

**MINISTÉRIO DA DEFESA  
EXÉRCITO BRASILEIRO  
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE TRANSPORTES**

**EUSTÁQUIO DE SOUZA BAÊTA JÚNIOR**

**ANÁLISE TERMODINÂMICA E CRISTALOGRAFICA APLICADA NA  
PRODUÇÃO DE AÇO LEVE LIGADO COM Al e Nb CONTENDO FERRITA  
DELTA**

**Rio de Janeiro  
2020**

EUSTÁQUIO DE SOUZA BAÊTA JÚNIOR

ANÁLISE TERMODINÂMICA E CRISTALOGRÁFICA APLICADA NA  
PRODUÇÃO DE AÇO LEVE LIGADO COM Al e Nb CONTENDO FERRITA  
DELTA

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Ciências em Ciências dos Materiais.

Orientador: Prof. Luiz Paulo Mendonça Brandão - D.Sc.  
Coorientador: Prof. Leonardo Sales Araújo - D.Sc.

Rio de Janeiro  
2020

©2020

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmар ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

#### CIP - Catalogação na Publicação

Baêta Júnior, Eustáquio de Souza

Análise Termodinâmica e Cristalográfica Aplicada na Produção de Aço Leve Ligado com Al e Nb Contendo Ferrita Delta/ Eustáquio de Souza Baêta Júnior. Rio de Janeiro, 2020.

224 f.:

Orientadores: Luiz Paulo Mendonça Brandão, Leonardo Sales Araújo.

Tese (Doutorado) – Instituto Militar de Engenharia, Ciência dos Materiais, 2020.

1. Aços avançados alta resistência.
  2. Cristalografia.
  3. Termodinâmica.
  4. Aços leves.
- I. Brandão, Luiz Paulo Mendonça Brandão, orient. II. Araújo, Leonardo Sales Araújo. Título.



À Pedro, Maria, Isabela e Miranda e todo o futuro

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço meus pais e ídolos, pelo apoio e dedicação, Eustáquio e Aparecida tudo o que eu disser ainda será pouco. Elaine e Felipe, toda confiança, irmandade, sem vocês nada seria possível. Obrigado por terem financiado parte deste trabalho.

Letícia meu amor, obrigado por toda ajuda e carinho, este trabalho também é seu.

Agradeço ao professor Luiz Paulo, pela oportunidade do aprendizado, por ter me ensinado muito mais que difração de raios x. A todos os professores, especialmente Andersan, Brant e Leonardo que estiveram ao meu lado esse tempo todo.

Muitos amigos foram fundamentais para a realização desta pesquisa, aqueles com quem estudei, dividi casa, convivi, que me auxiliaram em experimentos. Colegas de DRX, essa enorme família e toda conversa no mezanino, coração de mãe onde sempre cabe mais um.

Muito obrigado a todos os professores, técnicos, funcionários e alunos do IME, CBPF, LNLS, PUCRJ, UERJ, UFRJ e Vilares Metals que foram fundamentais na realização deste trabalho.

Agradeço às agências de fomento, tão importantes para o avanço da ciência através de seus programas. Este trabalho só foi possível através das bolsas concedidas por FAPERJ, CAPES e CNPQ, que também investiu através de taxa de bancada.

Esta pesquisa utilizou recursos do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), uma instalação nacional aberta do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações (MCTIC) operada pelo Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). Agradecemos a equipe da Linha de Luz XPD pela assistência durante os experimentos.

“Mas eu não estou interessado  
Em nenhuma teoria  
Em nenhuma fantasia  
Nem no algo mais  
Longe o profeta do terror  
Que a laranja mecânica anuncia  
Amar e mudar as coisas  
Me interessa mais  
Amar e mudar as coisas  
Amar e mudar as coisas  
Me interessa mais”

**Belchior**

## RESUMO

Os aços avançados de alta resistência (AHSS) do sistema FeMnAlC são produzidos visando diferentes combinações de microestruturas multifásicas, envolvendo na maioria das vezes ferritas  $\delta$  e  $\alpha$ , austenita ( $\gamma$ ), carbonetos e intermetálicos, tornando-se uma das classes mais promissoras para utilização em veículos. A maior parte dessas ligas possui teores de alumínio suficientes para estabilizar ferrita- $\delta$  em temperatura ambiente, porém, não existia um método simples e preciso de diferenciação entre as ferritas  $\delta$  e  $\alpha$  que, por definição, possuem parâmetros de rede diferentes. Este trabalho buscou, através de cálculos termodinâmicos em pseudo-equilíbrio e análises de difração de raios x (DRX), diferenciar ferrita  $\delta$  de ferrita  $\alpha$ , assim como verificar a influência da variação de alumínio e nióbio sobre a formação das fases e microestruturas de aços de alta resistência, além dos efeitos da laminação a quente na microestrutura. O trabalho foi dividido em duas partes, sendo apresentada na primeira parte a difração de alta resolução em fonte de luz síncrotron para diferenciação das ferritas e na segunda parte, apresentadas análises termodinâmicas utilizadas para determinar composições promissoras ao estudo. Tais composições foram fundidas e laminadas a quente (etapas de desbaste e acabamento) e caracterizadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC), difração de raios x convencional (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Dureza. As estruturas cristalinas utilizadas para análise de DRX foram modificadas conforme dados calculados termodinamicamente. Amostras fundidas e processadas com composições determinadas nos estudos termodinâmicos apresentaram qualidade de processamento compatível ao apresentado pela indústria. Foram obtidos valores de parâmetros de rede e densidades diferentes para as ferritas tanto em alta resolução, quanto em difratometria convencional e dureza das amostras foram modificadas segundo a variação de microestrutura, sendo expressa pela alteração significativa da dureza.

**Palavras-chave:** Aços avançados alta resistência, Cristalografia, Termodinâmica, Aços leves.



## ABSTRACT

The advanced high strength steels (AHSS) of the FeMnAlC system are produced aiming at different combinations of multiphase microstructures, most often involving  $\delta$  and  $\alpha$  ferrites, austenite ( $\gamma$ ), carbides and intermetallic, what makes it one of the most promising for use in vehicles structures. Most of these alloys have sufficient Aluminum content to stabilize  $\delta$ -ferrite at room temperature, however, there was no simple and accurate method of differentiating between  $\delta$  and  $\alpha$  ferrites which, by definition, have different lattice parameters. This work sought, through pseudo-equilibrium thermodynamic calculations and X-ray diffraction analyzes, to differentiate  $\delta$  ferrite from  $\alpha$  ferrite, as well as to verify the influence of the variation of Aluminum and Niobium on the formation of the phases and microstructures of high-strength steels, in addition to the effects of hot rolling on the microstructure. The work was divided into two parts, with the first part showing high-resolution diffraction in a synchrotron light source to differentiate ferrites and, in the second part, thermodynamic analyzes used to determine promising compositions for the study. Such compositions were cast, rough-rolled and finish-rolled, and characterized by DSC, conventional XRD, SEM and Hardness. The crystalline structures used for XRD analysis were modified according to thermodynamically calculated data. Fused and processed samples with compositions determined in thermodynamic studies showed processing quality. Different lattice parameters and densities values were obtained for ferrites both in high resolution and in conventional diffractometry and the mechanical properties of the samples were modified according to the variation of microstructure, being expressed by the significant change in hardness results.

**Keywords:** Advanced high strength steels, Crystallography, Thermodynamics, Light steel.

## SUMÁRIO

LISTA DE SIMBOLOS, SIGLAS ABREVIATURAS .....	9
LISTA DE ILUSTRAÇÕES .....	11
LISTA DE TABELAS .....	23
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>25</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>27</b>
2.1 OBJETIVOS GERAIS .....	27
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	27
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>28</b>
3.1 AÇOS PARA FABRICAÇÃO DE VEÍCULOS .....	28
3.1.1 AÇOS AHSS.....	29
3.1.2 AÇOS FeMnAlC E ADIÇÕES DE Nb.....	30
3.2 MICROESTRUTURA.....	35
3.2.1 FASES EM EQUILÍBRIO .....	37
3.2.2 SOLIDIFICAÇÃO E TRANSFORMAÇÃO DE $\delta$ EM $\gamma$ .....	40
3.2.3 MICROESTRUTURA BRUTA DE FUSÃO E LAMINADA A QUENTE.....	44
3.2.4 FORMAÇÃO DE CARBONETOS E INTERMETÁLICOS .....	45
3.2.5 MICROESTRUTURAS EM BANDAS .....	55
3.2.6 VELOCIDADE DE RESFRIAMENTO .....	59
3.3 DIAGRAMAS DE FASE .....	60
3.4 TRATAMENTOS TERMOMECÂNICOS .....	65
3.4.1 DIFERENCIAÇÃO DAS FERRITAS $\alpha$ E $\delta$ E PARÂMETROS DE REDE DAS FASES.....	69
3.4.2 REFINAMENTO DE RIETVELD .....	74
3.5 A PESQUISA DE AÇOS LEVES NO IME.....	76
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>81</b>
4.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	81
4.2 SELEÇÃO DAS FASES.....	82
4.2.1 MAPEAMENTO DE FASES .....	83
4.2.2 DIAGRAMAS DE FASES E EVOLUÇÃO DE FASES.....	84
4.3 FUSÃO E LAMINAÇÕES .....	85
4.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS.....	90
4.2 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL .....	90

4.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS X COM FONTE DE COBALTO .....	91
4.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS X COM LUZ SÍNCROTRON.....	91
4.4.1	DESCRIÇÃO DAS FASES E REFINAMENTO DE RIETVELD .....	93
4.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	93
4.6	DUREZA.....	94
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>95</b>
5.1	DIFERENCIAÇÃO DO PARÂMETRO DE REDE DAS FERRITAS .....	95
5.2	ESTUDO TERMODINÂMICO.....	106
5.2.1	TEMPERATURA COM A MENOR FRAÇÃO DE FERRITA $\delta$ .....	107
5.2.2	TEMPERATURA DA LINHA A1 E FERRITA $\alpha$ .....	108
5.2.3	AUSTENITA ( $\gamma$ ) .....	117
5.2.4	CARBONETO DE NIÓBIO (NbC).....	117
5.3	DIAGRAMAS DE FASES .....	122
5.3.1	DIAGRAMAS DE SOLIDIFICAÇÃO.....	128
5.3.2	DIAGRAMAS DE EVOLUÇÃO DE FASES.....	140
5.4	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL. ....	146
5.5	LAMINAÇÃO A QUENTE .....	149
5.6	MICROESTRUTURA.....	151
5.6.1	MICROESTRUTURA DAS AMOSTRAS LAMINADAS DE DESBASTE ...	151
5.6.2	MICROESTRUTURA DE LAMINADAS A QUENTE DE ACABAMENTO .	153
5.6.1	ANÁLISES DE EDS.....	159
5.7	OCUPAÇÃO DOS SÍTIOS CRISTALINOS.....	162
5.7.1	DRX CONVENCIONAL .....	178
5.8	DUREZA.....	187
5.9	COMENTÁRIOS SOBRE AS ANÁLISES .....	189
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>192</b>
<b>7.</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>193</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>194</b>
	ANEXO 1 .....	205
	ANEXO 2.....	222

## LISTA DE SIMBOLOS, SIGLAS ABREVIATURAS

#	Mesh (unidade de medida)
Å	Ångström
AHSS	Aços Avançados de Alta Resistência
ANOVA	Análise de variância
Ar3	Linha Ar3 do diagrama Fe-C
CALPHAD	CALculation of PHAse Diagrams
CAPES	Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal e Nível Superior
CCC	Cubico de Corpo Centrado
CFC	Cúbico de Faces Centradas
CIF	Crystallographic Information Framework
CLC	Continuos on-Line Control
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
COPPE	Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia
CP	Fases complexas
DP	Bifásicos
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial (Differential scanning calorimetry)
EBS	Difração de elétrons retroespalhados
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva de raios x
FPA	Full Pattern Analysis
HRA	Rockwell Hardness A
IME	Instituto Militar de Engenharia
L	Líquido
MBIP	Transformação induzida por microbandas
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
QeP	Tempera e Partição (Quenching and Partitioning)
TA1	Temperatura da linha A1
T <sub>minδ</sub>	Temperatura com o mínimo de ferrita-δ
TRIP	Plasticidade induzida por transformação
ts	Tempo de solidificação

TWIP Maclação induzida por transformação  
UERJ Universidade do Estado do Rio de Janeiro  
UFRJ Universidade federal do Rio de Janeiro  
UVX Do ultravioleta ao raio x  
VASP Vienna ab initio simulation package  
XPD X-ray Powder Diffraction  
 $\alpha$  Ferrita- $\alpha$   
 $\gamma$  Austenita  
 $\gamma_r$  Austenita Retida  
 $\delta$  Ferrita- $\delta$   
 $\varepsilon$  Deformação  
 $\theta$  Posição angular  
 $\kappa$  Carboneto  $\kappa$   
 $\lambda_s$  Espessura da lamela  
 $\chi^2/\text{GOF}$  Goodness of fit

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG 1 Classificação dos aços leves de acordo com a microestrutura de laminação a quente. Adaptado de (CHEN et al., 2017).....	29
FIG 2 Resistência e ductilidade dos aços AHSS com indicação de melhorias em aços da 3ª geração. Adaptado de (KEELER et al., 2017).....	29
FIG 3 Resistência e alongamento para diferentes tipos de aços e aplicações na estrutura do veículo. Adaptado de (KEELER et al., 2017).....	30
FIG 4 Energia de Falha de empilhamento (mJ/m <sup>2</sup> ) de acordo com a temperatura e composição química a) Fe-xMn-1Al-0,5C b) Fe-xMn-10Al-0,5C. Adaptado de (ZAMBRANO, 2016).....	31
FIG 5 Energia de Falha de empilhamento (mJ/m <sup>2</sup> ) a 300K para a) Fe-xMn-1Al-xC, b) Fe-xMn-3Al-xC, c) Fe-xMn-6Al-xC, d) Fe-xMn-9Al-xC. Adaptado de (ZAMBRANO, 2016).....	32
FIG 6 Microestrutura do aço δ-TRIP. δ = ferrita-δ; α = ferrita-α; α'=martensita; γ = austenita retida Adaptado de (XIONG et al., 2016).....	33
FIG 7 Propriedades mecânicas de várias ligas de baixa densidade (EP=Endurecido por precipitação). Adaptado de (RANA et al., 2013) .....	34
FIG 8 Densidade por teor de alumínio em várias ligas FeMnAlC. Adaptado de (BAUSCH et al., 2013).....	35
FIG 9 Microestruturas e diagramas de fração de fases, a) Fe-0,1C-3Mn-5Al, b) Fe-0,3C-3Mn-5Al. Adaptado de (LEE et al., 2013) .....	37
FIG 10 Trechos dos diagramas Fe-Al. Adaptados de a)(TAYLOR; JONES, 1958) b) (FROMMEYER, et al., 2000) c) (BRÜX et al., 2002).....	38

FIG 11 Sequência de ordem e desordem estrutural das fases nas ligas Fe-Al. Adaptado de (TAYLOR; JONES, 1958).....	39
FIG 12 Microestrutura de um aço $\delta$ -TRIP no estado bruto de fusão. Dentritas de ferrita $\delta$ em branco e perlita em preto. No detalhe, a perlita formada de ferrita $\alpha$ e cementita. Adaptado de (YI, 2010).....	40
FIG 13 a) localização das regiões examinadas em detalhe b) região (ii) com $\delta$ em laranja, região 1 e $\gamma$ em azul, região 2. Adaptado de (YI, 2010).....	41
FIG 14 Al e Mn em $\delta$ e $\gamma$ , medido conforme região e condição. Adaptado de (YI, 2010).....	42
FIG 15 Frações de ferrita calculada em equilíbrio e através de simulação cinética. Bola fechada, resfriamento 8,1 °C/s e bola aberta 0,4 °C/s. $V_{\delta obs}$ – volume de $\delta$ observado, $V_{\delta eq}$ - volume de $\delta$ no equilíbrio. a) 0,30C-0,20Si-0,52Mn-3,50Al-xFe; b) 0,40C-0,19Si-0,51Mn-3,50Al-xFe. Adaptado de (CHOI, et al., 2012).....	43
FIG 16 Distribuição dos elementos ao longo da espessura após lingotamento contínuo, teor maior: vermelho, teor menor: azul. Adaptado de (BAUSCH et al., 2013).....	43
FIG 17 Mapa EBSD na transversal de amostras após lingotamento contínuo e deformada 20% e recristalizada. Adaptado de (BAUSCH et al., 2013).....	44
FIG 18 Microestrutura $\delta$ -TRIP laminado a 1200 °C. Adaptado de (SHIRI et al., 2016).....	45
FIG 19 Microestrutura laminada a quente Fe-7Al-0,35C com a distribuição dos precipitados (brancos NbC, cinza Fe <sub>3</sub> AlC <sub>0,5</sub> ) a) 0,2Nb, b)0,4Nb, c)0,7Nb, d) 1,0Nb (KHAPLE et al., 2020).....	46
FIG 20 NbC em microestrutura laminada a quente e recristalizada. Adaptado de (ZARGARAN et al., 2014).....	47

FIG 21 Representação esquemática da sequência de formação do carboneto $\kappa$ a partir da ferrita. Adaptado de (RANA et al., 2014).....	48
FIG 22 Carboneto $\kappa$ formado a partir da ferrita em liga Fe-2Mn-8Al-0,2C a) Microscópio ótico, b) Resfriado de 1400°C a 870°C à 10°C/s, ataque profundo c) Recozimento por 15min à 870°C, ataque profundo. Adaptado de (ZUAZO et al., 2014) .....	48
FIG 23 Diferentes morfologias de formação do carboneto $\kappa$ e ferrita: a) carboneto $\kappa$ no contorno de grão, b) carboneto $\kappa$ e ferrita intercalados no contorno de grão, c) lamelas de carboneto $\kappa$ e ferrita nucleada no contorno de grão. Adaptado de (CHENG et al., 2014) .....	49
FIG 24 Tomografia por sonda atômica com a) região analisada e tomografia de C, b) Composição química do carboneto $\kappa$ na região selecionada, c) Tomografia de C, Mn e Al, d) Distância entre os átomos elementos de liga. Adaptado de (SEOL et al., 2013) .....	50
FIG 25 Microestruturas em diferentes temperaturas de recozimento a)770°C, b)780°C, c) 790°C, d) 800°C, e) 810°C e f)900°C (CHEN et al., 2016) .....	51
FIG 26 Microestruturas laminadas a quente a) Fe-0,4C-1,1Mn-2,8Al, b) Fe-0,4C-1,6Mn-3,3Al, c Fe-0,4C-1,5Mn-2,5Al, d) Fe-0,4C-2,5Mn-5,2Al (KAAR et al., 2018)52	
FIG 27 Comparação entre as energias de formação conforme teor de a) Al b) C, Adaptada de (SONG et al., 2015). .....	53
FIG 28 Ocupações atômicas nos carbonetos $\kappa$ e intermetálicos de Al-Fe (ZAMBRANO, 2018).....	53
FIG 29 Precipitação de B2 durante laminação a frio e recozimento em aço Fe-10Al-15Mn-0,8C-5Ni: a) Microestrutura laminada a frio com matriz de austenita e bandas de B2. RD, direção de laminação, ND, direção normal; B) Microestrutura recozida	



com precipitados B2 finos entre as bandas B2 retidas na matriz de austenita; C) Imagem de varredura em MET mostrando morfologias de partículas B2. O detalhe mostra o padrão de difração da área selecionada de um precipitado B2; D) Partição de elementos de liga entre o precipitado B2 e a matriz de austenita; e E) Esboços que ilustram o mecanismo de formação de precipitados B2 dos tipos 2 e 3 na FIG b (KIM et al., 2015)).....	54
FIG 30 Microestrutura das ligas processadas a quente isotermicamente, a) 730°C e b) 780°C, mostrando bandas de carboneto $\kappa$ , austenita e ferrita (SOHN et al., 2013) .....	55
FIG 31 EBSD aço bifásico $\delta$ -TRIP. a) $\gamma_r$ colorida e ferrita cinza, b) orientação da amostra em menor aumento e c) Grãos de ferrita com textura cubo, $\{001\}/\langle 110 \rangle$ . Adaptado de (SHIRI et al., 2016). .....	56
FIG 32 Esquema da evolução da atividade ( $a_c$ ) e microestrutura em um par FeC/FeSiC, a) Temperatura acima do início da nucleação, b) Temperatura abaixo do fim da nucleação, c) Temperatura próxima do eutetóide, d) Temperatura ambiente. Adaptado de (KIRKALDY et al., 1962). .....	57
FIG 33 Evolução microestrutural em equilíbrio do aço contendo 0,15C-0,50Nb-2,00Al-0,50Si-0,75Mn-Fe (BAÊTA JÚNIOR et al., 2018) .....	61
FIG 34 Mudanças na fração de ferrita com a quantidade de a) alumínio; b) manganês; c) silício. Adaptado de (YI, 2010).....	62
FIG 35 Efeito dos elementos de liga na fração de $\gamma_r$ . a) C; b) Mn; c) Si; d) Al. Adaptado de (CHATTERJEE, 2006) .....	63
FIG 36 Efeito dos elementos de liga na concentração de C em $\gamma_r$ , a) C; b) Si; c) Al e d) Mn. Adaptado de (CHATTERJEE, 2006) .....	64

FIG 37 DSC de um aço Fe-0,4C-0,5Si-2,0Mn-4,5Al. Adaptado de (CHEN et al., 2019).....	64
FIG 38 Mapa de processamento experimental em uma liga Fe-8Mn-6Al-0,2C. Adaptado de (LI, Xuan et al., 2017).....	66
FIG 39 Esquema de tratamentos termomecânicos dos aços de 2ª geração.....	68
FIG 40 Processo de Laminação controlada Usiminas. Adaptada de (TURANI, 2010) .....	69
FIG 41 Variação dos parâmetros de rede do ferro puro. Adaptado de (BASINSKI; SUTTON, 1955) .....	70
FIG 42 DRX, amostras Fe-0,38C-1,26Mn-0,29Si-4,04Al-0,008P-0,0005S-0,011N, $V_{\gamma}$ = volume de austenita em %peso, a) recozida e b) região da fratura. Adaptado de (SHIRI et al., 2016).....	70
FIG 43 Parâmetro de rede das fases do diagrama Fe-Al. Adaptado de (TAYLOR; JONES, 1958) .....	71
FIG 44 Picos de raios x dos planos (211) da célula CCC de aço Fe-9Mn-6Al-0.15C. Adaptado de (JEONG et al., 2013).....	72
FIG 45 Comparação entre aços IF, IF-6,8%Al e IF-8,1%Al, a) Difração de raios-x e b) parâmetro de rede em aços. Adaptado de (RANA; LIU, 2013) .....	73
FIG 46 Parâmetro de rede austenita. Adaptado de (CHEN et al., 2016).....	73
FIG 47 drx com pico de carboneto $\kappa$ (SONG et al., 2015).....	74
FIG 48 Microestruturas em MEV, com $\gamma'$ indicando a austenita e seus produtos associados a) Amostra 1E, b) Amostra 2E, c) Amostra 3E e d) Amostra 4E. Adaptado de (BAÊTA JÚNIOR, 2016).....	78
FIG 49 Mapeamento por EDS dos elementos de liga presentes na chapa 4E, a) ferro, b) alumínio, c) Região analisada. Adaptado de (BAÊTA JÚNIOR, 2016). ..	78

FIG 50 DRX de amostras laminadas a frio analisadas na transversal, composições descritas na.....	79
FIG 51 Comparação entre aços com elevado teor de alumínio e processados em diferentes rotas com diagrama de conformabilidade (BOTELHO, 2018).....	80
FIG 52 a) Lingotes b) Barras forjadas. ....	85
FIG 53 Barras cortadas e identificadas após laminação de desbaste.....	87
FIG 54 Aspecto das amostras antes (inferior) e depois (superior) da laminação a quente. ....	89
FIG 55 Layout com distâncias da linha XPD. Adaptada de (LNLS, 2020).....	92
FIG 56 Microestrutura das amostras a) 0,3C-3,5Al laminada a frio, b) 0,4C-3,6Al laminada a frio, c) 0,4C-3,5Al laminada a frio, d) 0,4C-3,5Al laminada a frio, d) 0,4C-5,5Al laminada a frio, e) 0,3C-3,5Al recozida, f) 0,4C-5,5Al recozida.....	96
FIG 57 Evolução das fases a) Composição 1 - 0,3C-3,5Al, b) Composição 3 - 0,4C-3,5Al. ....	98
FIG 58 Evolução das fases a) Composição 2 - 0,4C-3,6Al, b) Composição 4 - 0,4C-5,5Al. ....	99
FIG 59 Ocupação dos sítios cristalinos na ferrita a) Composição 1 - 0,3C-3,5Al, b) Composição 3 - 0,4C-3,5Al. ....	100
FIG 60 Ocupação dos sítios cristalinos na ferrita a) Composição 2 - 0,4C-3,6Al, b) Composição 4 - 0,4C-5,5Al. ....	101
FIG 61 Perfil de difração de alta resolução e refinamento de Rietveld para amostra de LaB <sub>6</sub> .....	102
FIG 62 Perfil de difração e refinamento de Rietveld para as amostras a) 1E, b) 1R, c) 2E, d) 2R, e) 3E, f) 3R, g) 4E, h) 4R.....	103

FIG 63 Compilado das características das fases obtidas por refinamento de Rietveld a) Parâmetro de Rede, b) Densidade das fases, c) fração de ocupação dos sítios. .....	106
FIG 64 Temperatura com a menor fração de $\delta$ para %Al constante. ....	109
FIG 65 Temperatura com a menor fração de $\delta$ para %Nb constante.....	110
FIG 66 Fração mínima de $\delta$ para %Al constante.....	111
FIG 67 Fração mínima de $\delta$ para %Nb constante. ....	112
FIG 68 Temperatura da linha A1 para %Al constante. ....	113
FIG 69 Temperatura da linha A1 para %Nb constante.....	114
FIG 70 Ferrita- $\alpha$ proeutetóide para %Al constante. ....	115
FIG 71 Ferrita- $\alpha$ proeutetóide para %Nb constante.....	116
FIG 72 Austenita para %Al constante.....	118
FIG 73 Austenita para %Nb constante. ....	119
FIG 74 NbC para %Al constante. ....	120
FIG 75 NbC para %Nb constante.....	121
FIG 76 Diagrama pseudo-binário Fe-C, a) 15 (0,1%Nb e 5,0%Al) b) 35 (0,3%Nb e 5,0%Al).....	124
FIG 77 Diagrama pseudo-binário Fe-C, a) 17 (0,1%Nb e 7,0%Al) b) 37 (0,3%Nb e 7,0%Al).....	125
FIG 78 Diagrama pseudo-binário Fe-Al, a) 15 (0,1%Nb e 5,0%Al) b) 35 (0,3%Nb e 5,0%Al).....	126
FIG 79 Diagrama pseudo-binário Fe-Al, a) 17 (0,1%Nb e 7,0%Al) b) 37 (0,3%Nb e 7,0%Al).....	127
FIG 80 Diagrama de Scheil, a) 15 (0,1%Nb e 5,0%Al) b) 35 (0,3%Nb e 5,0%Al).	129
FIG 81 Diagrama de Scheil, a) 17 (0,1%Nb e 7,0%Al) b) 37 (0,3%Nb e 7,0%Al).	130

FIG 82 Fração de fases durante a solidificação, a) 15 (0,1%Nb e 5,0%Al) b) 35 (0,3%Nb e 5,0%Al).....	131
FIG 83 Fração de fases durante a solidificação, a) 17 (0,1%Nb e 7,0%Al) b) 37 (0,3%Nb e 7,0%Al).....	132
FIG 84 Fração de Ferro nas fases durante a solidificação, a) 15 (0,1%Nb e 5,0%Al) b) 35 (0,3%Nb e 5,0%Al).....	133
FIG 85 Fração de Ferro nas fases durante a solidificação, a) 17 (0,1%Nb e 7,0%Al) b) 37 (0,3%Nb e 7,0%Al).....	134
FIG 86 Fração de alumínio nas fases durante a solidificação, a) 15 (0,1%Nb e 5,0%Al) b) 35 (0,3%Nb e 5,0%Al).....	135
FIG 87 Fração de alumínio nas fases durante a solidificação, a) 17 (0,1%Nb e 7,0%Al) b) 37 (0,3%Nb e 7,0%Al).....	136
FIG 88 Fração de Carbono nas fases durante a solidificação, a) 15 (0,1%Nb e 5,0%Al) b) 35 (0,3%Nb e 5,0%Al).....	137
FIG 89 Fração de Carbono nas fases durante a solidificação, a) 17 (0,1%Nb e 7,0%Al) b) 37 (0,3%Nb e 7,0%Al).....	138
FIG 90 Fração de nióbio nas fases durante a solidificação, a) 15 (0,1%Nb e 5,0%Al) b) 35 (0,3%Nb e 5,0%Al).....	139
FIG 91 Fração de nióbio nas fases durante a solidificação, a) 17 (0,1%Nb e 7,0%Al) b) 37 (0,3%Nb e 7,0%Al).....	140
FIG 92 Diagramas de evolução das fases com a temperatura, a) 15 (0,1%Nb e 5,0%Al) b) 35 (0,3%Nb e 5,0%Al).....	142
FIG 93 Diagramas de evolução das fases com a temperatura, a) 17 (0,1%Nb e 7,0%Al) b) 37 (0,3%Nb e 7,0%Al).....	143

FIG 94 Variações de a) Ferrita, b) Austenita e c) NbC conforme composição química. .....	144
FIG 95 Fração de Fe <sub>3</sub> C, AlFe <sub>3</sub> C e AlFe conforme composição química.....	145
FIG 96 Calorimetria exploratória diferencial das amostras a) 15-1250, b) 35-1250. .....	147
FIG 97 Calorimetria exploratória diferencial das amostras a) 17-1250, b) 37-1250. .....	148
FIG 98 Temperaturas medidas de laminação a quente por passe visando a) 900°C, b) 950°C, c) 1000°C e d) 1050°C.....	150
FIG 99 Aspecto da microestrutura em 200x de aumento nominal das amostras a) 15- 1250, b) 17-1250, c) 35-1250 e d) 37-1250. As regiões escuras são formadas por ferrita $\delta$ e as regiões claras formadas por fases oriundas da austenita. MEV, nital 2%.....	152
FIG 100 Aspecto da microestrutura em 5000x de aumento nominal das amostras a) 15-1250, b) 17-1250, c) 35-1250 e d) 37-1250. A região 1 é formada por ferrita $\delta$ e a região 2 é formada por fases oriundas da austenita. MEV, nital 2%. .....	153
FIG 101 Aspecto da microestrutura em 500x de aumento nominal das amostras a) 15-900, b) 15-950, c) 15-1050 e d) 15-1100. As regiões escuras são formadas por ferrita $\delta$ e as regiões claras formadas por fases oriundas da austenita. MEV, nital 2%.....	154
FIG 102 Aspecto da microestrutura em 500x de aumento nominal das amostras a) 17-900, b) 17-950, c) 17-1050 e d) 17-1100. As regiões escuras são formadas por ferrita $\delta$ e as regiões claras formadas por fases oriundas da austenita. MEV, nital 2%.....	154

FIG 103 Aspecto da microestrutura em 500x de aumento nominal das amostras a) 35-900, b) 35-950, c) 35-1050 e d) 35-1100. As regiões escuras são formadas por ferrita $\delta$ e as regiões claras formadas por fases oriundas da austenita. MEV, nital 2%.....	155
FIG 104 Aspecto da microestrutura em 500x de aumento nominal das amostras a) 37-900, b) 37-950, c) 37-1050 e d) 37-1100. As regiões escuras são formadas por ferrita $\delta$ e as regiões claras formadas por fases oriundas da austenita. MEV, nital 2%.....	155
FIG 105 Aspecto da microestrutura em 10000x de aumento nominal das amostras a) 15-900, b)15-950, c)15-1050 e d)15-1100. A região 1 é formada por ferrita $\delta$ e a região 2 é formada por fases oriundas da austenita. MEV, nital 2%.....	157
FIG 106 Aspecto da microestrutura em 10000x de aumento nominal das amostras a) 17-900, b) 17-950, c) 17-1050 e d) 17-1100. A região apresentada é formada por fases oriundas da austenita. MEV, nital 2%.....	157
FIG 107 Aspecto da microestrutura em 10000x de aumento nominal das amostras a) 35-900, b) 35-950, c) 35-1050 e d) 35-1100. A região apresentada é formada por fases oriundas da austenita. MEV, nital 2%.....	158
FIG 108 Aspecto da microestrutura em 10000x de aumento nominal das amostras a) 37-900, b) 37-950, c) 37-1050 e d) 37-1100. A região apresentada é formada por fases oriundas da austenita. MEV, nital 2%.....	158
FIG 109 Morfologias típicas de formação de fases nas ligas FeAlC a) amostra 15 com indicação da formação de $\kappa$ b) amostra 35 com indicação da formação de NbC entre fases oriundas da austenita. MEV, nital 2%.....	159
FIG 110 Aspecto dos carbonetos na amostra 15-1250, a) Direção normal, b) mapeamento por EDS de Nb, c) Direção transversal. MEV, nital 2%.....	160

FIG 111 Aspecto dos carbonetos na amostra 17-1250, a) Direção normal, b) mapeamento por EDS de Nb, c) Direção transversal. MEV, nital 2%. .....	160
FIG 112 Aspecto dos carbonetos na amostra 35-1250, a) Direção normal, b) mapeamento por EDS de Nb, c) Direção transversal. MEV, nital 2%. .....	160
FIG 113 Aspecto dos carbonetos na amostra 37-1250, a) Direção normal, b) mapeamento por EDS de Nb, c) Direção transversal. MEV, nital 2%. .....	161
FIG 114 Mapeamento de elementos químicos na amostra 17-900°C a) C, b) Al, c) região das análises a e b, d) C, e) Nb, f) região das análises c e d. MEV, nital 2%. .....	161
FIG 115 Diferentes regiões de análise de composição química por EDS na amostra 37-1250. MEV, nital 2%. .....	162
FIG 116 Ocupação das subredes cristalinas na ferrita conforme a temperatura segundo a composição a) 15 (0,1%Nb e 5,0%Al) b) 35 (0,3%Nb e 5,0%Al).....	164
FIG 117 Ocupação das subredes cristalinas na ferrita conforme a temperatura segundo a composição a) 17 (0,1%Nb e 7,0%Al) b) 37 (0,3%Nb e 7,0%Al).....	165
FIG 118 Ocupação das subredes cristalinas no NbC conforme a temperatura segundo a composição a) 15 (0,1%Nb e 5,0%Al) b) 35 (0,3%Nb e 5,0%Al).....	166
FIG 119 Ocupação das subredes cristalinas no NbC conforme a temperatura segundo a composição a) 17 (0,1%Nb e 7,0%Al) b) 37 (0,3%Nb e 7,0%Al).....	167
FIG 120 Ocupação das subredes cristalinas na austenita conforme a temperatura segundo a composição a) 15 (0,1%Nb e 5,0%Al) b) 35 (0,3%Nb e 5,0%Al).....	169
FIG 121 Ocupação das subredes cristalinas na austenita conforme a temperatura segundo a composição a) 17 (0,1%Nb e 7,0%Al) b) 37 (0,3%Nb e 7,0%Al).....	170
FIG 122 Ocupação das subredes cristalinas no Fe <sub>3</sub> C conforme a temperatura segundo a composição a) 15 (0,1%Nb e 5,0%Al) b) 35 (0,3%Nb e 5,0%Al).....	172



FIG 123 Ocupação das subredes cristalinas no $\text{AlFe}_3\text{C}$ conforme a temperatura segundo a composição a) 15 (0,1%Nb e 5,0%Al) b) 35 (0,3%Nb e 5,0%Al).....	173
FIG 124 Ocupação das subredes cristalinas no $\text{AlFe}_3\text{C}$ conforme a temperatura segundo a composição a) 17 (0,1%Nb e 7,0%Al) b) 37 (0,3%Nb e 7,0%Al).....	174
FIG 125 Ocupação das subredes cristalinas no $\text{AlFe}_3$ conforme a temperatura segundo a composição a) 15 (0,1%Nb e 5,0%Al) b) 35 (0,3%Nb e 5,0%Al).....	176
FIG 126 Ocupação das subredes cristalinas no $\text{AlFe}_3$ conforme a temperatura segundo a composição a) 17 (0,1%Nb e 7,0%Al) b) 37 (0,3%Nb e 7,0%Al).....	177
FIG 127 Difratomogramas analisados através do método de Rietveld das amostras laminadas de desbaste a) 15-1250N, b) 17-1250N, c) 35-1250N, d) 37-1250N.	179
FIG 128 Difratomogramas analisados através do método de Rietveld das amostras laminadas de acabamento a) 15-900, b) 15-950, c) 15-1000, d) 15-1050.....	181
FIG 129 Difratomogramas analisados através do método de Rietveld das amostras laminadas de acabamento a) 17-900, b) 17-950, c) 17-1000, d) 17-1050.....	183
FIG 130 Difratomogramas analisados através do método de Rietveld das amostras laminadas de acabamento a) 35-900, b) 35-950, c) 35-1000, d) 35-1050.....	185
FIG 131 Difratomogramas analisados através do método de Rietveld das amostras laminadas de acabamento a) 37-900, b) 37-950, c) 37-1000, d) 37-1050.....	187
FIG 132 Dureza com barras de desvio padrão.....	189

## LISTA DE TABELAS

TAB 1 Teor em % de Mn e Al em ferrita $\delta$ e $\gamma$ . Adaptado de (YI, 2010).....	41
TAB 2 Composição Química (BAÊTA JÚNIOR, 2016).....	77
TAB 3 Composição química das amostras fundidas na Villares Metals.....	82
TAB 4 Nomenclatura das amostras.....	82
TAB 5 Passes e reduções da Laminção de desbaste.....	86
TAB 6 Nomenclatura das amostras após laminação de desbaste.....	88
TAB 7 Nomenclatura das amostras laminadas a quente.....	89
TAB 8 Variáveis utilizadas para difração de raios x.....	91
TAB 9 Parâmetros de ajuste do refinamento de Rietveld das amostras analisadas por difração de alta resolução.....	104
TAB 10 Parâmetros de análise das difrações das amostras laminadas de desbaste.....	178
TAB 11 Frações de fases obtidas por refinamento das difrações das amostras laminadas de desbaste. a) 15-1250N, b) 17-1250N, c) 35-1250N, d) 37-1250N.	179
TAB 12 Parâmetros de análise das difrações das amostras 15 laminadas de acabamento.....	180
TAB 13 Frações de fases obtidas por refinamento das difrações das amostras 15 laminadas de acabamento.....	180
TAB 14 Parâmetros de análise das difrações das amostras 17 laminadas de acabamento.....	182
TAB 15 Frações de fases obtidas por refinamento das difrações das amostras 17 laminadas de acabamento.....	182

TAB 16 Parâmetros de análise das difrações das amostras 35 laminadas de acabamento.....	184
TAB 17 Frações de fases obtidas por refinamento das difrações das amostras 35 laminadas de acabamento. ....	184
TAB 18 Parâmetros de análise das difrações das amostras 37 laminadas de acabamento.....	186
TAB 19 Frações de fases obtidas por refinamento das difrações das amostras 37 laminadas de acabamento .....	186

## 1. INTRODUÇÃO

À medida que se aumenta a demanda por veículos mais seguros e econômicos também existe a necessidade de diminuição do peso, aliada ao menor consumo de combustível e ganho na resistência mecânica aliada a tenacidade dos materiais utilizados. A aplicação de Aços Avançados de Alta Resistência (AHSS) na fabricação de veículos vem crescendo muito desde os anos 2000 e a tendência é que a cada dia, mais componentes sejam fabricados com a utilização dos AHSS (KEELER et al., 2017; SAMEK; KRIZAN, 2012).

Para a construção de um veículo são utilizados diversos tipos de aços. Os AHSS do sistema FeMnAlC são uma das classes mais promissoras, visam diferentes combinações entre ferritas  $\delta$  e  $\alpha$ , austenita ( $\gamma$ ), carbonetos e intermetálicos, como forma de atingir as propriedades desejadas, que podem variar de 500 MPa à 1100 MPa de resistência mecânica e alongamento entre 5% e 70% (RANA et al., 2013).

Bauch e colaboradores (2013) indicam uma série de patentes desses aços, chamando a atenção pelo interesse de empresas como DaimlerChrysler, ThyssenKrupp, NipponSteel e Volkswagen nessas ligas, comprovando o grande potencial de utilização no setor automotivo.

Muitas destas ligas são baseadas em teores de alumínio suficientes para estabilizar ferrita- $\delta$  em temperatura ambiente, porém, não existe um método simples e preciso de diferenciação entre as ferritas  $\delta$  e  $\alpha$ . Atualmente, a principal forma de caracterizar parâmetros de rede do ferro utiliza os dados apresentados em 1955 por Basinski, que fez diversas medidas verificando várias constantes ligadas à variação das células cristalinas e transformação alotrópica do ferro entre 20°C e 1502°C. Este trabalho é referência até os dias atuais por ter apresentado uma série de fichas “.CIF” com os parâmetros de rede da ferrita e austenita conforme a temperatura.

Devido a uma gama muito grande de composições e microestruturas possíveis, muito trabalho de caracterização básica ainda é necessário. Segundo a teoria de solidificação, as ferritas possuem composições químicas diferentes logo, seus parâmetros de rede devem ser diferentes, sendo este um dos conceitos que norteia o presente trabalho.

Dos aços do sistema FeMnAlC, muitos possuem microestruturas denominadas Duplex, Triplex, Fases complexas (CP), Bifásicos (DP) Plasticidade induzida por transformação (TRIP), Maclação induzida por transformação (TWIP) e variações destas. As microestruturas são totalmente dependentes dos tratamentos termomecânicos aos quais as ligas são submetidas. Uma classe que tem ganhado destaque são os chamados  $\delta$ -TRIP, que possuem baixo Mn e estão muito próximos da meta para os aços de 3ª geração. Bons exemplos são as bobinas produzidas industrialmente por Xiong e colaboradores (2016), que contemplam resistência mecânica da ordem de 930 MPa e 21% de alongamento total. Com utilização de Nb, as amostras produzidas por Shiri e colaboradores (2016) possuem resistência a tração entre 917 MPa e 1144 MPa, e alongamento total que varia entre 25% a 28%.

As composições utilizando Nb são muito promissoras, pois além do refino de grão, o Nb pode aumentar o volume de martensita e bainita, contribuindo para a estabilidade de ambas as ferritas (HAUSMANN et al., 2013; LI, Xuan et al., 2017; SHIRI et al., 2016).

O grupo de pesquisa em materiais metálicos do IME, através dos trabalhos de Baêta Júnior (2016), Botelho (2018) e Nunes (2019) têm conseguido apresentar aços ligados a Al e Nb com excelentes propriedades em microestruturas que variam de bifásicos a multifásicos conforme composição e tratamento térmico.

Este trabalho consistiu em projetar, fundir, processar e caracterizar novas ligas variando Al e Nb, com foco nos estudos termodinâmicos para projeção e auxílio na caracterização por difração de raios x.

No estágio atual de desenvolvimento destes aços é importante determinar um método de diferenciação das ferritas, assim como compreender a relação entre a deformação e resfriamento na formação de fases, para então determinar métodos de produção mais eficientes.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho busca, através de cálculos termodinâmicos em pseudo-equilíbrio e análises de difração de raios x de aços com diferentes composições, diferenciar ferrita  $\delta$  da ferrita  $\alpha$ , verificando a influência da variação de alumínio e nióbio sobre a formação das fases e microestruturas.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Determinar 4 composições químicas através de estudos termodinâmicos que sejam promissoras, utilizando como elementos de liga Al e Nb;
- Fundir 4 lingotes com as composições estabelecidas em escala piloto;
- Processar os lingotes fundidos via simulação física por laminação de desbaste e acabamento;
- Caracterizar por DRX e MEV as amostras nas diferentes condições de processamento;
- Determinar características mensuráveis das ferritas  $\alpha$  e  $\delta$ , que permitam diferenciá-las nos aços processados;
- Comparar o predito termodinamicamente com o observado através das técnicas de DRX, DSC, MEV;
- Inferir a aptidão mecânica das ligas através de ensaios de dureza.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 AÇOS PARA FABRICAÇÃO DE VEÍCULOS**

Historicamente as carrocerias eram fabricadas com aços comuns, porém esses aços já foram quase que completamente substituídos por Aços avançados de alta resistência (AHSS). Esta mudança ocorreu rapidamente e empresas como Ford, Renault, Volkswagen, Mercedes Benz, dentre outras, já utilizam há mais de 10 anos carrocerias fabricadas com aços avançados (WOHLECKER et al., 2006).

Aços AHSS já são uma realidade, ao ponto que carros populares possuem diversas peças de suas carrocerias nesses materiais. Os aços de 3ª geração já têm sido aplicados e a Volvo, por exemplo, utiliza inclusive laminação de Tailor em aços para suas carrocerias (KEELER et al., 2017; LINDBERG, 2016; ZOERNACK, 2016).

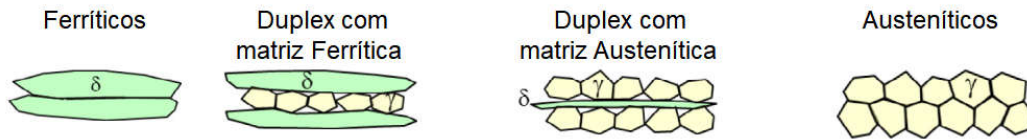
Para o entendimento de diferentes aços utilizados no setor e projeção de melhorias, é importante construir bases de comparação. Os passos adotados neste trabalho possuem como referência as propriedades apresentadas pelo AHSS GuideLine 6.0 (KEELER et al., 2017). Esse relatório foi publicado pela “World Steel Association” em um projeto com carroceiras totalmente de aço que já completou 20 anos desenvolvimento (WORLD AUTOSTEEL, 2020).

A confecção de cada peça ou componente de um veículo é afetada por vários fatores. As características secundárias às propriedades mecânicas mais avaliadas são a massa, o método de manufatura, o custo e impacto ambiental. Os aços com adição de alumínio possuem como característica já confirmada a menor densidade. Pelo fato de serem leves, contribuem ainda para a queda no consumo de combustíveis durante toda vida útil do veículo (MALEN, 2013).

