; b) 25Mn32C; c) 22Mn53C e d) 20Mn62C.

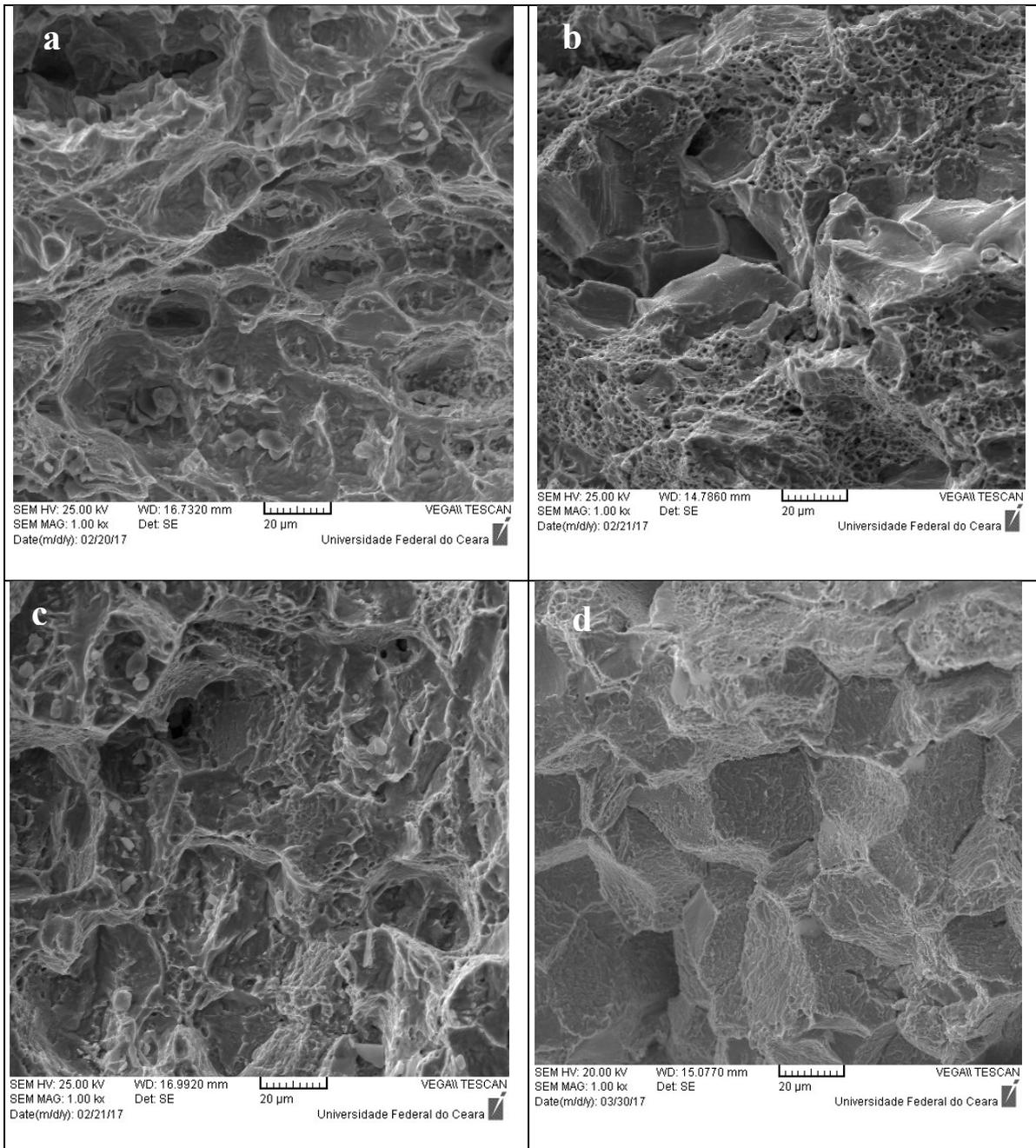


Fonte: Autor.

Na Figura 79, amostras ensaiadas à temperatura criogênica, existem dois comportamentos distintos de mecanismos de fratura; o mecanismo de dimples rasos persistiu em aparecer nas ligas 30Mn26C e 22Mn53C (Figuras 79.a) e 79.c), respectivamente), e também o aparecimento do mecanismo de fratura frágil intergranular nas ligas 25Mn32C e 20Mn62C (Figuras 79.b) e 79.d)). Na liga

25Mn32C se vê uma fratura ainda mista com presença dos micro-vazios (microdimples), e o aparecimento de mecanismo de fratura intergranular. Enquanto que na liga 20Mn62C, observa-se a presença total da fratura intergranular, mas mostrando um aspecto de clivagem em cada face plana de grão, mostrando que a propagação da trinca não se deu rapidamente, mas de forma gradual formando sub-placas nas faces dos grãos. Isso pode explicar o fato de sua energia de impacto Charpy ter sido levemente superior à da liga 25Mn32C.

Figura 79 - Fractografia no MEV dos corpos de prova ensaiados no ensaio de Energia de Impacto Charpy à temperatura criogênica: a) 30Mn26C; b) 25Mn32C; c) 22Mn53C e d) 20Mn62C.

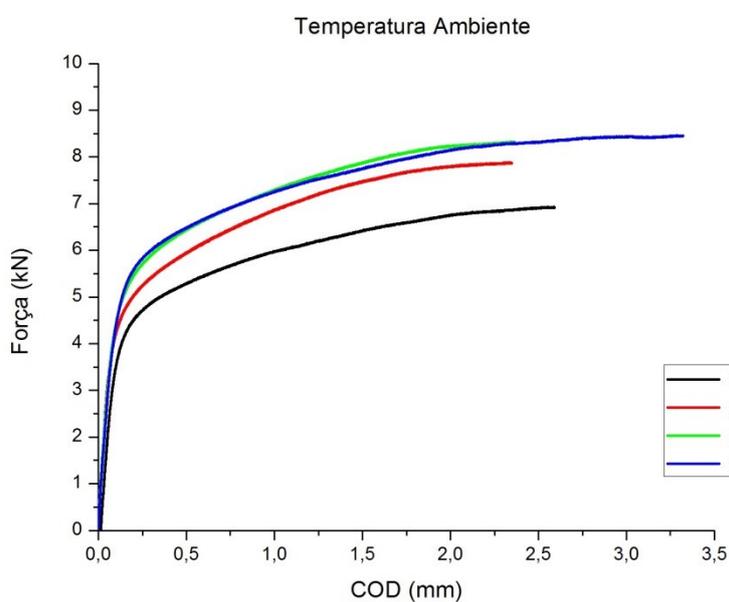


Fonte: Autor.

### 5.10 Ensaio de tenacidade à fratura : CTOD e integral J

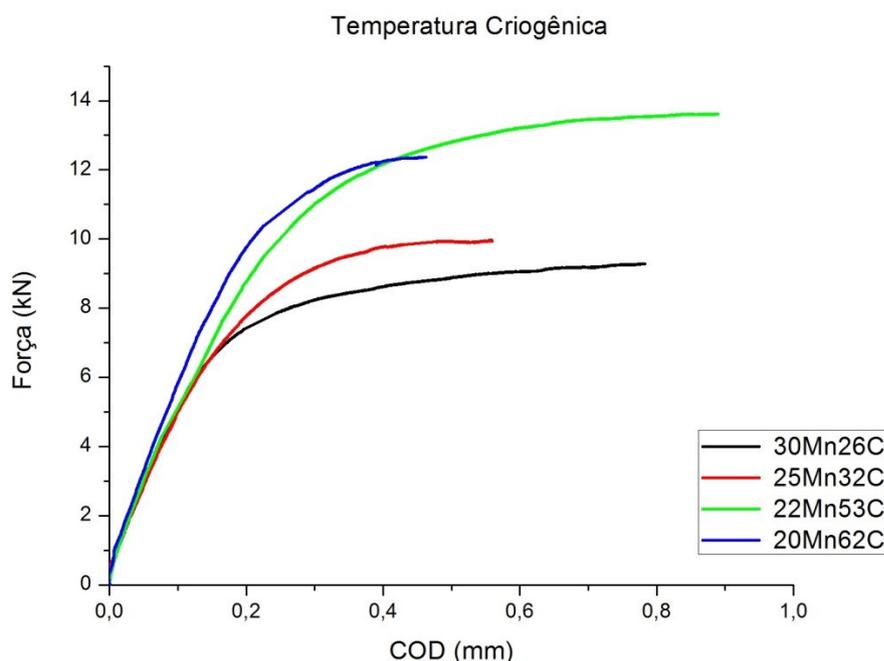
Os ensaios de Tenacidade à fratura foram realizados nas temperaturas ambiente ( $\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e criogênica ( $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) utilizando 3 corpos de prova, para cada uma das ligas de aço Alto-Mn TWIP. As Figura 80 e Figura 81 apresentam as curvas força versus deslocamento da abertura da trinca (COD) para cada liga estudada nas temperatura ambiente e criogênica, respectivamente.

Figura 80 - Curva força versus deslocamento da abertura da trinca (CMOD) das quatro ligas de aço alto-Mn ensaiadas à temperatura ambiente.



Fonte: Autor.

Figura 81- Curva força versus deslocamento da abertura da trinca (CMOD) das quatro ligas de aço alto-Mn ensaiadas à temperatura criogênica.



Fonte: Autor.

No ensaio à temperatura ambiente observa-se que todas as ligas demonstram semelhança quanto à área plástica sob as curvas força versus deslocamento. Apresentando também cargas máximas de boa amplitude. Essas características são indicativas de elevada tenacidade à fratura, pois significam que houve grande deslocamento da abertura da trinca e conseqüentemente os corpos de prova deformaram bastante plasticamente antes que atingissem o valor máximo de carga suportada até que começassem a propagar a fratura instável. As ligas 22Mn53C e 20Mn62C possuem os maiores valores de carga máxima, enquanto a liga 30Mn26C, o menor valor. Quanto ao deslocamento de abertura da trinca, a liga 20Mn62C se sobressai com o maior valor, enquanto as outras ligas possuem valores semelhantes. Mostrando que os maiores teores de C dessas ligas proporcionaram grande resistência mecânica sem detrimento da tenacidade.

À temperatura criogênica observa-se que houve aumento considerável, ~25%, da carga máxima nas ligas 30Mn26C, 22Mn53C e 20Mn62C e a liga 25Mn32C um aumento bem menor. Em contrapartida houve uma redução da ordem de ~66% no deslocamento de abertura da trinca das ligas 30Mn26C, 25Mn32C e 22Mn53C. E a liga 20Mn62C uma redução de 85%, que era a liga que demonstrava

melhor tenacidade à temperatura ambiente. A liga 22Mn53C apresenta a maior área da região plástica, mostrando uma tendência a melhor tenacidade nessa temperatura. É possível verificar, portanto, que o comportamento de tenacidade à fratura de todas as ligas foi bastante afetado pela temperatura criogênica.

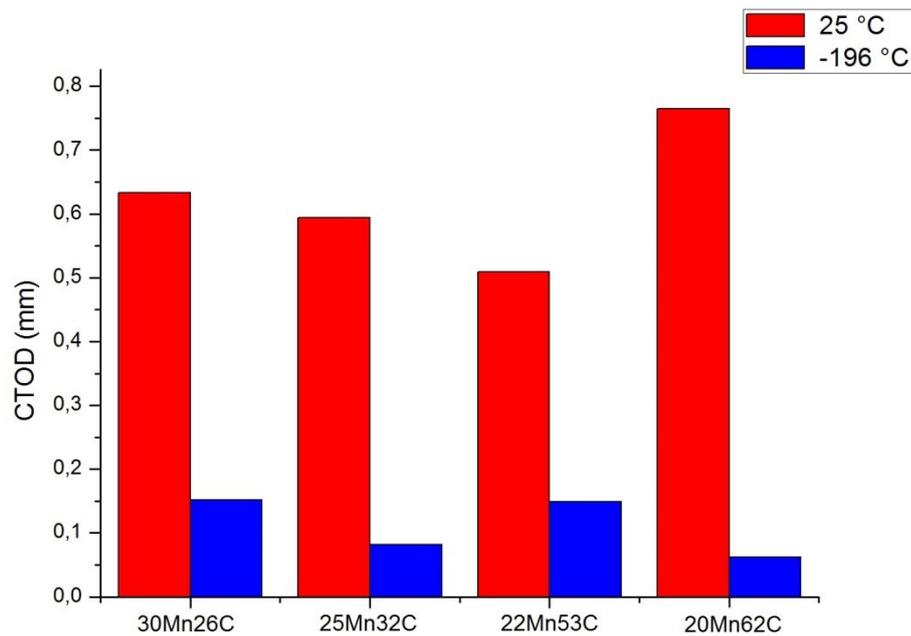
Na tabela 15, Figuras 82 e 83 são mostrados os resultados de tenacidade à fratura CTOD e Integral J, e o valor da pré-trinca de fadiga, para as quatro ligas estudadas ensaiadas às temperaturas ambiente e criogênica.

Tabela 15 – Resultados da tenacidade à fratura CTOD e Integral J para as ligas de aço Alto-Mn às temperaturas ambiente e criogênica.

Material	$a_0$ (mm)	$\delta_m$ (mm)	$J_m$ (kJ/m <sup>2</sup> )
30Mn26C - A	5,09	0,633	448,2
25Mn32C - A	4,95	0,594	455,0
22Mn53C - A	5,29 ± 0,1	0,509 ± 0,04	494,9 ± 57,9
20Mn62C - A	5,36	0,765	767,7
30Mn26C - NL	5,14	0,152	178,1
25Mn32C - NL	5,05 ± 0,03	0,082 ± 0,02	106,5 ± 29
22Mn53C - NL	5,18	0,149	286,4
20Mn62C - NL	5,00	0,062	120,1