A carroceria de um automóvel corresponde entre 20% a 30% do peso do veículo. A produção de protótipos com AHSS permitiu reduzir em até 30% do peso total de carrocerias feitas completamente em aço (WOHLECKER et al., 2006). Malen (2013) mostra que a queda no consumo de combustível é uma das principais consequências da diminuição de peso.

O custo total de uma carroceria que utiliza aços AHSS para uma que não os utiliza não aumenta, justamente pela utilização de menor quantidade de matéria prima e ganho em propriedades mecânicas (KEELER et al., 2017).

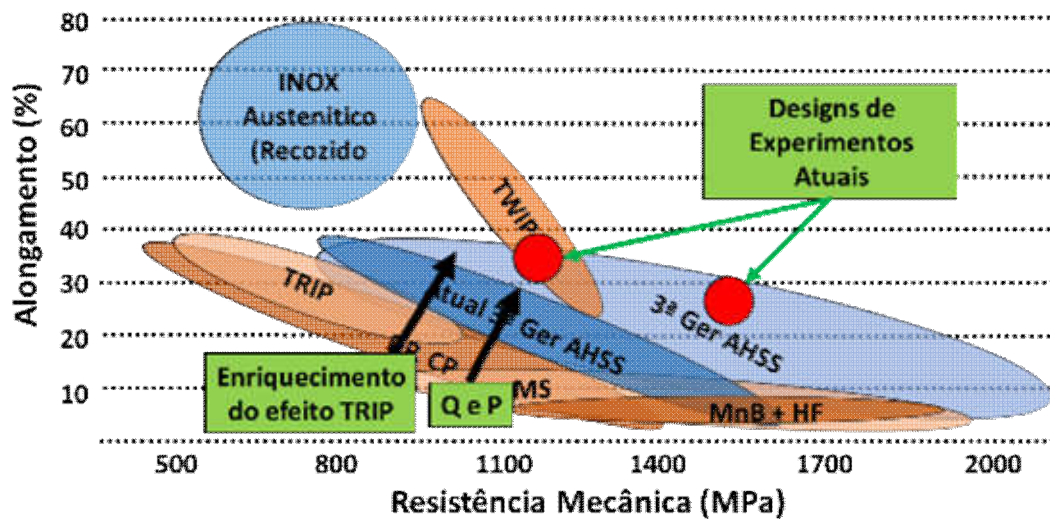
Dentre os aços denominados AHSS utilizados em veículos, muitas nomenclaturas foram criadas. No sistema FeMnAlC, a classificação pode ser dada pela característica microestrutural do aço laminado a quente, como apresentado por Chen e colaboradores (2017) através da FIG 1.



**FIG 1 Classificação dos aços leves de acordo com a microestrutura de laminação a quente. Adaptado de (CHEN et al., 2017)**

### 3.1.1 AÇOS AHSS

Uma ou mais classes de AHSS podem ter propriedades mecânicas equivalentes, conforme características apresentadas na FIG 2. O desafio no setor metalúrgico é elevar simultaneamente resistência e alongamento, o que tem sido conseguido na 3ª. Geração dos AHSS. (KEELER et al., 2017).



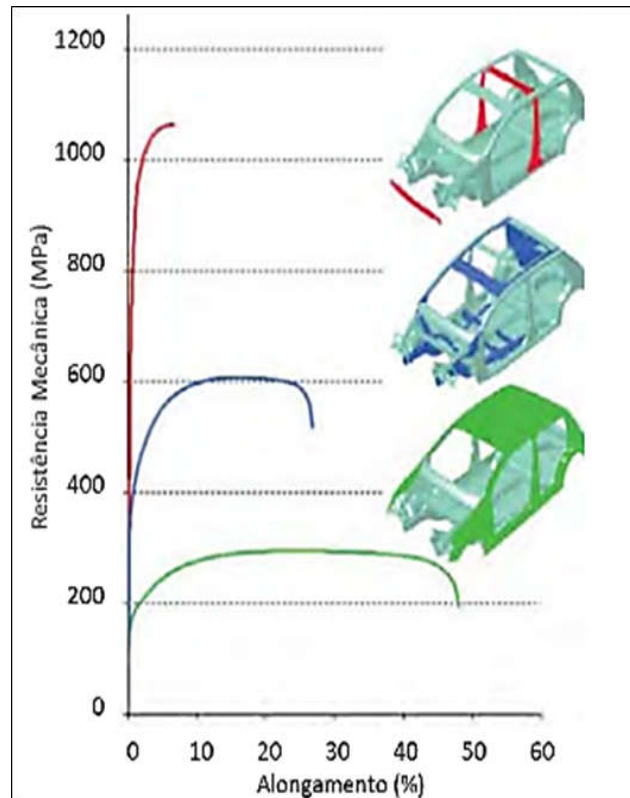
**FIG 2 Resistência e ductilidade dos aços AHSS com indicação de melhorias em aços da 3ª geração. Adaptado de (KEELER et al., 2017)**

Os experimentos que visam melhorar os aços já existentes possuem como meta alcançar 1200MPa de resistência e 30% de alongamento, ou 1500MPa e 25%. Os aços do sistema FeMnAlC podem atingir esses patamares e são



apresentados conforme condições microestruturais e mecânicas compatíveis às propriedades requeridas.

Os potenciais locais de aplicação dos diferentes tipos de aços na carroceria, são exemplificados pela FIG 3. Em suma, são 3 tipos de aços: os aços em vermelho possuem maior resistência e menor alongamento, utilizados em peças críticas para segurança, especialmente para manter o espaço de sobrevivência dos passageiros em casos de colisão; os aços em azul são principalmente TRIP e DP, utilizados devido ao balanço entre resistência, conformabilidade e absorção de energia; por último os aços em verde, que possuem com principal característica boa conformabilidade, alguns submetidos à estampagem profunda (KEELER et al., 2017).



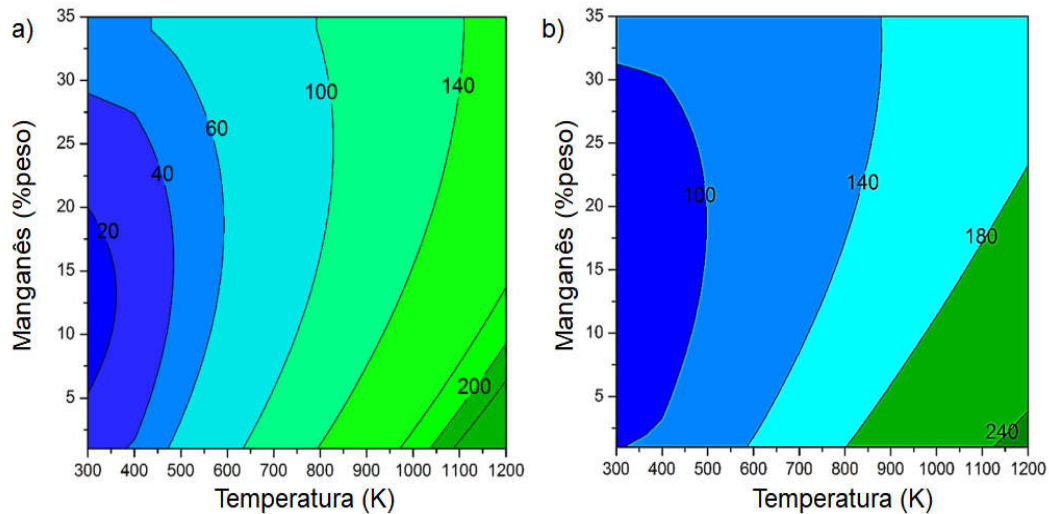
**FIG 3 Resistência e alongamento para diferentes tipos de aços e aplicações na estrutura do veículo. Adaptado de (KEELER et al., 2017)**

### 3.1.2 AÇOS FeMnAlC E ADIÇÕES DE Nb

Os aços do sistema FeMnAlC são interessantes por apresentarem efeitos combinados que permitem o aumento de alongamento com elevada resistência. Nos

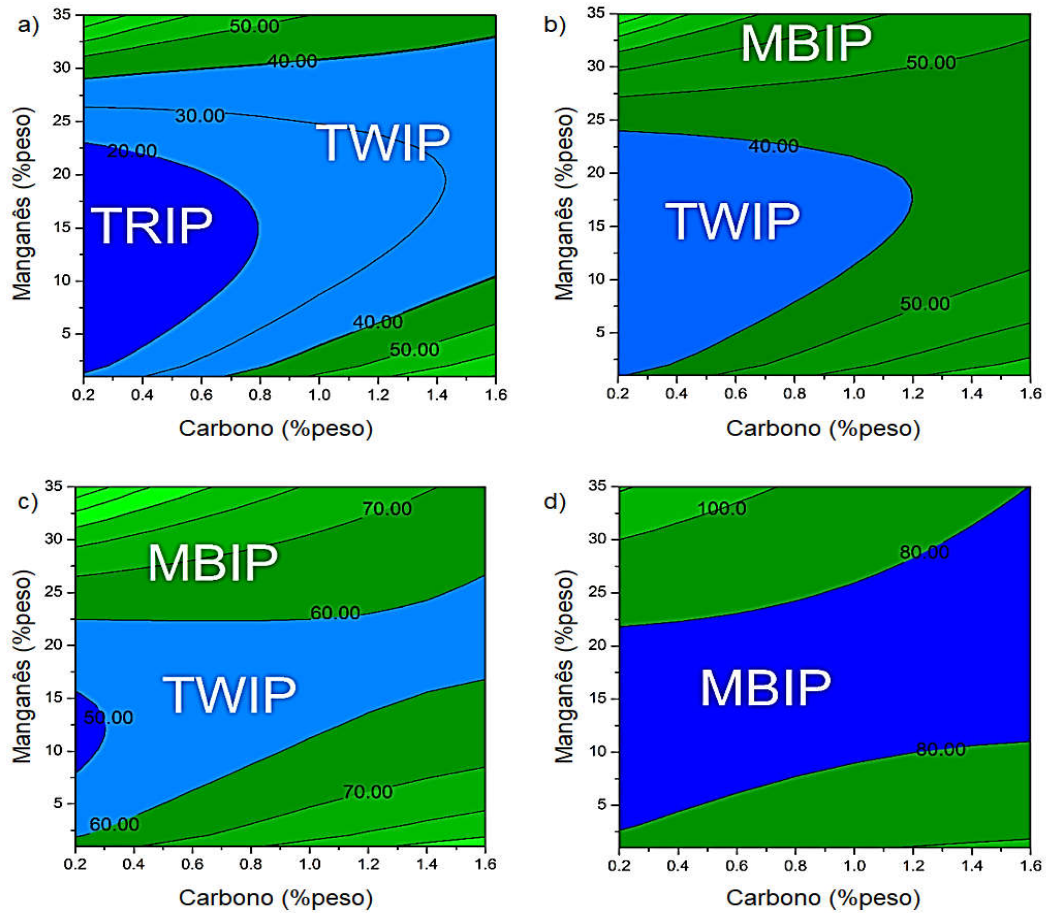
aços com baixos teores de Mn, a estabilização da austenita é mais influenciada pelo teor de carbono. Estes aços podem apresentar efeito TRIP se possuírem austenita retida com aptidão a transformação por solitação mecânica, porém não apresentam efeito.

Os efeitos combinados de *transformation-induced plasticity* (TRIP), *twinning-induced plasticity* (TWIP) e *microband-induced plasticity* (MBIP) ocorrem principalmente em aços com elevado teor de Mn. A não ocorrência dos efeitos TRIP e TWIP nos aços com alumínio é causada pelo aumento da energia de falha de empilhamento, como pode ser verificado através da comparação de ligas com 1%Al e 10%Al apresentada na FIG 4 (ZAMBRANO, 2016).



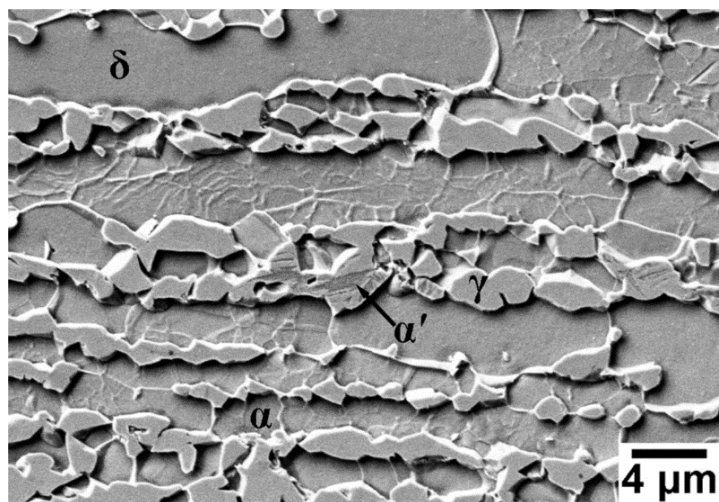
**FIG 4 Energia de Falha de empilhamento ( $\text{mJ/m}^2$ ) de acordo com a temperatura e composição química a) Fe-xMn-1Al-0,5C b) Fe-xMn-10Al-0,5C. Adaptado de (ZAMBRANO, 2016)**

Uma característica pouco explorada dos aços com pequenas adições de Mn é o aumento da plasticidade atrelada a formação de microbandas, que pode ser obtida com Al até 6%, conforme apresentado na FIG 5. Teores de Al em até 3% também permitem o efeito TWIP, que poderia ser explorado em aços leves (ZAMBRANO, 2016).



**FIG 5** Energia de Falha de empilhamento ( $\text{mJ/m}^2$ ) a 300K para a) Fe-xMn-1Al-xC, b) Fe-xMn-3Al-xC, c) Fe-xMn-6Al-xC, d) Fe-xMn-9Al-xC. Adaptado de (ZAMBRANO, 2016)

Em aços com C entre 0,3% e 0,4% e Al entre 3,0% e 5,5% foi constatada maior ductilidade associada a presença de ferrita- $\delta$  (YI, 2014). O aço desse tipo que possui o desenvolvimento mais avançado do ponto de vista de utilização, é uma liga com 0,38C-1,26Mn-0,29Si-4,04Al. Essa liga, conforme processamento, pode ter microestrutura duplex (austenita e ferrita- $\delta$ ) ou multifásica, que pode ser observada na **FIG 6**. O relevo nos grãos de ferrita- $\delta$  é atribuído a recristalização incompleta dessa fase (XIONG et al., 2016).



**FIG 6** Microestrutura do aço  $\delta$ -TRIP.  $\delta$  = ferrita- $\delta$ ;  $\alpha$  = ferrita- $\alpha$ ;  $\alpha'$ =martensita;  $\gamma$  = austenita retida Adaptado de (XIONG et al., 2016).

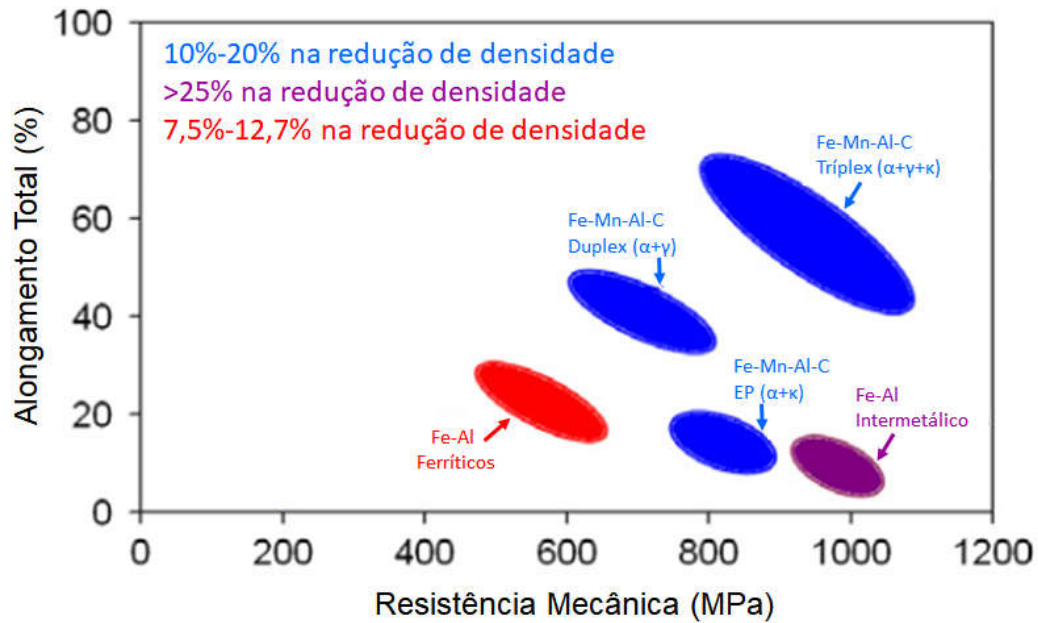
Toda a literatura disponível diferencia as ferritas  $\delta$  e  $\alpha$  através da morfologia dos grãos, onde a ferrita  $\delta$  é representada por grãos grandes e alongados formados pela dentritas da solidificação; a ferrita  $\alpha$  é representada por grãos menores oriundos da transformação da austenita, porém esse método gera controvérsias em microestruturas não bandadas.

A adição de Nb em aços TRIP-assistidos visa o efeito do refino de grão causado por esse elemento. Os precipitados contendo nióbio se concentram nos contornos de grão, impedindo seu crescimento e melhorando a resistência do aço (HAUSMANN et al., 2013; LI, Ya Ping et al., 2016). A textura cristalográfica é beneficiada pelo aumento na quantidade de Nb, que aumenta a fração de contornos de alto ângulo e componentes da fibra  $\{111\}$ , porém ocorre diminuição na intensidade média da textura, contribuindo para texturas mais fracas e melhora na capacidade de estiramento (KALASHAMI et al., 2017).

Nos aços com 0,4%C e 3,9%Al em peso, pequenas adições de nióbio contribuíram para a estabilização de ambas as ferritas, e diminuição do tamanho de grão austenítico. Porém, o aumento da ductilidade foi acompanhado pela redução no limite de resistência (SHIRI et al., 2016).

Como visto, as propriedades mecânicas são totalmente dependentes das microestruturas e estas por sua vez, são dependentes de composição química e processamento. RANA e colaboradores (2013) apresentam a variação das propriedades dos aços FeMnAlC conforme as fases presentes, **FIG 7**. Como pode se observar, a presença de  $\gamma$  está ligada a maior alongamento, principalmente ligado

aos efeitos TRIP e TWIP. A presença de carbonetos  $\kappa$ , que possuem estrutura cristalina da perovskita e são frequentemente identificados como  $\text{Fe}_3\text{AlC}$ , além dos intermetálicos Fe-Al aumenta a resistência, o que também é esperado com a presença de precipitados de NbC.



**FIG 7 Propriedades mecânicas de várias ligas de baixa densidade (EP=Endurecido por precipitação). Adaptado de (RANA et al., 2013)**

Uma característica microestrutural muito marcante nos aços leves é a ocorrência de carbonetos  $\kappa$  que, por terem maior parâmetro de rede que a austenita (fase que os originou) também diminuem a densidade (BAUSCH et al., 2013). Modelando a influência do Al na densidade dos aços a partir de uma coletânea de dados, foi encontrada uma equação linear para esse parâmetro em função do alumínio, como mostra a **FIG 8**.

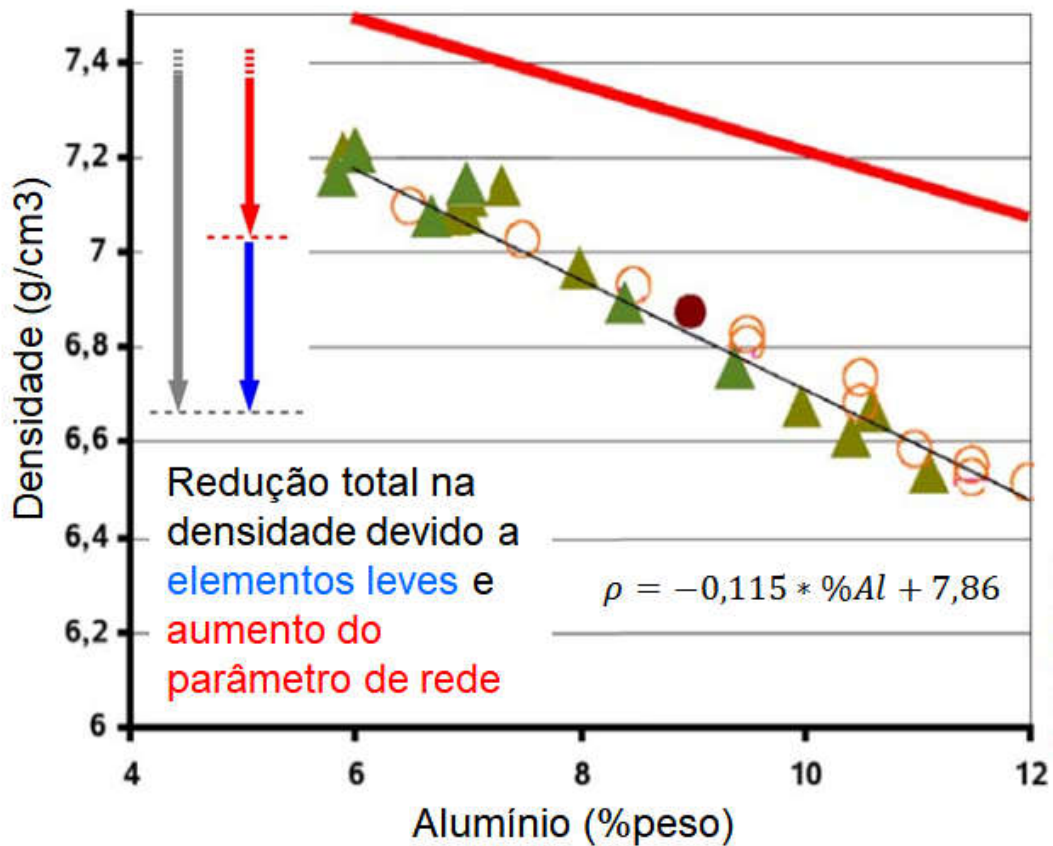


FIG 8 Densidade por teor de alumínio em várias ligas FeMnAlC. Adaptado de (BAUSCH et al., 2013)

### 3.2 MICROESTRUTURA

O estudo de microestruturas pode ser iniciado com o entendimento do efeito gerado pelos elementos de liga. Eles influenciarão na formação ou supressão de determinadas fases, modificando a estabilidade nas temperaturas de processamento termomecânico e no resfriamento.

De forma geral, pode-se descrever as influencias dos principais elementos na microestrutura dos aços FeAlC conforme os trabalhos de Chaterjee et al. (2007); Kim et al. (2013); Mei e Silva (1988); Rana et al. (2013); Shiri et al. (2016) e Yi (2010):

C - Carbono: eleva a temperatura do campo intercrítico; aumenta a quantidade de austenita retida e forma carbonetos.

Al - Alumínio: É o único ferritizante naturalmente cúbico de faces centradas (CFC); aumenta a quantidade de ferrita e apesar de seu caráter

ferritizante inibe a precipitação de cementita, enriquecendo com carbono a austenita. Quanto está em grande quantidade forma carbonetos e intermetálicos com Fe;

Nb - Nióbio: forma NbC; o consumo de carbono para formação de NbC age como controlador da quantidade de austenita, sendo um elemento ferritizante;

Mn – Manganês: forma carbonetos; aumenta a solubilidade do carbono na austenita e retarda a precipitação dos carbonetos e formação da perlita.

Obtenção de novos aços pode ser realizada com a comparação entre cálculos termodinâmicos e amostras produzidas. Um bom exemplo de como isso é realizado é o trabalho de Lee e colaboradores (2013), que verificam a formação da microestrutura conforme a presença de maior ou menor quantidade de C, Al e Mn.

Na FIG 9 é mostrada boa concordância entre as frações de fase calculadas entre 750°C e 800°C com o obtido experimentalmente. Ficaram confirmadas as características básicas dos elementos, onde carbono aumenta a fração de carbonetos, Mn aumentou a fração de austenita e não atuou como estabilizador do carboneto  $\kappa$ , assim aumentou a fração de martensita, uma vez que dificultou a transformação eutetóide. Al aumentou a fração de ferrita e carboneto  $\kappa$ . Nos diagramas calculados são apresentadas a faixa de temperatura de laminação a quente (900°C a 1100°C) e temperatura de resfriamento (650°C), sendo inferido que as frações das fases calculadas entre 750°C e 800°C fornecem boas expectativas, uma vez que são as temperaturas de final de bobinamento.

Mais detalhes sobre a influência dos elementos de liga nas fases serão discutidos de acordo com a formação de cada uma e ciclos térmomecânicos experimentados no processamento. Cabe lembrar que o teor de Mn, mesmo que baixo, é importante devido ao seu efeito na austenita.

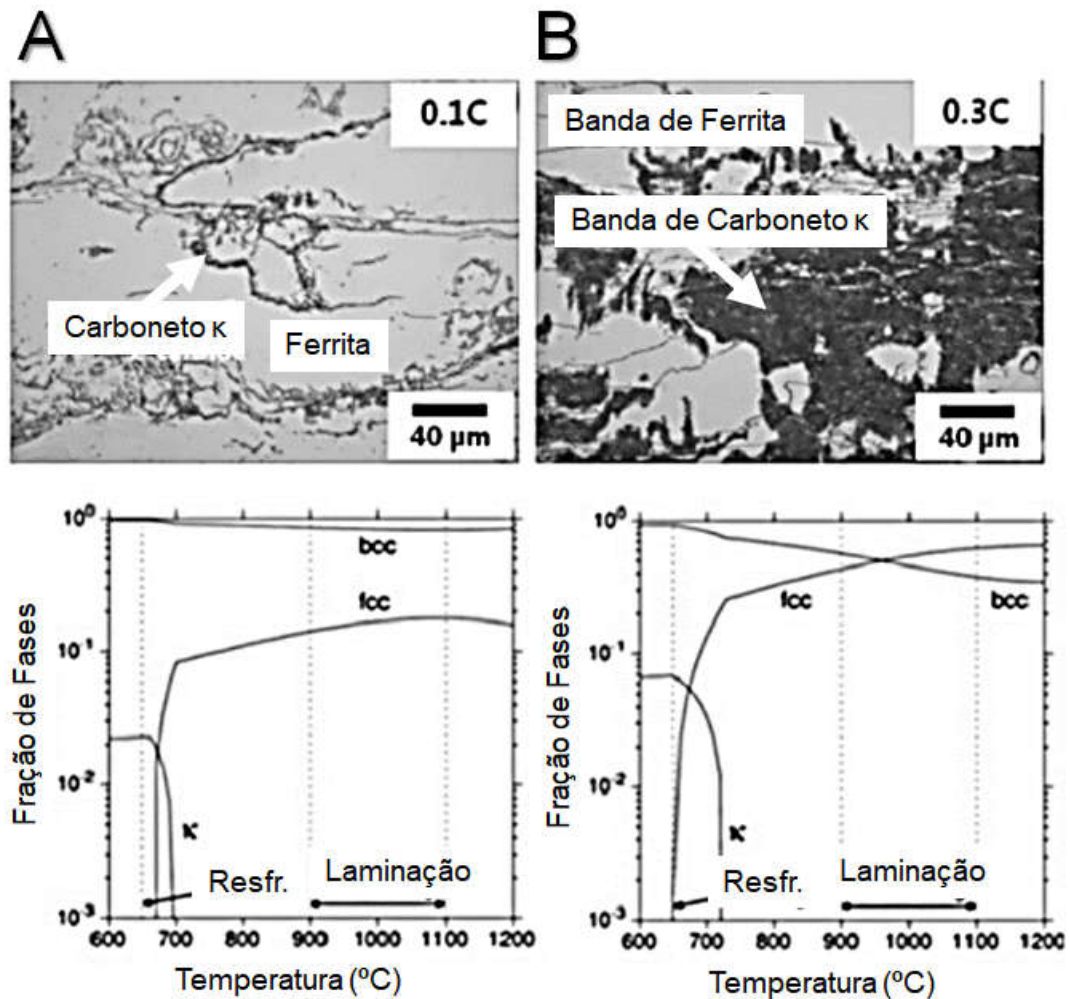


FIG 9 Microestruturas e diagramas de fração de fases, a) Fe-0,1C-3Mn-5Al, b) Fe-0,3C-3Mn-5Al. Adaptado de (LEE et al., 2013)

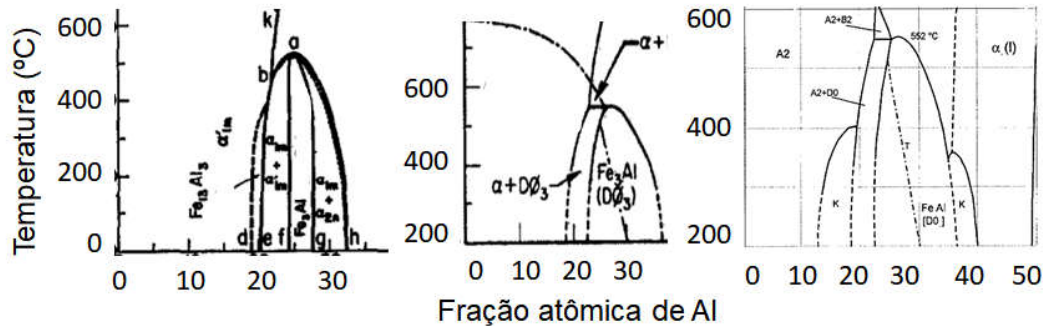
### 3.2.1 FASES EM EQUILÍBRIO

No caso do alumínio, sua influência pode ser inferida através do diagrama Fe-Al. Devido ao seu teor presente nas ligas estudadas e a difusão nas temperaturas de processamento, esperava-se que alguns grãos tivessem composições diferentes de outros, o que sugere que diferentes fases do diagrama Fe-Al podem ocorrer concomitantemente.

Taylor e Jones (1958) variaram as frações de Fe e Al a partir de metais de pureza eletrolítica para verificar parâmetros de rede e reações de ordem desordem. Em se tratando de um material composto somente por Fe e Al, foram identificadas fases intermediárias, por exemplo o Fe<sub>13</sub>Al<sub>3</sub> presente na FIG 10a. Estas variações se



dão por conta da presença ou não de carbono e de impurezas, além do tempo para que o equilíbrio seja alcançado. Isso ocorre porque o equilíbrio pode ser alcançado a partir de tempos quase impraticáveis, a exemplo da formação de grafite nos aços.

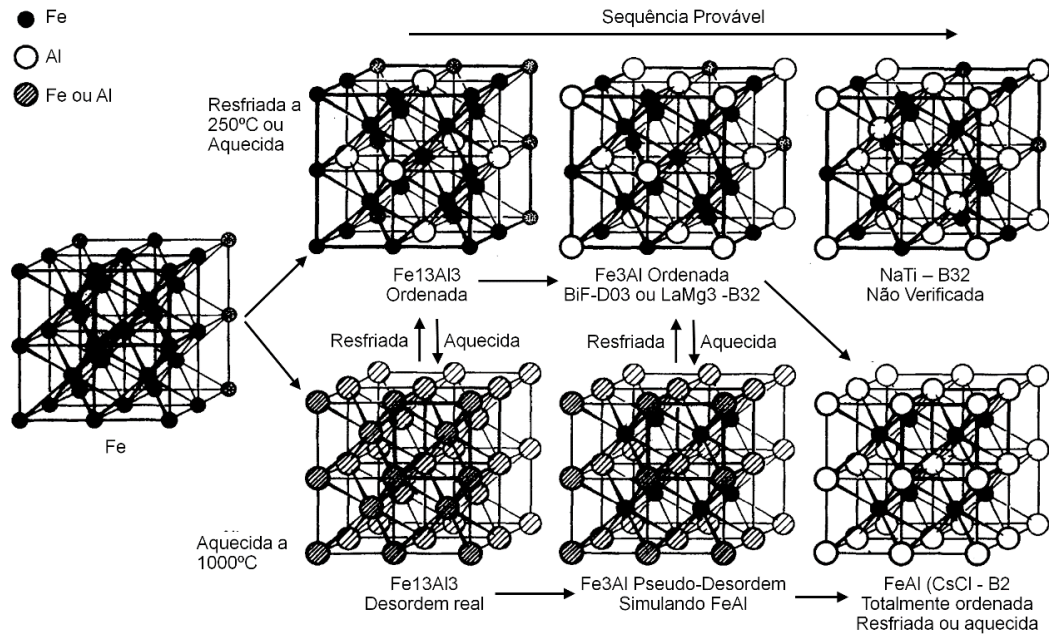


**FIG 10** Trechos dos diagramas Fe-Al. Adaptados de a) (TAYLOR; JONES, 1958) b) (FROMMEYER, et al., 2000) c) (BRÜX et al., 2002)

Taylor e Jones (1958) utilizam difração de raios x em câmeras de Debye-Sherrer com anodos rotativos de Co para medidas cristalográficas, realizando os cálculos dos parâmetros de rede, constantes e composições das fases através do método de Bradley-Jay com correções e reprodutibilidade atingindo precisão entre 1/30000 até 1/50000. No estudo foram verificadas a formação de superredes cristalinas, a variação dos parâmetros de rede de acordo com a temperatura e os fenômenos de ordem/desordem, através dos quais foi determinada a sequência de formação das estruturas cristalinas a partir da célula cúbica de corpo centrado (CCC) da ferrita, como apresentado na **FIG 11**. O ordenamento é descrito como as transformações entre Fe, Fe<sub>13</sub>Al<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>Al e FeAl, onde não são consideradas estáveis fases intermediárias como Fe<sub>15</sub>Al, Fe<sub>14</sub>Al<sub>2</sub>, Fe<sub>11</sub>Al<sub>5</sub> e Fe<sub>2</sub>Al.

Estes fenômenos de ordem/desordem serão muito influenciados pelo carbono, que, ocupando o centro da célula cristalográfica CFC, modifica a difusão dos outros elementos e forma AlFe<sub>3</sub>C e Fe<sub>3</sub>C não descritos na sequência provável.

Zienert e Fabrichnaya (2018), em seu modelamento de ordem/desordem das fases CCC no sistema FeAl, propõe que, para descrever B2, a subrede de A2 deveria ser dividida em duas, assim AlFe seria demonstrado como (Al,Fe)<sub>0,5</sub>(Al,Fe)<sub>0,5</sub>. Desta forma, a energia de Gibbs seria função das duas subredes. Porém, como cristalograficamente a célula é formada por dois sítios cristalinos equivalentes, a energia de Gibbs pode ser descrita em função de um único sítio.



**FIG 11 Sequência de ordem e desordem estrutural das fases nas ligas Fe-Al. Adaptado de (TAYLOR; JONES, 1958)**

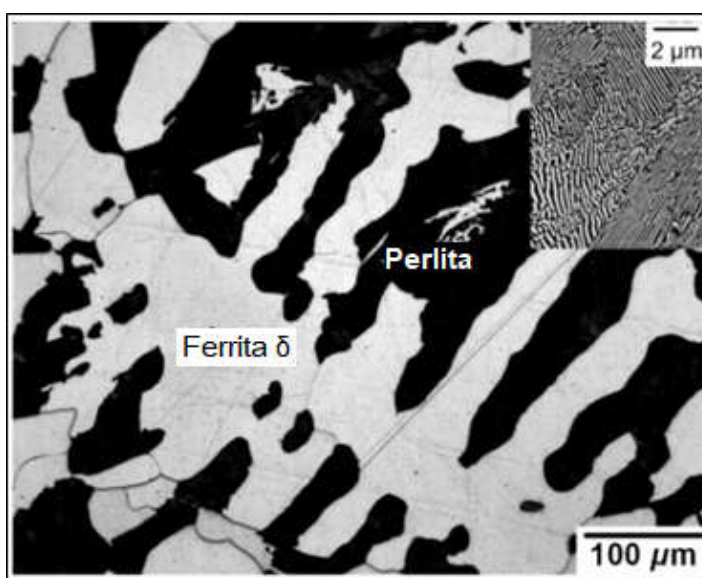
Zienert e Fabrichnaya (2018) comentam que a descrição termodinâmica atual deriva do sistema Al-Fe-Mg-Si. Por esse motivo, a fase ordenada Fe<sub>3</sub>Al de célula D03 não pode ser modelada adequadamente em sistemas de ordens superiores, devido à falta de dados experimentais.

No caso do Software Thermo-Calc, as fases ordenadas CCC-B2 e CFC-L12 são descritas utilizando uma única curva de energia de Gibbs, que permite transformações de ordem/desordem. Desta forma, o software não apresenta resultados coerentes quando se implementa simultaneamente o ordenamento destas fases (THERMO-CALC SOFTWARE (TCAL4); THERMO-CALC SOFTWARE (TCFE8)).

Para aços contendo Al, Nb e C como elementos de liga, além das fases mencionadas nos diagramas de equilíbrio Fe-C e Fe-Al também ocorrerá a formação de NbC. Assim, podem-se descrever as principais fases formadas como: ferrita- $\delta$ , austenita, NbC, AlFe<sub>3</sub>, AlFe<sub>3</sub>C, Fe<sub>3</sub>C, ferrita- $\alpha$  e AlFe, cada uma ocorrendo conforme temperatura, processamento e teor de elementos de liga.

### 3.2.2 SOLIDIFICAÇÃO E TRANSFORMAÇÃO DE $\Delta$ EM $\Gamma$

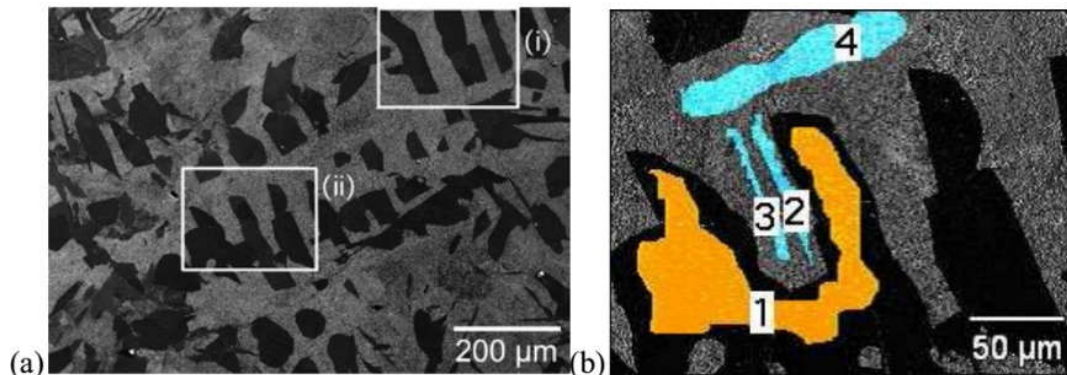
Em aços Fe-Al-C a ferrita- $\delta$  se nucleia do líquido e pode ser estabilizada em temperatura ambiente por alumínio. Yi e colaboradores (2011) apontam esta fase como o principal motivo dos  $\delta$ -TRIP terem maior alongamento total que os TRIP-assistidos ligados ao Si. Amostras no estado bruto de fusão de aços apresentam dendritas de  $\delta$ . Na FIG 12, o líquido interdendrítico formou austenita que por sua vez transformou-se em perlita, que é apresentada no detalhe (YI, 2010).



**FIG 12** Microestrutura de um aço  $\delta$ -TRIP no estado bruto de fusão. Dendritas de ferrita  $\delta$  em branco e perlita em preto. No detalhe, a perlita formada de ferrita  $\alpha$  e cementita. Adaptado de (YI, 2010)

O que gera as fases na solidificação e permitirá a formação de outras no resfriamento é a concentração dos elementos de liga, que por sua vez é afetada pela velocidade de difusão e segregação. Kwon e colaboradores (2018) verificam a microsegregação de C, Al, Mn, e Nb durante a solidificação. As simulações apresentadas concordam com medições realizadas através de mapeamento dos elementos nas ligas solidificadas. A ocorrência de NbC também foi simulada e observada, ocorrendo principalmente na solidificação final do líquido interdendrítico. A presença de maior concentração de Al na ferrita e de Mn e C na austenita ficou evidente em ambas as análises, reforçando as teorias de solidificação que apontam esses comportamentos.

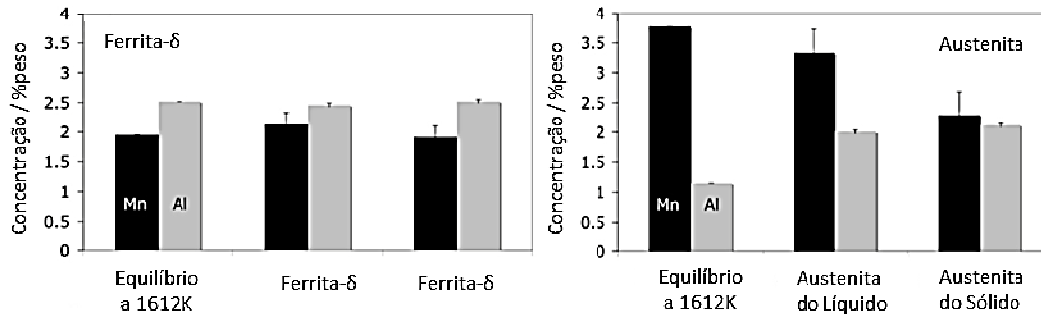
A técnica de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) foi utilizada por Baêta Júnior (2016) e Yi (2010) para monitorar a presença de elementos de liga nas diversas fases. Yi (2010) analisou a relação dos elementos substitucionais Al e Mn, para caracterizar  $\delta$  de  $\gamma$ , como mostrado nas **FIG 13**, **FIG 14** e **TAB 1**, evidenciando que há diferenças de composição química. Yi (2010) calculou através do Thermo-Calc as frações das fases para a liga 0,4C-0,25Si-2,00Mn-2,20Al-0,50Cu-0,02P-XFe, esperando obter 27% de  $\delta$ . A fusão resultou em uma liga ligeiramente diferente, composta por 0,36C-0,26Si-2,02Mn-2,13Al-0,49Cu-XFe. A microestrutura dendrítica da liga fundida é apresentada na **FIG 13**. As quantidades de Mn e Al mostram que  $\gamma$  realmente é formada no líquido interdendrítico, com mais Mn que  $\delta$ . Independentemente do equilíbrio,  $\delta$  tem mais Al que  $\gamma$ . Este é um parâmetro utilizado para caracterização de  $\delta$ , já que a ferrita- $\alpha$  formada pela austenita terá composição química diferente. Baêta Júnior (2016) mapeou os elementos de liga verificando que a região de  $\delta$  realmente possui mais alumínio.



**FIG 13** a) localização das regiões examinadas em detalhe b) região (ii) com  $\delta$  em laranja, região 1 e  $\gamma$  em azul, região 2. Adaptado de (YI, 2010).

**TAB 1** Teor em % de Mn e Al em ferrita  $\delta$  e  $\gamma$ . Adaptado de (YI, 2010)

	Ferrita- $\delta$		$\gamma$	
	Mn	Al	Mn	Al
Equilíbrio a 1612 K	1,95	2,52	3,77	1,15
Medido, <b>FIG 13a</b> , região (i)	2,13±0,20	2,46±0,03	2,47±0,40	2,23±0,03
Medido, <b>FIG 13b</b> , Local 1	1,19±0,19	2,52±0,03		
Medido, <b>FIG 13b</b> , Locais 2 e 3			2,29±0,39	2,12±0,06
Medido, <b>FIG 13b</b> , Local 4			3,33±0,40	2,01±0,03

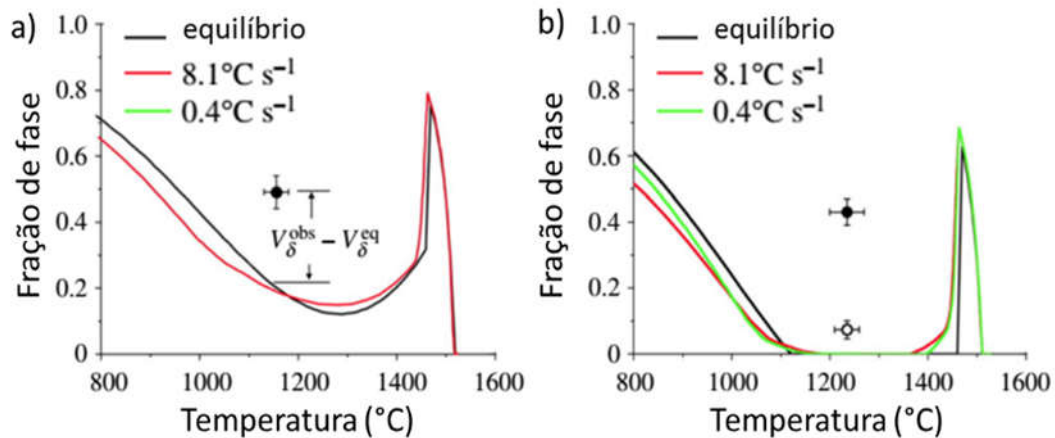


**FIG 14 Al e Mn em  $\delta$  e  $\gamma$ , medido conforme região e condição. Adaptado de (YI, 2010)**

A segregação obtida na solidificação permite a estabilidade de  $\delta$  em temperatura ambiente. Assim a diferenciação entre ferritas  $\alpha$  e  $\delta$  nestes aços é realizada através do acompanhamento dos grãos na microestrutura, da solidificação ao produto. Na microestrutura laminada a quente, a ferrita  $\delta$  é caracterizada por grãos grandes e alinhados, já a ferrita  $\alpha$  se nucleia a partir da austenita, no contorno de grão ou participando de algum microconstituente (CHATTERJEE et al., 2007; CHOI, 2011; JUNG, 2011; SHIRI et al., 2016; YI, 2010).

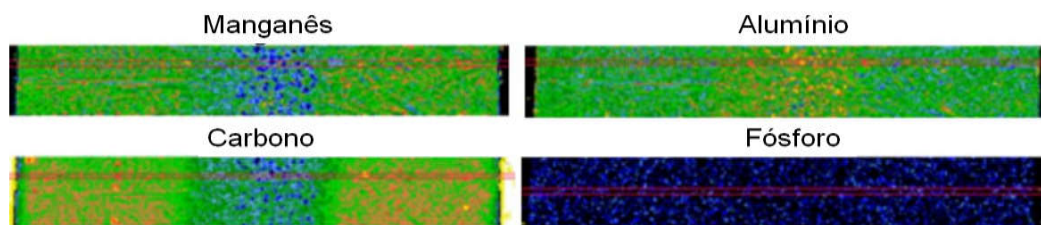
Choi e colaboradores (2012) verificaram a estabilidade da ferrita- $\delta$  na solidificação. Eles produziram quatro ligas e compararam as frações de fases com duas ligas apresentadas por Yi e colaboradores (2010). As frações medidas foram comparadas também a cálculos utilizando as bases de dados TCFE6 para o Thermo-Calc e MOB2 para o Dictra. No Thermo-Calc, as quantidades apresentadas são em equilíbrio, enquanto no Dictra os cálculos são cinéticos. As taxas de resfriamento utilizadas no cálculo cinético foram de 0,4 °C/s e 8,1 °C/s, conforme apresentado na FIG 15.