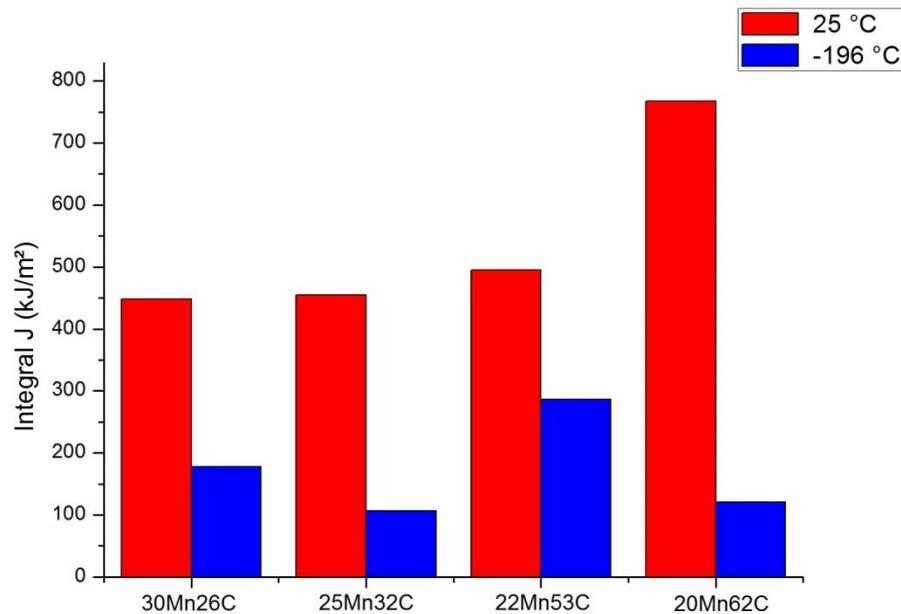
Fonte: Autor.

Figura 82 - Tenacidade à fratura CTOD das ligas de aço Alto-Mn às temperaturas ambiente e criogênica.



Fonte: Autor.

Figura 83 - Tenacidade à fratura Integral-J das ligas de aço Alto-Mn às temperaturas ambiente e criogênica.



Fonte: Autor.

Analisando os resultados de tenacidade à fratura CTOD das quatro ligas a temperatura ambiente, confirmam-se a observação feita das curvas força versus deslocamento, ou seja, todas as ligas apresentam excelente tenacidade com valores de CTOD que representam que houve boa plasticidade antes que a trinca propagasse para a falha catastrófica. Sendo a liga 20Mn62C que apresenta o maior valor de CTOD, 33% maior que a liga 22Mn53C que mostrou o menor valor. Recordando que nos ensaios de tração à temperatura ambiente, a liga 20Mn62C apresentou os maiores valores de resistência mecânica, resistência ao escoamento e alongamento percentual. Como esta liga (20Mn62C) tem o maior valor de EFE à temperatura ambiente, o mecanismo de deformação de deslizamento de discordâncias é mais influente, fazendo com que o fenômeno DSA seja mais intenso. Justificando que o maior percentual de carbono não prejudicou sua tenacidade à fratura na temperatura ambiente, o qual foi compensado pelos teores de Al e Mn presentes na liga.

Ao verificar-se os resultados de tenacidade à fratura CTOD das quatro ligas à temperatura criogênica, houve uma redução média de 80%, uma queda acentuada na tenacidade à fratura. Mostrando que a temperatura fragilizou bastante todas as ligas. As duas ligas que tiveram maior valor de tenacidade à fratura foram as ligas 30Mn26C e 22Mn53C, as duas ligas que tiveram maior tenacidade ao impacto nessa temperatura. Constata-se que à temperatura criogênica o elevado teor de Mn e baixo teor de C, favorece a tenacidade, e em ligas como menor teor de Mn e maior teor de C, a mesma pode ser melhorada com adição Al. Justifica-se a grande queda na tenacidade à fratura pela presença de heterogeneidades nas quatro ligas desde a fabricação, mostradas nos resultados de MEV e microscopia ótica, inclusões de sulfeto de Mn e presença de porosidades.

Comparando os resultados de ensaios criogênicos (-196 °C) apresentados na Tabela 15 com os resultados apresentados na pesquisa de Choi et al (2012), mostrados na seção 3.5.3, onde obtiveram-se valores no intervalo de 0,56 ~ 0,63 mm, pode-se concluir que: os valores de tenacidade à fratura CTOD,  $\delta$ , para as ligas modelo de aço alto Mn estudadas são menores. Devemos considerar que na pesquisa de Choi et al (2012) foram utilizados corpos de prova com a seguinte relação B/W:  $W = 2B$ .

Quanto aos resultados de tenacidade à fratura Integral J na temperatura ambiente, se vê uma semelhança aos valores de CTOD, com todas as ligas

apresentando valores de liberação de energia que representam excelente tenacidade. Mais uma vez a liga 20Mn62C apresenta o maior valor, quase o dobro das ligas 30Mn26C e 25Mn32C, que chega a ser excepcional em termos de tenacidade a fratura, 767,7 kJ/m<sup>2</sup>. A diferença em relação ao CTOD foi a Liga 22Mn53C que mostrou o segundo maior valor de Integral-J.

Analisando a tenacidade a fratura Integral J na temperatura criogênica, também encontra-se grande redução, da ordem de 65 a 70%, assim como foi o caso do CTOD. Novamente as ligas 30Mn26C e 22Mn53C apresentaram os maiores valores de tenacidade a fratura, com a liga 22Mn53C mostrando a maior taxa de liberação de energia no deslocamento de abertura da trinca. O que pode mostrar que o Al, favorece bastante a tenacidade à fratura dessas ligas à temperatura criogênica. Mas observa-se também que a presença das heterogeneidades é a causadora da redução drástica a essa temperatura.

#### **5.10.1 Superfícies de fratura**

A Figura 84 mostra as regiões de fratura presentes em um corpo de prova ensaiado na tenacidade à fratura. Podemos usá-la como referência para avaliar os corpos de prova ensaiados nesse trabalho.