A medida em que aumenta a taxa de resfriamento, aumenta a fração de  $\delta$ . Nos experimentos envolvendo têmpera não foi possível a nucleação de austenita, havendo um excesso de ferrita- $\delta$  em relação ao calculado (CHOI, et al., 2012).



**FIG 15** Frações de ferrita calculada em equilíbrio e através de simulação cinética. Bola fechada, resfriamento 8,1 °C/s e bola aberta 0,4 °C/s.  $V_{\delta}^{obs}$  - volume de  $\delta$  observado,  $V_{\delta}^{eq}$  - volume de  $\delta$  no equilíbrio. a) 0,30C-0,20Si-0,52Mn-3,50Al-xFe; b) 0,40C-0,19Si-0,51Mn-3,50Al-xFe. Adaptado de (CHOI, et al., 2012).

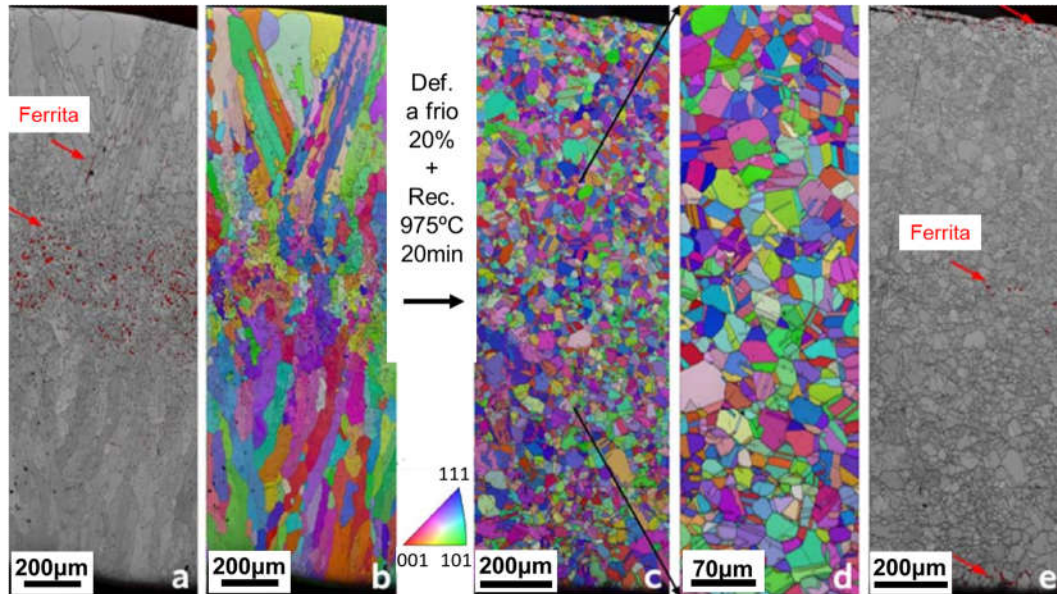
Variações das fases formadas no resfriamento e suas proporções ocorrerão também ao longo da espessura da barra. Bausch e colaboradores (2013) verificaram que durante o lingotamento contínuo ocorre segregação dos elementos de liga ao longo da espessura da barra, com Al mais elevado no centro e C e Mn mais elevados nas extremidades conforme a FIG 16. A microestrutura pode ser minimamente homogeneizada através de laminação a quente e recozimento, como apresentado na FIG 17.



**FIG 16** Distribuição dos elementos ao longo da espessura após lingotamento contínuo, teor maior: vermelho, teor menor: azul. Adaptado de (BAUSCH et al., 2013)

A decomposição de  $\delta$  ocorre no ponto peritético ( $L + \delta = \gamma$ ), em um gradiente pequeno de temperatura. Choi (2011) demonstrou que a cinética da reação é suficientemente rápida para que as frações de fases se mantenham as mesmas do equilíbrio. Por outro lado, essa fração fica ligada à nucleação da austenita. Assim, quanto mais rápido o resfriamento, maior a quantidade de ferrita  $\delta$ , pois a austenita não poderá nuclear e crescer. Yi e colaboradores (2010) entendiam

que a austenita, além de se formar do líquido, poderia ser formada por transformação em fase sólida, sem necessariamente ocorrer partição dos elementos substitucionais. Já Rana e colaboradores (2014b), verificaram que a formação da austenita se dá no contorno de grão da ferrita  $\delta$  em solução sólida.



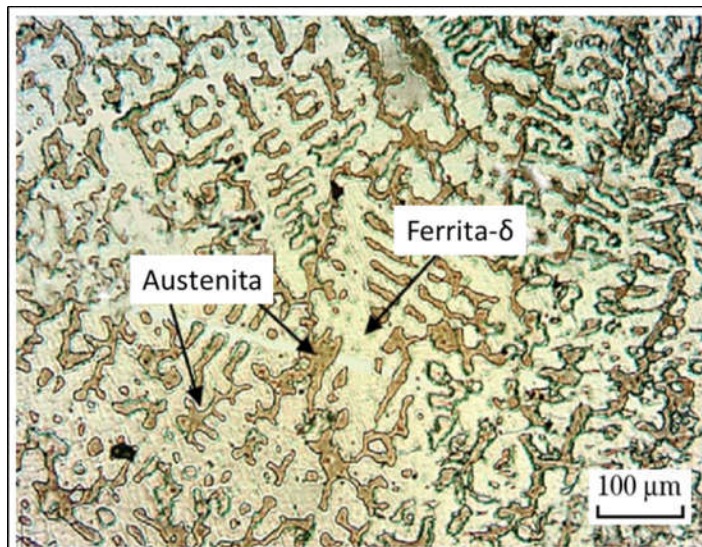
**FIG 17** Mapa EBSD na transversal de amostras após lingotamento contínuo e deformada 20% e recristalizada. Adaptado de (BAUSCH et al., 2013)

Zhou e colaboradores (2010, 2011) analisaram a cinética da transformação ferrita  $\delta$ /austenita em aços com 2,5% e 1,5% de Al, utilizando um modelo de crescimento não isotérmico em ligas sem adição de Nb e Ti. Ficou confirmado também que a nucleação da austenita se dá no contorno de grão da ferrita  $\delta$  e que a frente de crescimento da austenita é controlada por difusão de longo alcance do carbono, que migra do centro do grão de  $\delta$ . A deformação de  $\delta$  também aumentou a nucleação da austenita, ocorrendo também nos limites dos subgrãos. A presença de Nb limita o crescimento de austenita, havendo decréscimo em sua fração como identificado por Shiri e colaboradores (2019).

### 3.2.3 MICROESTRUTURA BRUTA DE FUSÃO E LAMINADA A QUENTE

Shiri e colaboradores (2016) apontam que a microestrutura bruta de solidificação em ligas FeAlC é formada por dendritas de  $\delta$  e austenita do interdendrítico, conforme é apresentado na FIG 18. Em aços produzidos por

lingotamento contínuo (BAUSCH et al., 2013) também identificam a formação de microestrutura muito parecida, modificando somente a largura das dendritas, que por sua vez é dependente da velocidade de resfriamento segundo a expressão  $\lambda_s = 4,343t_s^{0,432}$ , onde  $\lambda_s$  é a espessura da lamela e  $t_s$  o tempo de solidificação, calculados com base nos braços secundários da dendrita ao longo da espessura da barra.



**FIG 18** Microestrutura  $\delta$ -TRIP laminado a 1200 °C. Adaptado de (SHIRI et al., 2016)

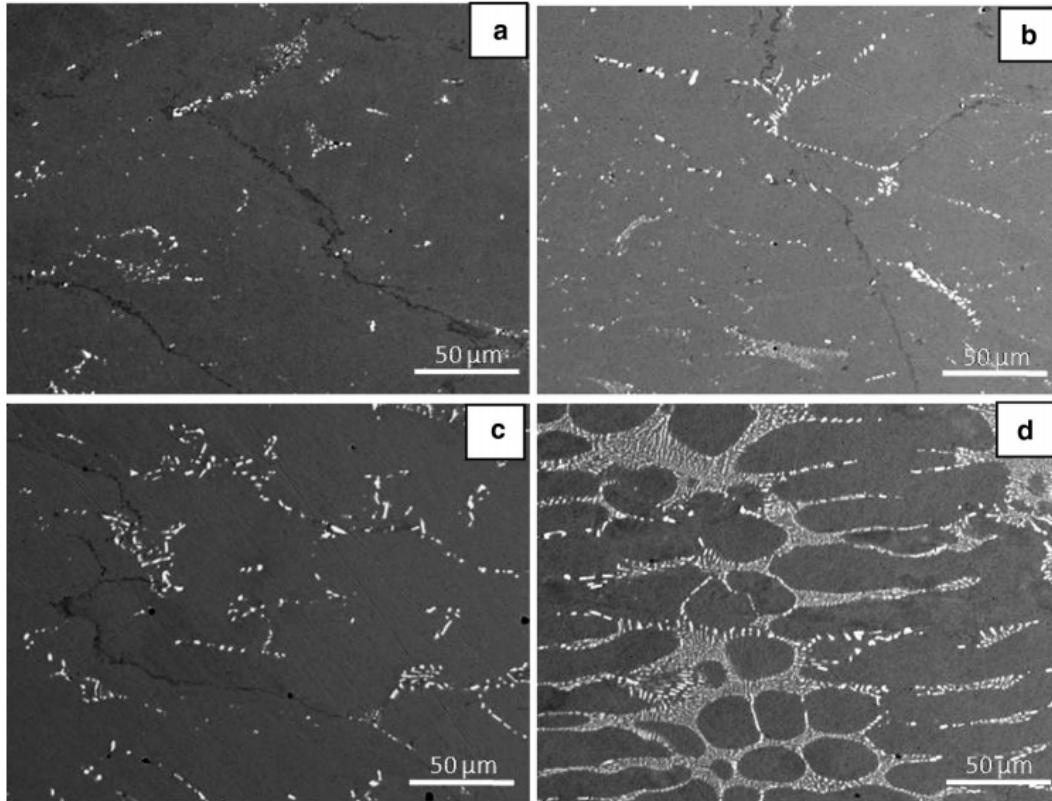
Bausch e colaboradores (2013) , Castan e colaboradores (2013) e Zuazo e colaboradores (2014) reportam fraturas nas amostras laminadas a quente, que está ligado geralmente à interface entre carbonetos  $\kappa$ /austenita e ferrita  $\delta$ . Fraturas também podem ocorrer após a laminação a quente ou tratamentos isotérmicos devido a tensões geradas no resfriamento, conforme indicado por Wang e colaboradores (2016).

### 3.2.4 FORMAÇÃO DE CARBONETOS E INTERMETÁLICOS

Khaple e colaboradores (2020) variam teores entre 0,2% e 1% de Nb em aços com 0,3C e 7Al, resultando na crescente obtenção de NbC no contorno de grão da ferrita  $\delta$  como previsto com sucesso através de análises em Thermo-Calc. Após laminação à 1100°C os precipitados de NbC ainda foram encontrados na microestrutura conforme apresentado na FIG 19. As características mais

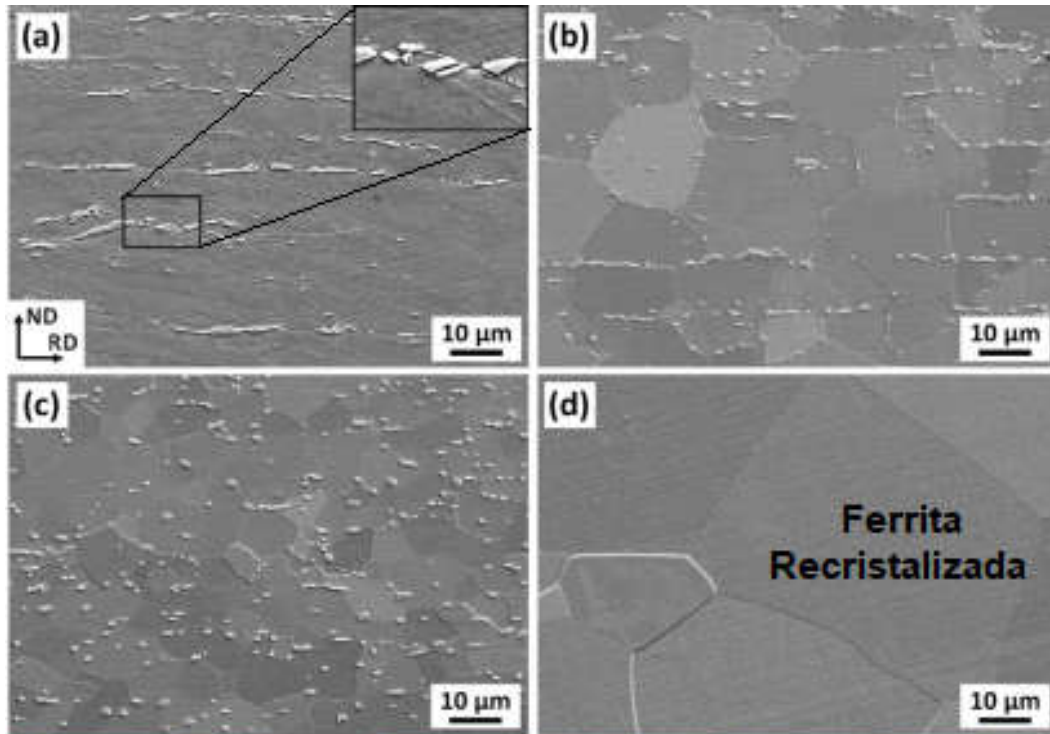


interessantes apontadas pelos autores é a não ocorrência de trincas após deformação de 80% e alongamento acima de 20% em todas as composições.



**FIG 19** Microestrutura laminada a quente Fe-7Al-0,35C com a distribuição dos precipitados (brancos NbC, cinza Fe<sub>3</sub>AlC<sub>0,5</sub>) a) 0,2Nb, b)0,4Nb, c)0,7Nb, d) 1,0Nb (KHAPLE et al., 2020)

A ocorrência de precipitados de NbC, alinhados a microestrutura de amostras laminadas também é apresentada por Zargaran e colaboradores (2014) que sugere que a presença de 0,1%Nb no aço produz precipitados que limitam o tamanho de grão da ferrita durante a laminação a quente. A ocorrência desses precipitados também diminui o tamanho de grão após recristalização, FIG 20. Song e colaboradores (2015) mostram que frações do carboneto  $\kappa$  maiores que 0,1% são mais efetivas no ganho da resistência mecânica que frações de NbC menores que 0,01%. Ainda assim a influência na microestrutura é diferente, uma vez que o NbC atua no refino de grão em alta temperatura e o carboneto  $\kappa$  se forma em temperaturas mais baixas, nos grãos que foram refinados pelo NbC, havendo assim uma boa combinação entre eles.



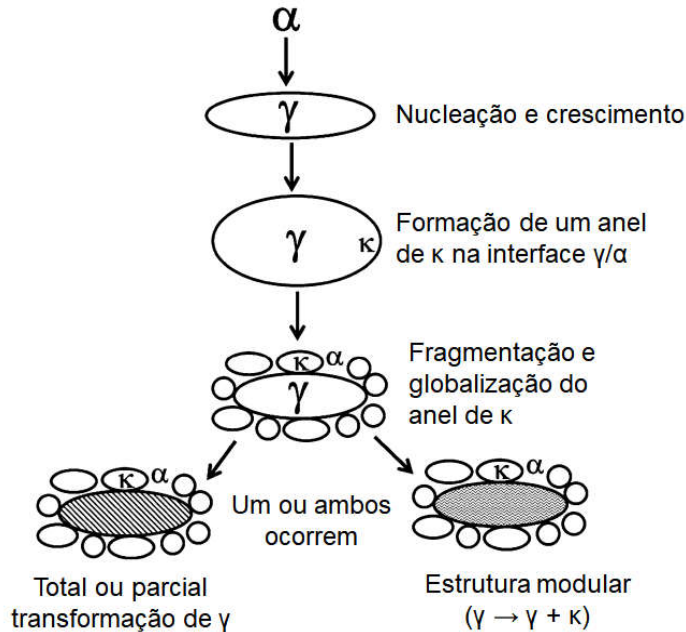
**FIG 20 NbC em microestrutura laminada a quente e recristalizada. Adaptado de (ZARGARAN et al., 2014)**

Os diferentes carbonetos e intermetálicos que possuem Al, são formados próximos à temperatura de Curie, havendo concorrência durante a nucleação e crescimento. Cheng e colaboradores (2014) afirmam que podem ser formados diferentes campos bifásicos (ferrita + austenita), (ferrita +  $\kappa$ ), (austenita +  $\kappa$ ) ou trifásico (ferrita + austenita +  $\kappa$ ) de acordo com a reação eutetóide predominante, identificando também que a fase  $Fe_3Al$  pode se formar homoganeamente na austenita.

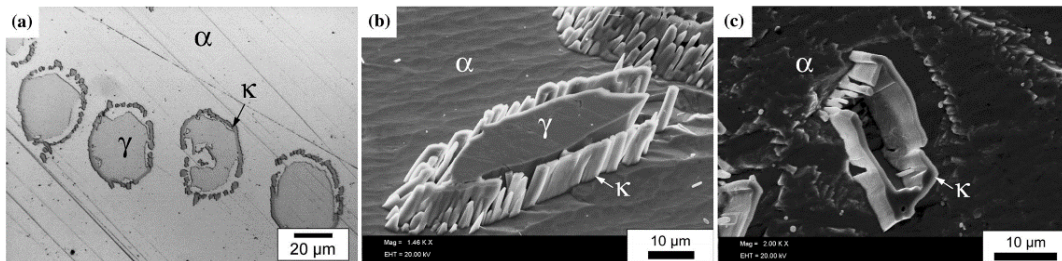
Cheng e colaboradores (2014) verificaram que quando o teor de Al é maior que da composição eutetóide, haverá mais deste elemento no carboneto  $\kappa$  e na ferrita do que na austenita antes da reação eutetóide, assim a ferrita e o carboneto  $\kappa$  se comportam como fases próeutetóides, reduzindo o teor de Al da austenita. Para aços com pouco Mn, é esperado que esse comportamento seja típico, havendo a formação dos mesmos carbonetos a partir do euteóide (BAUSCH et al., 2013)

Além de se formar da austenita, um modelo para formação dos carbonetos  $\kappa$  a partir da ferrita é apresentado por Rana e colaboradores (2014), onde a ferrita inicialmente se transforma em austenita e, posteriormente, em  $\kappa$  nos

contornos de grão conforme a FIG 21, este modelo é demonstrado empiricamente por Zuazo e colaboradores (2014), apresentado na FIG 22



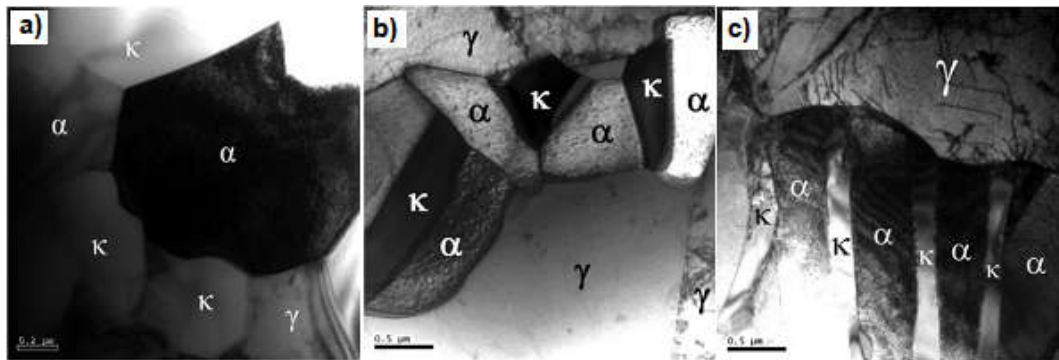
**FIG 21 Representação esquemática da sequência de formação do carboneto κ a partir da ferrita. Adaptado de (RANA et al., 2014)**



**FIG 22 Carboneto κ formado a partir da ferrita em liga Fe-2Mn-8Al-0,2C a) Microscópio óptico, b) Resfriado de 1400°C a 870°C a 10°C/s, ataque profundo c) Recozimento por 15min a 870°C, ataque profundo. Adaptado de (ZUAZO et al., 2014)**

Kangouei (2014) afirma que, para a formação intergranular do carboneto κ, é necessário Al acima de 5,5% e carbono acima de 0,7%, já para a formação intragranular o Al deve estar acima de 6,2% e C próximo de 1%, valores que podem ser atingidos em diferentes grãos de uma mesma liga. A formação de carboneto κ intergranular é apontada por Chen e colaboradores (2020) e Cui e colaboradores (2020) como motivo para ocorrência de trincas tanto na deformação a quente quanto a frio.

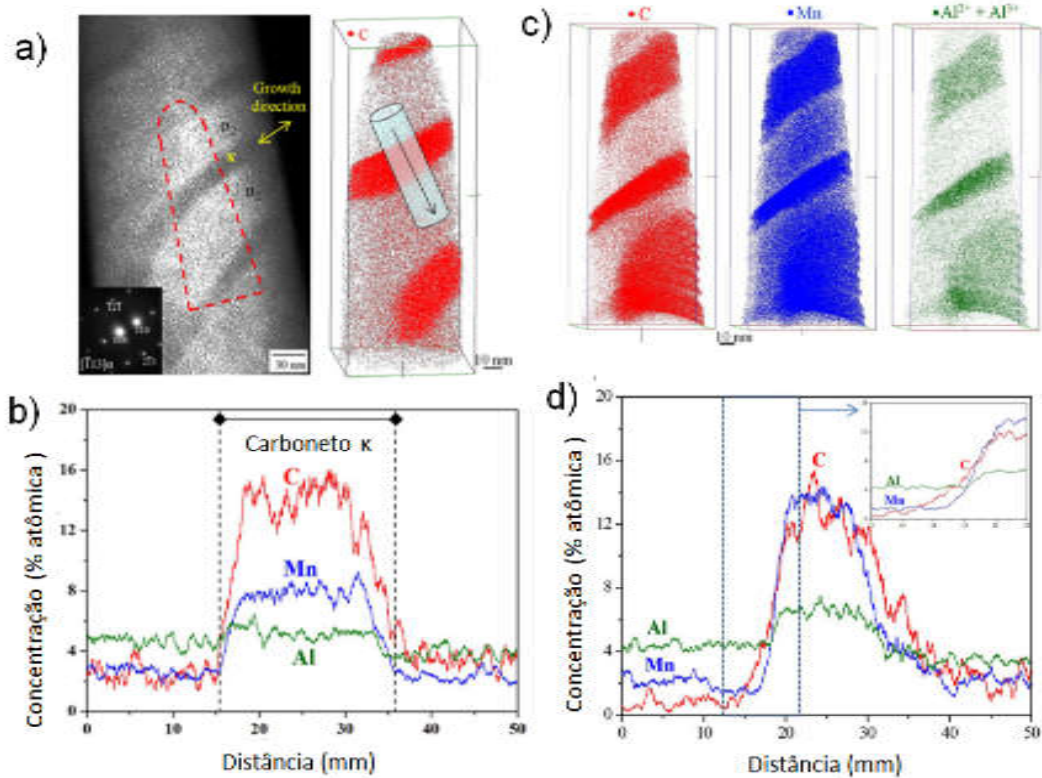
Cheng e colaboradores (2014) mostram que a recristalização em temperaturas elevadas forma  $\kappa$  nos contornos de grão da austenita e, à medida que a temperatura abaixa, começam ser formadas fases intercaladas de ferrita e carboneto  $\kappa$ , até que a diminuição da temperatura passa a formar perlita de carboneto  $\kappa$  com ferrita, FIG 23. Isso ocorre porque a difusão dos elementos substitucionais se dá com coeficientes de difusão diferente nas fases, sendo a ferrita rica em Al e o carboneto rico em Mn (quando disponível)



**FIG 23** Diferentes morfologias de formação do carboneto  $\kappa$  e ferrita: a) carboneto  $\kappa$  no contorno de grão, b) carboneto  $\kappa$  e ferrita intercalados no contorno de grão, c) lamelas de carboneto  $\kappa$  e ferrita nucleada no contorno de grão. Adaptado de (CHENG et al., 2014)

Assim como mostrado na FIG 23, Cheng e colaboradores (2016), Khaple e colaboradores (2015), Lu e colaboradores (2015), Satya Prasad e colaboradores (2014) e Seol e colaboradores (2013) também apresentaram os carbonetos  $\kappa$  em diferentes morfologias, principalmente esferoidal ou lamelar. Uma maior estabilidade causada por diminuição de temperatura ou acréscimo de Mn gera carbonetos esferoidais, já o aumento da temperatura gera carbonetos lamelares. A temperatura de laminação a quente e velocidade de resfriamento também influenciam o local de precipitação dos carbonetos  $\kappa$ .

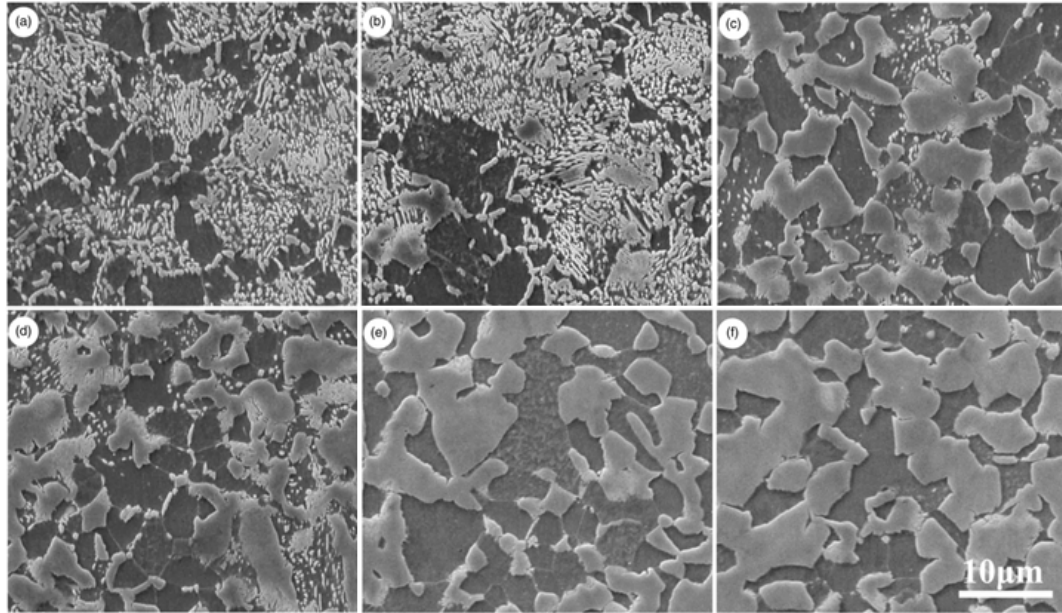
Seol e colaboradores (2013, 2018) e Sohn e colaboradores (2014) verificaram que o acréscimo da temperatura de tratamento térmico aumenta concomitantemente a largura da lamela e a difusão dos elementos de liga, com diminuição de Mn no carboneto  $\kappa$ , como pode ser verificado na FIG 24, onde através de tomografia por sonda atômica foram medidas as características do carboneto.



**FIG 24** Tomografia por sonda atômica com a) região analisada e tomografia de C, b) Composição química do carboneto  $\kappa$  na região selecionada, c) Tomografia de C, Mn e Al, d) Distância entre os átomos elementos de liga. Adaptado de (SEOL et al., 2013)

Schneider e colaboradores (2005) descreveram que a formação dos carbonetos  $\kappa$  depende da difusão do carbono, podendo se formar glóbulos de  $\text{Fe}_3(\text{Al},\text{C})$  com  $\text{Fe}_3\text{AlC}_x$ . Desta forma, pode-se verificar que, conforme a disponibilidade de carbono e alumínio, podem ser formados cementita, carboneto  $\kappa$  ou  $\text{Fe}_3\text{Al}$ .

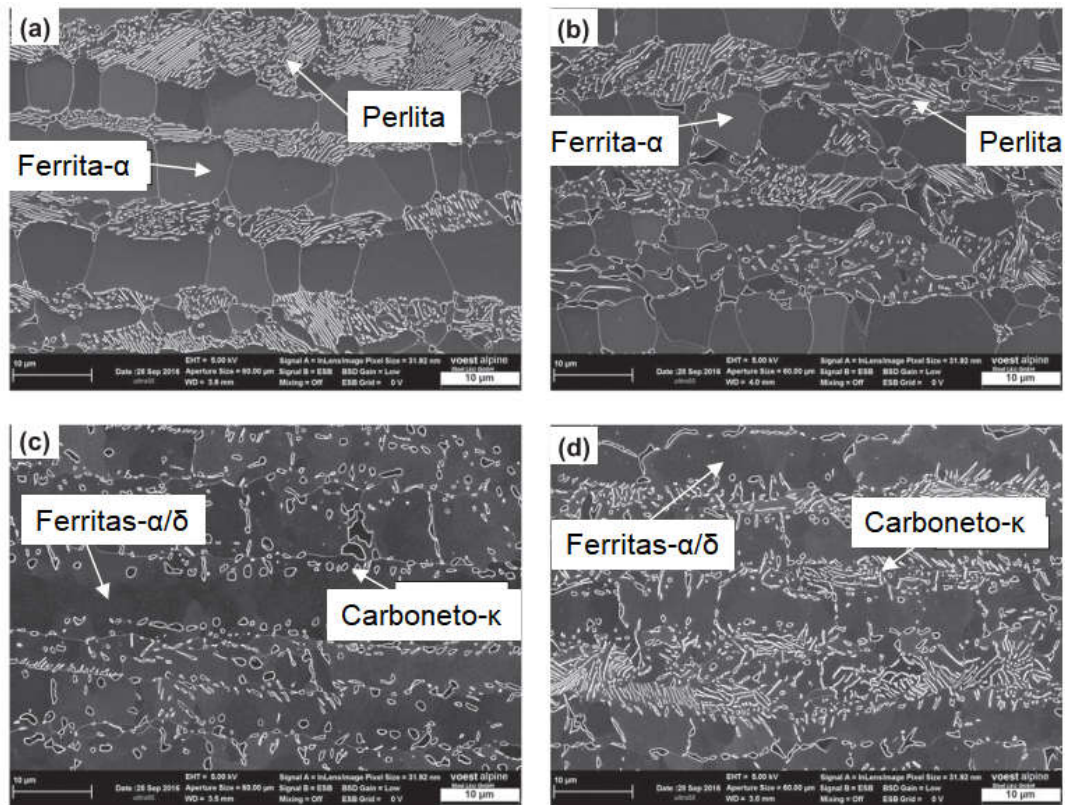
Chen e colaboradores (2016) verificaram a estabilização da austenita conforme se eleva a temperatura de recozimento (FIG 25), confirmando a estabilidade dos carbonetos em baixas temperaturas.



**FIG 25** Microestruturas em diferentes temperaturas de recozimento a)770°C, b)780°C, c) 790°C, d) 800°C, e) 810°C e f)900°C (CHEN et al., 2016)

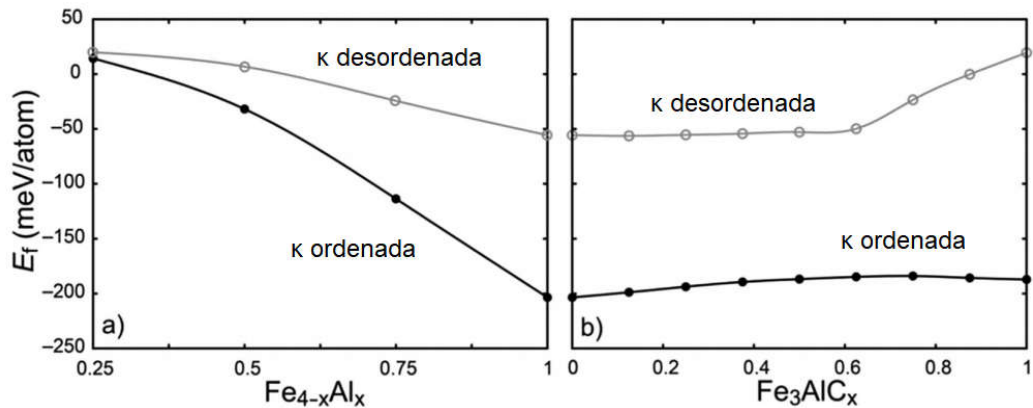
As microestruturas encontradas por Chen e colaboradores (2016) não são típicas de laminação em aços com baixo manganês e médio Al, uma vez que normalmente são constituídos de bandas de ferrita e perlita, ferritas e carboneto  $\kappa$  globular ou bandas de ferrita e carboneto  $\kappa$  lamelar, conforme a FIG 26. Foi verificado através de difração de raios x que as principais modificações na microestrutura se dão em função do acréscimo de Al, que sumprime a cementita e com menor influência, o Mn diminui a fração de  $\kappa$  e aumenta cementita e austenita. (KAAR et al., 2018)

Uma abordagem dos carbonetos  $\kappa$  interessante é dada por Khaple e colaboradores (2015) e Rana e colaboradores (2013), que os identificam como  $Fe_{4-y}Al_yC_x$ , com y entre 0,8 e 1,2 e x entre 0 e 1, notadamente quando x=0 o carboneto na verdade é o intermetálico  $Fe_3Al$ . Como baixos teores de C não são suficientes para modificar a estrutura cristalina do intermetálico de D03 para L12, esta denominação pode ser em alguns casos falha.



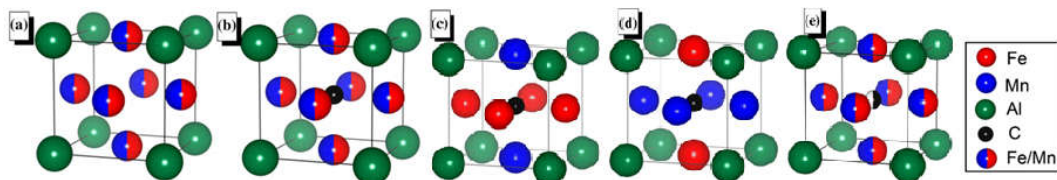
**FIG 26** Microestruturas laminadas a quente a) Fe-0,4C-1,1Mn-2,8Al, b) Fe-0,4C-1,6Mn-3,3Al, c) Fe-0,4C-1,5Mn-2,5Al, d) Fe-0,4C-2,5Mn-5,2Al (KAAR et al., 2018)

A energia de formação das fases  $Fe_{4-x}Al_x$  e  $Fe_3AlC_x$  é investigada por Song e colaboradores (2015), identificando experimentalmente que os teores de Al e C podem ser muito diferentes das quantidades estequiométricas. Teores de Al até 0,25% permitem a formação de fases desordenadas, com o aumento do alumínio favorecendo o ordenamento. Pode-se verificar através da **FIG 27** que a energia de formação do  $Fe_{4-x}Al_x$  aumenta com acréscimo de Al, já a energia de formação do  $Fe_3AlC_x$  não é influenciada pelo teor de C. Uma vez que existam C e Al disponíveis, as energias de formação das fases são iguais, de onde se conclui que ambas podem ser formadas concomitantemente (SONG et al., 2015).



**FIG 27 Comparação entre as energias de formação conforme teor de a) Al b) C, Adaptada de (SONG et al., 2015).**

A célula cristalográfica do carboneto  $\kappa$  é representada normalmente como uma célula L12 ou derivações. O Al ocupa os vértices, Fe ou Mn ocupam os centros das faces e C o centro da célula cristalina, como na FIG 28. Taylor e Jones (1958) apresentam as relações cristalográficas entre ambas as fases, onde a distância interplanar dos planos (111) do  $AlFe_3$  e (211) do  $AlFe_3C$  são virtualmente iguais, assim como as distâncias interatômicas em [110] do  $AlFe_3$  e [120] do  $AlFe_3C$ .



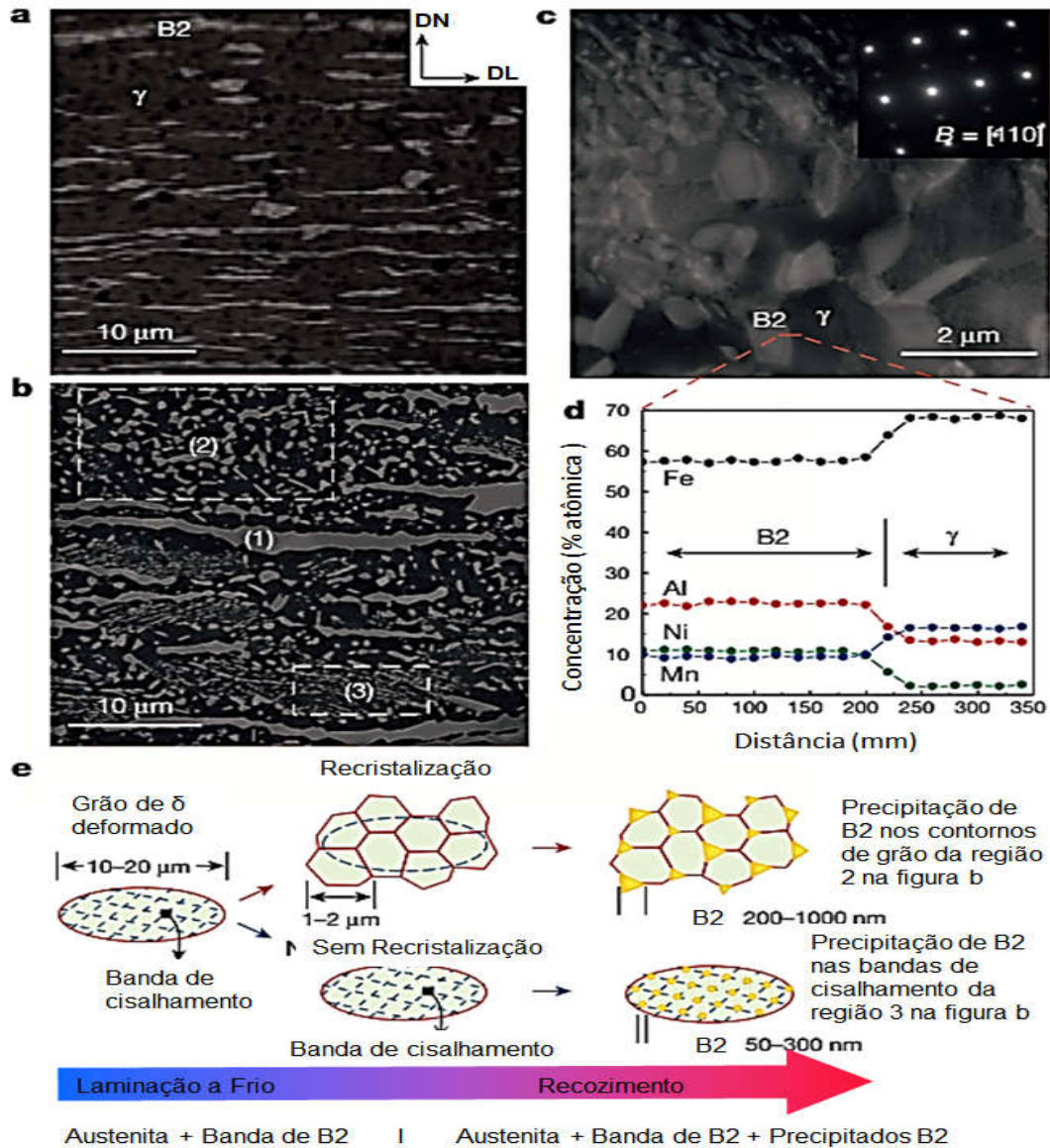
**FIG 28 Ocupações atômicas nos carbonetos  $\kappa$  e intermetálicos de Al-Fe (ZAMBRANO, 2018)**

Elementos de ligas diferentes modificam a temperatura de ordem/desordem em que se forma o intermetálico  $FeAl$ . As interações  $Fe-Al$ ,  $Fe-X$  e  $Al-X$ , onde  $X$  representa o elemento adicionado em 0,01%, modificaram as energias de ordenamento, o que não ocorre com a adição de  $Cr$ .  $Ti$ ,  $Ni$  e  $Mn$  modificam muito pouco e  $Mo$ ,  $Ta$  e  $W$  aumentam a energia de transformação  $B2/A2$ . Desta forma, conclui-se que nos aços  $FeAlC$  contendo pequenas frações de elementos de liga não deve ocorrer variações significativas na temperatura de ordenamento do intermetálico  $FeAl$  (YILDIRIM et al., 2012).

Kim e colaboradores (2015), analisando aços de médio  $Mn$ , mostram que na verdade a formação da microestrutura pode ser muito mais complexa. Através de



análises em microscopia eletrônica de varredura e difração de elétrons em microscopia eletrônica de transmissão verificam que diferentes partes da microestrutura podem apresentar diferentes morfologias e carbonetos, a exemplo da FIG 29.



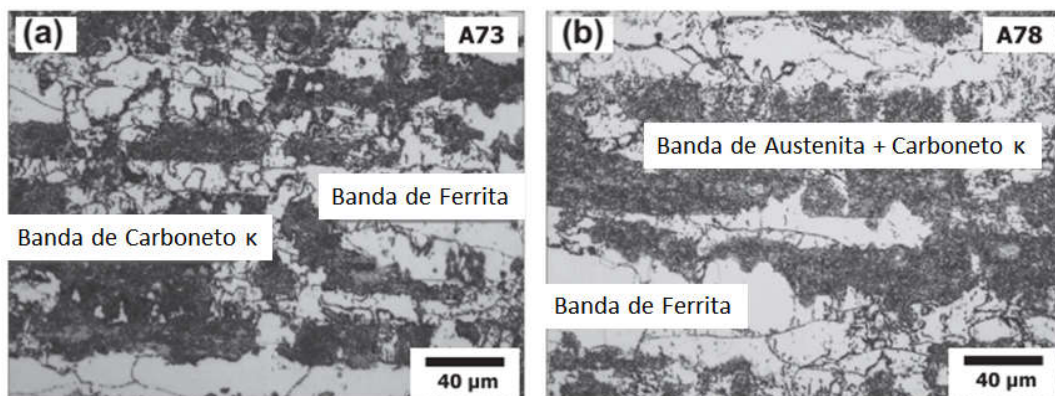
**FIG 29** Precipitação de B2 durante laminação a frio e recozimento em aço Fe-10Al-15Mn-0,8C-5Ni: a) Microestrutura laminada a frio com matriz de austenita e bandas de B2. RD, direção de laminação, ND, direção normal; B) Microestrutura recozida com precipitados B2 finos entre as bandas B2 retidas na matriz de austenita; C) Imagem de varredura em MET mostrando morfologias de partículas B2. O detalhe mostra o padrão de difração da área selecionada de um precipitado B2; D) Partição de elementos de liga entre o precipitado B2 e a matriz de austenita; e E) Esboços que ilustram o mecanismo de formação de precipitados B2 dos tipos 2 e 3 na FIG b (KIM et al., 2015))

### 3.2.5 MICROESTRUTURAS EM BANDAS

Muitos dos aços FeMnAlC possuem microestruturas em bandas. Para entender este fenômeno, Jäggle (2007) modela as transformações partindo do líquido até a temperatura ambiente. Para a formação dessas microestruturas, o autor aponta que a microsegregação durante a solidificação gera um coeficiente de concentração, que após homogeneização e deformação a quente é alterado, transformando diferentes fases no resfriamento, resultado assim numa microestrutura em bandas.

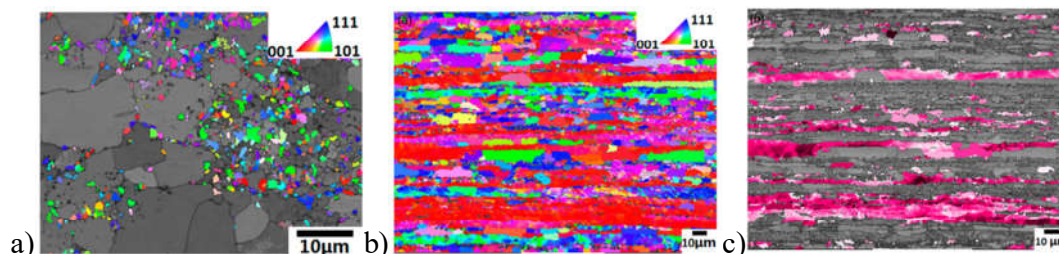
Sohn e colaboradores (2013) analisam uma liga Fe-0,35C-3,5Mn-5,8Al em diferentes temperaturas de tratamento isotérmico. Foi verificado que a formação da microestrutura ocorre em bandas em todas as condições de processamento, havendo diferenças nas fases formadas. Temperaturas mais altas levaram à microestrutura formada por ferrita e austenita, já temperaturas mais baixas favoreceram a formação de carbonetos  $\kappa$ .

Através de cálculos termodinâmicos, as temperaturas mais baixas já deveriam ser suficientes para estabilização do carboneto  $\kappa$ , que pode ser visto na FIG 30. Estes cálculos também mostram que, em temperaturas mais baixas, o teor de Mn da austenita é maior, elevando ainda mais o teor desse elemento na austenita após a temperatura do eutetóide, justificando mais uma vez a formação de  $\kappa$ . A mudança visual mais significativa verificada na microestrutura é a formação dos carbonetos, que deixam de nuclear e crescer no contorno de grão da ferrita (a e b).



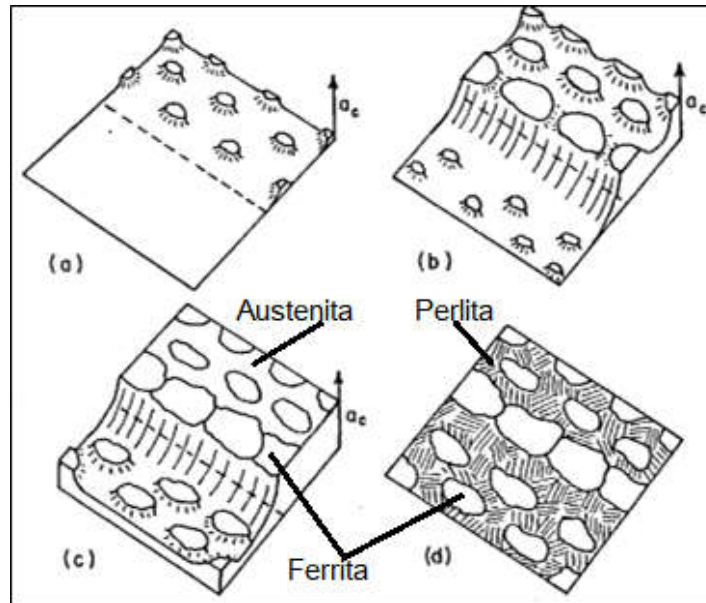
**FIG 30** Microestrutura das ligas processadas a quente isotermicamente, a) 730°C e b) 780°C, mostrando bandas de carboneto  $\kappa$ , austenita e ferrita (SOHN et al., 2013)

A evolução da microestrutura depende muito do processamento, que pode ser extremamente complexo. A caracterização das bandas de ferrita pode ser realizada com o auxílio da técnica de EBSD (Difração de elétrons retroespalhados). (SHIRI et al., 2016) apresentaram através da **FIG 31** um modo de diferenciar as fases constituintes das bandas com atenção à austenita ( **FIG 31a**) e ferrita- $\delta$  ( **FIG 31c**).



**FIG 31 EBSD aço bifásico  $\delta$ -TRIP. a)  $\gamma$ r colorida e ferrita cinza, b) orientação da amostra em menor aumento e c) Grãos de ferrita com textura cubo,  $\{001\}/\langle 110 \rangle$ . Adaptado de (SHIRI et al., 2016).**

Para descrever a sequência de eventos na formação de bandas em um par de difusão FeSiC e FeC, Kirkaldy e colaboradores (1962) esboçam na FIG 32 uma série de superfícies esquemáticas de atividade relativa. Na FIG 32(a) indica a atividade acumulada sobre núcleos de ferrita na região rica em Si logo abaixo da temperatura de início de nucleação. Núcleos semelhantes aparecem na região livre de silício logo abaixo da temperatura de fim de nucleação, como indicado na FIG 32(b). Em regiões distantes da interface FeC/FeSiC, a difusão de carbono em torno da ferrita restringe o crescimento dos grãos no limite da regra da alavanca. Por outro lado, precipitados próximos à interface FeC/FeSiC fornecem carbono, permitindo o crescimento além da regra citada. Na FIG 32(c) indica a configuração alcançada logo acima da temperatura eutetóide para a camada rica em silício. Essa camada alcança uma atividade uniforme com quantidades de austenita e ferrita próximas da regra da alavanca, com excessão da região próxima a interface. Nessa linha, há uma banda de ferrita pura e adjacente a ela uma camada de austenita rica em carbono que, na transformação final forma perlita, FIG 32(d) (KIRKALDY et al., 1962).



**FIG 32** Esquema da evolução da atividade ( $a_c$ ) e microestrutura em um par FeC/FeSiC, a) Temperatura acima do início da nucleação, b) Temperatura abaixo do fim da nucleação, c) Temperatura próxima do eutetóide, d) Temperatura ambiente. Adaptado de (KIRKALDY et al., 1962).

Kirkaldy e colaboradores (1962) determinaram ainda o mecanismo que leva à evolução de bandas de diferentes fases. Sabia-se que a formação de bandas coincidia com a microsegregação química, observando a microestrutura através de ataques coloridos. Dois mecanismos diferentes foram nomeados de "pré-segregação" e "trans-segregação".

Pré-segregação significa que as diferenças na concentração de carbono presente antes da transformação da fase são responsáveis pelo local onde se forma a ferrita hipoeutetoide. Os elementos de liga segregados diminuem ou aumentam a atividade do carbono no ferro. Como o carbono se difunde rapidamente na temperatura que a austenita é estável, sua atividade está em equilíbrio em toda a amostra. Regiões onde a concentração de carbono em equilíbrio é baixa têm maior probabilidade de produzir núcleos de ferrita do que aquelas nas quais a concentração de carbono é elevada (KIRKALDY et al., 1962).

A trans-segregação assume que o efeito da pré-segregação é insignificante. Em vez disso, a concentração do elemento de liga na temperatura na qual a ferrita começa a se formar a partir da austenita, determina onde a ferrita é nucleada primeiro. Em regiões com um alto teor de elementos estabilizadores de

ferrita, os núcleos de se formarão em temperaturas mais altas do que nas regiões com um alto teor de estabilizadores de austenita (KIRKALDY et al., 1962).

Sob condições de resfriamento lento, a microestrutura se forma em bandas de ferrita/perlita. Se a taxa de resfriamento for rápida, não haverá tempo suficiente para difusão de carbono e nucleação de ferrita e não haverá microestrutura em bandas. Jäggle (2007) mostra que a formação de bandas é muito menos pronunciada na amostra tirada da superfície de uma folha laminada a quente, onde a taxa de resfriamento é mais alta do que no centro da folha, fato também reportado por Baêta Júnior (2016) e Botelho (2018).

A têmpera leva a uma microestrutura martensítica homogênea, embora o resfriamento rápido possa suprimir a formação de uma microestrutura em bandas, ele não pode remover o motivo da formação das bandas, ou seja, a microsegregação. Portanto, se uma amostra com bandas suprimidas for reaquecida e resfriada lentamente, as bandas reaparecem. O fato de uma taxa de resfriamento mais rápida encurtar o comprimento da difusão de carbono faz com que a largura da banda diminua com o aumento da taxa de resfriamento (JÄGGLE, 2007).

Outro fator que influencia a formação de bandas é o tamanho do grão da austenita. Como os grãos de ferrita são nucleados nos contornos de grão da austenita, se os grãos de austenita são pequenos em comparação com a faixa de microsegregação, existem locais de nucleação suficientes e a ferrita se nuclea em regiões com baixa concentração de manganês. Os grãos de ferrita crescerão ao longo das linhas de isoconcentração até colidirem e posteriormente crescem perpendicularmente às bandas e o restante da austenita se transforma em perlita. Se os grãos de austenita são muito maiores que o comprimento da microsegregação, não há locais de nucleação suficientes para ferrita disponível e a formação de bandas não é possível. Thompson e Howell (1992) e Verhoven (2000) citam muitos trabalhos experimentais que concordam com esse raciocínio.

Verhoven (2000) especulou que os planos de bandas são exatamente paralelos ao plano de deformação, porque os planos de isoconcentração podem ficar alinhados durante o processo de deformação plástica.

Jäggle (2007) determina dois critérios que devem ser cumpridos para que a formação de bandas ocorra. Primeiro, a taxa de nucleação de ferrita na região com elevação da temperatura  $A_{r3}$  deve ser maior que nas regiões com temperatura

normal de Ar3. Em segundo lugar, a temperatura de recozimento deve ser alta o suficiente para que o carbono possa se difundir em metade da largura da banda de segregação durante a duração do tratamento térmico.

Em material não homogêneo, a quantidade de ferrita e perlita pode ser determinada a partir de diagramas de fase pela regra da alavanca. Isso não é válido para materiais com concentrações variadas, em vez disso, supõe-se que a ferrita cresça até que a concentração de carbono na austenita seja tão alta quanto a concentração determinada pelo diagrama de fases do para-equilíbrio (JÄGLE, 2007).

A concentração de carbono na austenita aumenta durante o crescimento da ferrita porque o carbono é rejeitado, havendo então uma relação entre a fração de ferrita e a quantidade de carbono na austenita. O diagrama de fase ternário de Fe-C-X (com X sendo o elemento segregado) deve ser conhecido, ambas as concentrações dependem da concentração do elemento de liga X, porque existe um perfil de concentração para esse elemento também na ferrita. Para obter essa dependência das concentrações de para-equilíbrio, é necessário conhecer o perfil de segregação do elemento. A partir do entendimento das concentrações, pode-se inclusive calcular a largura das bandas (JÄGLE, 2007).

### 3.2.6 VELOCIDADE DE RESFRIAMENTO

Modelando os experimentos de Kirkaldy e colaboradores (1962), Jäegle (2007) propõe diferentes taxas de resfriamento para definir a microestrutura. Observou-se que ocorrem faixas para taxas de resfriamento de até 7,5 K/min. Para uma taxa de resfriamento de 50 K/min a microestrutura da região com alto teor de manganês se torna martensítica e as bandas são suprimidas. Os resultados dos cálculos são bastante extremos, para taxas de resfriamento baixas, as bandas são: 1 de ferrita e 2 de perlita. Quando a taxa de resfriamento aumenta, uma parte da ferrita alotriomórfica é substituída por ferrita de Widmanstätten. Na banda que seria perlita, a fração volumétrica dessa fase cai rapidamente para taxas de resfriamento superiores a 7,5 K/min, até atingir zero a 50 K/min. Isso ocorre porque, em altas taxas de resfriamento, a formação de perlita é deslocada para temperaturas mais baixas, como a perlita não pode se formar nessas temperaturas a banda que

seria perlita passa a ser formada por martensita. Segundo Jäegle (2007) pode-se determinar com precisão a taxa em que ocorrem essas modificações.

Assim como no caso do experimento de Kirkaldy e colaboradores (1962), Jäegle (2007) modelou os resultados de Caballero e colaboradores (2006). O experimento consistia em recozimento de aço bifásico a 1200 °C antes de laminá-lo a quente, posteriormente resfriando de 900 °C à 500°C, com taxas constantes de 420 K/min e 3600 K/min. A microestrutura no resfriamento mais lento é formada de ferrita e perlita, enquanto amostras resfriadas mais rapidamente consistem principalmente de bainita e martensita. Os autores concluem, à partir desses resultados, que as bandas podem ser suprimidas aumentando a taxa de resfriamento. Jäegle (2007) variou ao tamanho de grão da austenita e amplitudes de flutuação do elementos de liga, mas não encontrou variações relativas a estes parâmetros. Foram também calculadas taxas de resfriamentos mais lentas, confirmando perlita e a ferrita alotriomórfica em uma banda e ferrita alotriomórfica e de Widmanstätten na outra. Em taxas de resfriamento superiores a 3600K/min, a perlita não pode mais se formar. A microestrutura em ambas as bandas consiste em ferrita e martensita, embora a fração de ferrita seja muito maior em uma delas. A uma taxa de resfriamento de 3600 K/min, quase toda a microestrutura consiste em martensita. Os resultados do modelamento concordam qualitativamente com os resultados experimentais, embora o modelo não possa lidar com a formação de bainita e preveja que quase toda a microestrutura seja martensítica no resfriamento a 3600 K/min.

Através do modelamento e experimentos citados é possível imaginar que somente em grandes taxas de resfriamento a formação de bandas é suprimida, ou seja, a não ser que o processamento envolva têmpera, a microestrutura formada deverá ser em bandas.

### 3.3 DIAGRAMAS DE FASE

O método Calphad foi aplicado com sucesso na predição de fases em aços FeAlC e FeMnAlC por diversos autores, de onde pode ser destacar a revisão bibliográfica realizada por Zheng e colaboradores (2017) que também realizou experimentos para comparar e verificar a concordância de equações de diversos

autores e bases de dados, inclusive fornecendo dados sobre a partição dos elementos de liga e ordenamento das fases. Uma das características interessantes apontadas é a utilização de VASP (Vienna ab initio simulation package) para o cálculo das células cristalinas, método também utilizado para o cálculo das fichas “.CIF” apresentadas no ANEXO 1. (RAHNAMA et al., 2017) aponta que o método pode ainda ser utilizado para verificar transformações de ordem/desordem. Pode-se determinar também as morfologias e formação de  $Fe_3AlC$ ,  $Fe_3Al$ ,  $Fe_3MnAlC$  a partir da ferrita e da austenita.

O MTDData com a extensão SGTE e o Thermo-Calc com extensão Dictra foram utilizados com sucesso por Baêta Júnior e colaboradores (2018), Chatterjee e colaboradores (2007), Lee e colaboradores (2013) e Yi (2010) para calcular a estabilidade de cada fase nos aços ligados com C, Al e Nb. De acordo com as influências dos elementos de liga e condições de transformações, a solidificação de uma liga com Al e Nb no equilíbrio até a temperatura crítica inferior, pode ser exemplificada pela FIG 33. Lee e colaboradores (2013) e Yi (2010) afirmam que as proporções das fases calculadas são muito próximas das encontradas, devendo haver alguns cuidados de interpretação conforme a velocidade de resfriamento.

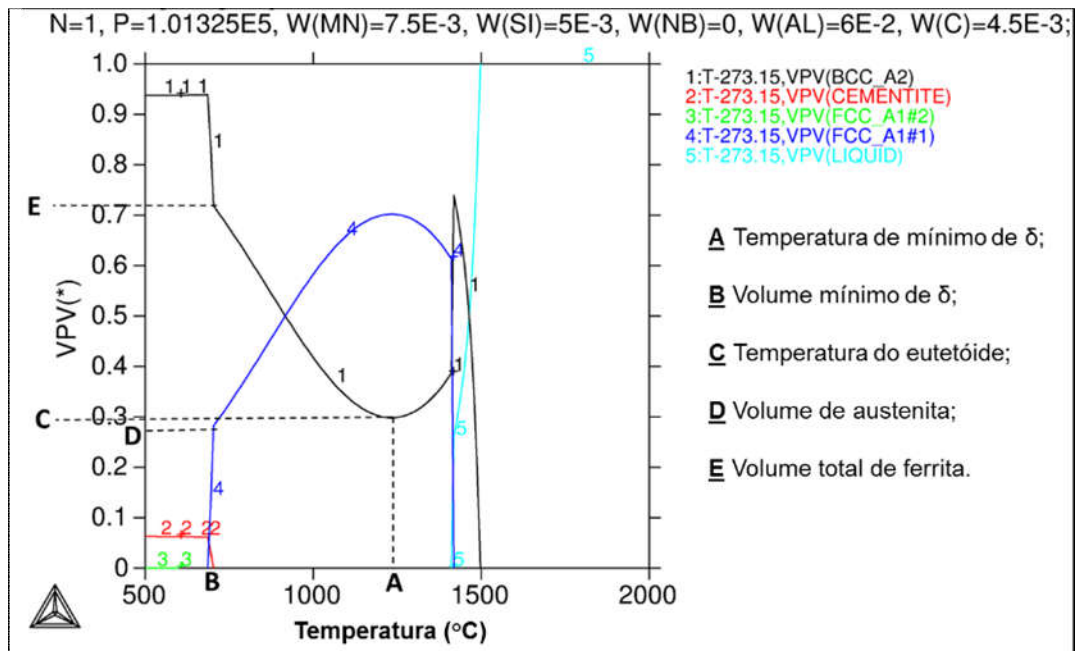
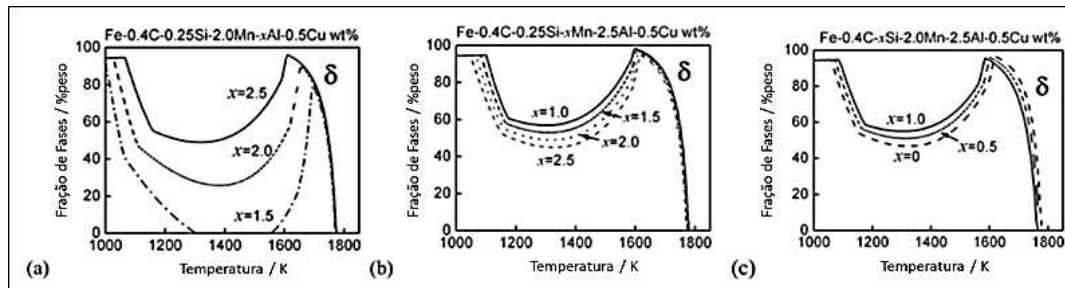


FIG 33 Evolução microestrutural em equilíbrio do aço contendo 0,15C-0,50Nb-2,00Al-0,50Si-0,75Mn-Fe (BAÊTA JÚNIOR et al., 2018)

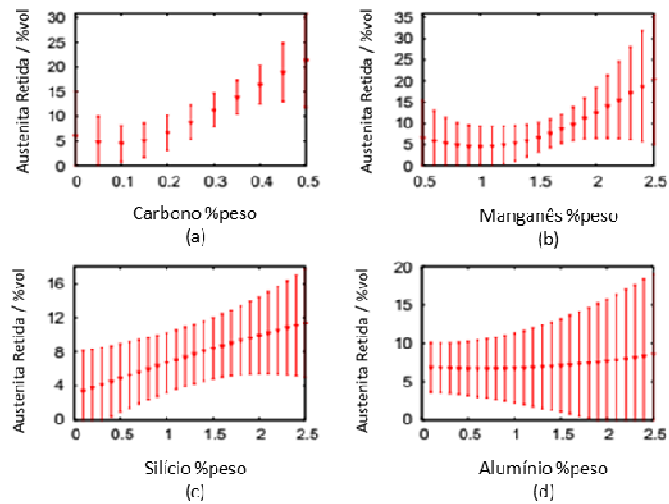


Em equilíbrio, o líquido se transforma em dendritas de  $\delta$ , o líquido interdendrítico se transforma em  $\gamma$  e NbC no fim da solidificação.  $\gamma$  também se forma com consumo de parte de  $\delta$ . No resfriamento subsequente, mais  $\delta$  se transforma em  $\gamma$  até o ponto em que essa reação cessa. No ponto mais baixo da curva da ferrita começa a formação de  $\alpha$  a partir de  $\gamma$ . Ao se atingir a temperatura do eutetóide, ocorre a decomposição de  $\gamma$  em  $\alpha$  e  $\text{Fe}_3\text{C}$ . É interessante salientar que as temperaturas do intercrítico e os carbonetos formados são severamente influenciadas pelos elementos de liga (BAËTA JÚNIOR et al., 2018; YI et al., 2010). Fora do equilíbrio, a ferrita  $\delta$  também fica estável em temperatura ambiente, sendo encontrada também no cordão de solda em aços  $\delta$ -TRIP (JUNG, 2011).

Yi (2010) calculou a influência da variação das fases para alguns elementos de liga nos aços  $\delta$ -TRIP. A ferrita- $\delta$  possui Al como estabilizador, Si contribui pouco e Mn é deletério à quantidade de  $\delta$ , conforme mostrado na FIG 34. A fase  $\gamma$  também é afetada, tendo C como forte estabilizador, seguido por Mn e Si. Al amplia a quantidade de  $\gamma$  possível sem influenciar diretamente na sua proporção, como mostrado FIG 35 (CHATTERJEE, 2006).



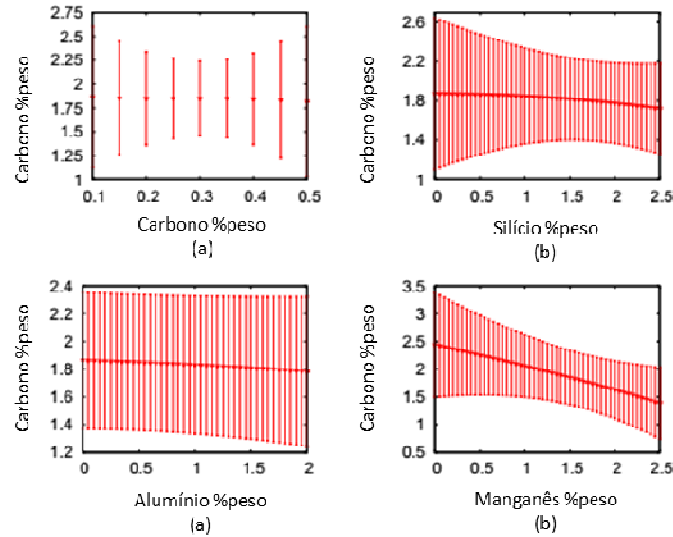
**FIG 34 Mudanças na fração de ferrita com a quantidade de a) alumínio; b) manganês; c) silício. Adaptado de (YI, 2010)**



**FIG 35 Efeito dos elementos de liga na fração de  $\gamma_r$ . a) C; b) Mn; c) Si; d) Al. Adaptado de (CHATTERJEE, 2006)**

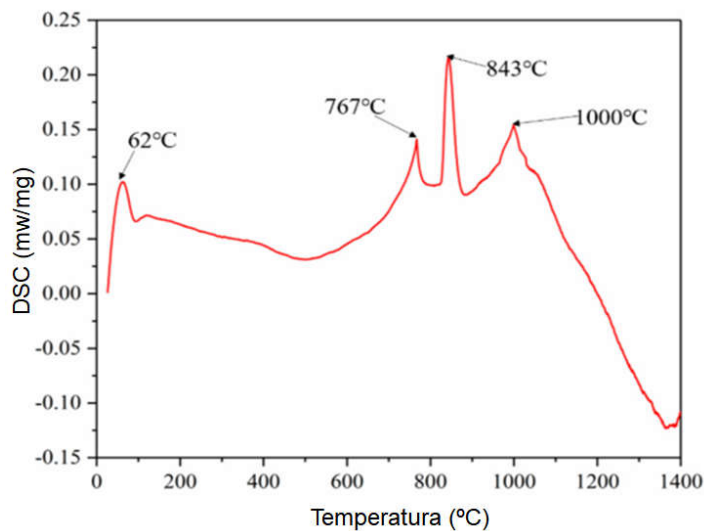
O carbono é o elemento mais ativo durante os tratamentos térmicos e também o que possui efeito mais pronunciado sobre  $\gamma_r$ . Tanto o teor dos diversos elementos na liga, quanto as condições de recozimento e reação bainítica alteram percentuais de C em  $\gamma_r$ . Chatterjee (2006) mostrou através da FIG 36 que entre 1,5% e 2,25% C em  $\gamma_r$  podem ser conseguidos independentemente das frações do próprio C e de Al na liga, propiciando o efeito TRIP. Mn e Si reduzem a solubilidade do C.

Chatterjee (2006) ainda verificou que a temperatura de recozimento do intercrítico é elevada com uma maior quantidade de C na austenita. A concentração máxima de C ocorre em reações bainíticas da ordem de 400 °C e tempo de reação de até 1000 segundos. Essas variações em proporções e composições das fases ocorrem durante os tratamentos termomecânicos, que por sua vez são precedidos pela produção de chapas ou barras com as composições condizentes às microestruturas desejadas.



**FIG 36** Efeito dos elementos de liga na concentração de C em  $\gamma$ , a) C; b) Si; c) Al e d) Mn. Adaptado de (CHATTERJEE, 2006)

Uma das formas de confirmar a confiabilidade dos cálculos termodinâmicos é através de DSC (*Differential scanning calorimetry*). Chen e colaboradores (2019) comparam essas análises em aços contendo Fe-0,4C-4,5Al-2Mn0,5Si. Foram verificados três picos principais de transformações, apresentados na **FIG 37** como ocorrendo à 1000°C, 843°C e 767°C. Apesar dos autores não identificarem quais fases se transformam, as temperaturas são suficientes para determinar as temperaturas de laminação a quente.



**FIG 37** DSC de um aço Fe-0,4C-0,5Si-2,0Mn-4,5Al. Adaptado de (CHEN et al., 2019)

### 3.4 TRATAMENTOS TERMOMECÂNICOS

A deformação pode ser realizada antes, durante ou depois do tratamento térmico e contribuirá também para a mudança da microestrutura, principalmente da austenita. Desta forma, é importante delimitar quais rotas são possíveis e já foram reportadas. Zhao (2018) realizou uma extensa revisão, apontando diversos tratamentos utilizados conforme a microestrutura.

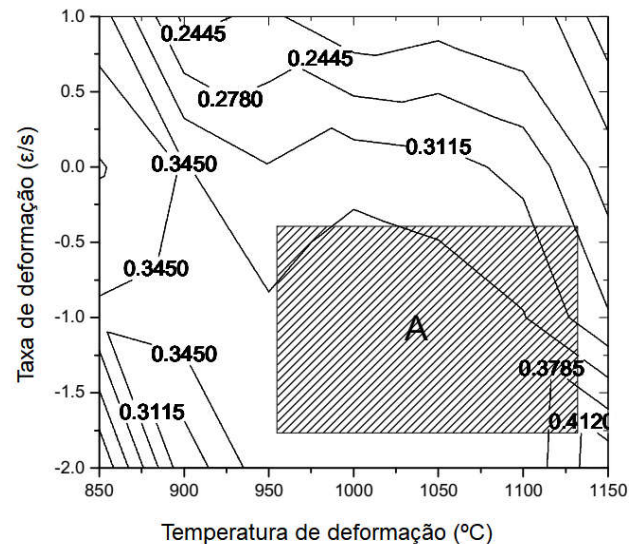
Os processos de decomposição da austenita podem ocorrer: no equilíbrio, com difusão e formação de fases estáveis, ou; fora do equilíbrio, sem difusão, onde existe uma variação nos parâmetros cristalinos sem modificação de composição química. Uma particularidade é o crescimento em para-equilíbrio, onde só existe difusão de elementos intersticiais (BHADESHIA, 2019). A microestrutura dos FeAlC envolve os três tipos de transformação e a quantidade de cada microconstituente formado pela austenita está totalmente sujeita às variações de temperatura e deformação.

A laminação controlada é um bom exemplo de como temperatura e deformação podem, simultaneamente, alterar a microestrutura. De acordo com a faixa de temperatura em que o aço é laminado a quente, o produto pode conter austenita e/ou ferrita- $\alpha$  mais ferrita- $\delta$ . A austenita ou se recristaliza na forma de grãos poligonais, ou se alonga, caso não haja recristalização (dinâmica ou estática). A severidade da laminação por sua vez, será responsável também pelo tamanho de grão. Quanto maior o passe (deformação) menor tamanho de grão. Caso a austenita não se recristalize, os grãos serão direcionados e a textura será próxima a de um material laminado à frio.

Segundo Castan e colaboradores (2013), nos aços com 8% de Al a recristalização dinâmica pode ocorrer de forma descontínua quando a laminação se dá em temperaturas altas ou de forma contínua em temperaturas mais baixas. Os autores afirmam que é mais vantajosa a laminação com recristalização descontínua, uma vez que esta favorece a aleatoriedade dos grãos, o que gera uma textura cristalográfica com intensidades menores (maior homogeneidade).

Mapas de deformação ainda são escassos para aços FeAlC, havendo poucas publicações para aços FeMnAlC com baixo Mn. Li e colaboradores (2017) apresentam um mapa para a liga Fe-8Mn-6Al-0,2C, em que as temperaturas ótimas

de laminação e taxa de deformação apresentadas na FIG 38 são próximas ao apresentado por (XU et al., 2018) que determinam temperaturas entre 800°C e 1050°C e taxa de deformação entre 0,01  $\epsilon/s$  e 10  $\epsilon/s$ .



**FIG 38 Mapa de processamento experimental em uma liga Fe-8Mn-6Al-0,2C. Adaptado de (LI, Xuan et al., 2017)**

Os ciclos térmicos utilizados por Jung (2011), Xiong e colaboradores (2016) e Yi (2010) para processar os  $\delta$ -TRIP, são muito próximos ao processamento clássico dos aços TRIP-assistidos. Já alguns tratamentos térmicos que estão se tornando comuns como têmpera seguida de envelhecimento não é comumente reportado para os aços FeAlC, porém Bausch e colaboradores (2013) mostram que a formação dos carbonetos  $\kappa$  na austenita envelhecida eleva simultaneamente o limite de escoamento, a resistência mecânica e a resistência ao impacto, entretanto pode diminuir o alongamento. Isso ocorre porque os carbonetos intragranulares são tipicamente barreiras para o movimento de discordâncias. Caso a precipitação de  $\kappa$  seja intergranular pode ocorrer perda severa de energia ao impacto na temperatura ambiente e subzero.

Zhao (2018) afirmam que um dos objetivos dos aços de 3ª geração é o processamento por rotas simples, já utilizadas na maior parte das siderúrgicas no mundo, diferentemente do que era buscado nos possíveis tratamentos que originaram os aços de 2ª geração (DP, TRIP,  $\delta$ -TRIP e QeP). As rotas de processamento utilizadas pelos autores contidos nesta revisão bibliográfica podem

ser exemplificadas de forma simples como a união de diversas etapas, apresentadas na FIG 39, onde:

T1- Temperatura de não recristalização da austenita, indicando a temperatura acima da qual a austenita se recristaliza. Nos aços convencionais é da ordem de 950°C;

1- Placas proveniente do lingotamento contínuo e grande espessura, temperatura ambiente;

2- Aquecimento em fornos com temperaturas superiores a 1200 °C;

3- Patamar de aquecimento e temperatura de início de laminação a quente;

4- Laminação a quente, composta pelo desbaste para promover redução de espessura de forma a deixar a chapa apta a laminação de acabamento, que por sua vez tem a função de deixar o material em dimensões finais para utilização ou envio a laminação a frio e tratamentos térmicos. Cada qual iniciando e terminando em temperaturas diferentes;

5- Têmpera, utilizada para promover a transformação martensítica. Tem início entre 950 °C e 750 °C. O meio de resfriamento é mantido abaixo dos 200 °C;

6- Partição, tratamento recente realizado em conjunto com a têmpera, que tem como função particionar o C da martensita para elevar sua ductilidade e ao mesmo tempo manter austenita retida. Neste caso o meio de têmpera é mantido entre 400 °C e 200 °C;

7- Austêmpera, tratamento realizado isotermicamente ou com resfriamento controlado, sua função é formar bainita. O tratamento se inicia entre 850°C e 700 °C com fim entre 750 °C e 350 °C;

8- Resfriamento ao ar, após a laminação a quente o material é resfriado ao ar para passar por tratamento térmico *off-line*, ou ser laminado a frio;

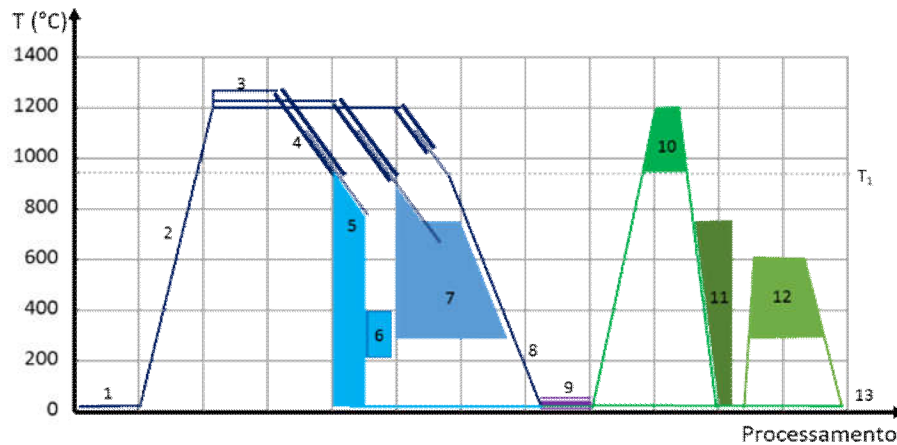
9- Laminação a frio, tem como função fabricar chapas finas com boa precisão dimensional e acabamento superficial;

10- Recozimento, utilizado para austenitizar o aço que foi laminado a frio e será tratado termicamente por um dos tratamentos anteriores (5,6 ou 7);

11- Austêmpera/Têmpera/QeP, tratamentos térmicos aplicados aos aços laminados a frio nas mesmas condições apresentadas nos passos 5, 6, 7 e 8;

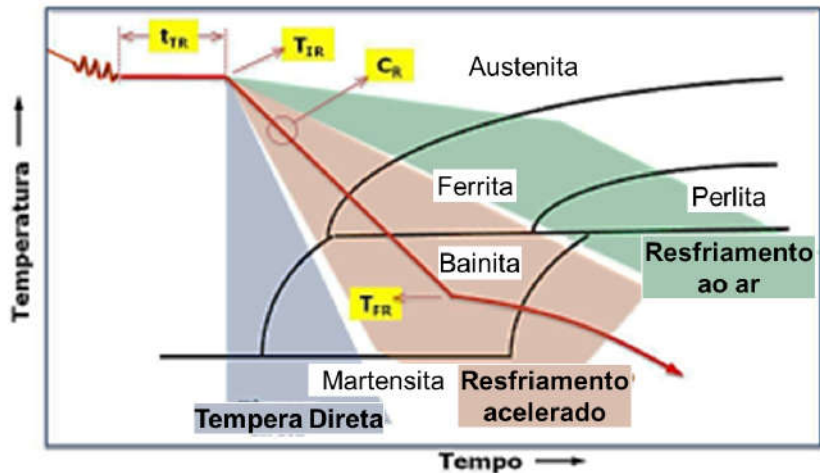
12- Revenimento, utilizado nos aços temperados, é realizado entre 600 °C e 300 °C;

13- Produto pronto para utilização ou tratamento superficial normalmente de zincagem ou galvanização.



**FIG 39 Esquema de tratamentos termomecânicos dos aços de 2ª geração**

A revisão apresentada por Zhao (2018) detalha o processamento de diversos aços, considerando as deformações e números de passes. No Brasil, as usinas siderúrgicas utilizam rotas diversas em suas linhas de produção, USIMINAS poderia, teoricamente, produzir aços de 3ª geração utilizando a linha com tecnologia CLC, apresentada na **FIG 40**, o que mostra a viabilidade desses materiais.



Variáveis e Valores Típicos	Resfriamento Acelerado	Tempera Direta
$t_{1R}$ = tempo de transferência	< 20 s	< 20 s
$T_{1R}$ = temperatura de início do resfriamento	850 a 700°C	950 a 850°C
$C_R$ = taxa de resfriamento	5 a 40°C/s	15 a 60°C/s
$T_{FR}$ = temperatura de final de resfriamento	650 a 350°C	< 200°C

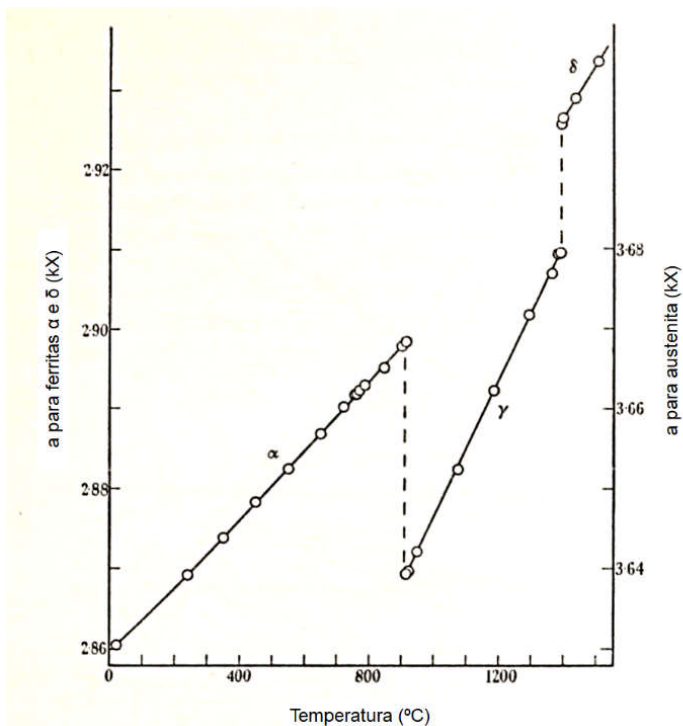
FIG 40 Processo de Laminação controlada Usiminas. Adaptada de (TURANI, 2010)

Este trabalho teve como base as primeiras etapas de processamento a quente, com laminações de desbaste e acabamento em temperatura e deformações típicas, de forma a gerar condições de aplicabilidade industrial e permitir futuros tratamentos termomecânicos para ajuste de microestrutura.

### 3.4.1 DIFERENCIAÇÃO DAS FERRITAS $\alpha$ E $\delta$ E PARAMETROS DE REDE DAS FASES

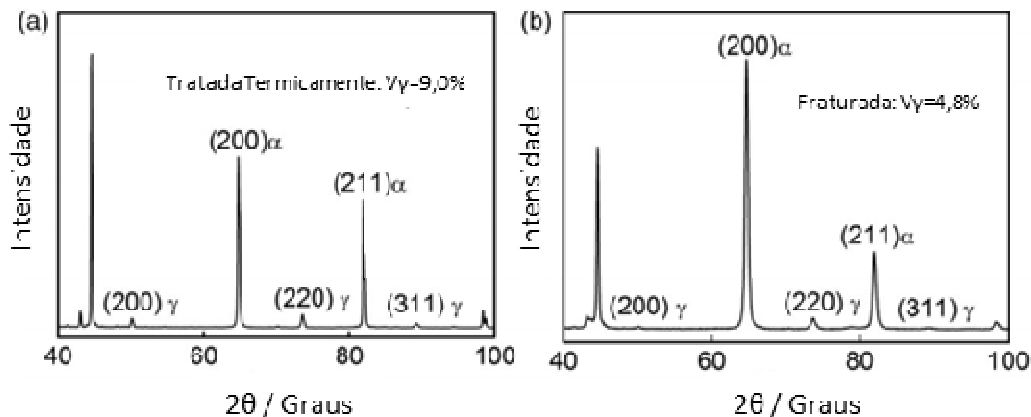
Existem algumas dificuldades na diferenciação dos parâmetros de rede das ferritas, a forma mais precisa para essa caracterização através de difração de raios x utiliza os dados apresentados em 1955 por Basinski, este trabalho apresentou uma série de fichas ".CIF" com os parâmetros de rede da ferrita e austenita conforme a temperatura. A FIG 41, apresenta a variação dos parâmetros de rede do ferro e os pontos de medição.





**FIG 41** Variação dos parâmetros de rede do ferro puro. Adaptado de (BASINSKI; SUTTON, 1955)

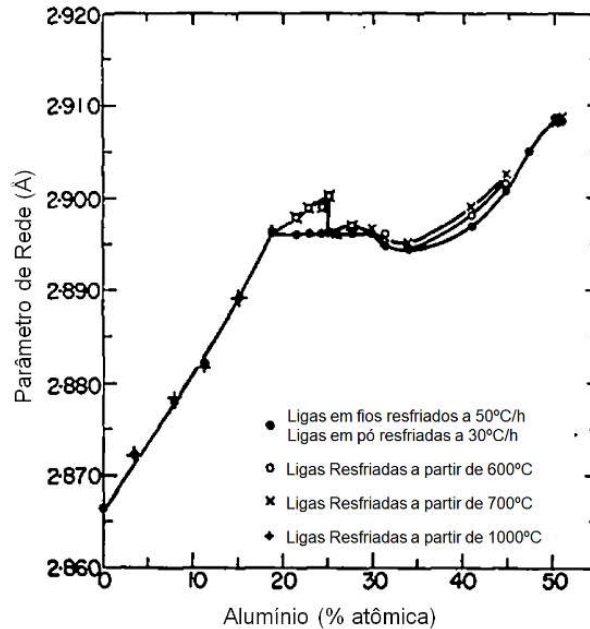
A forma como normalmente se apresenta os difratogramas dos aços contendo elevado teor de Al é exemplificada pelo trabalho de Shiri e colaboradores (2016), que identificam somente ferrita como visto na **FIG 42**.



**FIG 42** DRX, amostras Fe-0,38C-1,26Mn-0,29Si-4,04Al-0,008P-0,0005S-0,011N,  $V_\gamma$  = volume de austenita em %peso, a) recozida e b) região da fratura. Adaptado de (SHIRI et al., 2016)

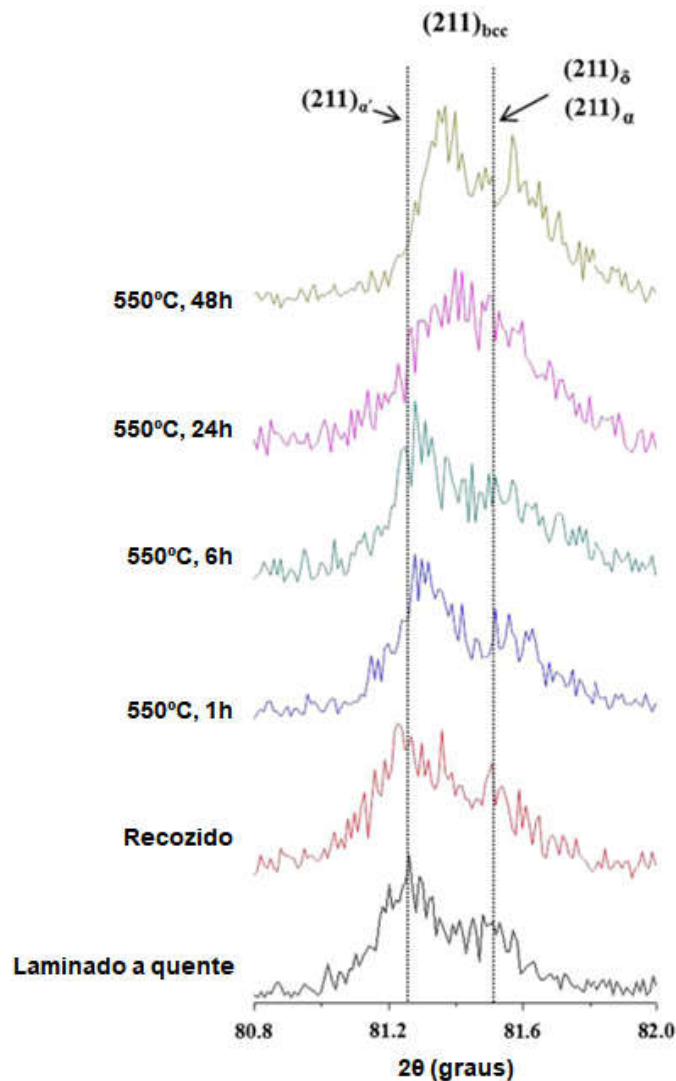
Quando se consideram outras fases além de ferrita e austenita, o parâmetro de rede das várias fases do diagrama Fe-Al foram medidos por Taylor e

Jones (1958) conforme a **FIG 43**, as variações encontradas acima de 20% de alumínio são atribuídas a formação das fases  $\text{AlFe}_3$  e  $\text{AlFe}$ . Ainda segundo os autores, para a ferrita é atribuído que o parâmetro de rede aumenta com o teor de alumínio conforme a expressão:  $a=2,8663 + 0,001635\% \text{Al}$ .



**FIG 43** Parâmetro de rede das fases do diagrama Fe-Al. Adaptado de (TAYLOR; JONES, 1958)

Outro exemplo da dificuldade de diferenciação entre os parâmetros de rede é o trabalho de Jeong e colaboradores (2013). Eles não diferenciam os picos das ferrita  $\alpha$  e  $\delta$ , somente indicam onde deveriam estar os destas fases e da martensita como demonstrado na **FIG 44**. O que os autores não comentam é que o recozimento e envelhecimento alteram a composição química das fases, alterando também a posição dos picos. Como pode ser visto, também não são diferenciadas ferritas  $\delta$  e  $\alpha$ .



**FIG 44** Picos de raios x dos planos (211) da célula CCC de aço Fe-9Mn-6Al-0.15C. Adaptado de (JEONG et al., 2013)

Rana (2013) e Liu (2013) identificaram um aumento no parâmetro de rede do aço monofásico ferrítico com o acréscimo de alumínio. Pode-se observar também que a intensidade dos picos (110) e (200) aumentam substancialmente, como apresentado na **FIG 45**. A diferença no tamanho dos íons é dada com explicação para o fenômeno, uma vez que toda a ferrita é tratada como ferrita  $\alpha$ .

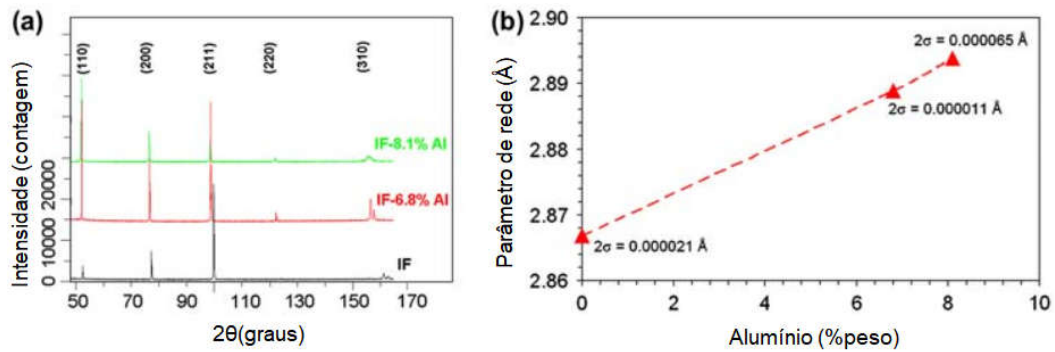


FIG 45 Comparação entre aços IF, IF-6,8%Al e IF-8,1%Al, a) Difração de raios-x e b) parâmetro de rede em aços. Adaptado de (RANA; LIU, 2013)

O parâmetro de rede da austenita aumenta em função do maior teor de alumínio, como verificado na FIG 46, independentemente do teor de carbono Chen e colaboradores (2016). Alguns picos de difração do carboneto  $\kappa$  e austenita são praticamente coincidentes, como mostram as medidas através de luz síncrotron realizadas por Song e colaboradores (2015) apresentadas na FIG 47. Isso nos leva a crer que em aços contendo grande proporções de somente uma dessas fases, quantidades muito discrepantes, ou pequenas frações de uma delas, pode haver dificuldades na quantificação através de difração de raios x.