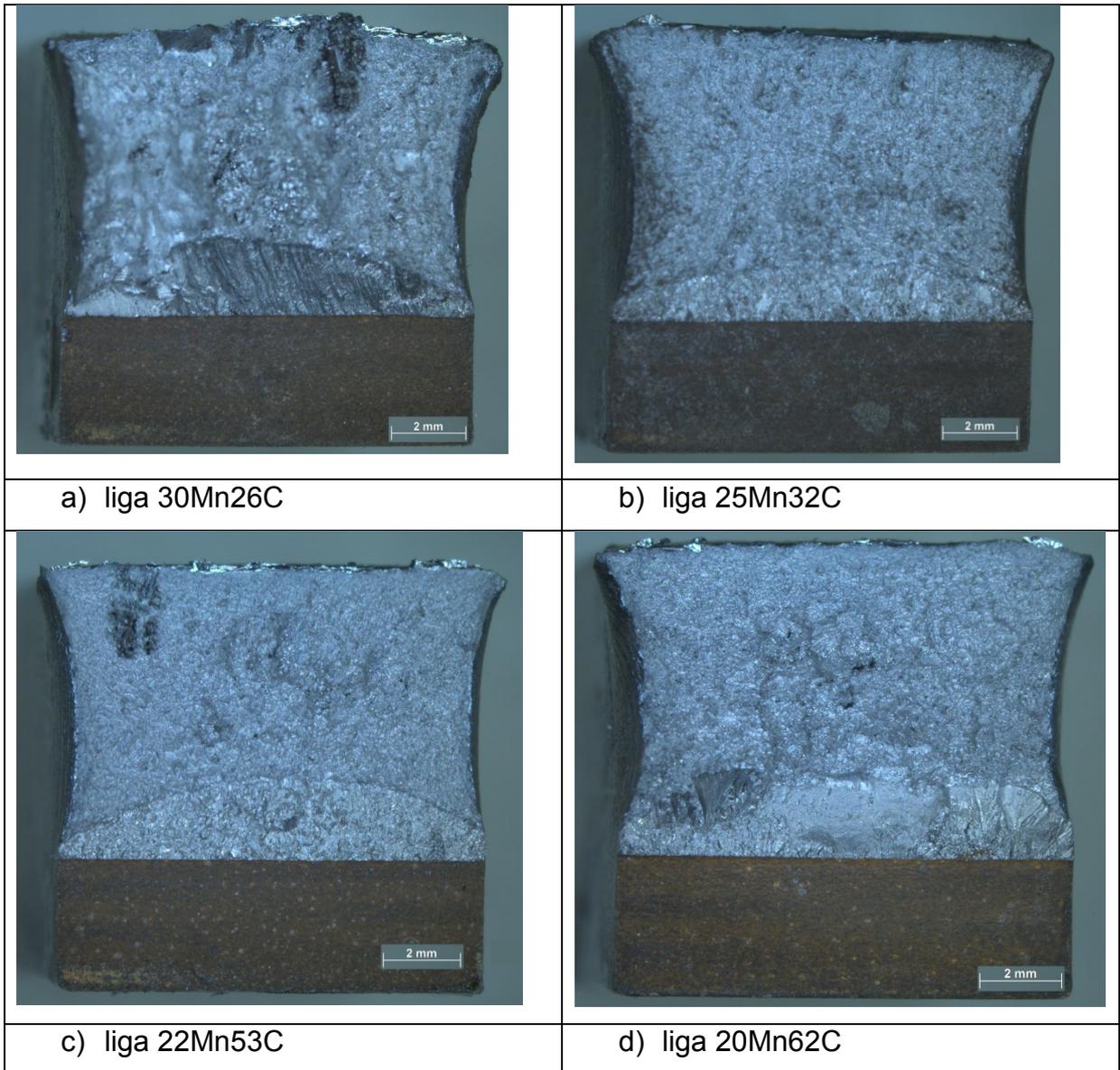
Figura 84 – Esquema representativo com as regiões de fratura de um corpo de prova ensaiado por tenacidade à fratura.



Fonte: Autor.

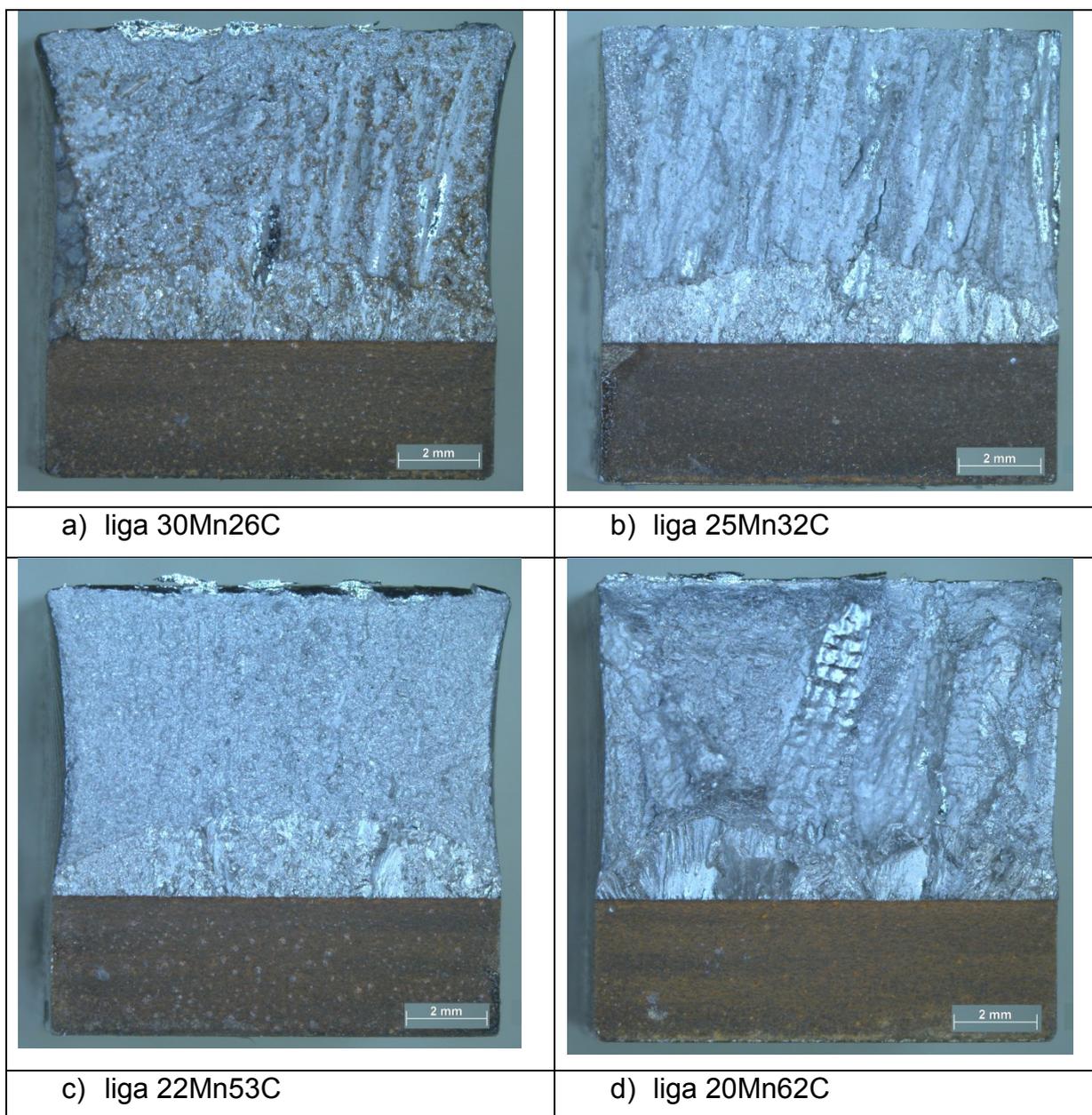
Nas Figuras 85 e 86 são apresentadas as fractografias dos corpos de prova ensaiado por tenacidade à fratura nas temperaturas ambiente e criogênica, respectivamente.

Figura 85 - Fractografias dos corpos de prova ensaiados à temperatura ambiente.



Fonte: Autor.

Figura 86 - Fractografias dos corpos de prova ensaiados à temperatura criogênica.



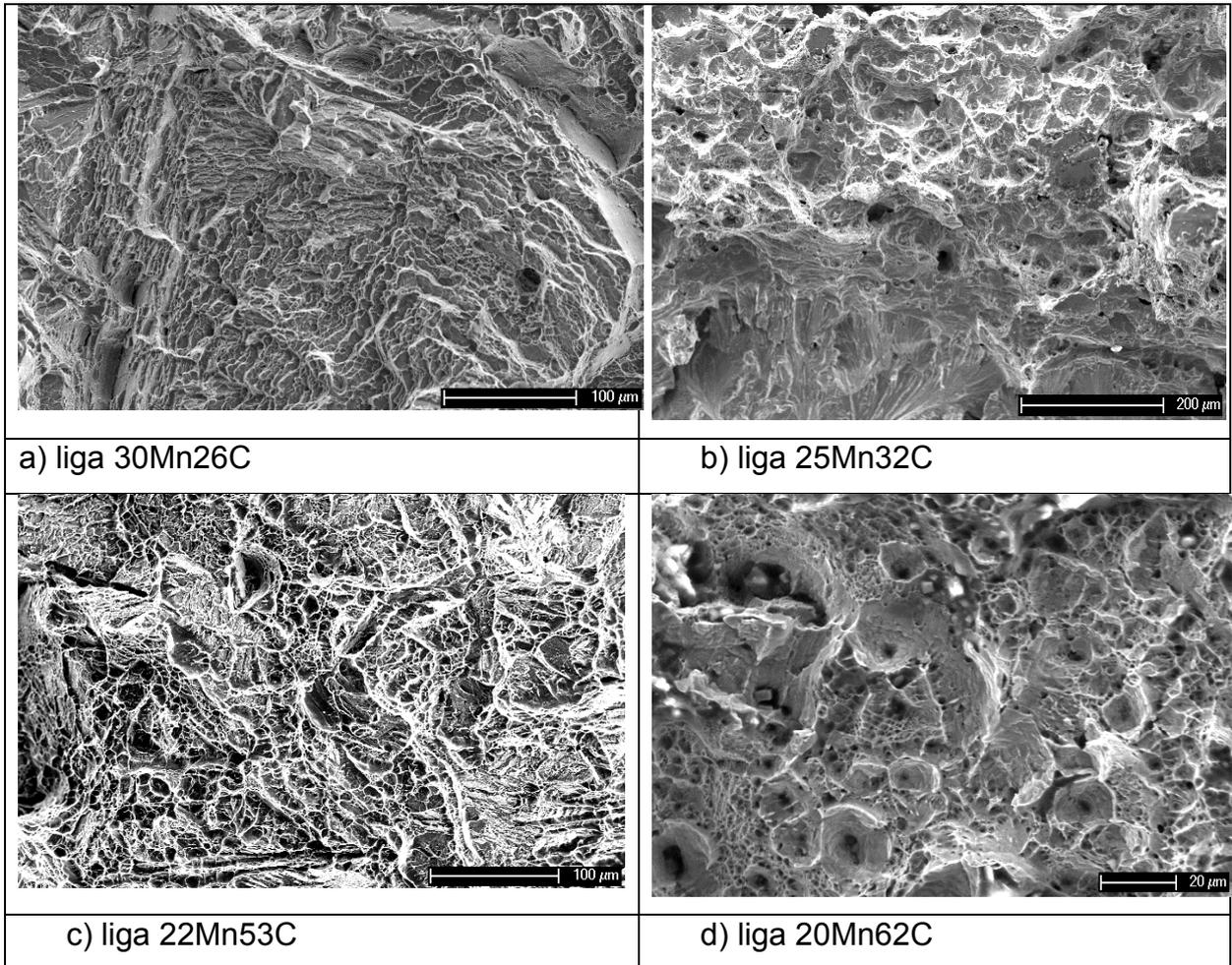
Fonte: Autor.

Analisando as fractografias dos corpos de prova ensaiados comprova-se a grande redução da tenacidade à fratura que ocorreu nos ensaios à temperatura criogênica em relação aos ensaios à temperatura ambiente. Nos corpos de prova de temperatura ambiente se observa claramente a região de propagação da pré-trinca de fadiga juntamente com a região de trinca estável, além da modificação nos perfis laterais dos corpos de prova formando uma estrição. Essa estrição é um indicativo de boa tenacidade.

Enquanto que nas fractografias dos corpos de prova ensaiados à temperatura criogênica, existem regiões de pré-trincas de fadiga com falhas, os perfis laterais dos corpos de prova bastante retilíneos, e na região da trinca instável a presença das heterogeneidades, rechupes e trincas, as quais devem ter contribuído para a baixa tenacidade. A exceção em termos de fractografia é a liga 22Mn53C que apresenta um pouco de estricção nos perfis laterais e pequena presença de rechupes.

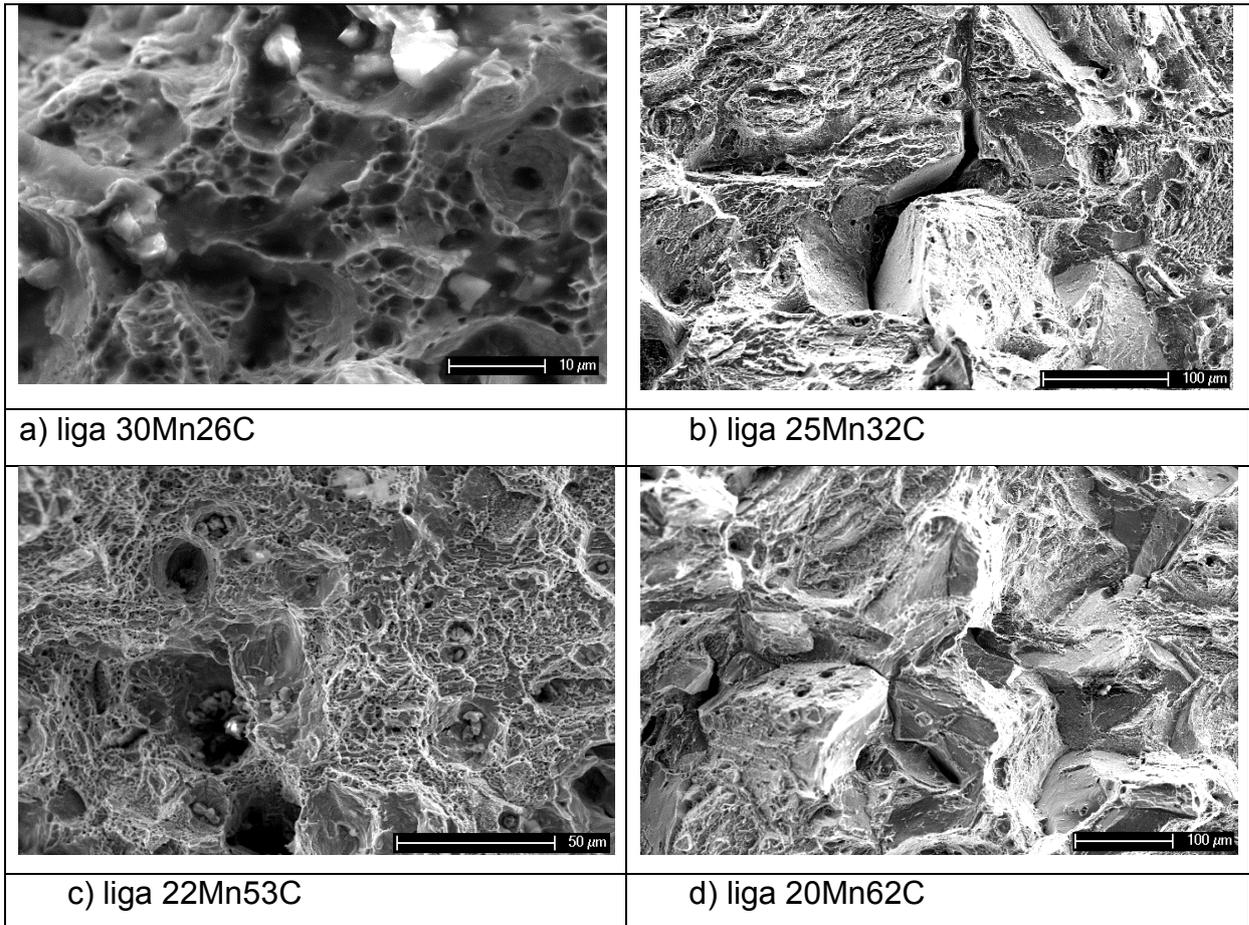
Nas figuras 87 e 88 são apresentadas fractografias feitas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) da possível região de crescimento da trinca estável, próxima a região da pré-trinca de fadiga. Nas amostras ensaiadas à temperatura ambiente existe grande presença de microcavidades profundas e rasas que são características da região de trinca instável. Devido as heterogeneidades não foi possível identificar com precisão a região de crescimento da trinca estável. Nas amostras ensaiadas à temperatura criogênica se vê a maior presença de vazios e microporosidades, e trincas e fraturas do tipo intergranular, como nas ligas 25Mn32C e 20Mn62C.