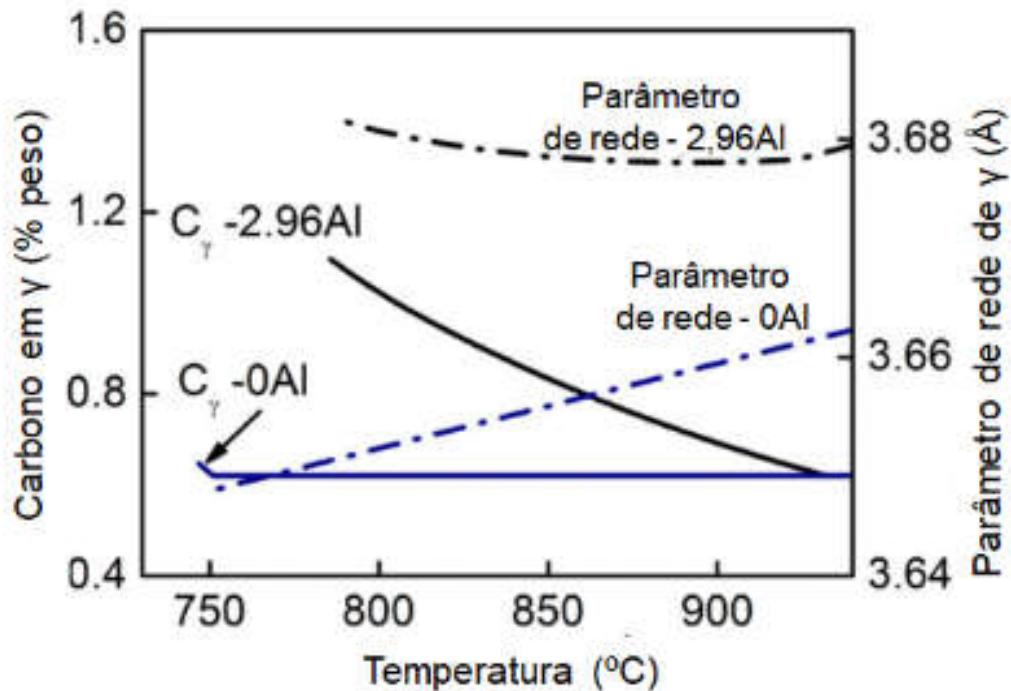


FIG 46 Parâmetro de rede austenita. Adaptado de (CHEN et al., 2016)

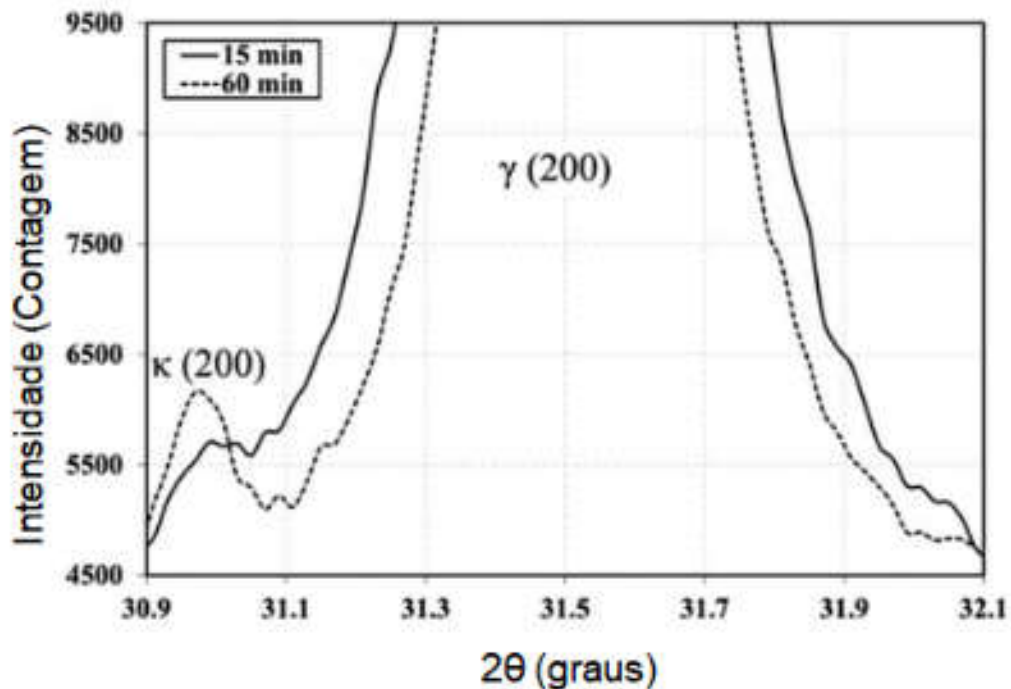


FIG 47 drx com pico de carboneto  $\kappa$  (SONG et al., 2015)

Kimura e colaboradores (2004) verificaram que o parâmetro de rede do carboneto  $\kappa$  aumenta com o acréscimo de alumínio, aumentando também os teores de Mn e C do carboneto, com conseqüente diminuição no teor de ferro, fato também verificado por Frommeyer e Udo (2006).

Devido a estas dificuldades e nuances relacionadas as análises dos parâmetros de rede e identificação das fases por difração de raios x, faz-se necessária uma breve revisão das principais características do método de refinamento de Rietveld.

### 3.4.2 REFINAMENTO DE RIETVELD

A discussão sobre o refinamento de Rietveld aborda dois métodos principais. O primeiro é convencional e matemático, podendo ser implementado pelo software High Score Plus® da PanAlytical. O segundo (utilizado neste trabalho) utiliza-se de primeiros princípios e pode ser implementado através do software Topas Academic® da Bruker. A principal diferença entre os dois métodos é que o segundo diferencia as contribuições da óptica do equipamento, da fonte de raios x e de parâmetros da amostra. (RIETVELD, 1966, 1967, 1969).

Para a geometria de Bragg-Bretano, as principais contribuições podem ser atribuídas à fonte de raios x, a condição da superfície, a divergência axial, a transparência da amostra e fenda utilizada (KADUK; REID, 2011).

Uma questão importante na cristalografia é como quantificar a qualidade do ajuste entre o modelo e os dados. Para esse propósito, fatores de concordância R são comumente usados para determinar a qualidade de um ajuste de Rietveld (TOBY, 2006).

Young e colaboradores (1977) discutem os diversos parâmetros do refinamento de perfil pelo método de Rietveld, apresentando ocupações dos sítios cristalinos e discutindo a qualidade do refinamento através dos parâmetros  $R_{(\text{pattern})}$  e  $R_{(\text{Bragg})}$ , porém, Sakata e Cooper (1979) mostram que a análise dos perfis de difração apresenta imprecisões, principalmente para difratogramas complexos, concluindo que é necessário realizar o refinamento através da intensidade integrada dos picos. Já para Prince (1981) a diferença entre os métodos se dá na determinação da linha de base (background).

O método dos parâmetros fundamentais calcula uma função de forma de pico através da convolução de todas as aberrações resultantes do instrumento de difração e da amostra, geralmente em termos de valores fisicamente significativos, embora muitas vezes também sejam necessários outros ajustes (CHEARY; COELHO, 1992). Coelho possui uma vasta gama de trabalhos sobre o funcionamento e aplicabilidade do Topas-Academic, de onde se pode resaltar o trabalho de 2018: "*TOPAS and TOPAS-Academic: an optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++*", através do qual pode-se obter diversas informações sobre a arquitetura do software (COELHO, 2018).

McCusker e colaboradores (1999) apontam excelente discriminação sinal-ruído através de radiação síncrotron, com experimento mais sensível a desordens e flutuações estruturais, a alta resolução permite ainda que as intensidades da base dos picos sejam estimadas com maior confiabilidade. A parte simétrica da curva é muito bem explicada e para dados com resolução muito alta, com analisados de cristais, a contribuição instrumental para a forma do pico é mínima, podendo haver alargamento assimétrico em baixos ângulos, que pode ser corrigido.

Toby (2006) diz que análises com elevada qualidade de dados tendem a ter elevado  $R_{wp}$  e em consequência elevado GOF ou  $\chi^2$ . Isso ocorre porque  $R_{exp}$  tem relação direta com o número de pontos do difratograma subtraído da quantidade de variáveis. Pelas características da equação,  $GOF < 1$  mostra que ou existe um excesso de parâmetros refinados ou as incertezas dos resultados foram superestimadas. O  $GOF \approx 1$  é o que representa uma análise precisa, indicando boa reprodução entre o modelo e o observado.

Toby (2006) ainda mostra a grande contribuição do background para o GOF, reforçando que deve existir uma boa relação entre a intensidade do pico e background para um correto ajuste. O ajuste dos parâmetros estruturais será realizado com base nos demais, verificando as mudanças também na linha de diferença. O formato da linha de diferença nas análises realizadas demonstra também a qualidade visual do ajuste. (MCCUSKER et al., 1999)

Os parâmetros necessários em um ajuste de Rietveld se enquadram em quatro categorias (TOBY, 2019):

- =>parâmetros estruturais, que incluem posições de átomos, ocupações e parâmetros de deslocamento;

- =>constantes de rede;

- =>parâmetros instrumentais, que diferem para diferentes tipos de medidas, mas geralmente serão independentes da amostra;

- =>parâmetros da amostra que podem depender de especificidades da amostra em uso, devido aos efeitos da história do tratamento e da preparação da amostra

Com um ajuste correto, a análise deverá apresentar bons parâmetros  $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$ , GOF e linha de diferença, caracterizando assim a correta descrição de todo o sistema.

### 3.5 A PESQUISA DE AÇOS LEVES NO IME

A linha de pesquisa em aços leves do laboratório de difração de raios x do IME iniciou após a experiência internacional de um aluno de graduação do instituto, que em seu relatório final apresentou um novo aço denominado  $\delta$ -TRIP, com elevado teor de alumínio (FERREIRA, 2014). Este material que não havia sido bem

caracterizado, foi estudado por Baêta Júnior (2016) e Nunes (2019), que contribuíram para a produção de novos aços inspirados nestes. Como continuidade destes trabalhos, Botelho (2018) fundiu 4 ligas com o diferencial da presença de Nb, estratégia também adotada no presente trabalho.

A dissertação de mestrado apresentada por Baêta Júnior (2016) visou caracterizar as quatro ligas apresentadas por Ferreira (2014), obtendo as composições indicadas na **TAB 2**.

**TAB 2 Composição Química (BAÊTA JÚNIOR, 2016)**

Elemento	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo	Cu	Al	V
Amostra	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1E	0,330	0,574	0,0009	0,003	0,075	0,0029	0,0042	0,0005	0,0015	3,5068	0,0072
2E	0,407	0,574	0,0009	0,003	0,077	0,0034	0,0050	0,0028	0,0020	3,6369	0,0072
3E	0,399	0,573	0,0009	0,004	0,075	0,0030	0,0043	0,0036	0,0015	3,4882	0,0072
4E	0,385	0,585	0,0009	0,002	0,079	0,0030	0,0046	0,0003	0,0018	5,4876	0,0072

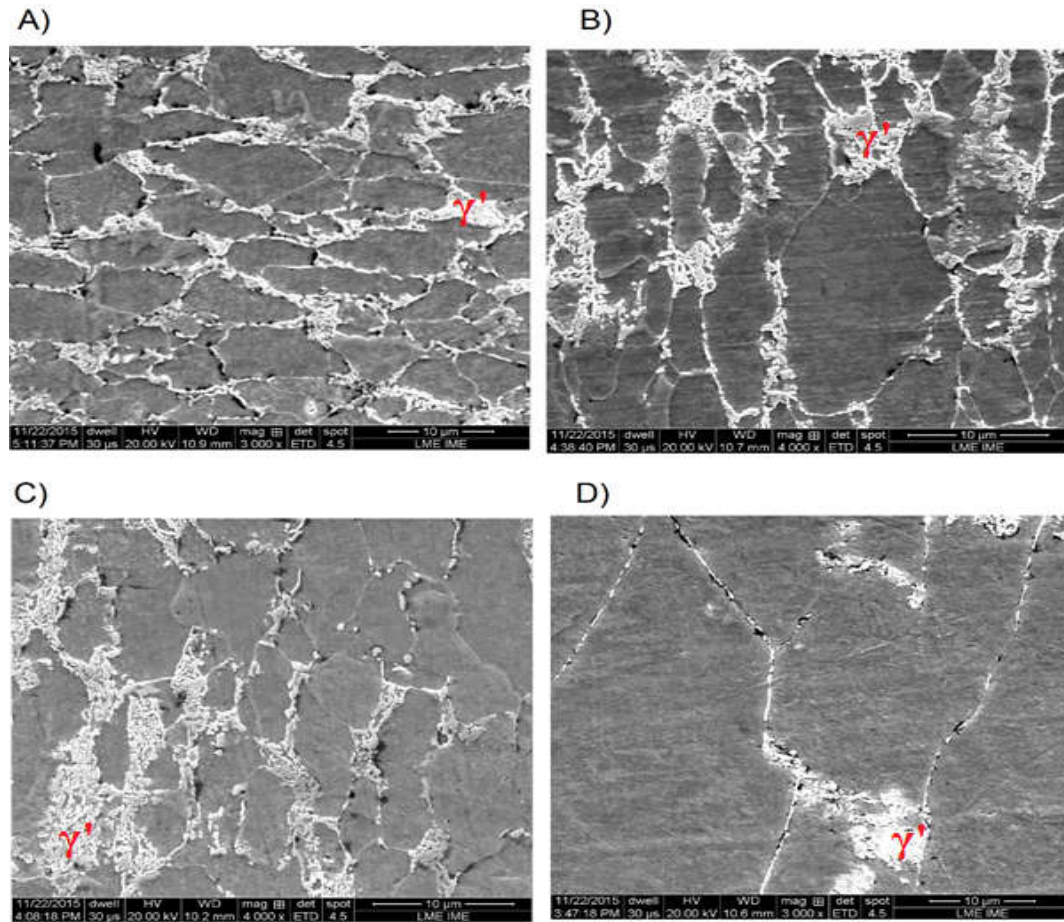
As análises dos diagramas de fase calculados para o material mostraram a modificação do campo da austenita, que passa a ocorrer com maior teor de carbono, o mesmo que ocorre com a transformação eutetóide. Este fenômeno foi descrito por Yi (2010) como resultado da adição de alumínio, que dificulta a formação de cementita. Outra característica interessante desse material é que a presença de ferrita  $\delta$  foi atribuída à amostra com maior fração de alumínio, justamente a que apresentou maior desvio na curva de decomposição da austenita. A dificuldade na nucleação de cementita pode justamente ser a causa da austenita se manter estável em temperaturas mais baixas.

A caracterização realizada por Baêta Júnior (2016) mostra aços com microestrutura em formato de bandas. Uma formada por grandes grãos de ferrita e outra formada por produtos da decomposição da austenita, FIG 48. A formação dessas microestruturas é discutida por Jäegle (2007), através de modelamento o autor mostrou que a difusão no estado líquido durante a solidificação segrega os elementos químicos, gerando condições composicionais diferentes para os grãos. Nos aços com elevado teor de alumínio este processo pode ser responsável pela estabilização da ferrita  $\delta$ .

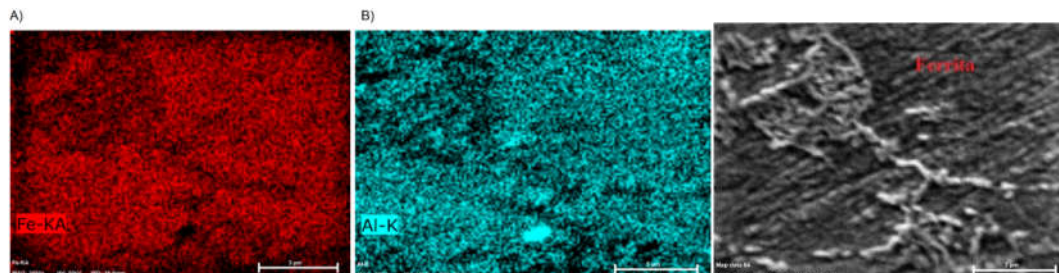
Baêta Júnior (2016) verificou através de características visuais e mapeamento dos elementos químicos via EDS, identificando as variações de composições nas fases, carbonetos e precipitados de alumínio, como pode ser visto



na FIG 49. A amostra 4E apresentou também precipitações nos contornos de grão da ferrita, e foi associada a presença de ferrita  $\delta$  com microestruturas mais grosseiras e maior relação Al/C.

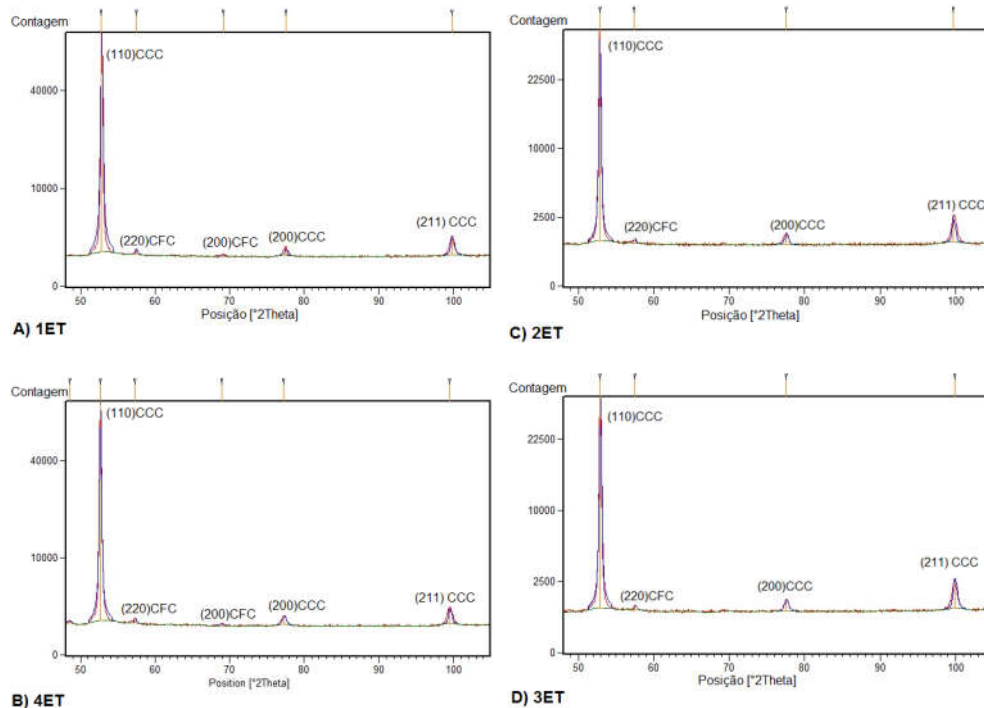


**FIG 48** Microestruturas em MEV, com  $\gamma$  indicando a austenita e seus produtos associados a) Amostra 1E, b) Amostra 2E, c) Amostra 3E e d) Amostra 4E. Adaptado de (BAÊTA JÚNIOR, 2016)



**FIG 49** Mapeamento por EDS dos elementos de liga presentes na chapa 4E, a) ferro, b) alumínio, c) Região analisada. Adaptado de (BAÊTA JÚNIOR, 2016).

Através de difração de raios x apresentada na FIG 50 foi confirmado que o material era composto principalmente por fases CCC, neste caso ferritas  $\alpha$  e  $\delta$ , e uma fase CFC.



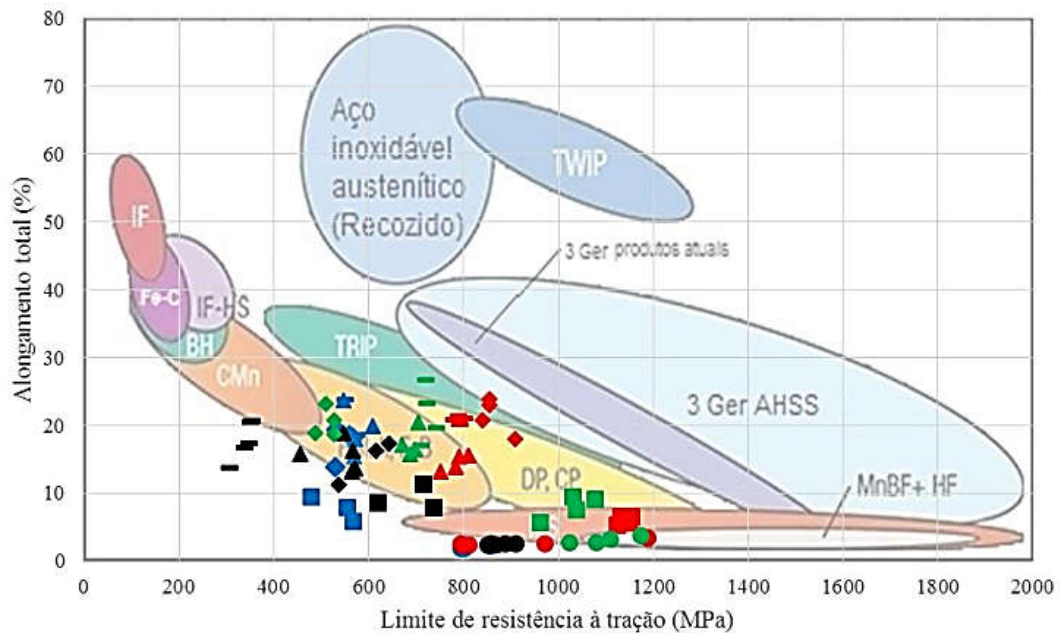
**FIG 50 DRX de amostras laminadas a frio analisadas na transversal, composições descritas na TAB 2, a) Amostra 1ET, b) Amostra 2ET, c) Amostra 3ET e d) Amostra 4ET. Adaptado de (BAÊTA JÚNIOR, 2016)**

Nunes (2019) verificou através de recozimentos temperaturas de 800°C, 900°C e 1000°C que diferentes morfologias de carbonetos são formadas, havendo também formação de perlita, bainita e martensita de acordo com o tratamento térmico. Considerando os diagramas de fase apresentados por Baêta Júnior (2016) e a capacidade de difusão conforme a temperatura, os resultados dos autores são compatíveis com a teoria de que temperatura maior promove maior difusão e surgimento de fases mais estáveis. Neste caso, a fase cementita é mais estável que a fase  $\text{AlFe}_3\text{C}$ . Os aços estudados por Nunes (2019) exibiram propriedades mecânicas bem interessantes, com bom alongamento uniforme, resistência mecânica atingindo 1GPa e deformação atingindo 30%.

Botelho (2018) verificou a influência de diversos tratamentos térmicos na microestrutura. Seu trabalho mostra que podem ser formadas as fases cementita,

AlFe, AlFe<sub>3</sub>C em resfriamentos moderados. Em tratamentos isotérmicos, foi encontrada bainita e em resfriamentos rápidos foi encontrada martensita. Uma característica interessante do material é a presença de austenita retida em alguns tratamentos, abrindo possibilidades para estudos do efeito TRIP nesses aços.

Uma das principais contribuições do trabalho de Botelho (2018) é mostrar que, nas faixas de composição estudadas, o aço pode atingir uma resistência mecânica da ordem de 1.2GPa, uma alongamento de 25%, como mostrado na FIG 51. A dispersão dos resultados de tração se deve a grande variação de fases e suas proporções na liga. Espera-se que uma pequena modificação da composição química, assim como a melhor definição dos tratamentos termomecânicos, possa resultar em um aço que combine as duas propriedades ao mesmo tempo.



**FIG 51 Comparação entre aços com elevado teor de alumínio e processados em diferentes rotas com diagrama de conformabilidade (BOTELHO, 2018)**

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Foram utilizados dois conjuntos de amostras neste trabalho. O primeiro é composto pelo aço caracterizado nos trabalhos de Baêta Júnior (2016) e Nunes (2019), com composição química descrita na

TAB 2 e nomenclatura descrita na **TAB 4**.

O segundo grupo é composto pelas composições químicas selecionadas conforme as tendências apresentadas na revisão bibliográfica e análises em Thermo-Calc. Através de cooperação com a empresa Villares Metals, o material foi fundido, deformado a quente via forjamento e laminado a quente até a espessura de 30 mm.

As amostras foram renomeadas segundo a composição química para melhor organização e identificação.

Corrida 1107210 para amostra 15 => 0,1Nb e 5Al

Corrida 1107211 para amostra 17 => 0,1Nb e 7Al

Corrida 1107212 para amostra 35 => 0,3Nb e 5Al

Corrida 1107215 para amostra 37 => 0,3Nb e 7Al

As composições projetadas e medidas são apresentadas na **TAB 3**. A quantificação dos elementos de liga foi realizada pela empresa em laboratório próprio, onde C, S e Al foram analisados por espectroscopia de emissão atômica com plasma induzido, os dois primeiros em equipamento Leco CS-444 e o último em equipamento Optima 5200DV, os demais elementos foram determinados por espectroscopia de emissão ótica em equipamento Optima ARL 4460.

As amostras foram nomeadas segundo a composição química, direção de laminação e condição de processamento. Como forma de facilitar o entendimento a nomenclatura completa das amostras é apresentada na **TAB 4**.

**TAB 3 Composição química das amostras fundidas na Villares Metals.**

Nº Composição	Nb (%) projetado	Nb (%) medido	Al (%) projetado	Al (%) medido	C (%) projetado	C (%) medido	Si (%) projetado	Si (%) medido	Mn (%) projetado	Mn (%) medido	Cr (%) projetado	Cr (%) medido	Fe
15	0,100	0.119	5,00	5,08	0,450	0,442	0,50	0,51	0,75	0,75	0,00	0,10	Base
17	0,100	0,107	7,00	6,757	0,450	0,458	0,50	0,52	0,75	0,73	0,00	0,10	Base
35	0,300	0,304	5,00	5,12	0,450	0,454	0,50	0,51	0,75	0,78	0,00	0,09	Base
37	0,300	0,307	7,00	7,10	0,450	0,455	0,50	0,52	0,75	0,77	0,00	0,13	Base

**TAB 4 Nomenclatura das amostras**

<b>Amostras para parâmetro de rede</b>				
<b>Laminadas a Frio</b>		<b>Recozidas</b>		Amostras de Baêta Júnior (2016) e Nunes (2019) para caracterização do parâmetro de rede
1e		1r		
2e		2r		
3e		3r		
4e		4r		
<b>Laminação de desbaste</b>				
<b>Villares direção Normal</b>		<b>Villares direção Transversal</b>		Amostras fundidas e processadas na Villares Metals (laminação de desbaste), espécimes retirados na direção normal (N) e direção transversal (T)
15-1250N		15-1250T		
17-1250N		17-1250T		
35-1250N		35-1250T		
37-1250N		37-1250T		
<b>Laminação de acabamento</b>				
<b>900°C</b>	<b>950°C</b>	<b>1000°C</b>	<b>1050°C</b>	Amostras processadas termomecanicamente por laminação a quente (laminação de acabamento)
15900	15950	151000	151050	
17900	17950	171000	171050	
35900	35950	351000	351050	
37900	37950	371000	371050	

#### 4.2 SELEÇÃO DAS FASES

Diversas análises utilizando o software ThermoCalc foram realizadas para seleção da composição química, sendo estas análises uma continuação do artigo

publicado no periódico *Materials Science Forum* de Baêta Júnior e colaboradores (2018). A partir dos dados apresentados, foi feito um refinamento e selecionadas composições químicas conforme critérios que identificaram as mais promissoras.

Aços avançados que visam deformação elevada e efeito TRIP possuem em média 50% de ferrita e 20% de austenita retida, o restante da microestrutura é formada por carbonetos, compostos intermetálicos, bainita e martensita, esta última em maior quantidade quando se deseja aumentar a resistência mecânica. Quanto maior a fração de austenita retida, menos haverá desses microconstituintes, mantendo um compromisso entre fração de fases, resistência mecânica e alongamento.

#### 4.2.1 MAPEAMENTO DE FASES

O método apresentado por Baêta Júnior e colaboradores (2018) visou obter composições na temperatura eutetóide para 0,0 a 1,5 C - 0,0 a 8,0 Al - 0,0 a 2,0 Nb – 0,50 Si – 0,75 Mn – Base Fe. As fases viáveis foram analisadas juntamente com a temperatura onde há o mínimo de ferrita  $\delta$  e a temperatura da linha A1.

Como incremento aos dados apresentados pelos autores, a confecção das curvas de nível com os volumes das fases e temperaturas de interesse foi realizada com regra de refinamento polinomial. A ordem máxima em x, y e z foi 5, com verificação de 14400 nós para %Al constante e 6400 nós para %Nb constante.

Podem-se dividir as análises em 3 grupos para variações de Al e 3 grupos para variação de Nb.

Com %Al constante, o primeiro grupo é de baixa liga com até 1,0% de Al, o segundo grupo é de média liga entre 2,0%Al e 5,0%Al, já o 3 terceiro é uma extrapolação aos dados do Thermo-Calc, já que a base de dados trabalha com no máximo 5,0%Al, os demais elementos de liga estão dentro das faixas usualmente utilizadas.

Para as análises com %Nb constante, pode-se destacar a condição em que não existe Nb, diferenciando as condições com 0,5%Nb e 1,0%Nb por terem comportamentos próximos e, por último, daquelas com alto teor de Nb, 1,5% e 2,0%.

As variáveis analisadas são interdependentes e podem ser estudadas com foco nas temperaturas ou nas fases. Os dados adquiridos serão apresentados

iniciando com a temperatura em que existe o mínimo de  $\delta$  ( $T_{\min\delta}$ ), esse ponto representa, no equilíbrio, o fim do consumo de  $\delta$  para formar  $\gamma$ .

A temperatura da linha A1 (TA1) é importante para determinar as frações de NbC,  $\gamma$  e ferrita total, essa última subtraída da quantidade de  $\delta$  resulta na quantidade de  $\alpha$  proeutetóide.

#### 4.2.2 DIAGRAMAS DE FASES E EVOLUÇÃO DE FASES

Os diagramas e fases e evolução de fases das composições mais promissoras selecionadas utilizando o mapeamento de fases foram calculados através da minimização da energia de Gibbs, como utilizado pelo Thermo-Calc. O método pode gerar diagramas de pseudo-equilíbrio, uma vez que diamante, grafite e  $M_7C_3$  não são considerados e são mais estáveis que Cementita,  $AlFe_3C$  e  $AlFe_3$ .

O diagrama Fe-Al apresenta duas fases ordenadas, uma CCC\_A2 (FeAl) e outra CFC\_A1. O software Thermo-Calc através da base de dados TCFE-8 possui inconsistências de cálculo quando se trabalha com as duas fases juntas, desta forma, para o cálculo da evolução de fases, foi suprimida a fase CCC\_A2, determinando as temperaturas e frações de estabilidade dos carbonetos e intermetálicos que precipitam próximos à Temperatura de Curie.

No caso dos diagramas de fase de pseudo equilíbrio, foi incluída a fase CCC\_A2 e suprimida CFC\_A1 ordenada, pois como o cálculo é realizado com variação de composição, é possível determinar a ordem ou desordem da fase CFC sem inconsistências de cálculo.

Uma característica importante é que tanto  $AlFe_3$  quanto  $AlFe_3C$  possuem carbono, no caso do  $AlFe_3$  o teor fica no mesmo nível da austenita. Como apresentado na revisão bibliográfica, existem indicações que a estequiometria do  $AlFe_3C$  pode variar, entre 0 e 1 de C, o que o Thermo-Calc faz é verificar qual combinação das frações de  $AlFe_3$  e  $AlFe_3C$  possui menor energia de Gibbs. Em resumo, a partir da quantidade de carbono a célula cristalina pode ser CFC de  $AlFe_3C$  ou uma superrede CCC de  $AlFe_3$ , a fração de carbono e quantidades de subredes foi utilizada para diferenciar estas fases.

As curvas foram calculadas no resfriamento de 1500°C para 200°C, com passo de 10°C ou mudança de fase. Foram variados C até 2,0% em peso e Al até 15,0% em peso.

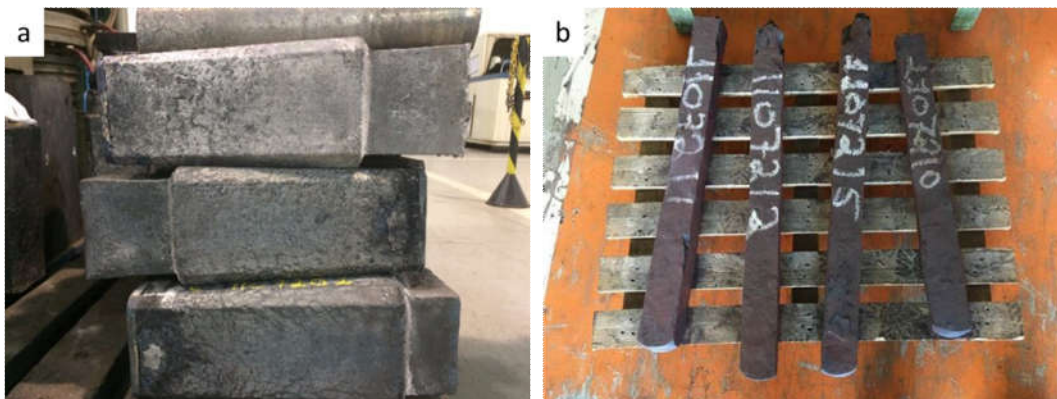
A formação de precipitados de NbC foi verificada através de diagramas de Sheil, que indicam a composição do líquido e sua variação durante a formação da ferrita- $\delta$ , a formação de austenita e o surgimento de NbC quando for o caso.

A evolução das fases é apresentada como a fração de fases no pseudo equilíbrio em função da temperatura, calculada entre 1500°C e 200°C com passo de 10°C ou mudança de fase. Essas curvas são apresentadas em escala logarítmica para evidenciar melhor as alterações nas fases minoritárias.

A partir dos cálculos de evolução de fases, foram verificadas as ocupações dos sítios na ferrita para obter a diferença de composição entre  $\delta$  e  $\alpha$ , além da ocupação na fase  $AlFe_3$ . As temperaturas utilizadas nos cálculos foram entre 200 °C e 1100 °C, faixa esta que compreende a maior parte dos tratamentos termomecânicos empregados neste trabalho

### 4.3 FUSÃO E LAMINAÇÕES

O material fundido em lingotes é apresentado na **FIG 52a**. Após homogeneização, os lingotes foram reaquescidos e forjados em barras como apresentado na **FIG 52b**, e foram encaminhados para laminação.



**FIG 52 a) Lingotes b) Barras forjadas.**

A Villares Metals realizou ainda o processo de laminação de desbaste, devido às barras terem passado por processo de forjamento, os 4 primeiros passes



de laminação visaram principalmente corrigir largura e altura, gerando uma secção quadrada de aproximadamente 81mm de lado.

A redução por passe foi projetada iniciando em 5,5% e terminando em 8%, conforme protocolo da Villares Metals. A redução total de espessura foi de 62% imposta pelo limite mínimo do laminador (30 mm de espessura), com passes e reduções para todas as barras apresentados na **TAB 5**.

Após laminação de desbaste, as barras foram identificadas e cortadas em partes de aproximadamente 200 mm através de serra fita refrigerada a água, conforme **FIG 53**. As barras foram identificadas segundo a posição do lingote, onde C (cabeça) se referindo a região do massalote e Pé se referindo à base do lingote, estas marcações são vistas na **FIG 53**

A espessura, largura e aspecto das barras ficou bastante similar, porém observou-se uma perda de material da barra da composição 15 no momento do forjamento.

**TAB 5 Passes e reduções da Laminação de desbaste.**

Passe	Dimensão (mm)		Redução	
	Espessura	Largura	mm	%
1	83,2	89,2	4,8	5,5
2 (Giro 90°)	84,4	84,4	4,8	5,4
3	79,7	85,6	4,7	5,6
4 (Giro 90°)	80,9	80,9	4,7	5,5
5	75,9	82,3	5	6,2
6	70,9	83,8	5	6,6
7	66,1	85,3	4,8	6,8
8	61,3	86,8	4,8	7,3
Reaquecimento				
9	56,6	88,4	4,7	7,7
10	52	90,1	4,6	8,1
11	47,8	91,6	4,2	8,1
12	43,9	93	3,9	8,2
13	40,4	94,2	3,5	8
14	37,2	95,4	3,2	7,9
15	34,2	96,5	3	8,1
16	31,4	97,5	2,8	8,2
17	30	97,7	1,4	4,5



**FIG 53 Barras cortadas e identificadas após laminação de desbaste.**

As barras apresentaram deformação uniforme quando analisadas visualmente, sem ocorrência de trincas de laminação como previsto por Chen e colaboradores (2020), Cui e colaboradores (2020) e Khaple e colaboradores (2020). A laminação gerou ocorrências de um defeito denominado “asa de barata”, que é causado por inclusão de carepa durante o forjamento, não prejudicando a qualidade do material, por ficar apenas na superfície da barra.

Após laminação de desbaste as barras foram identificadas e cortadas em partes de aproximadamente 200mm através de serra fita refrigerada a água. Deste material foram retiradas amostras na direção normal à laminação e transversal à laminação, para verificar aspectos anisotrópicos da microestrutura. As amostras desta etapa são nomeadas conforme a **TAB 6**

A laminação à quente realizada no IME pretendeu avaliar a influência da temperatura de processamento na microestrutura. Para realização da etapa, as chapas foram novamente cortadas com o comprimento máximo de 70 mm, de forma que a amostra após laminação tivesse dimensões compatíveis com o forno tipo mufla (máximo de 300mm de comprimento).

**TAB 6 Nomenclatura das amostras após laminação de desbaste**

<b>Laminação de desbaste</b>	
<b>Villares direção Normal</b>	<b>Villares direção Transversal</b>
15-1250N	15-1250T
17-1250N	17-1250T
35-1250N	35-1250T
37-1250N	37-1250T

Alguns requisitos foram tomados como base: não haver diferença de temperatura entre projetado e medido maior que 50°C do início ao fim da laminação, tempo de transferência forno/laminador menor que 20 s, utilização de boráx (tetraborato de sódio) para melhorar a lubrificação entre cilindro e chapa e diminuir a oxidação da superfície, além de deformação total final de 70%.

Antes do procedimento de laminação, as amostras foram reaquecidas por 1h na temperatura de processamento. O procedimento de laminação adotado em cada passe pode ser descrito nas seguintes etapas:

- Retirada da amostra da mufla;
- Aplicação de boráx na superfície (nos passes de número ímpares)
- Medição da temperatura de entrada;
- Passe entre os cilindros;
- Medição de temperatura de saída;
- Retorno da amostra para mufla;
- Encharque por, no máximo, 5 minutos para reaquecimento
- Configuração dos cilindros do laminador conforme as dimensões do próximo passe.

Para realização da laminação de acabamento, um novo corte foi realizado para adequação do tamanho final da chapa laminada de desbaste, que deveria ser no máximo 300 mm.

Houve desvios pontuais da temperatura projetada em alguns passes, não sendo superiores a  $\pm 50^{\circ}\text{C}$ . Estas diferenças podem estar relacionadas a variações na temperatura da mufla, devidos à medida pelo instrumento ou diferença gerada pela aplicação da camada de boráx. Como estas diferenças não são maiores que a variação entre temperaturas de laminação, não são esperadas grandes modificações na microestrutura.

Após laminação a quente de acabamento, o aspecto da superfície era levemente oxidado com uma camada de boráx. Na FIG 54 é apresentada a diferença visual entre as amostras antes e depois da laminação de acabamento.



**FIG 54** Aspecto das amostras antes (inferior) e depois (superior) da laminação a quente.

Foram retiradas amostras na direção normal às chapas laminadas para realização dos ensaios de DRX, MEV e Dureza, identificadas como na **TAB 7**.

A temperatura dos passes foi medida com auxílio de termômetro infravermelho HoldPeak para até 1500°C, com erro entre 1% e 2%, o que resulta em um desvio menor que 30°C.

**TAB 7** Nomenclatura das amostras laminadas a quente

Laminação de acabamento			
900°C	950°C	1000°C	1050°C
15900	15950	151000	151050
17900	17950	171000	171050
35900	35950	351000	351050
37900	37950	371000	371050

#### 4.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

As amostras utilizadas nos ensaios de DRX, MEV e Dureza foram embutidas em resina acrílica, garantindo uma área de análise maior que 20 mm x 20 mm.

A preparação de superfícies utilizada foi a mesma para as análises de microscopia eletrônica de varredura, difração de raios x e dureza, consistindo em limpeza, retirada da camada superficial com lixa de 50#, planificação com lixa de 80# seguido de lixamento entre 100# e 2000#, conforme ASTM E03-11 (2017). Durante o lixamento foi garantido que o grão da lixa subsequente fosse maior que metade do grão da anterior, garantindo que toda a camada afetada fosse retidada. Após lixamento foram realizados polimentos com alumina de 1  $\mu\text{m}$  e 0,3  $\mu\text{m}$ , finalizando com ataque Nital 2% em tempos entre 20 s e 25 s a depender da composição, conforme ASTM E407-07 (2015).

Durante a preparação metalográfica, visando polir superfícies relativamente grandes, foi desenvolvido um pano de polimento a partir de tecido Suede do tipo liso, colado em folha de polipropileno e cortado na forma de discos. Este procedimento se mostrou extremamente econômico e vantajoso, uma vez que reduziu os custos relativos aos panos.

#### 4.2 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

A Calorimetria Exploratória Diferencial foi realizada em equipamento Netzsch DSC 404F1 com cadinho de alumina e atmosfera de argônio. Para esta análise foram selecionadas partes intermediárias entre o centro e a superfície da amostra. Os cortes foram realizados em equipamento Miniton, com disco diamantado e fluido de refrigeração, utilizando baixas rotações e carga como forma de evitar modificações microestruturais provenientes de aquecimento e deformação.

Para melhor verificação dos resultados foram realizados 2 aquecimentos e 1 resfriamento, divididos em 4 seguimentos:

- 1º - Aquecimento 1: de 30 °C a 1000 °C com taxa de 10°C/min;
- 2º - Resfriamento: de 1000 °C a 40 °C com taxa de 10°C/min;
- 3º - Resfriamento: de 40°C a 30°C sem taxa definida (tempo do forno);

4° - Aquecimento 2: de 30°C a 1000°C com taxa de 10°C/min

Após o aquecimento 2 foi concluída a análise e as amostras foram resfriadas sem obedecer a uma taxa definida.

#### 4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X COM FONTE DE COBALTO

A difração de raios x realizada no Instituto Militar de Engenharia foi conduzida em equipamento PanAlytical MRD PRO. As variáveis adotadas no ensaio são apresentadas na **TAB 8**.

Antes da realização dos ensaios a geometria do goniômetro foi alinhada em x, y, z, teta, phi, psi, utilizando pastilhas fluorescente, de silício policristalino e LaB<sub>6</sub>, conforme procedimentos indicados no manual do equipamento.

**TAB 8 Variáveis utilizadas para difração de raios x**

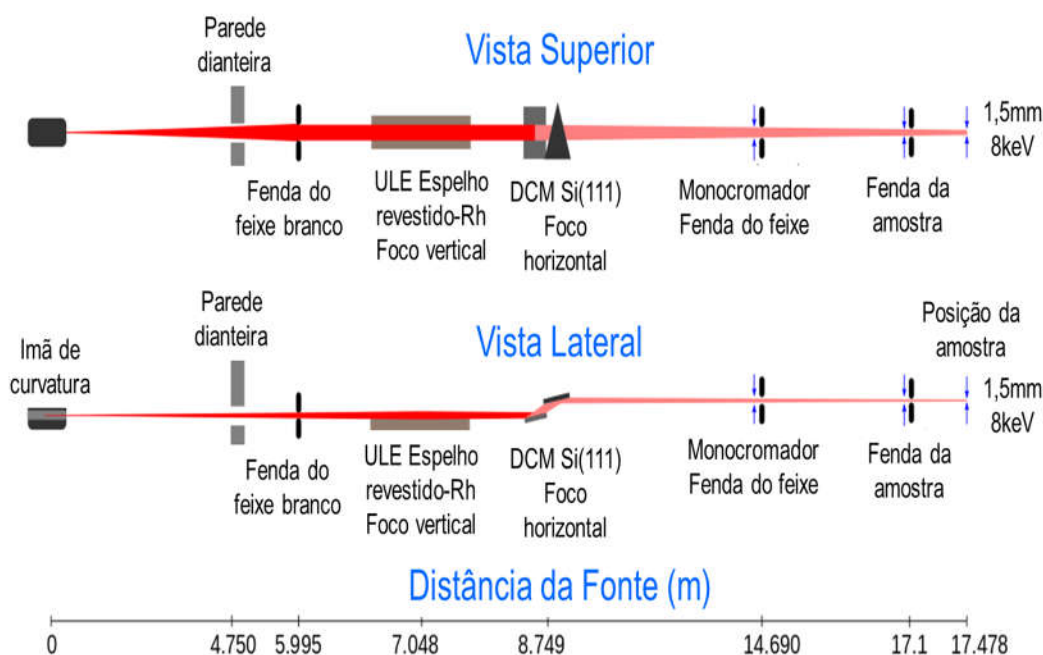
Geometria	$\theta/2\theta$
Ânodo (fonte)	Co
K $\alpha$ 1	1,78901
Raio do goniômetro	320 mm
Filtro	Fe (0,016 mm)
Incident Soller Slit	0,04 rad
Mascara	15 mm
Incident Divergence Slit	$\frac{1}{2}^\circ$
Incident Anti-scatter slit	1°
Diffracted anti-scatter slit	8 mm
Diffracted Soller Slit	0,04 rad
Detector	PIXCel RTMS detector
Scan range (°)	30 - 120
Step size (°)	0,0197
Numero de pontos	4569
Modo	Contínuo
Time per step	200 s

#### 4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X COM LUZ SÍNCROTRON

A linha de luz XPD localizada no anel UVX do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pode ser utilizada para realizar difração de alta resolução. A linha conta com uma estação de trabalho que pode ser utilizada para vários propósitos. Dotada

de difratometro Huber com 4+2 círculos e geometria Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) utiliza para fluxo máximo de fótons 8 keV, o que lhe confere comprimento de onda muito próximo ao do cobre (LNLS, 2020).

Medidas de alta resolução são realizadas com o auxílio de um cristal analisador de Ge (111) com passe  $2\theta=0,0025^\circ$  e um detector pontual Cyberstar X1000 para  $10^6$  contagens/s. A análise na Linha XPD concou ainda com step:  $2\theta$  de  $0,0025^\circ$ ; Time per step: 0,75 s; Range:  $100^\circ$ ; Mono Slits: 1.19993 mm e ADC Slits: 1.2 mm. O layout da linha com a posição dos instrumentos e elementos óticos são apresentados **FIG 55**.



**FIG 55** Layout com distâncias da linha XPD. Adaptada de (LNLS, 2020).

Para as amostras utilizadas nos experimentos no LNLS, além das laminadas à frio, foram utilizadas amostras recozidas à  $900^\circ\text{C}$  por 180 s, gerando um conjunto de 8 amostras, 4 laminadas a frio e 4 recozidas. Foram produzidos corpos de prova com 10,0 mm de diâmetro e 1,2 mm de espessura, que foram lixados até 2000#, polidos em alumina  $1\ \mu\text{m}$  e atacados com nital 2% por 25 s.

Para uma boa relação entre número de pontos no difratograma e quantidade de parâmetros a analisar, as análises realizadas no LNLS para determinação do parâmetro de rede das ferritas, foram medidos 360 pontos em cada

amostra, com step size do background de  $0,1^\circ$  e step size da região dos picos de  $0,025^\circ$ . Por este motivo, as demais fases não são totalmente descritas no difratograma, restringindo a análise aos picos de ferrita. Este procedimento visou otimizar o tempo disponível para as medidas.

#### 4.4.1 DESCRIÇÃO DAS FASES E REFINAMENTO DE RIETVELD

Os parâmetros utilizados para descrever o perfil de emissão do feixe, o background, o instrumental e as correções utilizadas no Topas Acadêmico para a difração de alta resolução:

Emission Profile: UVX: Área=0.999; WL(Å)=1.549800; Lortz. HW(mÅ)=0.02;

Background: Chebychev= Refine; Order=10; 1/x Bkg=1000, Refine;

Intrument: Primary radius (mm)=620; Secondary radius (mm)=620; Point detector;

Corrections: Sample displacement=0, Refine; LP fator=0, Fix.

Para averiguação da descrição instrumental da Linha XPD, LaB<sub>6</sub> foi analisado com os parâmetros descritos pelo NIST (2010), com refinamento pelo método de Rietveld utilizando o “*Full Pattern Analysis*” (FPA) do TOPAS. Os parâmetros refinados são apresentados no ANEXO 1, juntamente com as fichas “.CIF” modificadas com as variações dos sítios de ocupação das redes da ferrita com alumínio e do AlFe<sub>3</sub>.

#### 4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada em equipamento da marca FEI, modelo Quanta FEG 250, existente no Laboratório de Microscopia Eletrônica do IME. Foram utilizadas menores aumentos para verificação da formação de bandas na microestrutura e aumentos maiores para análise da morfologia das fases. A técnica de EDS foi empregada para verificação qualitativa da composição química das fases.



#### 4.6 DUREZA

As medidas de dureza foram realizadas em equipamento presente no Laboratório de Ensaios Mecânicos do IME da marca Wilson Hardness, modelo Rockwell 574, certificado pelo Inmetro. Foram realizadas 9 indentações na escala C com carga de 60 kgf, conforme ASTM E18-20.

Após as medidas foram calculados desvio padrão e variância, também foram aplicadas análises estatísticas ANOVA, teste t de comparação de médias e teste Tukey com significância de 99%. Os dados de comparação entre as durezas e as médias são apresentados de acordo com faixas de desvio em relação às médias.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

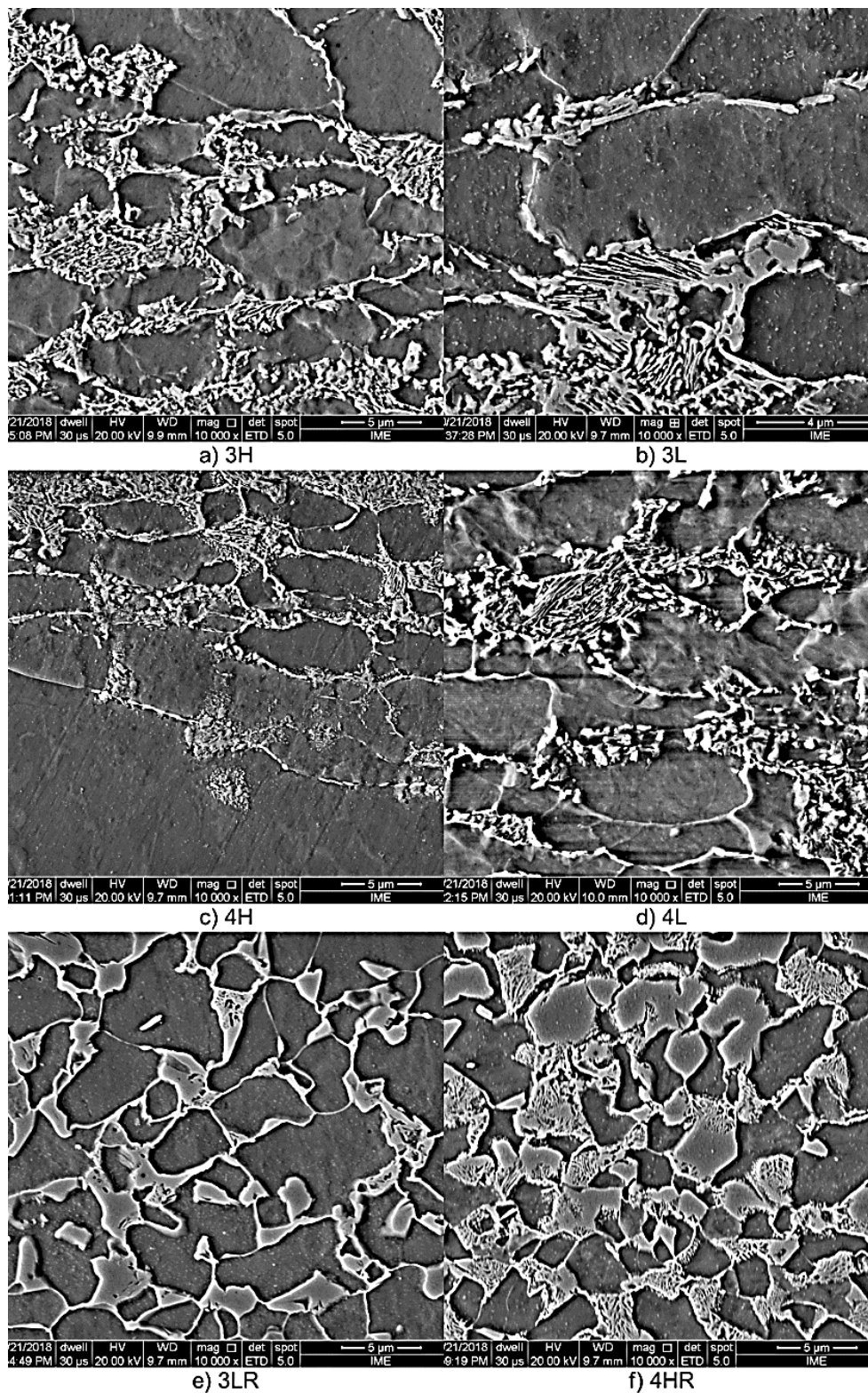
Como forma de facilitar o entendimento dos resultados, estes são apresentados em duas partes, para discussão dos mesmos. Primeiramente são analisadas as características termodinâmicas, microestruturais e cristalográficas dos aços estudados na diferenciação dos parâmetros de rede das ferritas. Após, serão apresentados os resultados dos aços propostos, fundidos, processados e caracterizados.

### 5.1 DIFERENCIAÇÃO DO PARÂMETRO DE REDE DAS FERRITAS

O objetivo deste tópico é buscar, através da difração de alta resolução na linha XPD do UVX do LNLS, uma forma precisa de diferenciar os parâmetros de rede das ferritas  $\alpha$  e  $\delta$ , assim como comparar a fração de alumínio na ferrita dada pelo Thermo-Calc e pela difração de luz síncrotron. Para tal, foi realizada difração em alta resolução em quatro amostras de diferentes composições químicas e uma amostra padrão de  $\text{LaB}_6$ . As amostras foram laminadas a frio e recozidas a  $900^\circ\text{C}$ , como descritas por Baêta Júnior (2016) e Nunes (2019).

Essa caracterização permitiu conhecer a variação de alumínio nas ferritas, com consequente modificação de fichas “.CIF”. Em posse dessas informações, futuras análises têm maior precisão, ao serem utilizadas as técnicas mais usuais como a difração de raios x em difratômetros convencionais e microscópio eletrônico de varredura através da técnica de EBSD.

As amostras analisadas em difração de alta resolução possuem microestrutura multifásica, **FIG 56**, descrita por Baêta Júnior (2016) e Nunes (2019). Deve-se destacar a presença de grandes grãos de ferrita alongados na direção de laminação e grãos equiaxiais de ferrita oriundos da austenita.



**FIG 56** Microestrutura das amostras a) 0,3C-3,5Al laminada a frio, b) 0,4C-3,6Al laminada a frio, c) 0,4C-3,5Al laminada a frio, d) 0,4C-3,5Al laminada a frio, d) 0,4C-5,5Al laminada a frio, e) 0,3C-3,5Al recozida, f) 0,4C-5,5Al recozida.

Os cálculos termodinâmicos realizados utilizando o software Thermo-Calc (TCFE8) consideraram temperaturas entre 200°C e 1500°C. As **FIG 57** e **FIG 58** apresentam a variação nas frações das fases de todas as amostras, o destaque se dá na amostra com maiores teores de C e Al, em que a ferrita não se dissolve completamente, sendo esperada a presença de ferrita  $\delta$  em temperatura ambiente. Para o cálculo foram suprimidas as fases diamante e grafite, que seriam mais estáveis, porém não ocorrem no tempo de resfriamento dos aços como apresentado na revisão bibliográfica. As fases presentes são: ferrita, austenita, carboneto  $\kappa$  e a cementita

A ocupação dos sítios em cada fase varia conforme a mudança de temperatura, e devido às diferentes temperaturas de formação as ferritas  $\alpha$  e  $\delta$  devem possuir diferentes teores de elementos de liga.

Observando a ocupação dos sítios nessas fases, verificou-se que a subrede 2 é basicamente preenchida por vacâncias, portando, pôde-se descrever a célula cristalina da ferrita somente com a utilização da subrede 1. Esta subrede é ocupada por ferro entre 88% e 94% e alumínio, que vai de 6% a 14%, como verificado nas **FIG 59** e **FIG 60**.

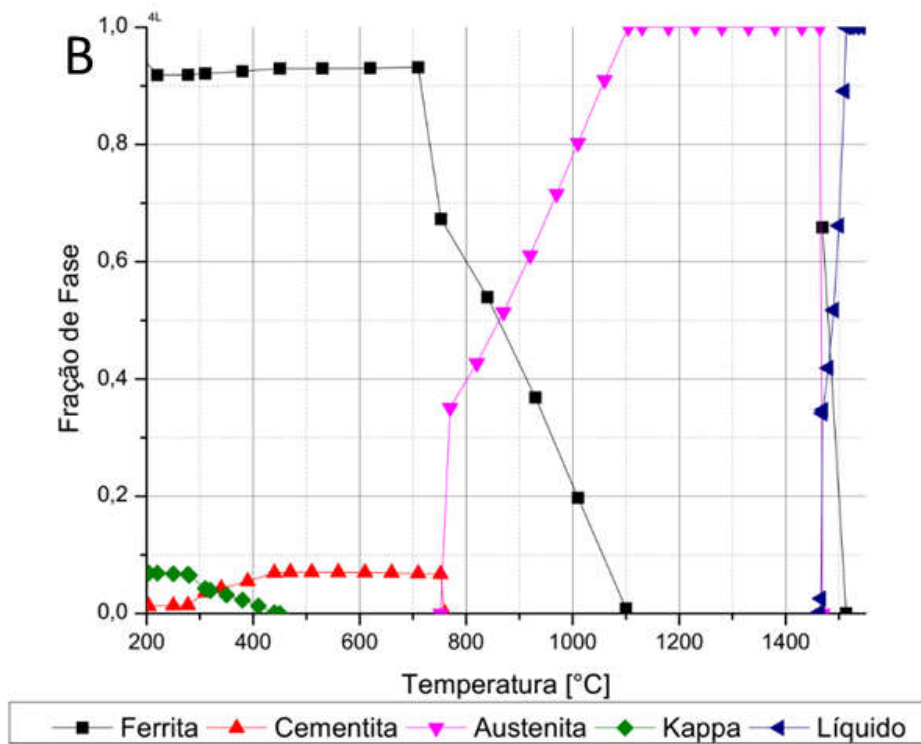
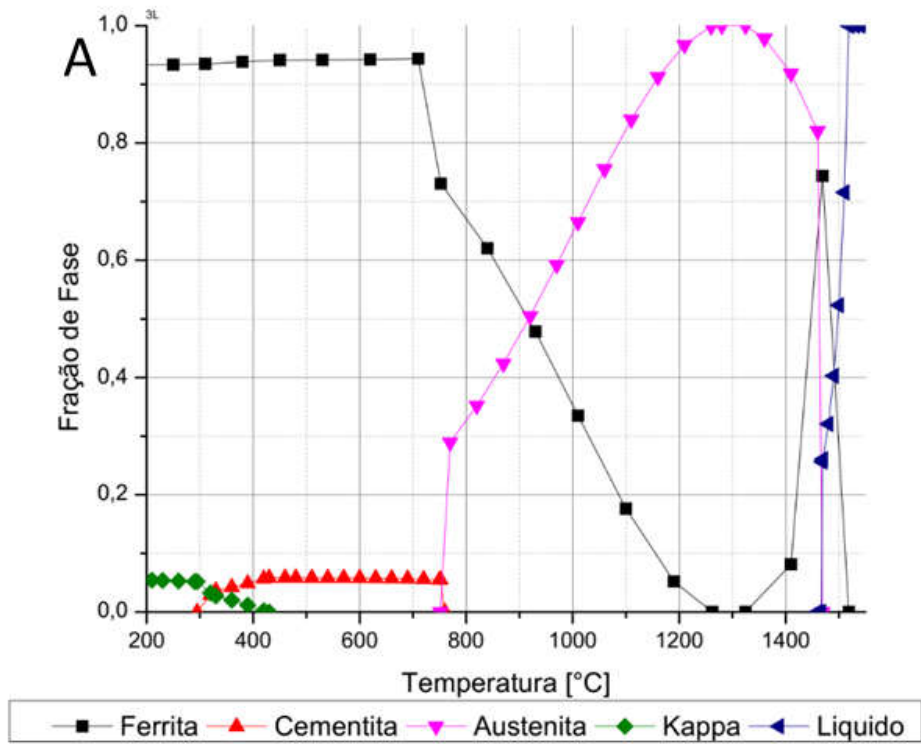


FIG 57 Evolução das fases a) Composição 1 - 0,3C-3,5Al, b) Composição 3 - 0,4C-3,5Al.

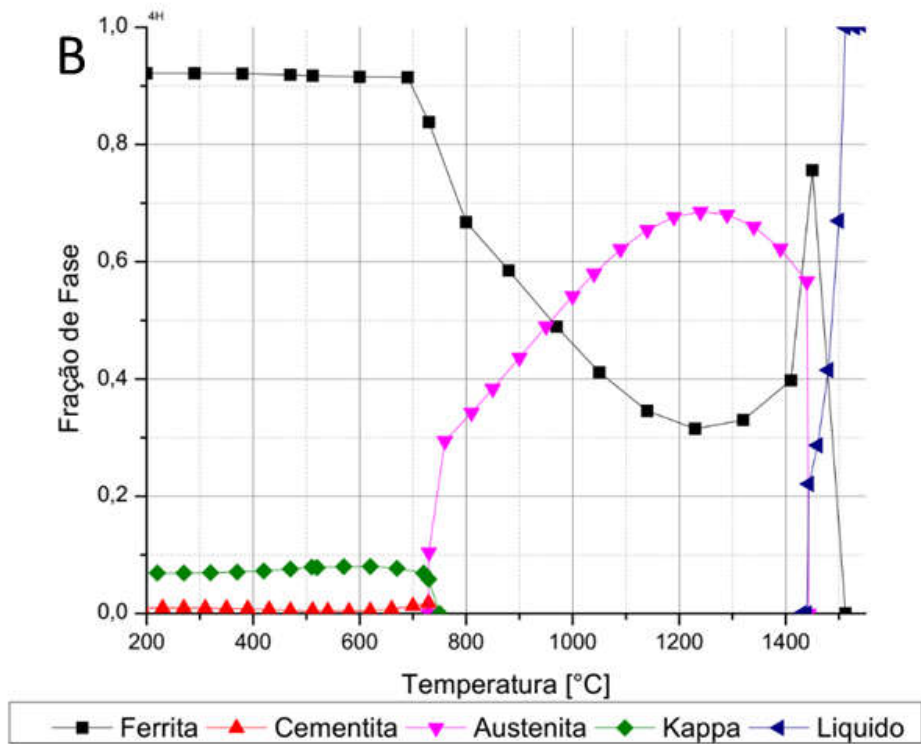
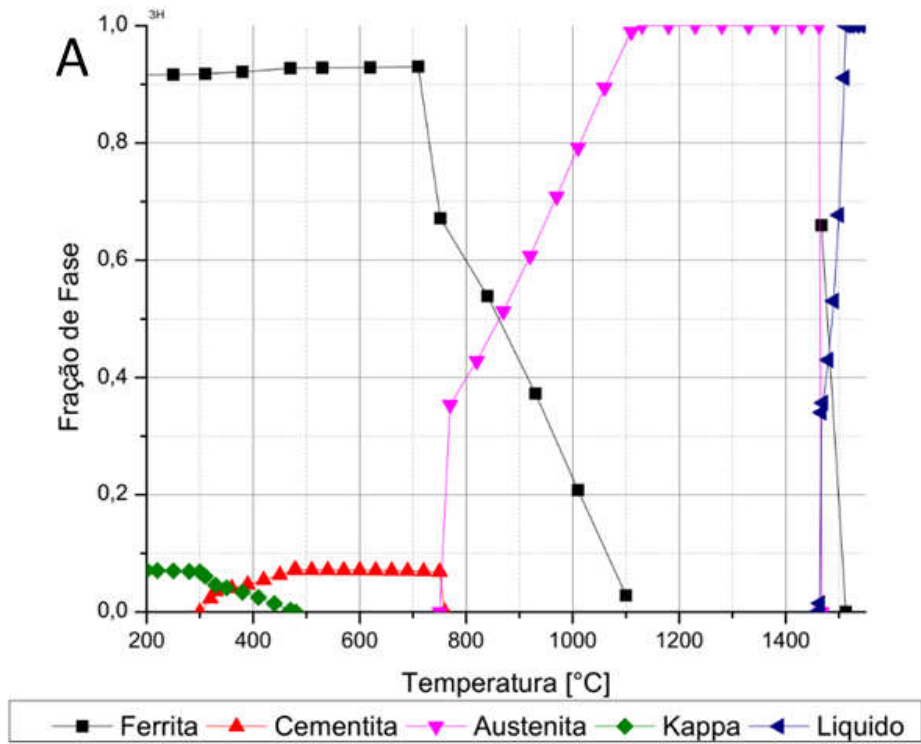


FIG 58 Evolução das fases a) Composição 2 - 0,4C-3,6Al, b) Composição 4 - 0,4C-5,5Al.

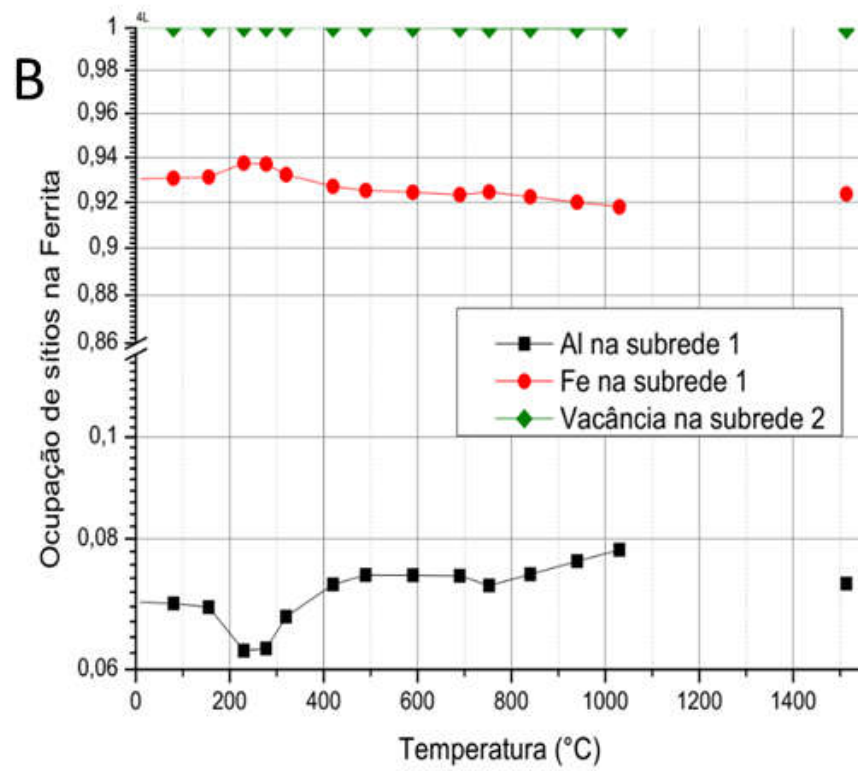
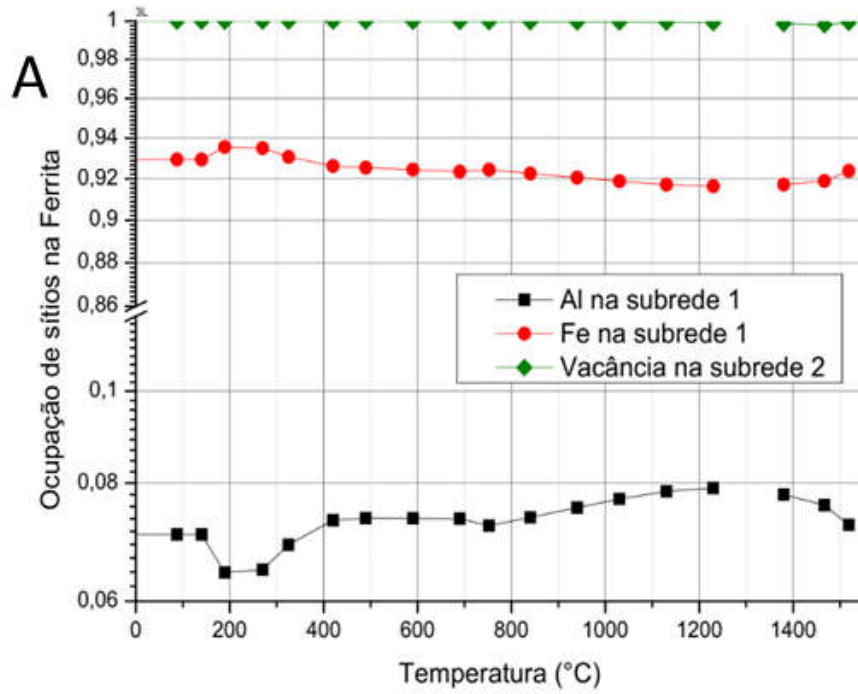


FIG 59 Ocupação dos sítios cristalinos na ferrita a) Composição 1 - 0,3C-3,5Al, b) Composição 3 - 0,4C-3,5Al.

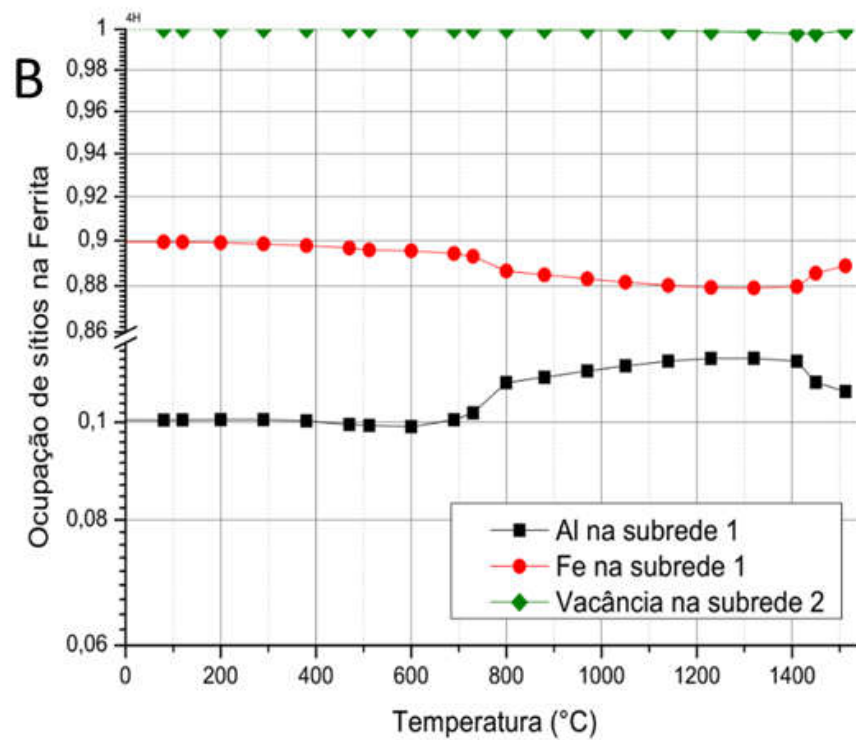
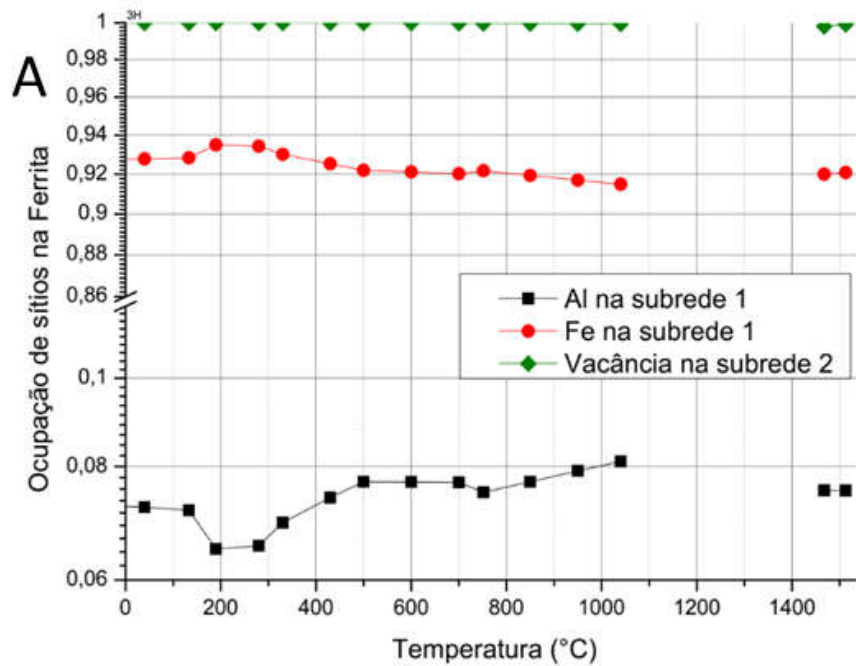
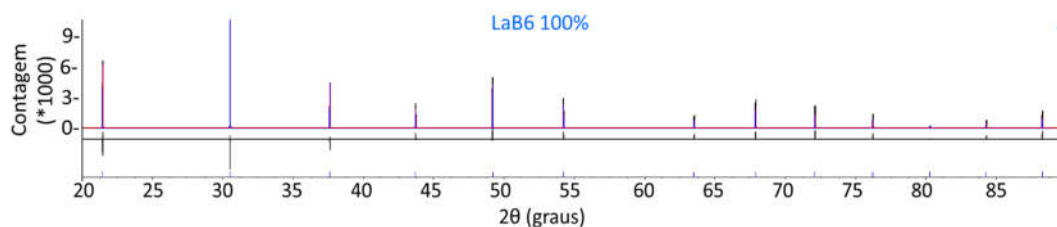


FIG 60 Ocupação dos sítios cristalinos na ferrita a) Composição 2 - 0,4C-3,6Al, b) Composição 4 - 0,4C-5,5Al.



Verificou-se o enriquecimento de Al na ferrita no final da solidificação e sua diminuição a medida que ocorre o resfriamento, sendo reduzido também conforme é formada maior quantidade de ferrita  $\alpha$ , evidenciando que a ferrita  $\delta$  possui mais alumínio em sua composição. Pôde-se notar também o consumo de Al da ferrita para formação de carboneto  $\kappa$ . Com exceção da composição 4, há um novo enriquecimento de alumínio na ferrita em baixas temperaturas, o que pode indicar a formação da fase AlFe, identificada no diagrama FeAl e não considerada neste cálculo termodinâmico.

A análise de difração em alta resolução utilizando o padrão de LaB<sub>6</sub> mostrou que os parâmetros de refinamento de fonte e geometria selecionados foram adequados. A análise da linha de diferença apresentada na **FIG 61** e os valores dos parâmetros de ajuste, erro experimental ponderado, erro de perfil ponderado e *goodness of fit*, respectivamente  $r_{exp} = 18.216$ ;  $r_{wp} = 34.100$  e  $GOF = 1.872$ , são satisfatórios, confirmando que as características de fonte e geometria aplicadas estão condizentes. Os parâmetros de ajuste e foram replicados a todas as análises subsequentes.



**FIG 61 Perfil de difração de alta resolução e refinamento de Rietveld para amostra de LaB<sub>6</sub>.**

As análises de difração de alta resolução dos aços laminados a frio e recozidos são apresentados na **FIG 62**. Os principais parâmetros de ajuste fornecidos pelos arquivos de saída do software Topas Acadêmico v.4.1 estão apresentados na **TAB 9**. A análise das linhas de diferença entre o calculado e o teórico para todas as análises é satisfatória, assim como os parâmetros de ajuste. Valores de maiores foram encontrados nas amostras recozidas. Esses números estão associados às demais fases formadas no recozimento e não contempladas no ajuste, uma vez que a difração foi realizada com alta resolução somente em torno dos picos da ferrita que estão em  $44.5^\circ \pm 0,3^\circ$ ,  $65,0^\circ \pm 0,3^\circ$  e  $82^\circ \pm 0,3^\circ$ .

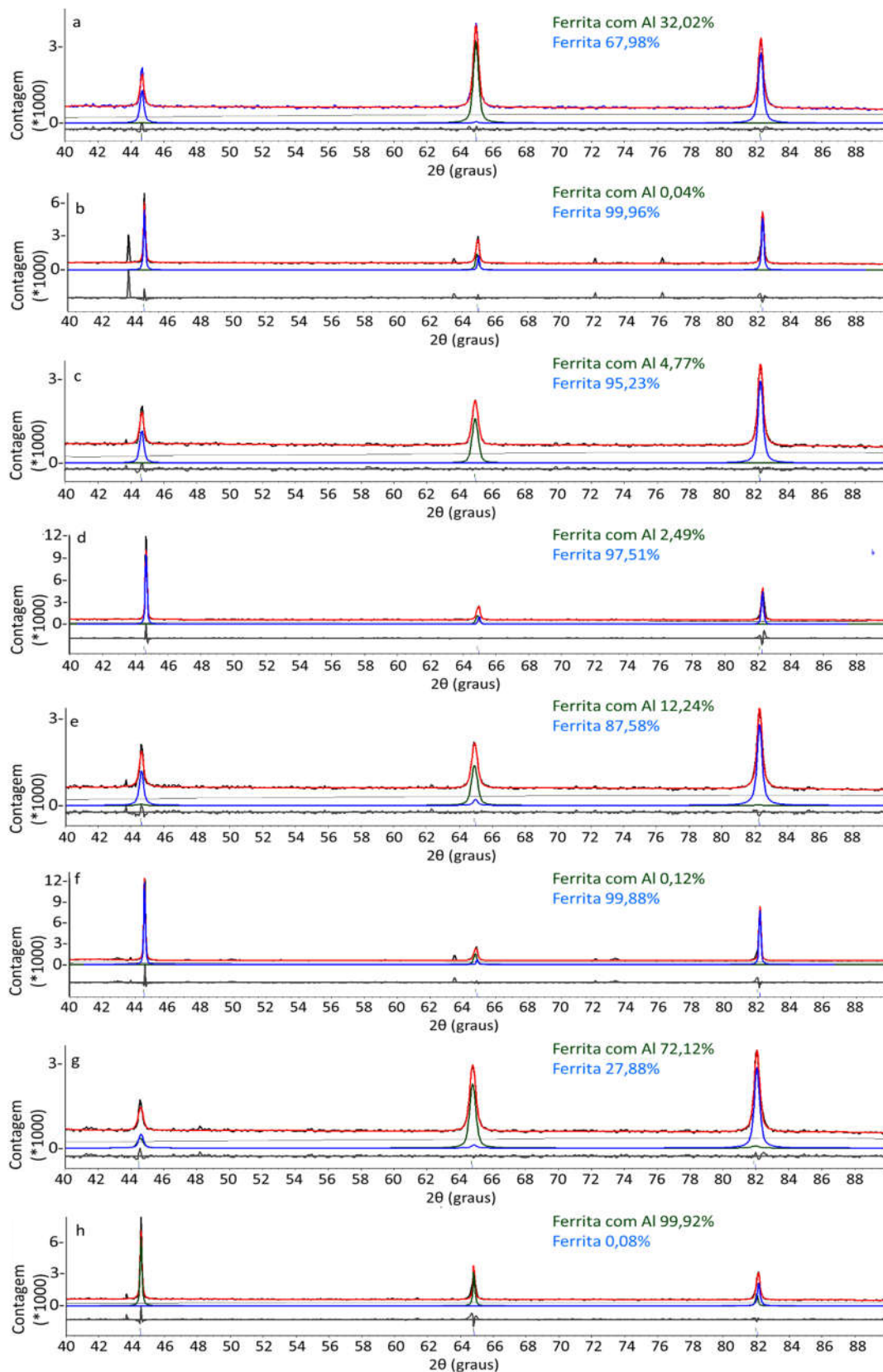


FIG 62 Perfil de difração e refinamento de Rietveld para as amostras a) 1E, b) 1R, c) 2E, d) 2R, e) 3E, f) 3R, g) 4E, h) 4R.

**TAB 9 Parâmetros de ajuste do refinamento de Rietveld das amostras analisadas por difração de alta resolução**

	1E	1R	2E	2R	3E	3R	4E	4R
<b>r_exp</b>	3,786	3,795	3,733	3,809	3,824	3,732	3,789	3,804
<b>r_wp</b>	4,336	10,006	4,191	6,949	4,517	8,469	4,590	6,469
<b>GOF</b>	1,145	2,637	1,122	1,825	1,181	2,269	1,211	1,700

Uma característica bastante marcante em todas as análises é o alinhamento da Ferrita com alumínio segundo o plano (200). Estes resultados são importantes uma vez que esta característica se torna diferencial na caracterização da ferrita com alto alumínio, ou ferrita  $\delta$ , confirmando que esta ferrita é alinhada a direção de laminação. Esta característica foi utilizada ainda para as análises dos aços fundidos, que serão apresentados mais adiante.

O recozimento tende a levar as composições das fases e suas proporções para condições mais próximas da estabilidade. Com exceção da composição com 0,4%C e 5,5%Al, o recozimento promoveu diminuição da fração de ferrita com Al em todas outras composições. Este fato pode estar associado à baixa estabilidade dessa ferrita, que possui menor teor de Al se dissolve devido à difusão nas composições 0,3%C-3,5%Al, 0,3%C-3,5%Al e 0,4%C-3,5Al. Esse comportamento concorda com os dados termodinâmicos que apontam ferrita  $\delta$  estável somente na composição 4.

A partir dos dados de difração de alta resolução foi verificada a variação do parâmetro de rede das ferritas, a densidade das fases e a fração de ocupação de Al nos sítios cristalinos da ferrita, apresentados na **FIG 63**. Os dados estão relacionados entre si: a ferrita com Al possui maior parâmetro de rede em todas as amostras, com destaque para composição 4, que termodinamicamente seria a única a possuir ferrita  $\delta$ . Em relação à densidade da fase o comportamento é o inverso, quanto maior o parâmetro de rede, menor será a densidade da fase.

A ferrita  $\delta$ , com Al, possui sempre o parâmetro de rede maior e densidade menor que a ferrita  $\alpha$ . A ferrita  $\delta$  na amostra que termodinamicamente seria estável possui parâmetro de rede de 2,897Å, bem acima dos 2,887Å médios das demais amostras, o que evidencia uma significativa alteração no parâmetro de rede.

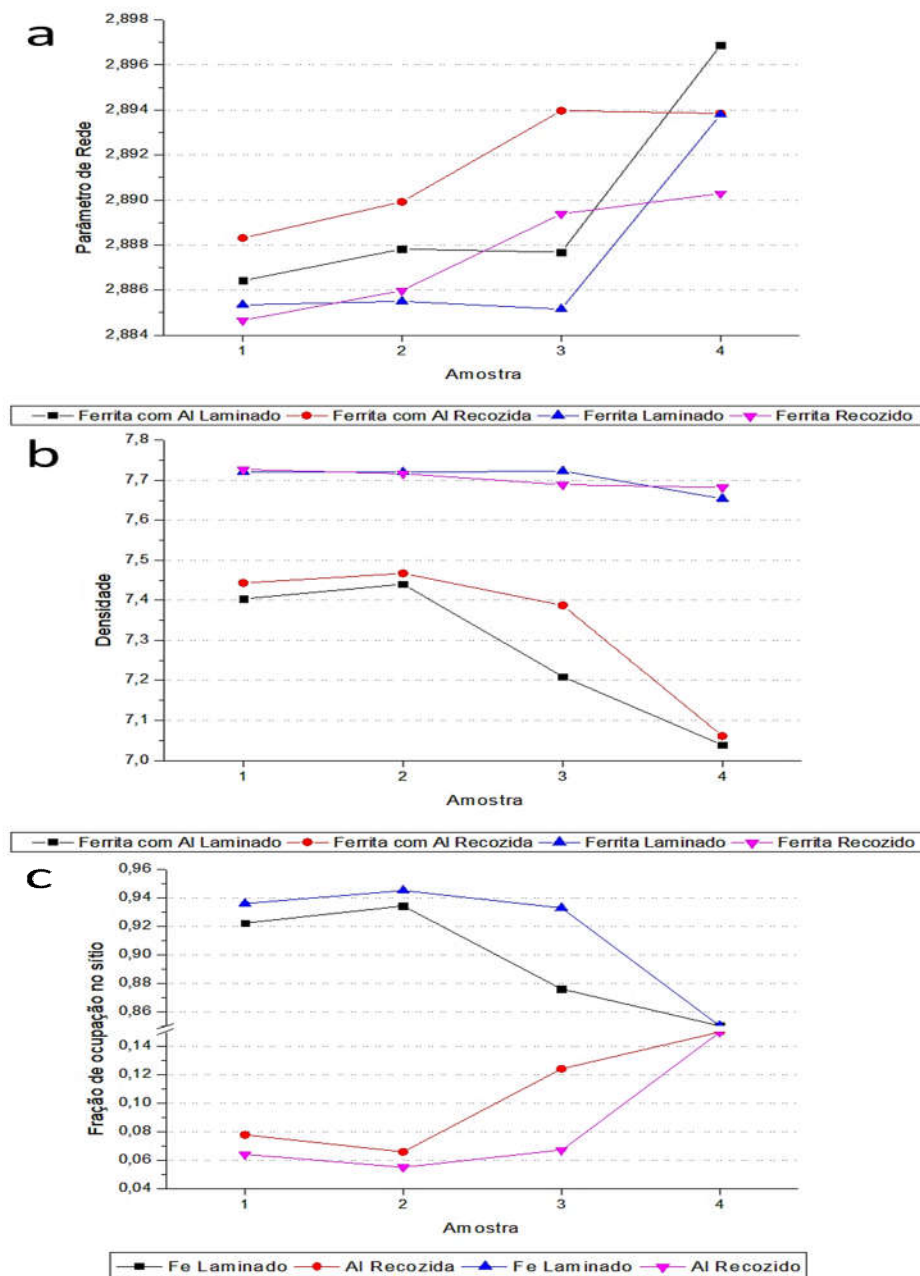
Como era esperado, este comportamento também é acompanhado pela ferrita  $\alpha$ , uma vez que em uma amostra com maior teor de Al, todas as fases terão

maior teor desse elemento também. É interessante notar que o parâmetro de rede da ferrita  $\alpha$  diminui com o recozimento da composição 1 e mais significativamente da composição 4, sendo este mais um indício de que as ferritas  $\alpha$  e  $\delta$  possuem características diferentes. A diferença entre os parâmetros de rede das ferritas também aumenta no recozimento, já que após o recozimento as fases estão mais próximas à estabilidade.

A densidade da ferrita  $\alpha$  permaneceu praticamente estável em todas as amostras, como pode ser verificado na **FIG 63b**. Em relação a Ferrita  $\delta$ , ocorre uma queda acentuada na densidade da composição 4. Portanto, quando são comparadas as quantidades de ferrita  $\delta$  e sua densidade, fica claro que esta fase é a responsável por essa característica dos aços leves. Seguindo a mesma tendência do parâmetro de rede, a densidade da ferrita  $\delta$  recozida é menor que da laminada, já que possui maior teor de Al em sua composição.

A ocupação dos sítios cristalinos da composição 4 apresenta 14% de Al no sítio do Fe, a mesma quantidade calculada termodinamicamente e analisada por difração. As demais amostras também contêm valores próximos de ocupação teórica e experimental, gerando o precedente para que esta análise fosse considerada nas amostras fundidas.

As análises de raios x de alta resolução se mostraram de grande relevância, uma vez que permitiram o esclarecimento em relação à comparação entre dados termodinâmicos e análises de difração de raios x. Ficou claro que a ferrita  $\delta$  possui parâmetro de rede maior do que a ferrita  $\alpha$ , sendo a  $\delta$  a fase responsável pela diminuição na densidade das ligas. O direcionamento desta fase em relação à direção de laminação também ficou evidente, sendo um passo importante para a caracterização microestrutural.



**FIG 63** Compilado das características das fases obtidas por refinamento de Rietveld a) Parâmetro de Rede, b) Densidade das fases, c) fração de ocupação dos sítios.

## 5.2 ESTUDO TERMODINÂMICO

O estudo termodinâmico foi iniciado com o mapeamento das fases, onde verificou-se a temperatura onde se tem a menor fração de ferrita  $\delta$ , a temperatura da linha A1, a proporção de ferrita  $\alpha$ , a fração de austenita ( $\gamma$ ) e de NbC. Posteriormente foram realizados cálculos das frações de fases com a variação de temperatura.

Cálculos de ocupação dos sítios cristalinos também foram realizados e serão apresentados antes da análise de difração de raios x. Assim serão comparados os gráficos que remetem à fração de fases com a microestrutura e os gráficos que remetem à cristalografia com difração de raios x.

### 5.2.1 TEMPERATURA COM A MENOR FRAÇÃO DE FERRITA $\delta$

A temperatura com a menor fração de  $\delta$  é o ponto onde tem-se a menor quantidade estável dessa fase no resfriamento em equilíbrio, portanto, teoricamente, a partir dessa temperatura a quantidade de  $\delta$  permanecerá a mesma no aço. É importante salientar que durante os tratamentos térmicos a temperatura do material não deve exceder esse valor, pois existe o risco da fase  $\delta$  ser decomposta em  $\gamma$ .

Como apresentado na **FIG 64**, a maior parte das composições possui  $T_{min\delta}$  menor que 800°C. Nestes casos,  $\gamma$  é estável devido às temperaturas típicas de processamento. Devido às baixas temperaturas de mínimo de  $\delta$ , a produção de ligas com até 3% de Al não se mostrou viável. Teores acima de 4% Al mostram-se interessantes combinados com C entre 0,3% e 0,4%, onde  $T_{min\delta}$  é maior que 1000°C, com destaque para 8%Al que apresenta duas regiões onde  $T_{min\delta}$  é maior que 1200°C (temperatura indicada para início da laminação a quente).

Nos casos em que a%Nb é constante (**FIG 65**), pode-se verificar que mesmo sem adição de Nb, a  $T_{min\delta}$  fica abaixo de 900°C. Conforme cresce a%Nb deve-se adicionar mais C para diminuir  $T_{min\delta}$ . Como Nb tende a formar NbC, ele também diminui a quantidade desse soluto disponível, devendo haver uma compensação de C quando se utiliza Nb.

A fração de ferrita  $\delta$  foi medida na  $T_{min\delta}$ . Sem a adição de Al a fase  $\delta$  não permanece estável com o resfriamento, fica clara a necessidade desse elemento para estabilização da fase. O teor de 50% de  $\delta$  é alcançado em aços com mais de 3% de Al e C entre 0,15% e 0,45%. À medida que é adicionado Nb, é requerido mais C para não permitir crescimento na fração de  $\delta$ .

Através da **FIG 66** é possível ver que em baixos teores de C a relação Al/C varia rapidamente, o que é acompanhado pela quantidade de  $\delta$ . Isto foi melhor verificado para Al até 3%, onde variações 1% de Al alteram a proporção de ferrita  $\delta$  em até 50%. Amostras com relação (Al+Nb)/C menores que 6 tenderam a formar

menos que 10% de  $\delta$ , ou nem formar essa fase. A presença de Nb acima de 1,5% e C próximo a zero, promoveram aços com microestrutura próxima a 100% de  $\delta$ .

Assim como apresentado para a Al, em Nb constante (**FIG 67**) também se verificou que aços com C < 0,15% podem ter a fração de  $\delta$  completamente modificada com pouca adição de Al. Nos casos acima de 3% de Al, pôde-se atingir quase a totalidade da microestrutura formada por  $\delta$ .

## 5.2.2 TEMPERATURA DA LINHA A1 E FERRITA $\alpha$

A temperatura da linha A1, ou do eutetóide, é tida nos aços C comuns como 727°C. A estabilização ou supressão de fases ocasionada pela variação no teor de liga pode elevar ou diminuir essa temperatura.

As análises com Al constante revelam que a maior parte das composições possui TA1 abaixo de 750°C, não ultrapassando em nenhuma composição os 800°C como pode ser visto na **FIG 68**. Este comportamento também foi visualizado com Nb constante (**FIG 69**). Pode-se notar que nos aços sem adição de Al, a TA1 sobe com a diminuição de C, isso porque essa temperatura foi determinada a partir do fim de estabilidade da  $\gamma$ .

Sem a presença de Al eleva-se TA1. Nos aços com Al acima de 1%, à medida que diminui %C também diminui TA1, comportamento semelhante ao que ocorre com T<sub>min</sub> $\delta$ .

A ferrita- $\alpha$  mensurada é a ferrita proeutetóide formada no campo intercrítico. Devido ao equilíbrio com  $\gamma$  e  $\delta$ , tem fração máxima menor que 80% da liga. À medida que cresce o teor de Al,  $\alpha$  diminui, como apresentado na **FIG 70**.

A ferrita- $\alpha$  proeutetóide tem comportamento análogo a  $\delta$  com relação a variação de C, sendo esse elemento deletério. À medida que se aumenta Al diminui  $\alpha$  proeutetóide, como pode ser visto na **FIG 71** com Nb constante. Isso porque Al acaba estabilizando  $\delta$ , e como não há aumento de ferrita total, se vê a diminuição da quantidade de  $\alpha$  proeutetóide.

Quantidades significativas de ferrita proeutetóide estão ligadas ao baixo teor de C. Elevados teores de Nb e Al também contribuem para maior porcentagem de  $\alpha$ , diminuindo a  $\gamma$ .