Figura 87 – Fractografias de MEV das amostras ensaiadas à temperatura ambiente.



Fonte: Autor.

Figura 88– Fractografias de MEV das amostras ensaiadas à temperatura criogênica.



Fonte: Autor.

## 6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados já apresentados e discutidos nesta tese é possível realizar as seguintes conclusões específicas:

1. Pelo cálculo do modelo termodinâmico utilizado para EFE, os mecanismos de transformação por deformação obtidos foram o deslizamento de discordâncias e a maclagem mecânica, tanto à temperatura criogênica como à temperatura ambiente. Não ocorreram o aparecimento de novas fases, tais como, as martensitas  $\varepsilon$  e  $\alpha'$  em nenhum dos casos. Os resultados dos difratogramas confirmaram os resultados obtidos com os cálculos de EFE das ligas. As quatro ligas ensaiadas podem ser classificadas como ligas de aço TWIP.
2. Nas amostras ensaiadas à temperatura ambiente, a taxa de encruamento aumenta da liga que possui maior teor de Mn% para a liga que possui menor teor, e, da liga que possui menor teor de %C para a liga que possui maior teor de %C. Verifica-se, também, que nas amostras ensaiadas à temperatura ambiente, que as quatro ligas confirmaram o critério de Considère.
3. A tenacidade ao impacto charpy das ligas foi proporcional à EFE em quase todas as ligas na temperatura ambiente. Na temperatura criogênica observou-se o mesmo comportamento. A exceção foi a liga 30Mn26C que possui teor de manganês de 30%p. Mn e que obteve o maior valor de energia de impacto das quatro ligas. Segundo a literatura esse percentual de Mn apresenta melhor tenacidade ao impacto.
4. A tenacidade à fratura das ligas na temperatura ambiente foi satisfatória, sendo que a liga 20Mn62C apresentou a melhor tenacidade. Demonstrando que o elevado teor de C e a adição de Al favorece a tenacidade à fratura dessas ligas nessa temperatura.
5. Os resultados da tenacidade à fratura das ligas à temperatura criogênica não foram satisfatórios. Fato que pode ser justificado pela presença de vazios, microvazios e rechupes que foram identificados na caracterização microestrutural. Sendo as ligas 30Mn26C e 22Mn53C as que apresentaram melhores resultados. O que nos faz concluir que elevados teores de Mn e adição de Al melhora a tenacidade à fratura dessas ligas à temperatura criogênica.

6. Todas as ligas obtiveram resultados satisfatórios de resistência mecânica e resistência ao escoamento nos ensaios de tração à temperatura criogênica, quando comparamos aos existentes na literatura.
7. As fractografias de todas as ligas sempre apresentam aspectos de ductilidade com presença de dimples (alvéolos), inclusive à temperatura criogênica.

Por fim, conclui-se que:

As ligas modelo de aço alto Mn apresentaram propriedades mecânicas comparáveis às ligas utilizadas no transporte e armazenagem de GNL. Com resistência mecânica, resistência ao escoamento, tenacidade ao impacto e tenacidade à fratura semelhantes à temperatura ambiente. Obtendo resultados um pouco menores à temperatura criogênica, principalmente devido à heterogeneidades. Sua composição química influencia nas propriedades mecânicas. Por serem ligas transformáveis por deformação, a EFE é fator preponderante nas consequências das transformações. E a mesma é fortemente influenciável pela composição química. Para teores abaixo de 30% de Mn, o teor de carbono é a variável principal na determinação das propriedades, podendo ser um pouco amenizada por adições de alumínio.

Em termos de tenacidade à temperatura criogênica a liga 30Mn26C é a mais indicada, pois obteve os melhores resultados de tenacidade à fratura juntamente com a liga 22Mn53C, mas obteve o maior valor de energia de impacto dentre todas as ligas.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliar ligas de aços alto Mn que possuam composições químicas relativas com teores de carbono fixo e/ou teores de manganês fixo, e/ou com ou sem adições de alumínio; para verificar a real influência de cada elemento químico.

Avaliar a tenacidade à fratura, confeccionando as curvas de resistência – R, indicadas para verificação materiais de elevada tenacidade.

Avaliar a influência da textura e anisotropia nas propriedades mecânicas das ligas modelo de aço alto Mn.

## REFERÊNCIAS

- ABNT. **NBR5604 - Aço-carbono - Determinação de carbono - Método gasométrico por combustão direta**: São Paulo, Brasil, 1982.
- ABREU, H. F. G. de. et al. Effect of high temperature annealing on texture and microstructure on an AISI-444 ferritic stainless steel. **Materials Characterization**, v. 57, n. 4–5, p. 342–347, 1 dez. 2006.
- AHMED, S. et al. Cost and energy demand of producing nickel manganese cobalt cathode material for lithium ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 342, p. 733–740, 28 fev. 2017.
- ALLAIN, S. et al. Correlations between the calculated stacking fault energy and the plasticity mechanisms in Fe-Mn-C alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 387–389, n. 1–2 SPEC. ISS., p. 158–162, 2004.
- ALLAIN, S. **Caractérisation et modélisation thermomécaniques multi-échelles des mécanismes de déformation et d'écrouissage d'aciers austénitiques à haute teneur en manganèse- Application à l'effet TWIP**. Nancy: Institut National Polytechnique de Lorraine, 2004.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E8/E8M - 16a - Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials** West Conshohocken, 2016a.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E23-16a - Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials** West Conshohocken, 2016b.
- ANDERSON, T. L. **Fracture Mechanics – Fundamentals and Applications**. 3rd ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2005.

ARCELLORMITTAL USA. **9% Nickel steel: For use at cryogenic temperatures.**  
Disponível em: <[http://usa.arcelormittal.com/globalassets/arcelormittal-usa/what-we-do/steel/plate/plate-product-brochures/201012\\_9-percent-nickel.pdf](http://usa.arcelormittal.com/globalassets/arcelormittal-usa/what-we-do/steel/plate/plate-product-brochures/201012_9-percent-nickel.pdf)>. Acesso em: 20 ago. 2014.