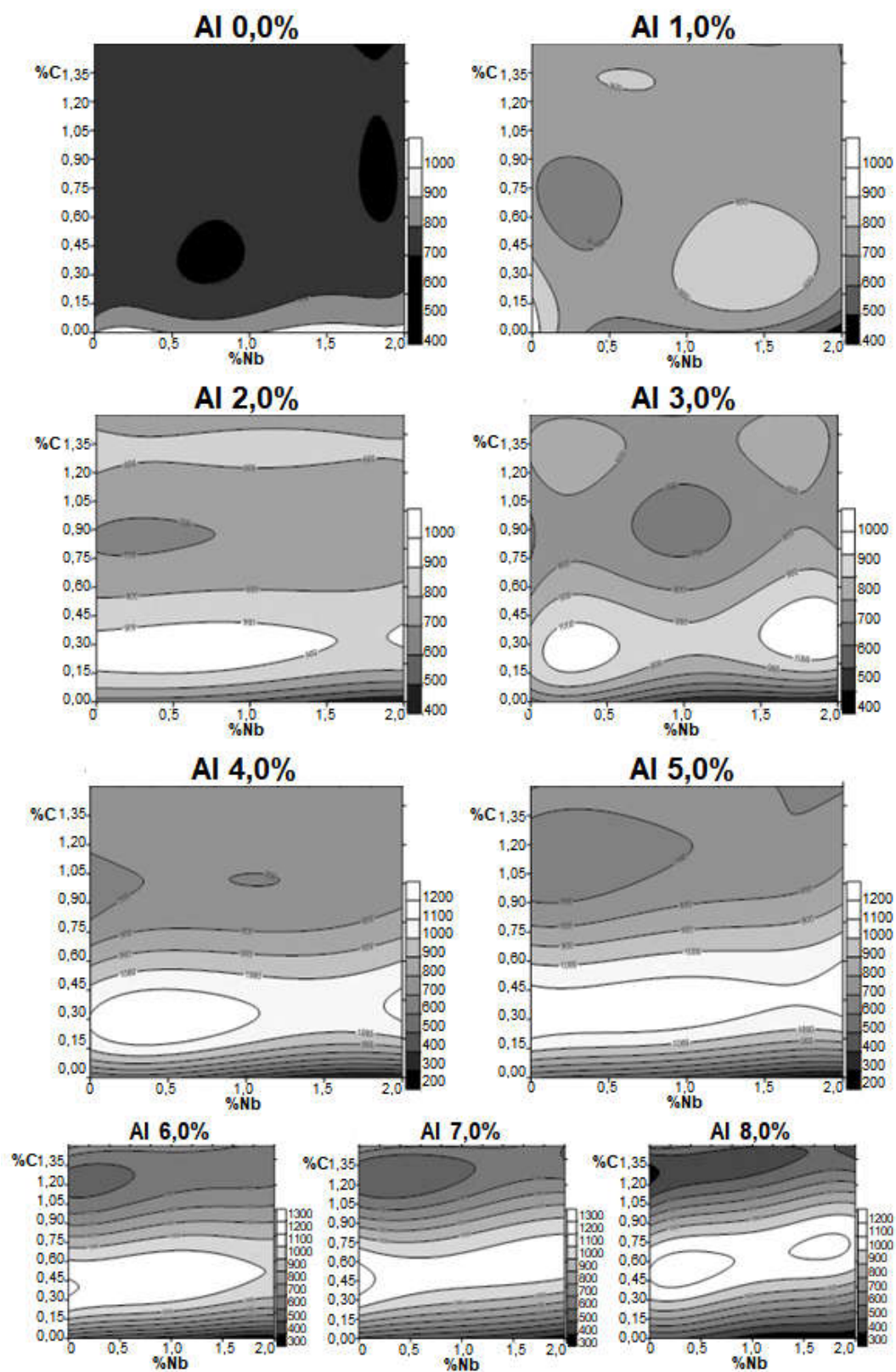


FIG 64 Temperatura com a menor fração de  $\delta$  para %Al constante.



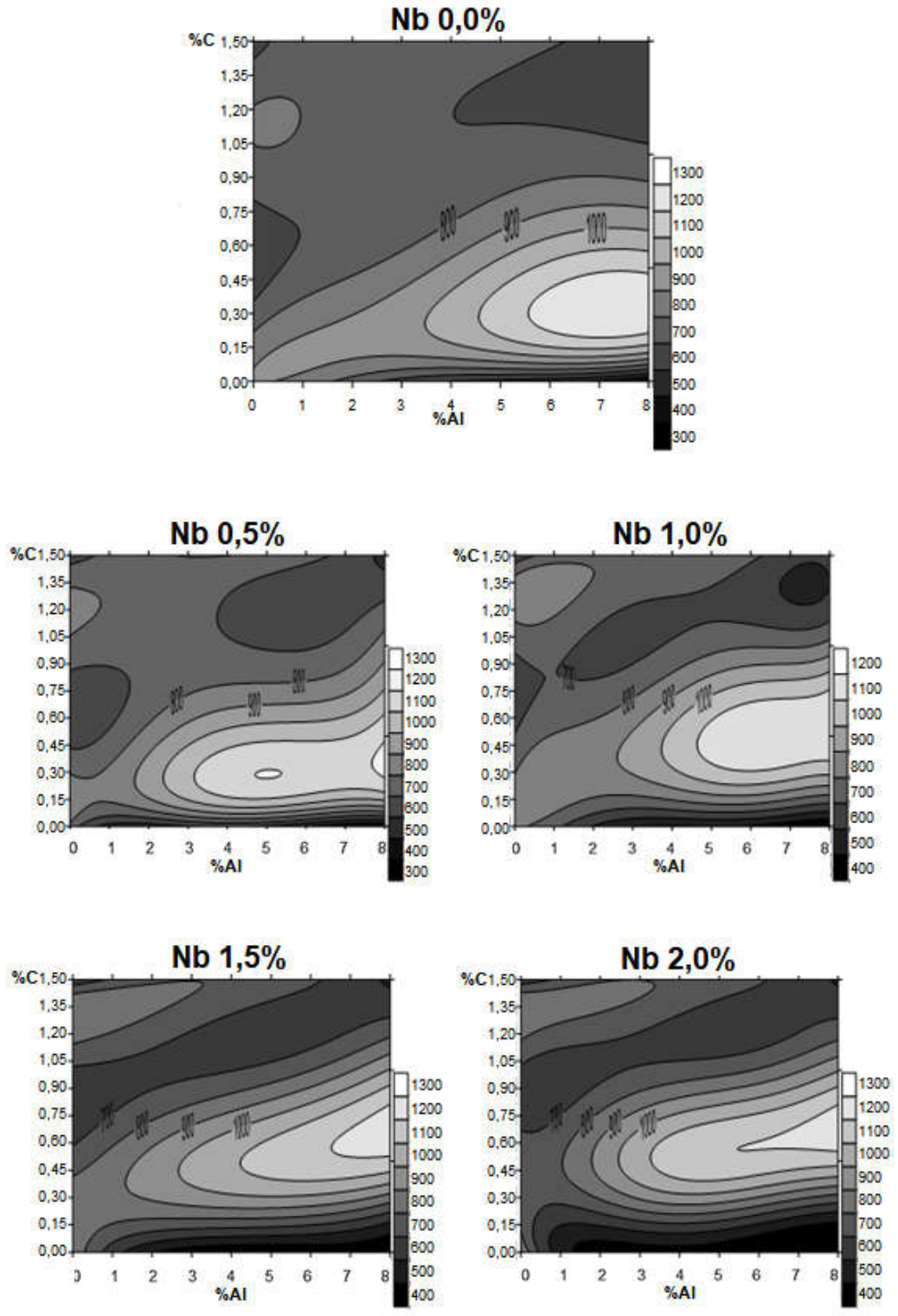


FIG 65 Temperatura com a menor fração de  $\delta$  para %Nb constante.

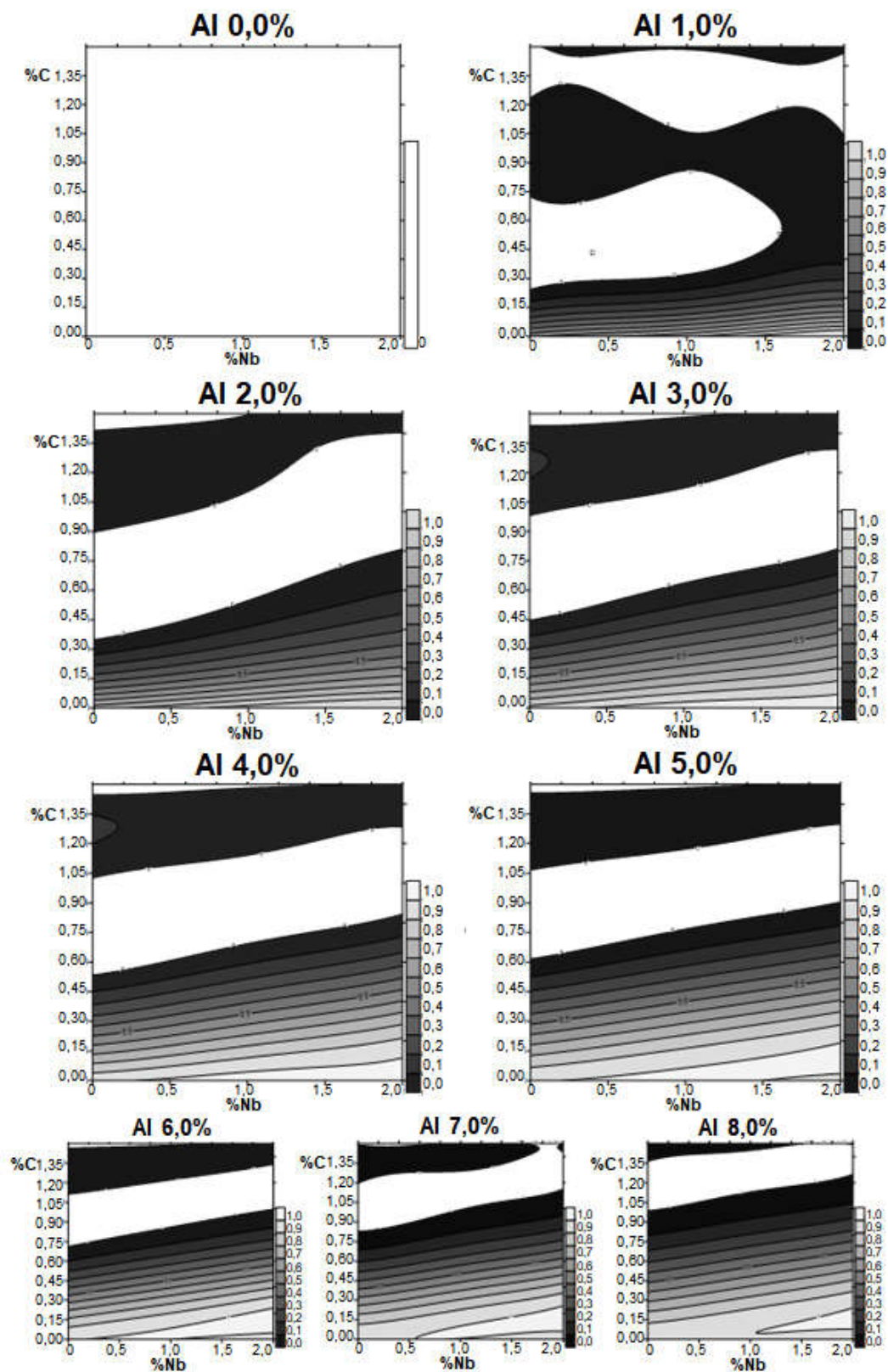


FIG 66 Fração mínima de  $\delta$  para %Al constante.

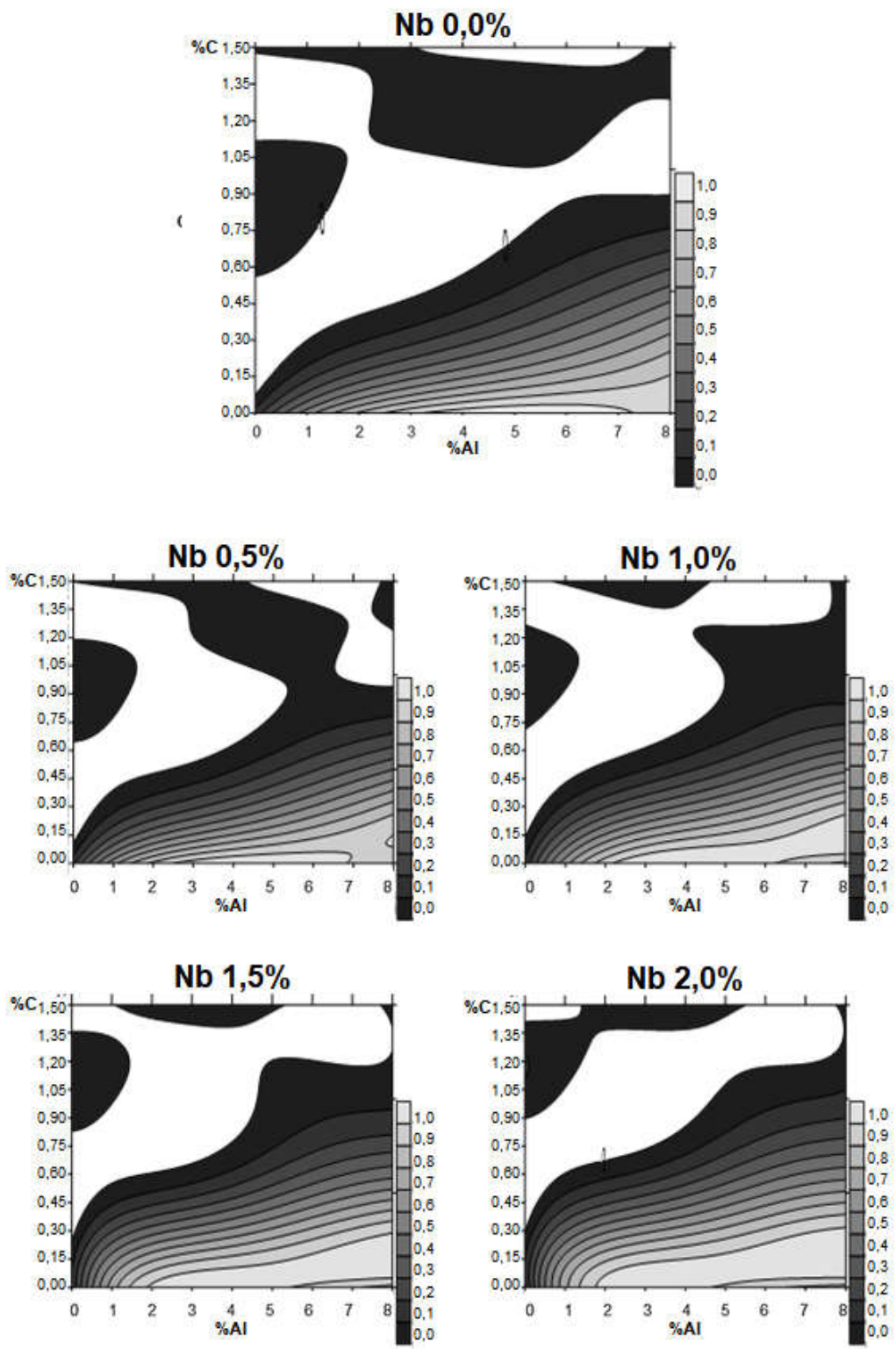


FIG 67 Fração mínima de  $\delta$  para %Nb constante.

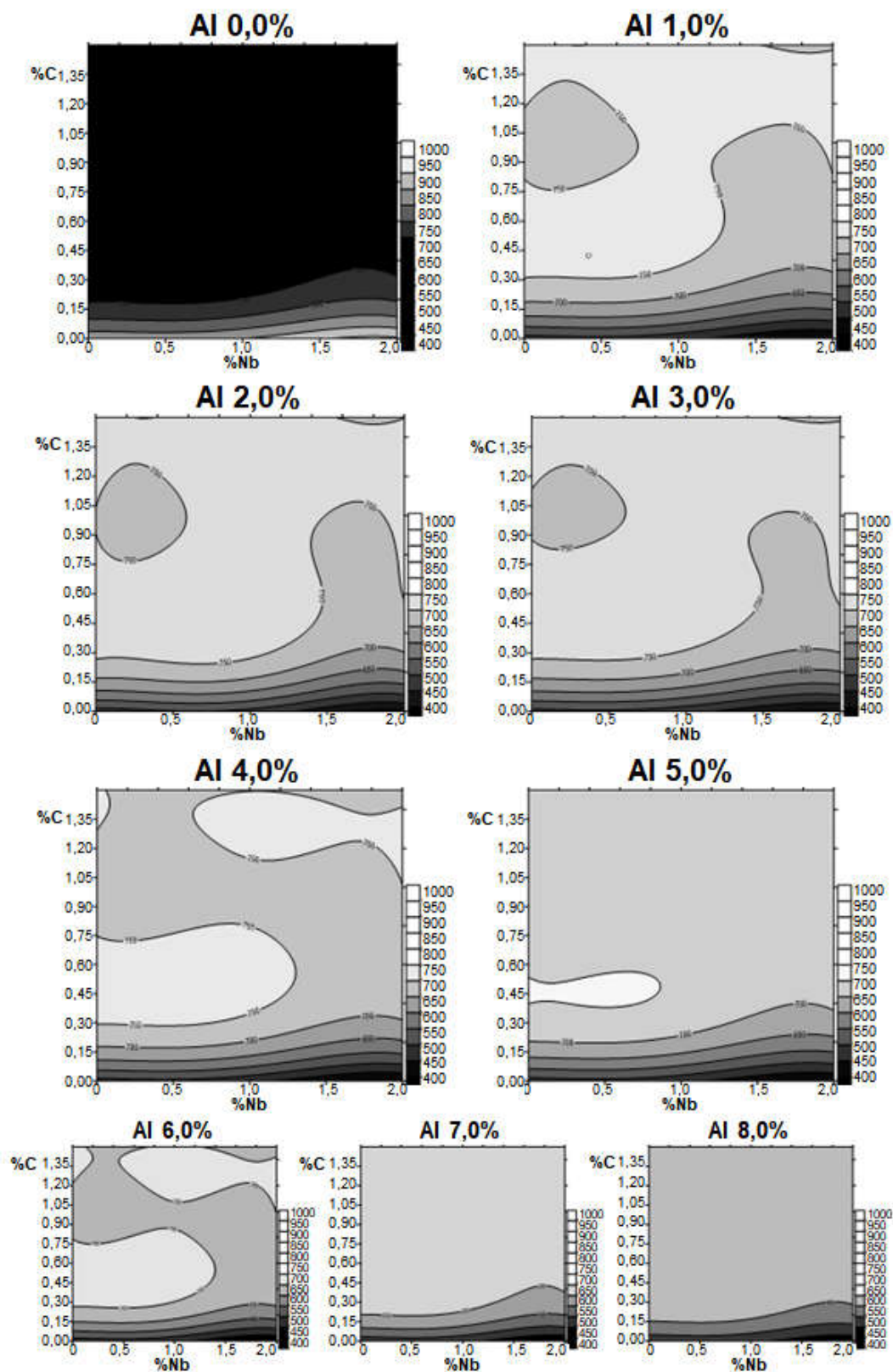


FIG 68 Temperatura da linha A1 para %Al constante.

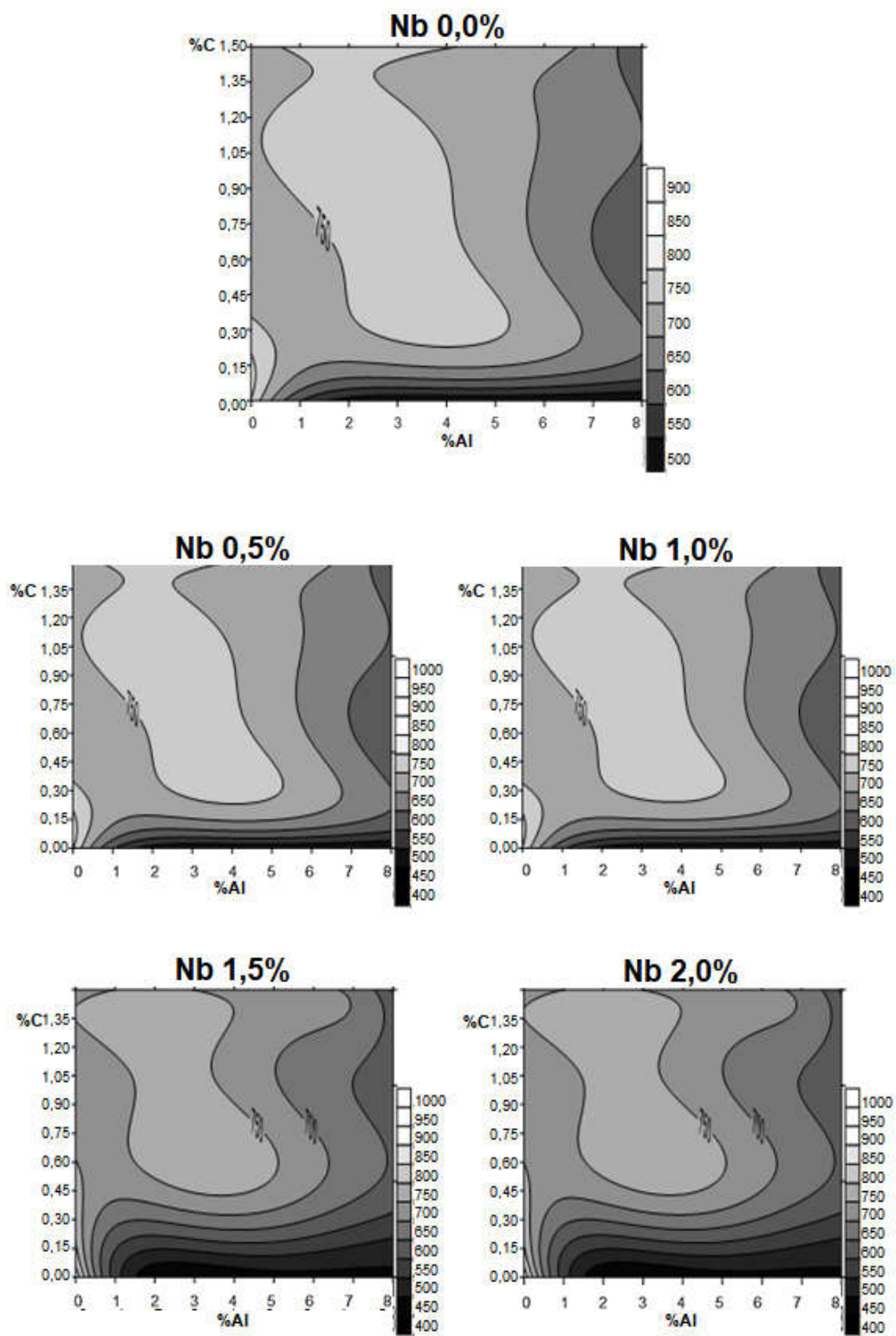


FIG 69 Temperatura da linha A1 para %Nb constante.

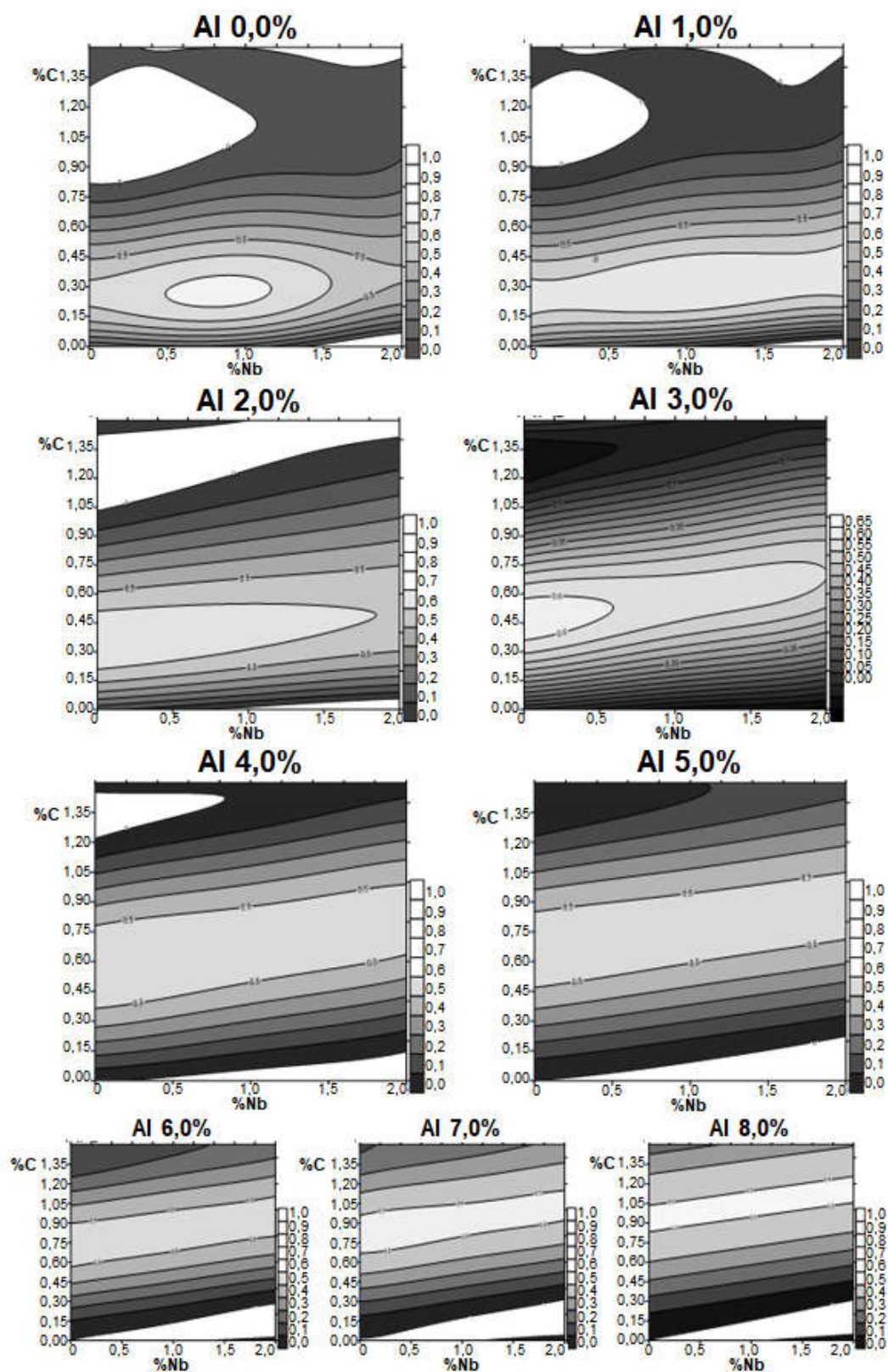


FIG 70 Ferrita- $\alpha$  proeutóide para %Al constante.

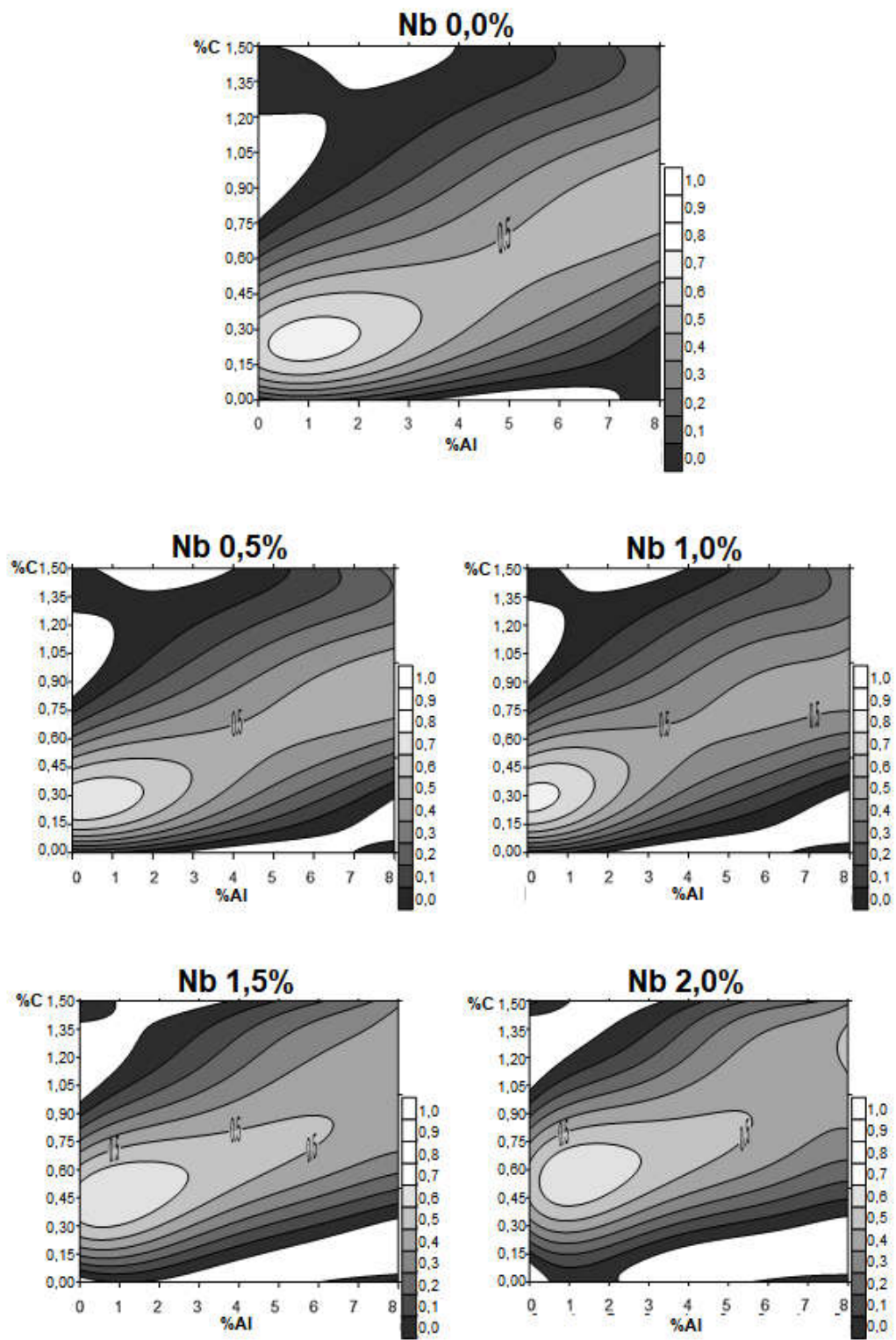


FIG 71 Ferrita- $\alpha$  proeutóide para %Nb constante.

### 5.2.3 AUSTENITA ( $\gamma$ )

Inversamente ao observado para a ferrita no A1, o acréscimo de alguns elementos de liga é deletério a quantidade de  $\gamma$  na microestrutura, de forma quase linear. A quantidade de  $\gamma$  ideal na TA1 para a formação dos aços  $\delta$ -TRIP é entre 30% e 50%.

Em Al constante (**FIG 72**), é visto que o teor de C ideal para as microestruturas descritas acima é entre 0,3% e 0,6%. Uma faixa considerada interessante, contém até 50% de  $\gamma$ , ocorrendo com pouco a mais de C que a faixa com 50% de  $\delta$ , tornando a microestrutura promissora. Essa faixa inicia-se em 0,3% indo até 0,4% de C e, a medida que cresce a quantidade de elementos de liga, deve-se adicionar mais C para manter as proporções entre as fases.

Apesar do caráter ferritizante, grandes quantidades de Nb favorecem a formação de  $\gamma$ , como pode ser visto através da **FIG 73**. Isso ocorre pelo fato de Nb formar NbC, equilibrar a atividade, e conseqüentemente, a quantidade de C disponível a outras fases na liga. A fase  $\gamma$  não é muito sensível ao teor de Al quando este elemento está acima de 2% em aços médio carbono, mostrando que o Al basicamente estabiliza  $\delta$  em detrimento de  $\alpha$ .

### 5.2.4 CARBONETO DE NIÓBIO (NbC)

A influência do NbC na liga se dá não somente no refino de grão, mas também no controle da mobilidade de C e, conseqüentemente, da quantidade e qualidade de  $\gamma$ . Esperava-se que a precipitação de NbC ocorresse após o início da laminação a quente, para que no processo fosse obtido refino de grão sem consumo do carbono, formador da  $\gamma$  no peritético.

Verifica-se pela **FIG 74** que teores de alumínio da ordem de 1% ou 8% podem modificar bastante a formação de NbC. Já valores intermediários a esses não influenciam mudanças significativas conforme se acrescenta Nb, apresentando comportamento bastante linear. Em contrapartida, analisando as curvas com Nb constante, **FIG 75**, pode-se identificar que algumas combinações de Al e C suprimem a formação de NbC. Como forma de controle do método, foi observada a composição sem adição de Nb.



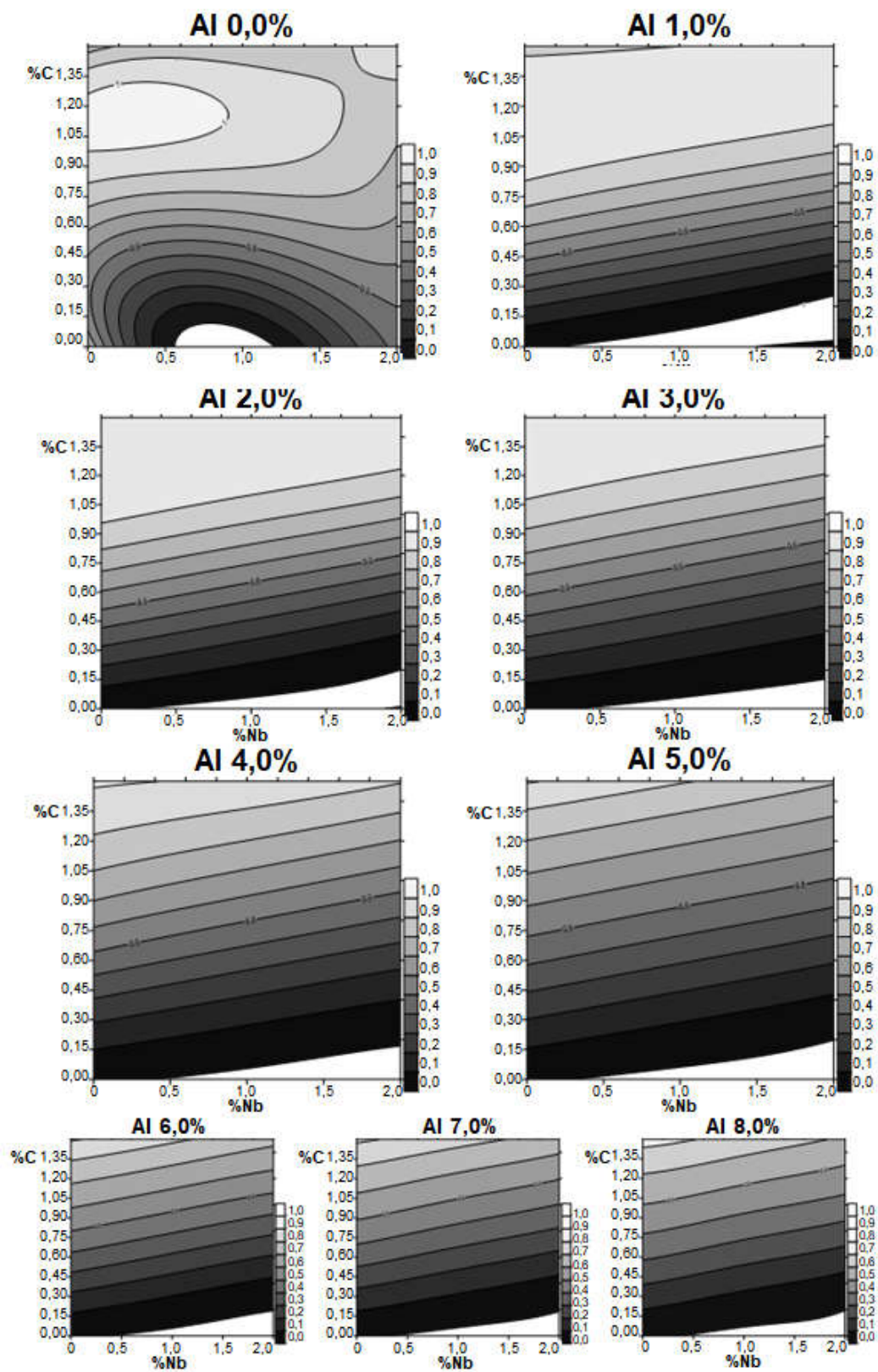


FIG 72 Austenita para %Al constante.

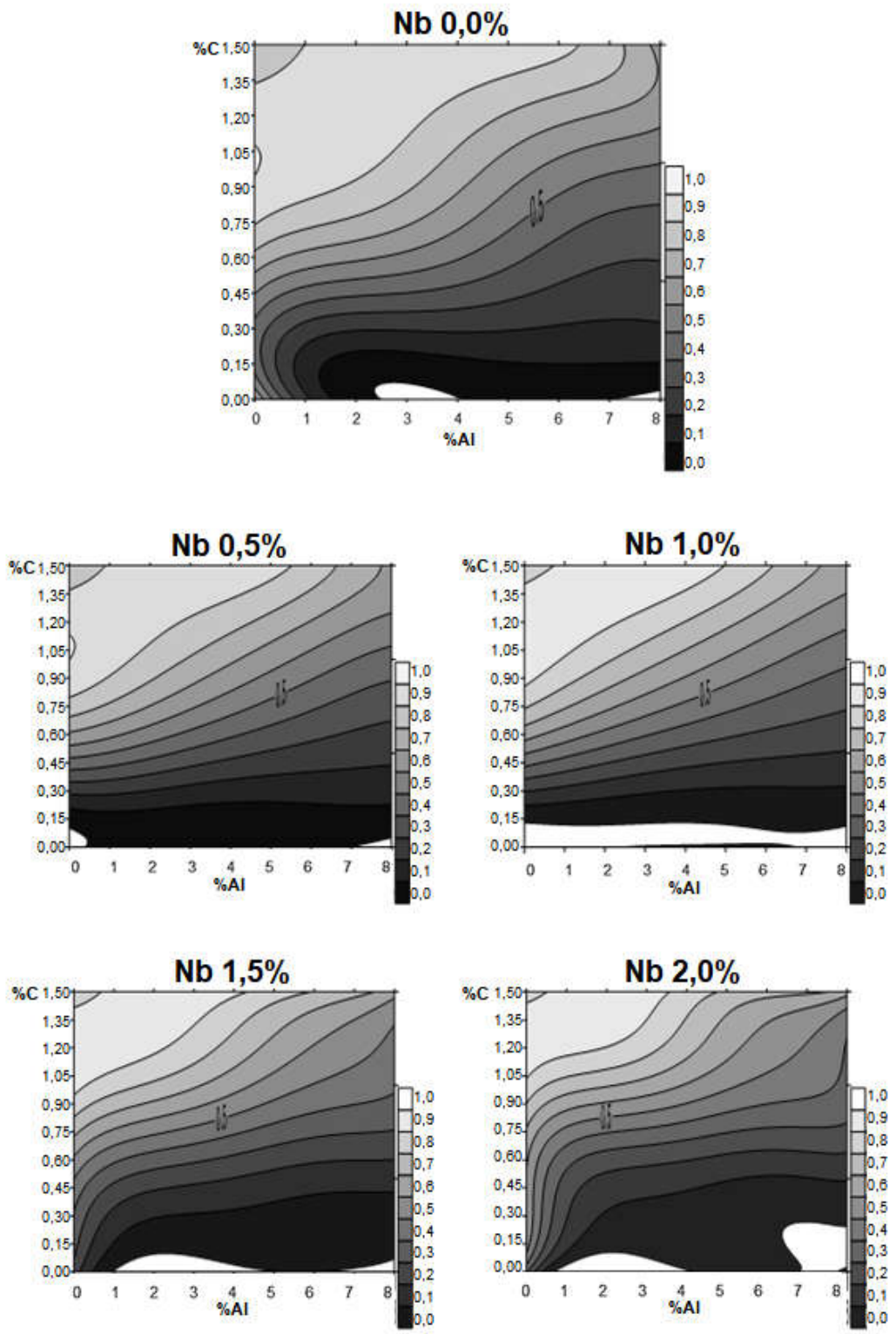


FIG 73 Austenita para %Nb constante.

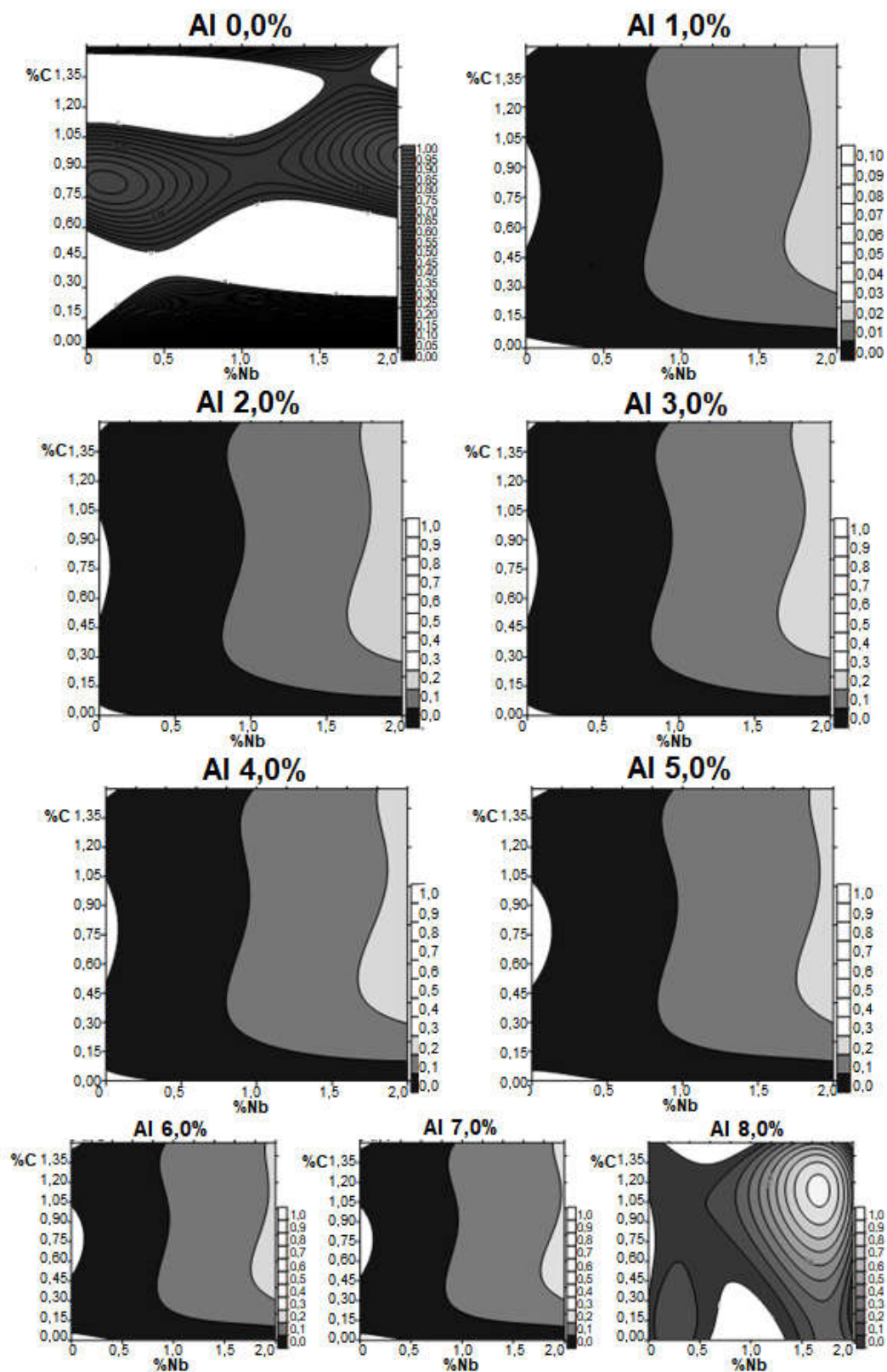


FIG 74 NbC para %Al constante.

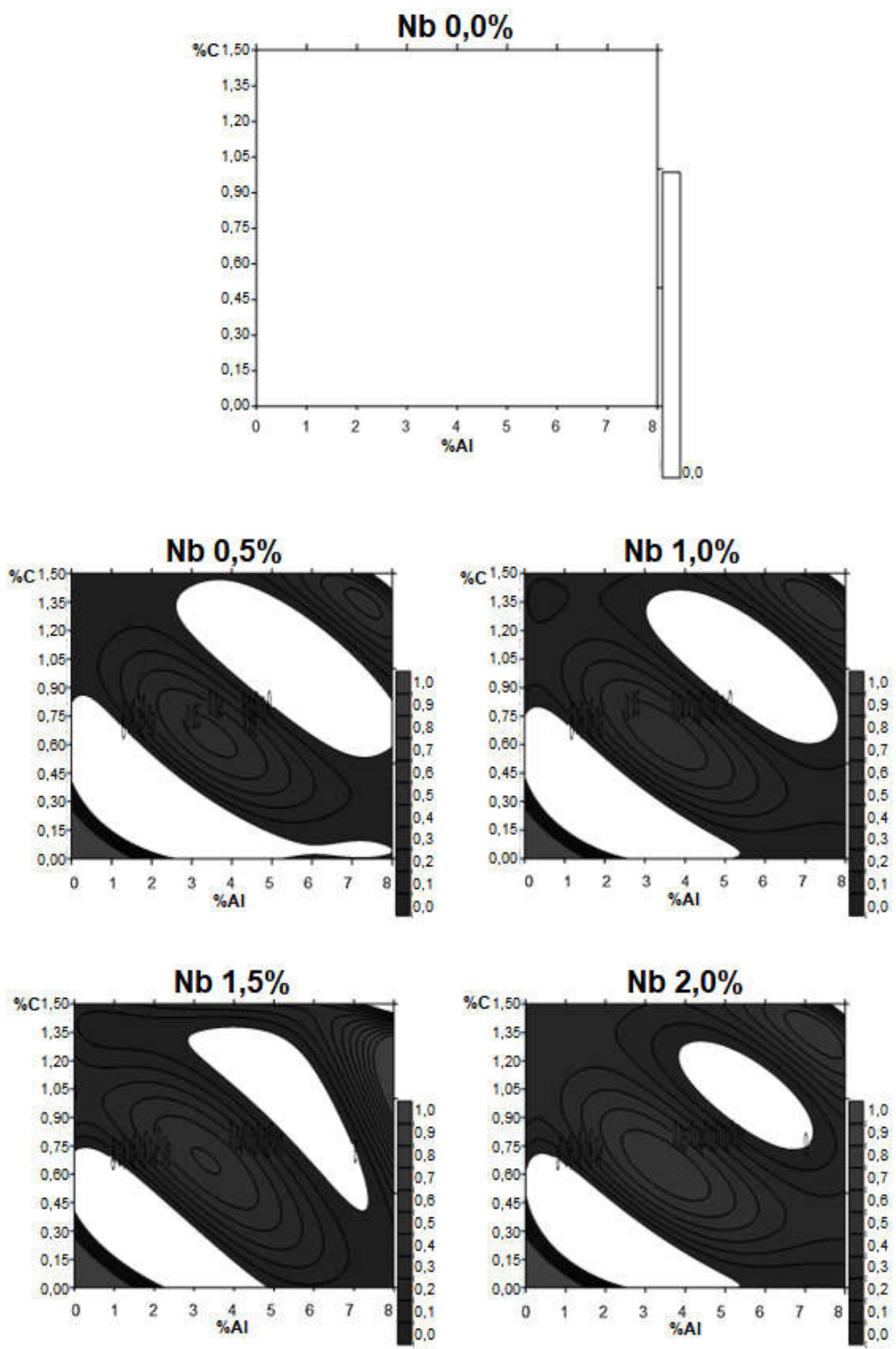


FIG 75 NbC para %Nb constante.