ASGARI, S. et al. Strain hardening regimes and microstructural evolution during large strain compression of low stacking fault energy fcc alloys that form deformation twins. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 28, n. 9, p. 1781–1795, 1997.

ASM INTERNATIONAL. **ASM Handbook**.[s.l.] : ASM International, 1990.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM E1820-17 - Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness** West Conshohocken, PA, 2017a.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM E92-17 - Standard Test Method for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials** West Conshohocken, PA, 2017b.

BHADESHIA, H. K. D. H.; HONEYCOMBE, S. R. **Steels Microstructure and Properties**. 3rd ed. Oxford: Elsevier Ltd., 2006.

BOUAZIZ, O. et al. High manganese austenitic twinning induced plasticity steels: A review of the microstructure properties relationships. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 15, n. 4, p. 141–168, ago. 2011.

BRITISH STANDARD INSTITUTION. **BS 7448 - Fracture mechanics toughness tests - Part 1: Method for Determination of  $K_{Ic}$ , Critical CTOD and Critical J Values of Metallic Materials**. Londres, England, 1991.

CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2016.

CHAO, C.; LIU, C. Effects of Mn contents on the microstructure and mechanical properties of the Fe-10Al-xMn-1.0 C alloy. **Materials Transactions**, v. 43, n. 10, p. 2635–2642, 2002.

CHOI, J. K. et al. **High Manganese Austenitic Steel For Cryogenic Applications**. (I. S, Ed.)The Twenty-second International Offshore and Polar Engineering Conference. **Anais...**Rhodes: International Society of Offshore and Polar Engineers, 2012

COUTURIER, K.; SGOBBA, S. **Phase Stability of High Manganese Austenitic Steels for Cryogenic Applications**. (E. O. F. N. R. C. – EST, CERN, Eds.)Materials Week 2000 Conference. **Anais...**Munique: EUROPEAN ORGANIZATION FOR NUCLEAR RESEARCH CERN – EST CERN, 2000

CURTZE, S.; KUOKKALA, V. Dependence of tensile deformation behavior of TWIP steels on stacking fault energy , temperature and strain rate. **Acta Materialia**, v. 58, n. 15, p. 5129–5141, 2010.

DAVID, E. Materials for cryogenics applications. **International Scientific Conference Achievements in Mechanical and Materials Engineering**, p. 191–198, 2003.

DIETER, G. E. **Mechanical metallurgy**. 3rd ed. London: McGraw-Hill Book Company, 1988.

DMITRIEVA, O. et al. Chemical gradients across phase boundaries between martensite and austenite in steel studied by atom probe tomography and simulation. **Acta Materialia**, v. 59, n. 1, p. 364–374, jan. 2011.

DUMAY, A. et al. Influence of addition elements on the stacking-fault energy and mechanical properties of an austenitic Fe-Mn-C steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 483–484, n. 1–2 C, p. 184–187, 2008.

ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA. **Sir Robert Abbott Hadfield, Baronet.**

Encyclopædia Britannica, inc., , 1999. (Nota técnica).

EXXON MOBIL. **Outlook for Energy: A View to 2040.** [s.l: s.n.], 2018.

FERREIRA, P. J.; MÜLLNER, P. A thermodynamic model for the stacking-fault energy. **Acta Materialia**, v. 46, n. 13, p. 4479–4484, 1998.

GRÄSSEL, O. et al. High strength Fe–Mn–(Al, Si) TRIP/TWIP steels development — properties — application. **International Journal of Plasticity**, v. 16, n. 10–11, p. 1391–1409, 1 jan. 2000.

HAAG, J. **Influência da Geometria do Corpo de Prova e do Tamanho de Trinca na Tenacidade à Fratura do Aço Api 5Dp Tool Joint.** Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.

HOSFORD, W. F. **Mechanical Behavior of Materials.** 1st ed. Cambridge, United Kingdon: Cambridge University Press, 2005.

HULL, D.; BACON, D. J. **Introduction tu Dislocations.** 5<sup>th</sup> ed. Oxford: Elsevier Ltd., 2011.

IGU - INTERNATIONAL GAS UNION. **Natural Gas Is The Cleanest Fossil Fuel.** Disponível em: <<https://www.igu.org/natural-gas-cleanest-fossil-fuel>>. Acesso em: 14 ago. 2018.

ISO – INTERNATIONAL ORGANIZATION OF STANDARDIZATION. **ISO 12135 - INTERNATIONAL STANDARD - Metallic materials – Unified method of test for the determination of quasistatic fracture toughness** Vernier, Switzerland, 2016.

JIMÉNEZ, J. A.; FROMMEYER, G. Analysis of the microstructure evolution during tensile testing at room temperature of high-manganese austenitic steel. **Materials Characterization**, v. 61, n. 2, p. 221–226, 2010.

JUPITER MINES LIMITED. **Manganese Price Information -Jupiter Mines.**

Disponível em: <<https://www.jupitermines.com/projects/tshipi/manganese-price-information>>. Acesso em: 24 ago. 2018.

KAUFMAN, L.; BREEDIS, J. F. Formation of Hcp and Bcc Phases in Austenitic Iron Alloys. **Metallurgical Transactions**, v. 2, n. SEPTEMBER, p. 2359, 1971.

KIM, J. K.; KWON, M. H.; DE COOMAN, B. C. On the deformation twinning mechanisms in twinning-induced plasticity steel. **Acta Materialia**, v. 141, p. 444–455, 2017.

KLIMOVA, M. et al. Microstructure and texture evolution of a high manganese TWIP steel during cryo-rolling. **Materials Characterization**, v. 132, n. July, p. 20–30, 2017.

KUSAKIN, P. S.; KAIBYSHEV, R. O. High-Mn twinning-induced plasticity steels: Microstructure and mechanical properties. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 44, n. 4, p. 326–360, 2016.

LAI, G. Y. et al. The effect of austenitizing temperature on the microstructure and mechanical properties of as-quenched 4340 steel. **Metallurgical Transactions**, v. 5, p. 1663–1670, 1974.

LEE, S.-J. et al. Design for Fe-high Mn alloy with an improved combination of strength and ductility. **Nature - Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 9, 15 dez. 2017.

LEE, Y.; CHOI, C. Driving Force for  $\gamma \rightarrow \varepsilon$  Martensitic Transformation and Stacking Fault Energy of  $\gamma$  in Fe-Mn Binary System. v. 31, n. February, p. 355–360, 2000.

LIMA FILHO, V. X. et al. Influence of Solution Annealing on Microstructure and Mechanical Properties of Maraging 300 Steel. **Materials Research**, v. 20, n. 1, p. 10–14, 16 nov. 2016.

LIMA, M. N. DA S. L. **Microestrutura, Corrosão e Propriedades Mecânicas de um Aço com Alto Teor de Manganês (27%p) para Aplicações Criogênicas.**

Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2018.

LINCOLN ELECTRIC COMPANY, THE. **TOTAL WELDING SOLUTIONS FOR THE LNG INDUSTRY** [www.lincolnelectric.eu](http://www.lincolnelectric.eu). [s.l.: s.n.]. Disponível em:

<[www.lincolnelectric.eu](http://www.lincolnelectric.eu)>. Acesso em: 20 ago. 2018.

LONG-SHENG LI et al. Structure and properties of low-carbon high-manganese cast steels for cryogenic use. **Metallography**, v. 15, n. 4, p. 355–365, 1982.

MARKETS INSIDER. **Nickel PRICE Today - Price of Nickel and Chart.** Disponível em: <<https://markets.businessinsider.com/commodities/nickel-price>>. Acesso em: 24 ago. 2018.

MAZANCOVÁ, E. High Manganese Materials. In: **Materials for Extreme Technical Applications.** [s.l.] Department Of Materials Engineering - Technical University of Ostrava, 2007. p. 21.

MORRIS, J. W. et al. Elastic Stability and the Limits of Strength. **Materials Science Forum**, v. 426–432, p. 4429–4434, 2003.

MOURA, L. B. **Cinética de Transformação de Fases em Novos Aços Inoxidáveis Superferríticos com Alto Molibdênio.** Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2015.

NIEWCZAS, M. Chapter 75 Dislocations and Twinning in Face Centred Cubic Crystals. In: **Dislocation in Solids.** [s.l.: s.n.]. v. Volume 13p. 263–364.

OLIVEIRA, O. M. DE. **Tenacidade à Fratura em Elementos Soldados no Mastro de Sondas de Perfuração.** São Cristóvão: Universidade Federal do Sergipe, 2014.

OLIVEIRA, M. DOS A. **Desgaste Abrasivo do Aço Hadfield com Diferentes Teores de Carbono em Abrasômetro do Tipo Pino-Disco**. Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 2016.

OLSON, G. B.; COHEN, M. A general mechanism of martensitic nucleation: Part II. FCC BCC and other martensitic transformations. **Metallurgical transactions A**, v. 7, n. December, p. 1905–1914, 1976.

PIERCE, D. T. et al. The influence of manganese content on the stacking fault and austenite/ $\epsilon$ -martensite interfacial energies in Fe–Mn–(Al–Si) steels investigated by experiment and theory. **Acta Materialia**, v. 68, p. 238–253, abr. 2014.

PIERCE, D. T. et al. The influence of stacking fault energy on the microstructural and strain-hardening evolution of Fe – Mn – Al – Si steels during tensile deformation. **Acta Materialia**, v. 100, p. 178–190, 2015.

RAMACHANDRAN, V.; BALDWIN, D. H.; REED-HILL, R. E. Tensile Behavior of Polycrystalline Zirconium at 4.2°K. **Metallurgical Transactions**, v. I, n. November, p. 3011–3018, 1970.

REED-HILL, R. E. **Princípios de Metalurgia Física**. 2. ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois S.A., 1982.

REIS, F. E. U. **Avaliação das Propriedades Mecânicas e de Resistência à Corrosão em Ligas Modelo de Aço Inoxidável 25Cr 6Mo 5Ni Com e Sem Adição de Boro**. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2015.

RENARD, K.; JACQUES, P. J. On the relationship between work hardening and twinning rate in TWIP steels. **Materials Science and Engineering A**, v. 542, p. 8–14, 2012.

RODRIGUEZ, P.; VENKADESAN, S. Serrated Plastic Flow Revisited. **Solid State Phenomena**, v. 42–43, n. 4, p. 257–266, 1995.

RYU, J. H. **Hydrogen Embrittlement in TRIP and TWIP Steels**. Pohang: Pohang University of Science and Technology, 2012.

SAEED-AKBARI, A. et al. Characterization and prediction of flow behavior in high-manganese twinning induced plasticity steels: Part i. mechanism maps and work-hardening behavior. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 43, n. 5, p. 1688–1704, 2012.

SAITOH, N. et al. Development of heavy 9%Ni steel plates with superior low temperature toughness for lgn storage tanks. **Nippon Steel Technical Report**, v. 58, p. 9-16, 1993.

SATO, S. et al. Microstructural characterization of high-manganese austenitic steels with different stacking fault energies. **Materials Characterization**, v. 62, n. 8, p. 781–788, 2011.

SCHANFEIN, M. J. et al. Cryogenic Properties of Iron-Manganese and Iron-Manganese-Chromium Alloys. In: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (Ed.). . **Properties of Materials for Liquefied Natural Gas Tankage - ASTM STP 579**. Boston, MA: American Society for Testing and Materials, 1975. p. 361–377.

SCHUMANN, V. H. Martensitische Umwandlung in Austenitischen Mangan-Kohlenstoff-Stählen. **Neue Hütte**, v. 17, n. 10, p. 605–609, 1972.

SCHWALBE, K. H. et al. **EFAM GTP02: the GKSS test procedure for determining the fracture behavior of materials**. Geesthacht: GKSS Forschungszentrum Geesthacht GmbH., 2002.

SEOL, J. B. et al. Deformation rate controls atomic-scale dynamic strain aging and phase transformation in high Mn TRIP steels. **Acta Materialia**, v. 131, 2017.

SIL'MAN, G. I. Phase Diagram of the Fe - C - Mn System and some Structural Effects in this System: Part 3. Polythermal Sections and Projections of the Diagram. **Metal Science and Heat Treatment**, v. 47, n. 9–10, p. 397–401, set. 2005.

SILVA, A. L. V. DA C. E; MEI, P. R. **Aços e Ligas Especiais**. 3. ed. São Paulo: Blucher, 2010.

SILVA, J. J. M. DA et al. An Atomic Redistribution Study of the 440°C Ageing Kinetics in Maraging-300 Steel. **Materials Research**, v. 22, n. 1, jan. 2019.

SOHN, S. S. et al. Effects of Mn and Al contents on cryogenic-temperature tensile and Charpy impact properties in four austenitic high-Mn steels. **Acta Materialia**, v. 100, p. 39–52, 2015.

SOUZA, J. A. DE. **Avaliação da fragilização a 400°C e a 475°C do aço inoxidável ferrítico AISI 444 utilizado em torres de destilação de petróleo**. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2004.

SUNDMAN, P. S. B. **TCFE6 - TCS Steels / Fe-Alloys Database , Version 6 . 2**. Estocolmo: (KTH), Royal Institute of Technology, 2008a.

SUNDMAN, P. S. B. **TCCS (Thermo-Calc Classic Version S) Users' Guide**. Estocolmo: (KTH), Royal Institute of Technology, 2008b.

SUTTON, B. J. **Solidification Behavior and Hot Cracking Susceptibility of High Manganese Steel Weld Metals**. Ohio: Ohio State University, 2013.

TOMOTA, Y.; STRUM, M.; MORRIS, J. The relationship between toughness and microstructure in Fe-high Mn binary alloys. **Metallurgical Transactions A**, v. 18, n. June, p. 1073–1081, 1987.

WORLD ATLAS. **Top 10 Manganese Producing Countries**. Disponível em: <<https://www.worldatlas.com/articles/top-10-manganese-producing-countries.html>>. Acesso em: 25 ago. 2018.

XIONG, R. et al. Thermodynamic calculation of stacking fault energy of the Fe-Mn-Si-C high manganese steels. **Materials Science and Engineering A**, v. 598, p. 376–386, 2014.

YOSHIMURA, H.; SHIMIZU, T.; KITAJIMA, K. Tensile and Impact Properties of 25Mn-5Cr-1Ni Austenitic Steel at Liquid Helium Temperature. **Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan**, v. 22, n. 8, p. 577–585, 1982.