De forma geral, as simulações termodinâmicas concordaram com os dados apresentados na revisão bibliográfica. Com isso, entendeu-se que o método é interessante para verificar e prever as frações de fases no intercrítico e realizar uma seleção nas composições a serem produzidas.

As composições foram escolhidas segundo dois critérios: proporção entre fases e composição química. Quanto à proporção entre as fases, buscou-se ter no intercrítico quantidade suficiente de  $\gamma$  para gerar microconstituintes mais resistentes como carbonetos, intermetálicos, bainita, martensita, ferrita- $\alpha$ , ou presença de austenita retida, conforme o tratamento.

Devido ao do mapeamento das fases não ter apresentado grandes variações na fração de NbC, a composição química foi selecionada visando Nb intermediário ao apresentado por Botelho (2018) e Shiri e colaboradores (2016), por entender que, em ambos os trabalhos, a fração de NbC alcançada contribuiu para boas características microestruturais e mecânicas. Assim ficou estabelecido a utilização de 0,1%Nb e 0,3%Nb.

O teor de C foi selecionado em 0,45%, uma vez que esta quantidade de carbono apresenta boa relação entre ferrita  $\delta$  e austenita para diferentes teores de Al além de elevada temperatura de estabilidade de ferrita  $\delta$  para diversas composições. Carbono na faixa de 0,45% também é importante para balancear maior resistência mecânica (C equivalente elevado) com aptidão a soldagem (C equivalente baixo). No caso das composições estudadas, só o Mn é contabilizado na conta do C equivalente, e com o teor de 0,75% desse elemento pode-se esperar C equivalente próximo ao das ligas reportadas na revisão bibliográfica.

O teor de alumínio foi selecionado visando promover a estabilização da ferrita  $\delta$ . Como a maior parte dos materiais reportados na revisão bibliográfica que apresentam ferrita  $\delta$  possuem Al acima de 4% e, visando ao mesmo tempo elevar a  $T_{min\delta}$  e equilibrar as frações de ferritas  $\delta$  e  $\alpha$ , foram selecionados teores de 5% e 7% desse elemento para verificar sua influência na microestrutura.

### 5.3 DIAGRAMAS DE FASES

Os diagramas de fases foram calculados para as composições selecionadas, prevendo-se os pseudo-binários Fe-C e Fe-Al. Através dos diagramas

Fe-C apresentados nas **FIG 76** e **FIG 77**, verificou-se que ocorre grande deslocamento do ponto eutetóide para teores maiores de carbono, não ocorrendo o campo do intercrítico na forma clássica dos diagramas Fe-C. A temperatura do eutetóide também sofre grandes modificações, com separação da linha A1 que dá origem a diferentes campos de estabilidade dos carbonetos. Outra característica marcante é a ampliação do campo de estabilidade da ferrita  $\delta$ .

A presença de maior quantidade de Nb além de aumentar o campo de estabilidade da ferrita, modifica também a formação das fases em temperaturas abaixo do euteóide. Uma vez que Nb é mais ávido por C que Fe, este faz com que a formação de cementita só ocorra para grandes proporções de carbono.

A presença de maior quantidade de Al faz com que, no resfriamento em equilíbrio, o material atravesse campos diferentes de estabilidade das fases, como pode ser visto nos diagramas Fe-Al. Essa diferença fica clara também nos diagramas Fe-C, que tem campos diferentes dos apresentados nos diagramas convencionais.

Os diagramas pseudo binários Fe-Al possuem como principal diferença para os diagramas binários a não ocorrência de decomposição espinoidal, com um total rearranjo das linhas que compõem o campo da fase  $Fe_3Al$ . A ocorrência de FeAl passa a ser possível também com baixos teores de Al.

O aumento do teor de Nb desloca a linha de formação de NbC para temperaturas menores. O acréscimo de Al faz com que, no resfriamento em equilíbrio, a liga que passaria por um eutetóide não apresente essa transformação, como indicado pelas **FIG 78** e **FIG 79**.

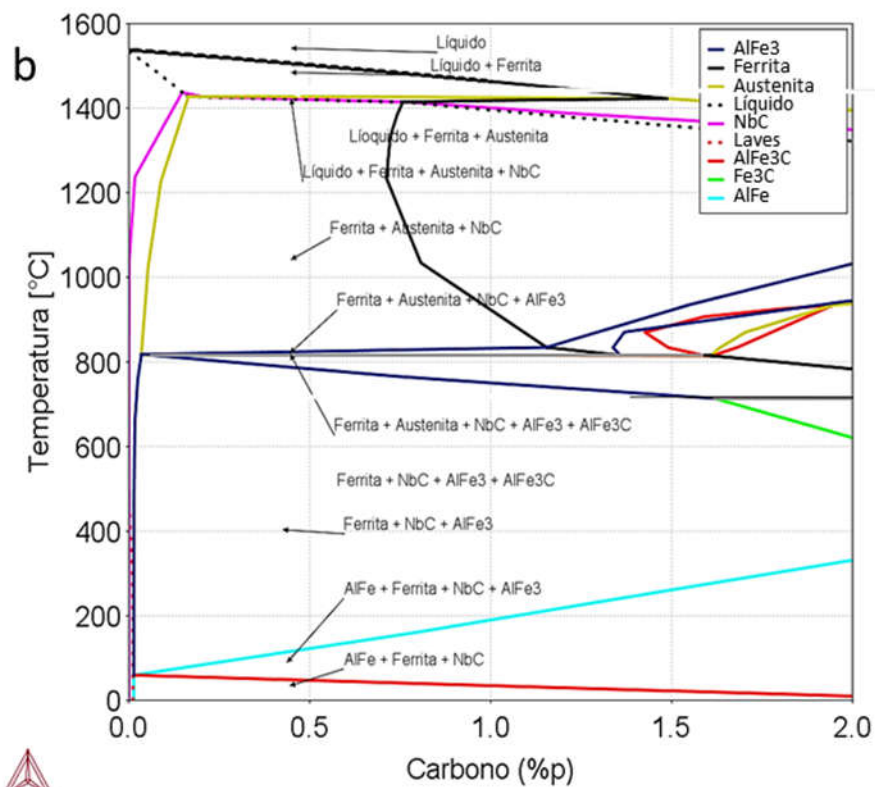
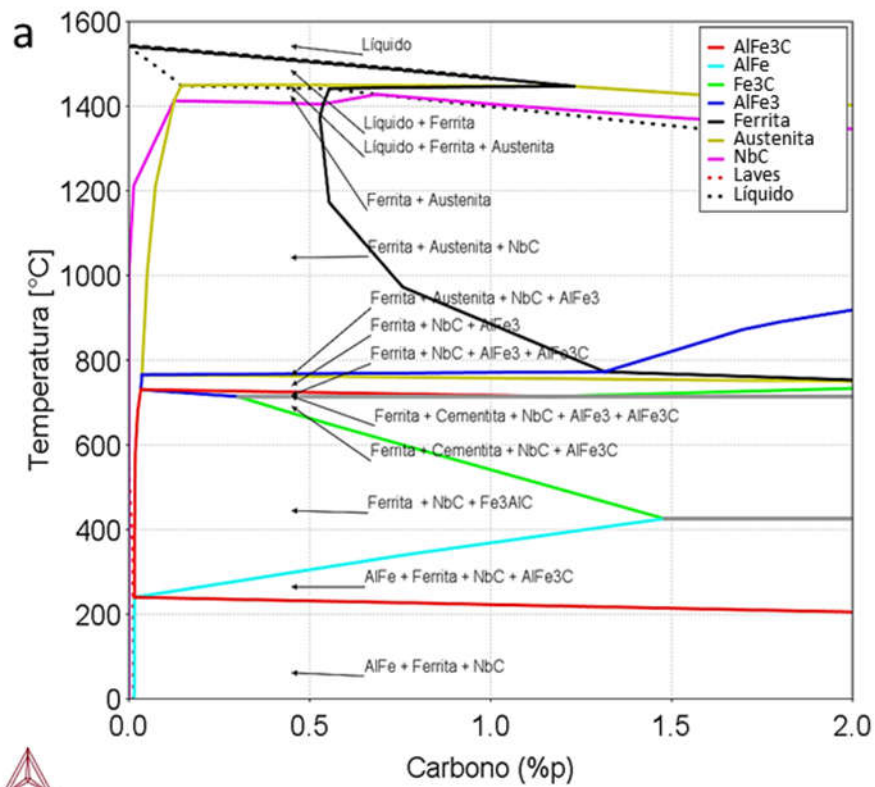


FIG 76 Diagrama pseudo-binário Fe-C, a) 15 (0,1%Nb e 5,0%Al) b) 35 (0,3%Nb e 5,0%Al).

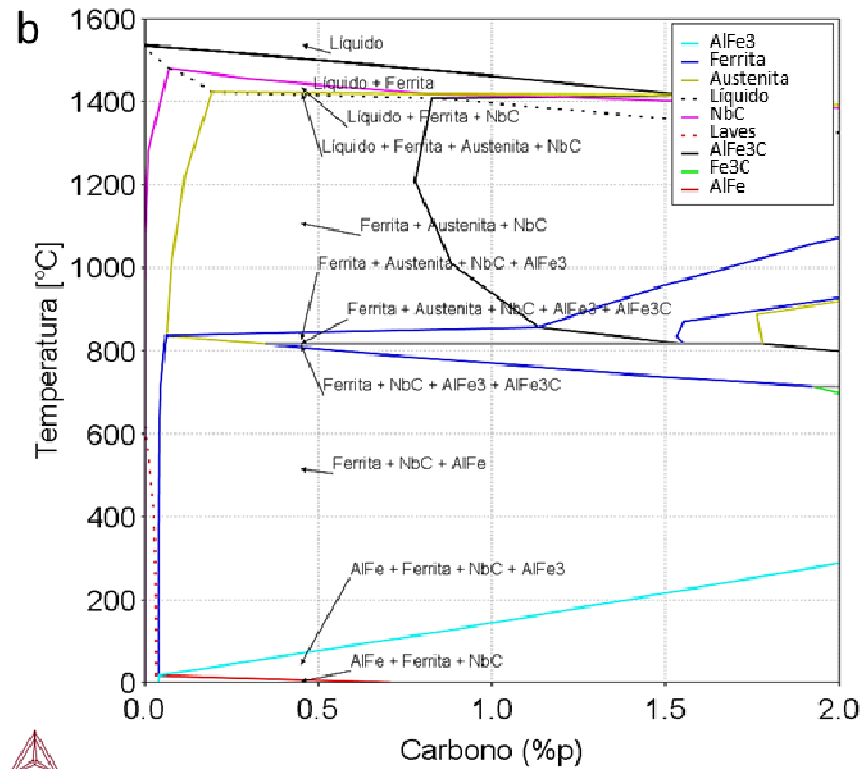
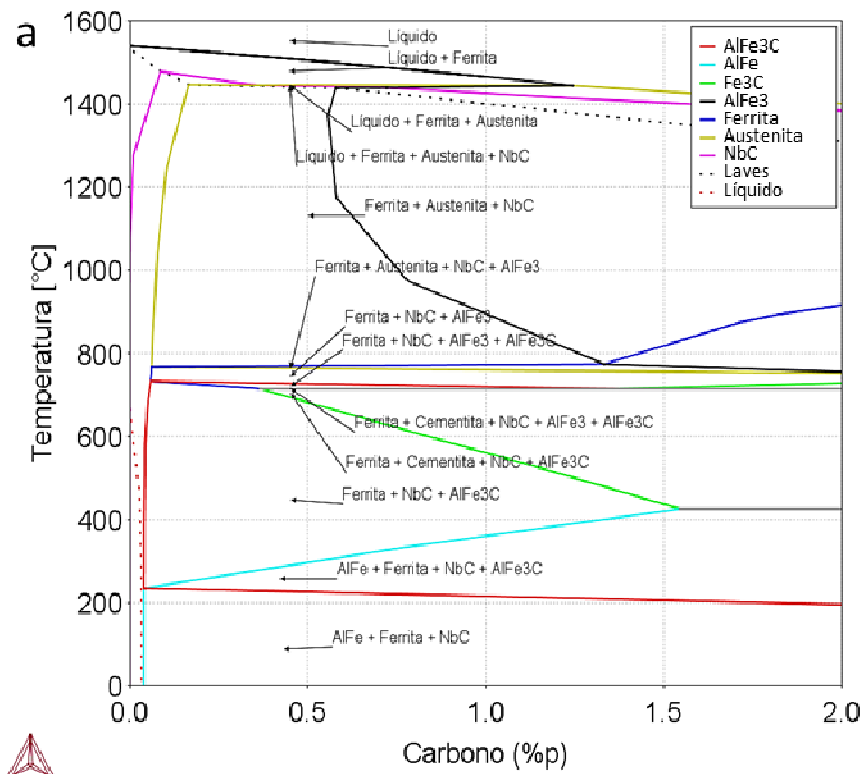


FIG 77 Diagrama pseudo-binário Fe-C, a) 17 (0,1%Nb e 7,0%Al) b) 37 (0,3%Nb e 7,0%Al).



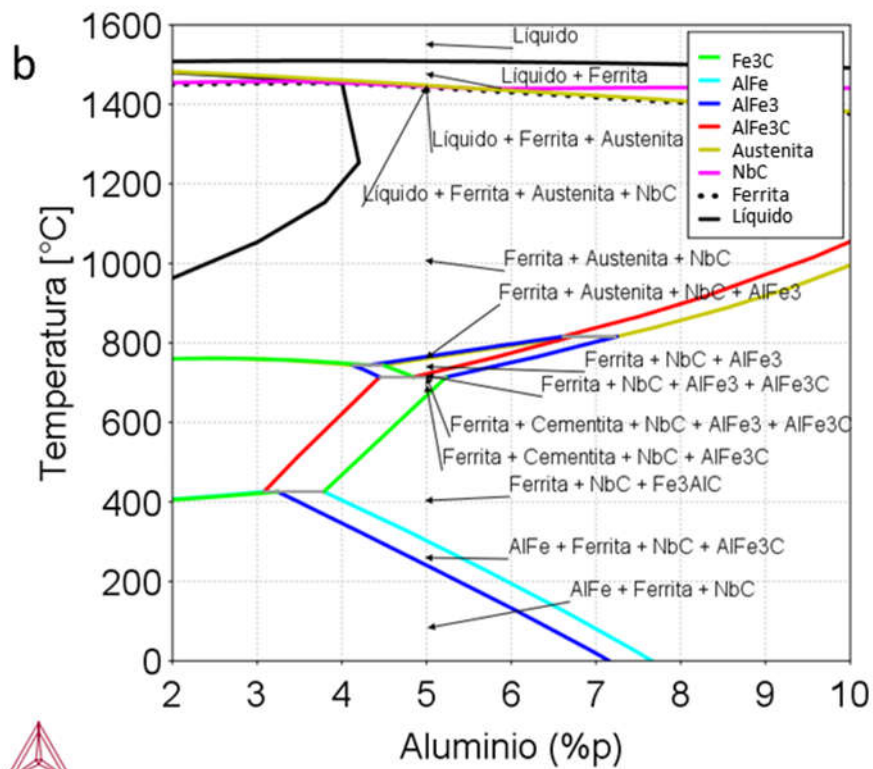
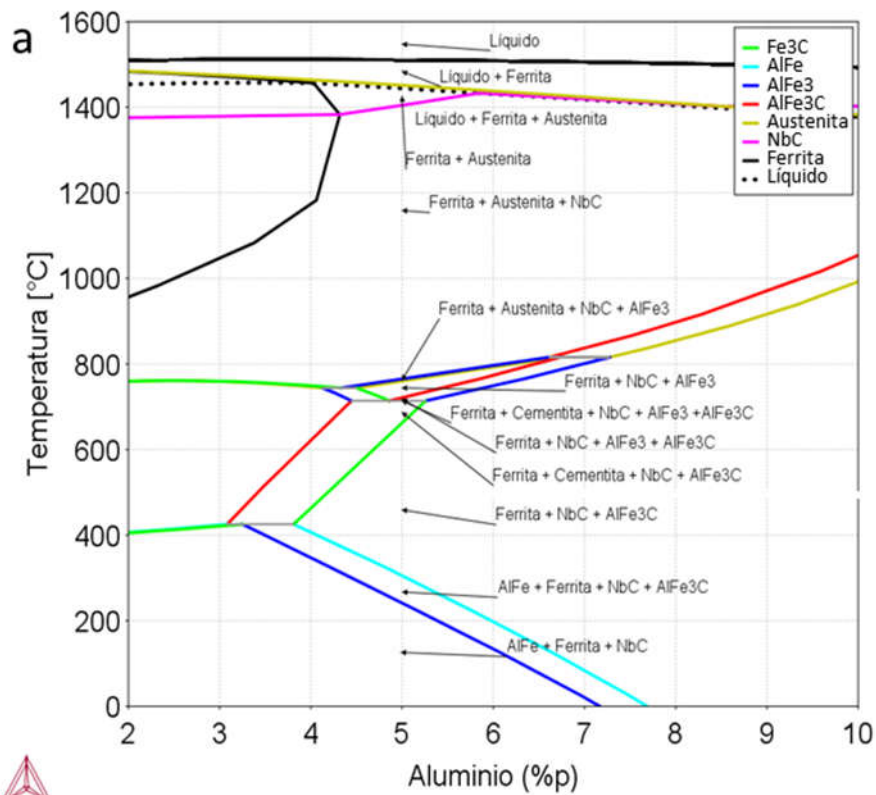


FIG 78 Diagrama pseudo-binário Fe-Al, a) 15 (0,1%Nb e 5,0%Al) b) 35 (0,3%Nb e 5,0%Al).

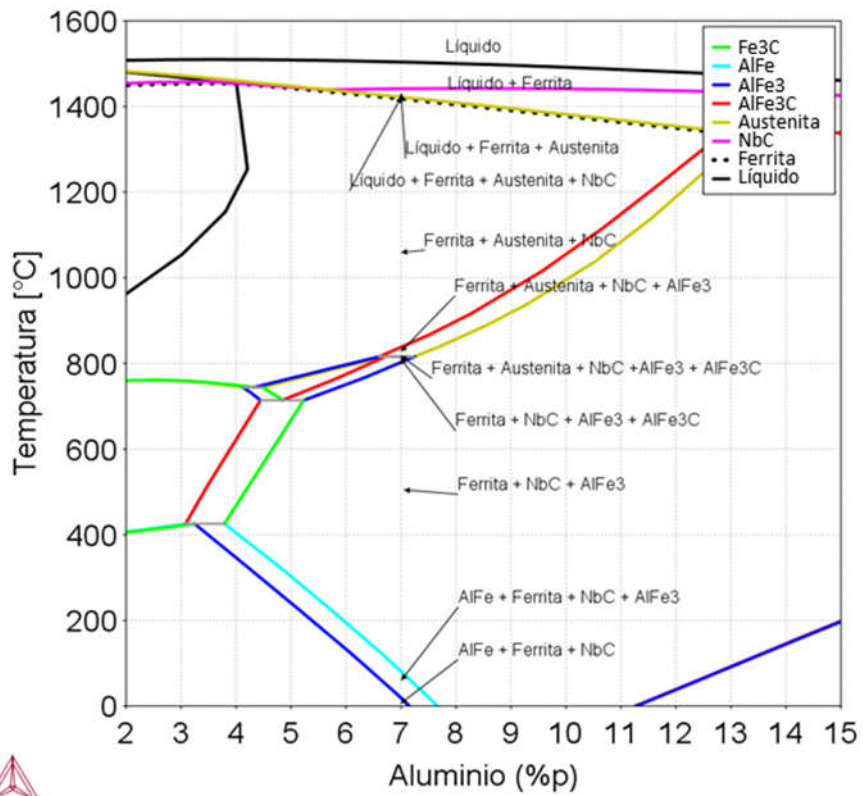
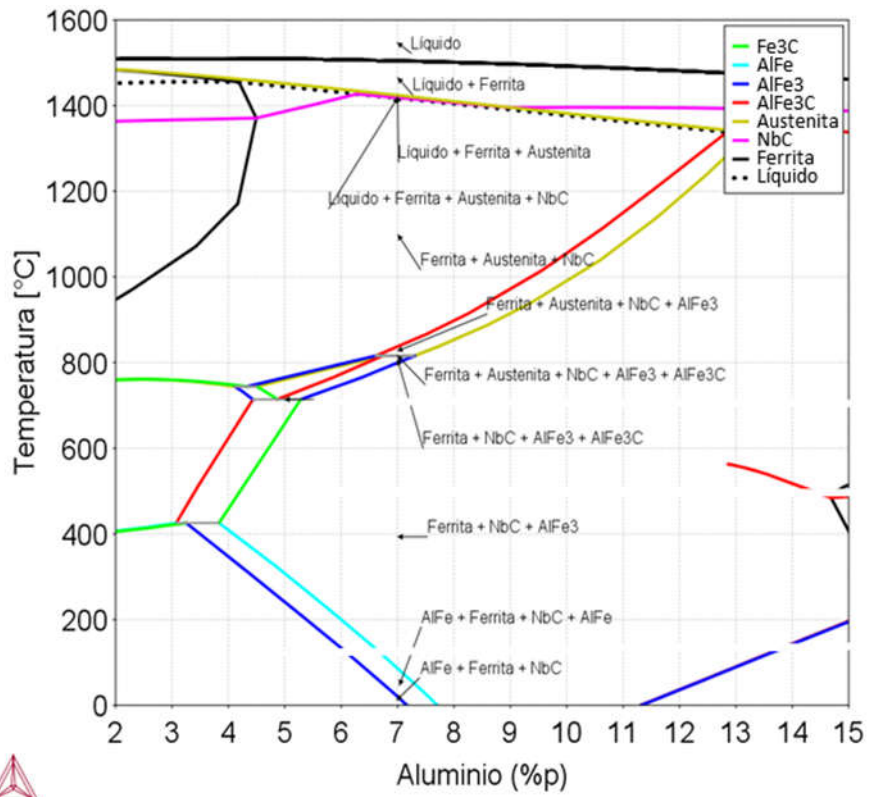


FIG 79 Diagrama pseudo-binário Fe-Al, a) 17 (0,1%Nb e 7,0%Al) b) 37 (0,3%Nb e 7,0%Al).

### 5.3.1 DIAGRAMAS DE SOLIDIFICAÇÃO

Os diagramas de Scheil ou diagramas de solidificação, analisam esse fenômeno considerando a rápida difusão dos elementos intersticiais. Durante esses cálculos foi considerado que C se difunde de forma rápida, e que Al e Nb se difundiram em taxas menores.

O que se pode ressaltar à partir das análises das **FIG 80** e **FIG 81** é que Al forma uma maior quantidade de ferrita  $\delta$  e atrasa a nucleação de austenita e NbC. Como esperado, o acréscimo de Nb permite a formação desse carboneto a partir do líquido.

Uma análise mais profunda dos diagramas de Scheil ocorre com a verificação das fases durante a solidificação e a variação dos elementos de liga nas fases. As **FIG 80**, **FIG 81**, **FIG 82** e **FIG 83** apresentam estes valores. O Al diminui de forma pouco sensível a temperatura de início de solidificação, fato também verificado com o acréscimo de Nb.

Em relação às frações das fases, ficou mais evidente o comportamento anteriormente verificado, onde o Al estabiliza ferrita  $\delta$  e Nb permite a formação de NbC. Uma característica que se mostrou evidente nos aços com 0,3%Nb é que o aumento na fração de Al tornou possível a nucleação do NbC antes de ocorrer a nucleação da austenita. Assim é esperado que este carboneto esteja presente entre os grãos de ferrita  $\delta$  nos aços com 0,3%Nb e 7,0%Al.

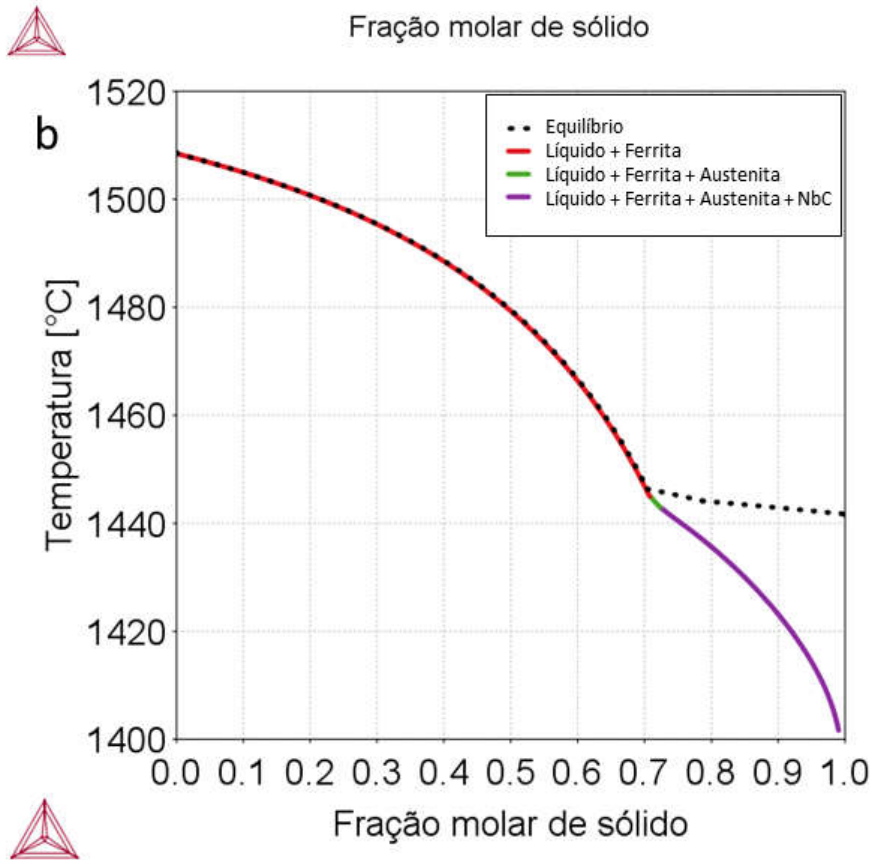
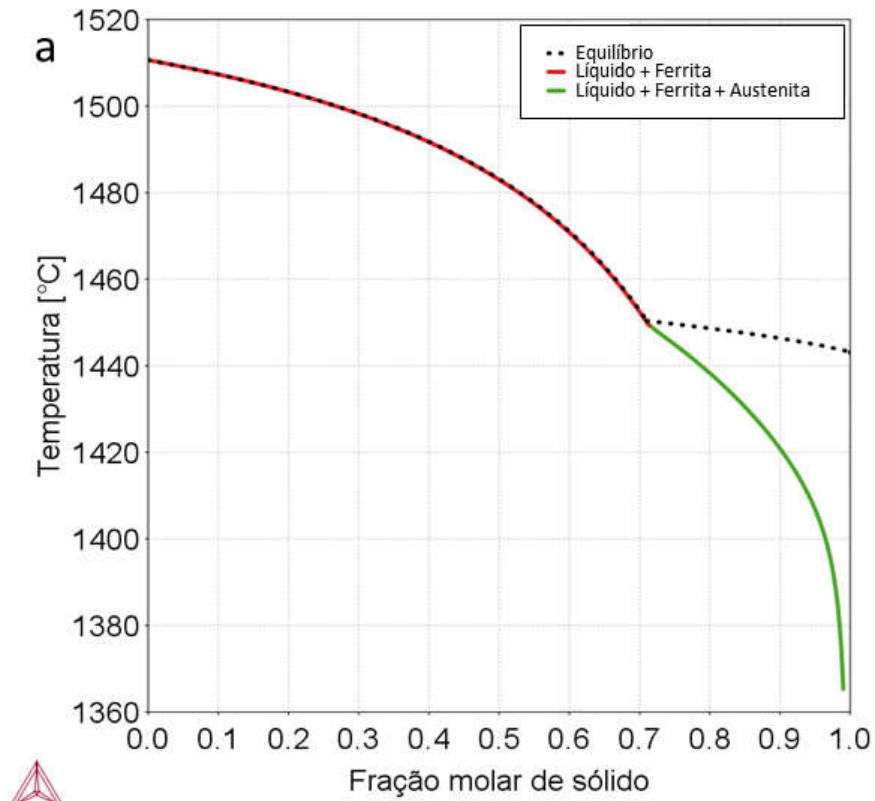
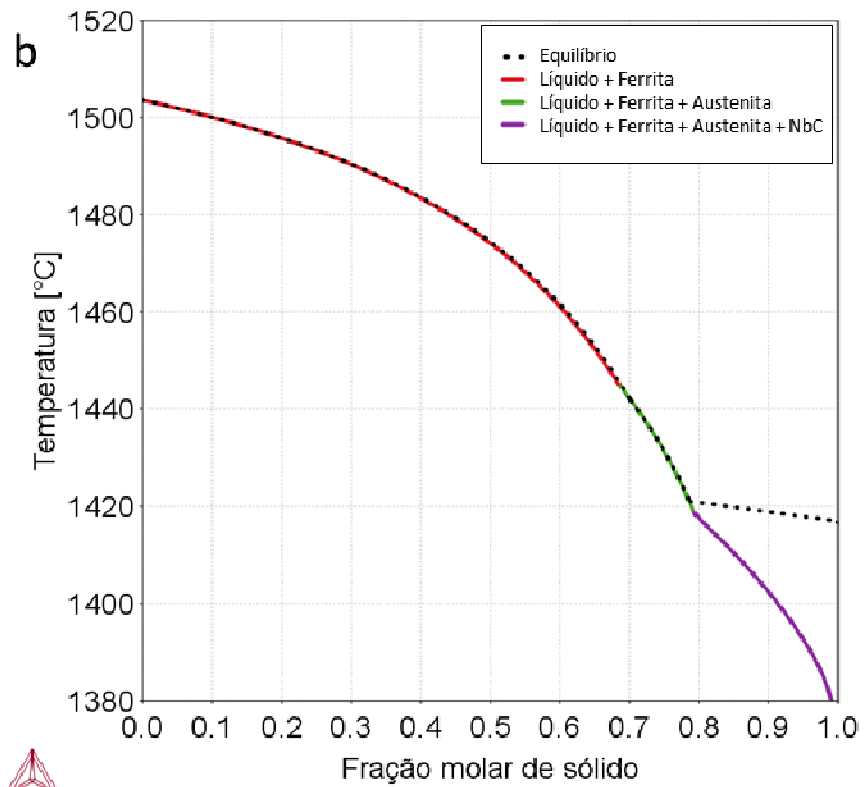
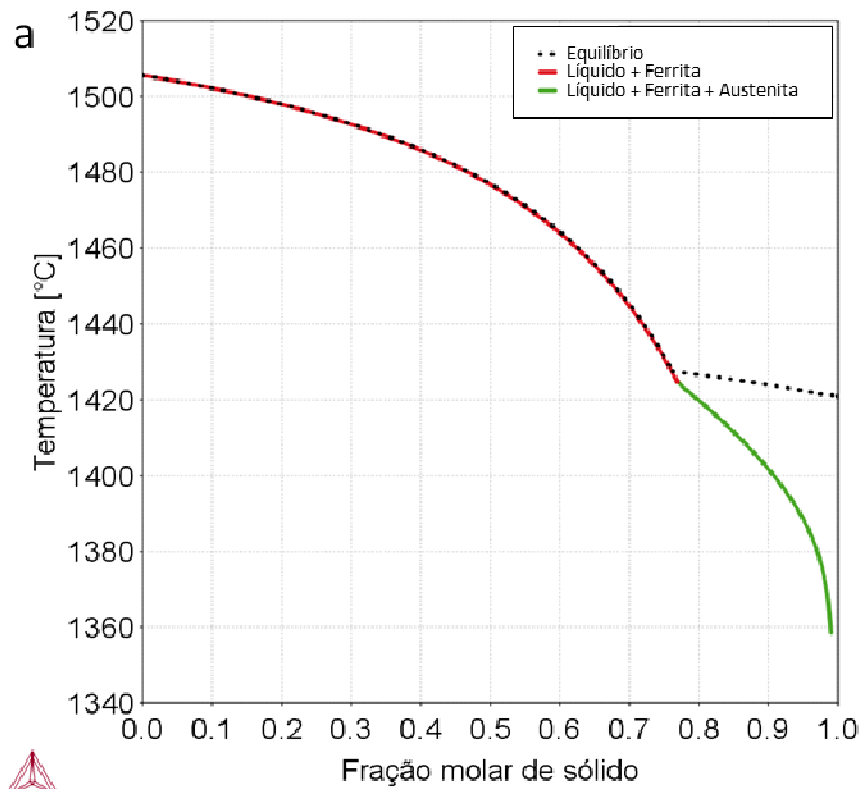


FIG 80 Diagrama de Scheil, a) 15 (0,1%Nb e 5,0%Al) b) 35 (0,3%Nb e 5,0%Al).



**FIG 81** Diagrama de Scheil, a) 17 (0,1%Nb e 7,0%Al) b) 37 (0,3%Nb e 7,0%Al).

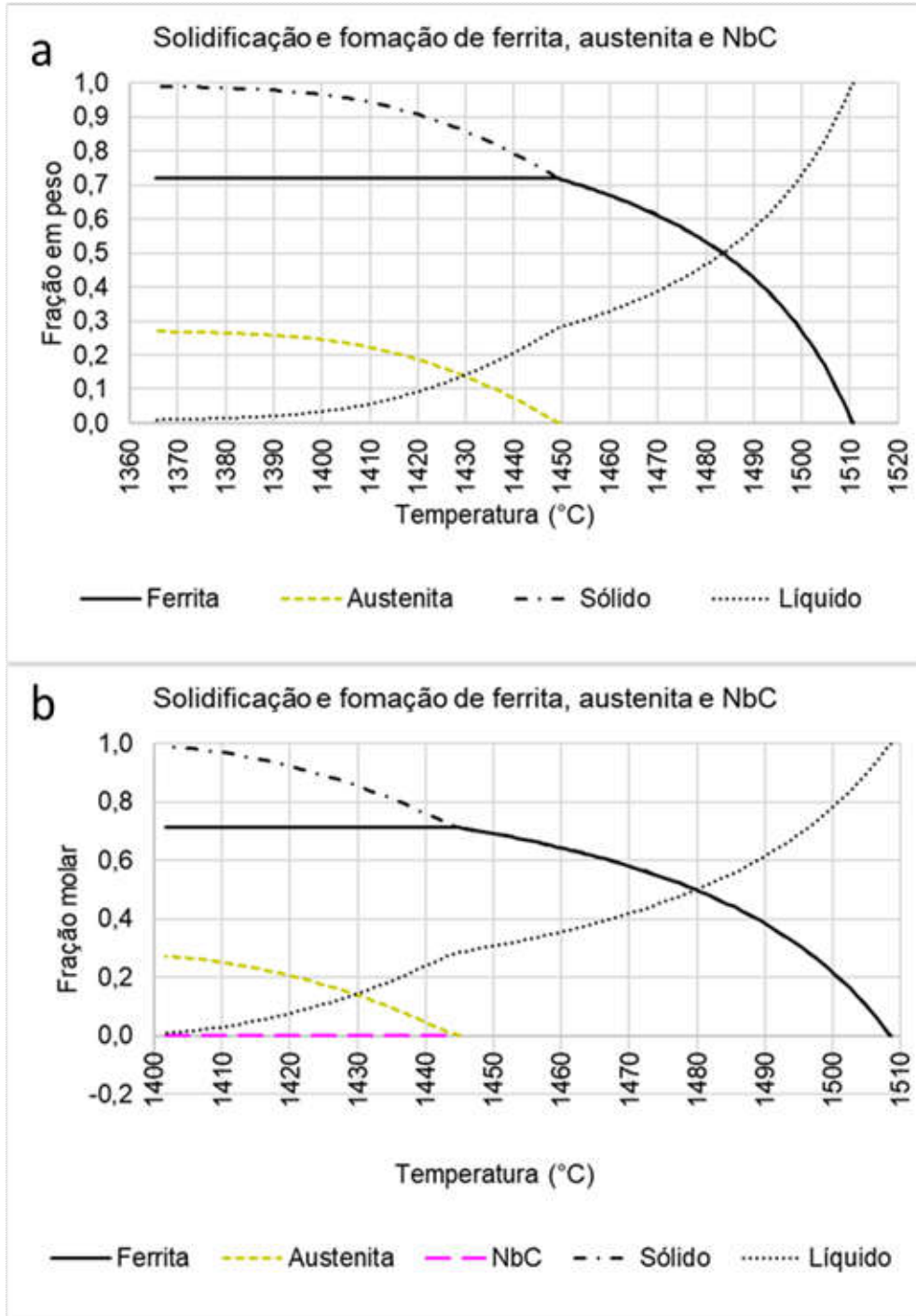
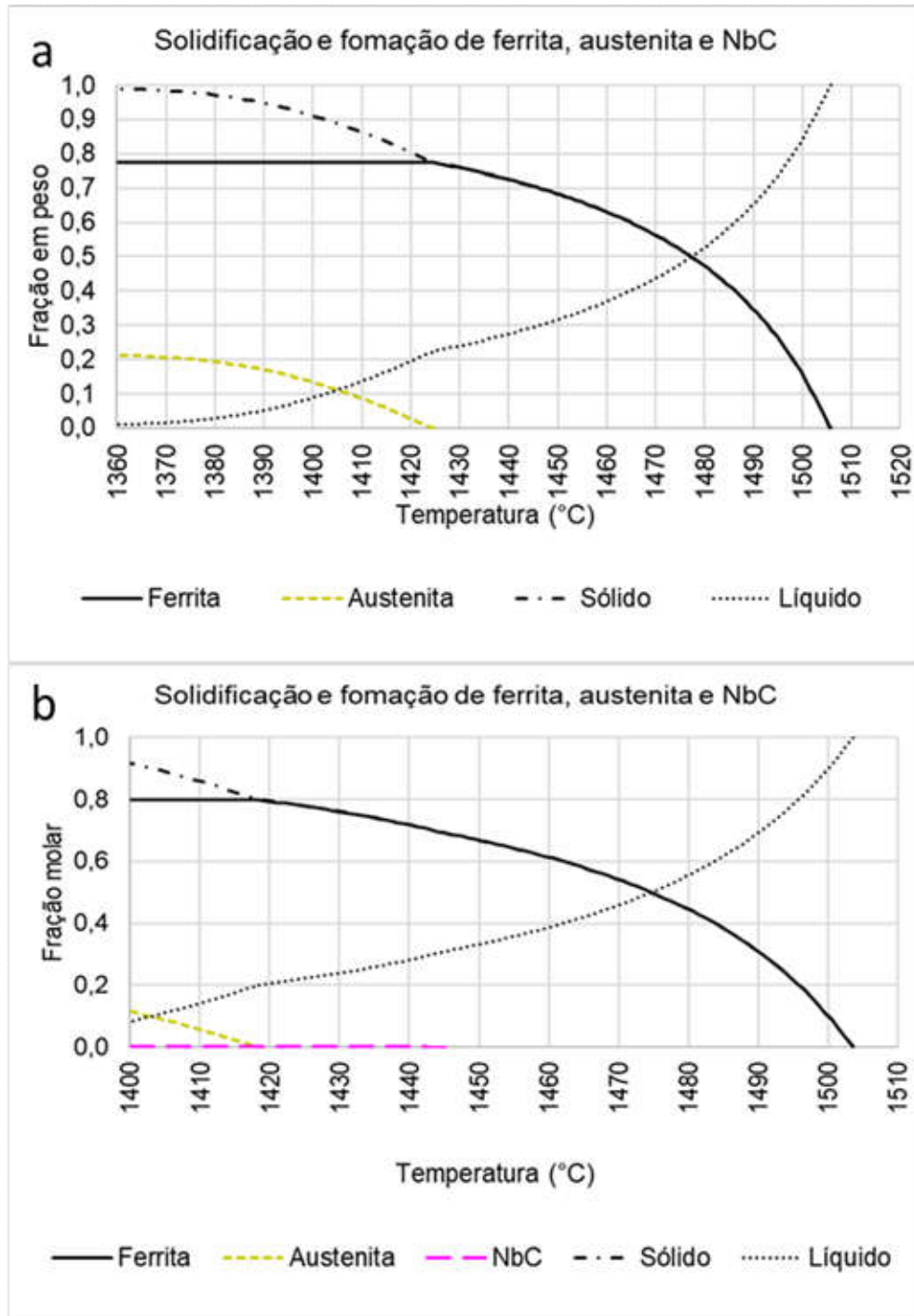


FIG 82 Fração de fases durante a solidificação, a) 15 (0,1%Nb e 5,0%Al) b) 35 (0,3%Nb e 5,0%Al).



**FIG 83** Fração de fases durante a solidificação, a) 17 (0,1%Nb e 7,0%Al) b) 37 (0,3%Nb e 7,0%Al).

Comparando a variação de Fe nas fases durante a solidificação, apresentada nas **FIG 84** e **FIG 85**, pôde-se notar que a nucleação de austenita ocorreu através do enriquecimento de Fe nessa fase. À medida que a solidificação avançou a quantidade de Fe nas fases diminui, uma vez que a maior fração dos

elementos de liga no líquido interdendrítico fez com que as fases passassem a se formar com maiores teores desses elementos também. As divergências ocorrem devido ao consumo de Nb e C com a formação de NbC, que pode ser visto na composição 37 (FIG 85) e mais significativamente no fim da solidificação da composição 35 (FIG 84).

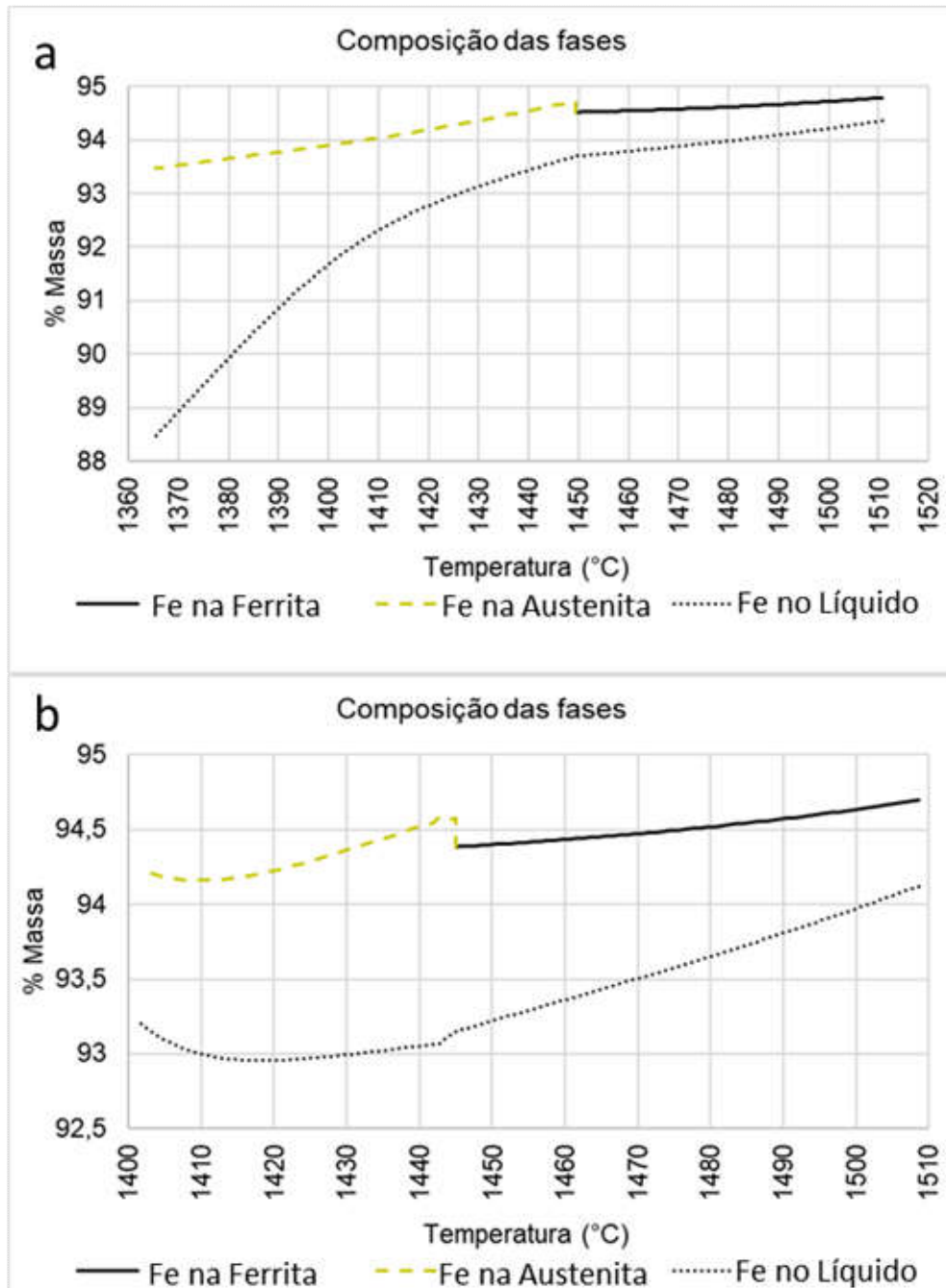


FIG 84 Fração de Ferro nas fases durante a solidificação, a) 15 (0,1%Nb e 5,0%Al) b) 35 (0,3%Nb e 5,0%Al).



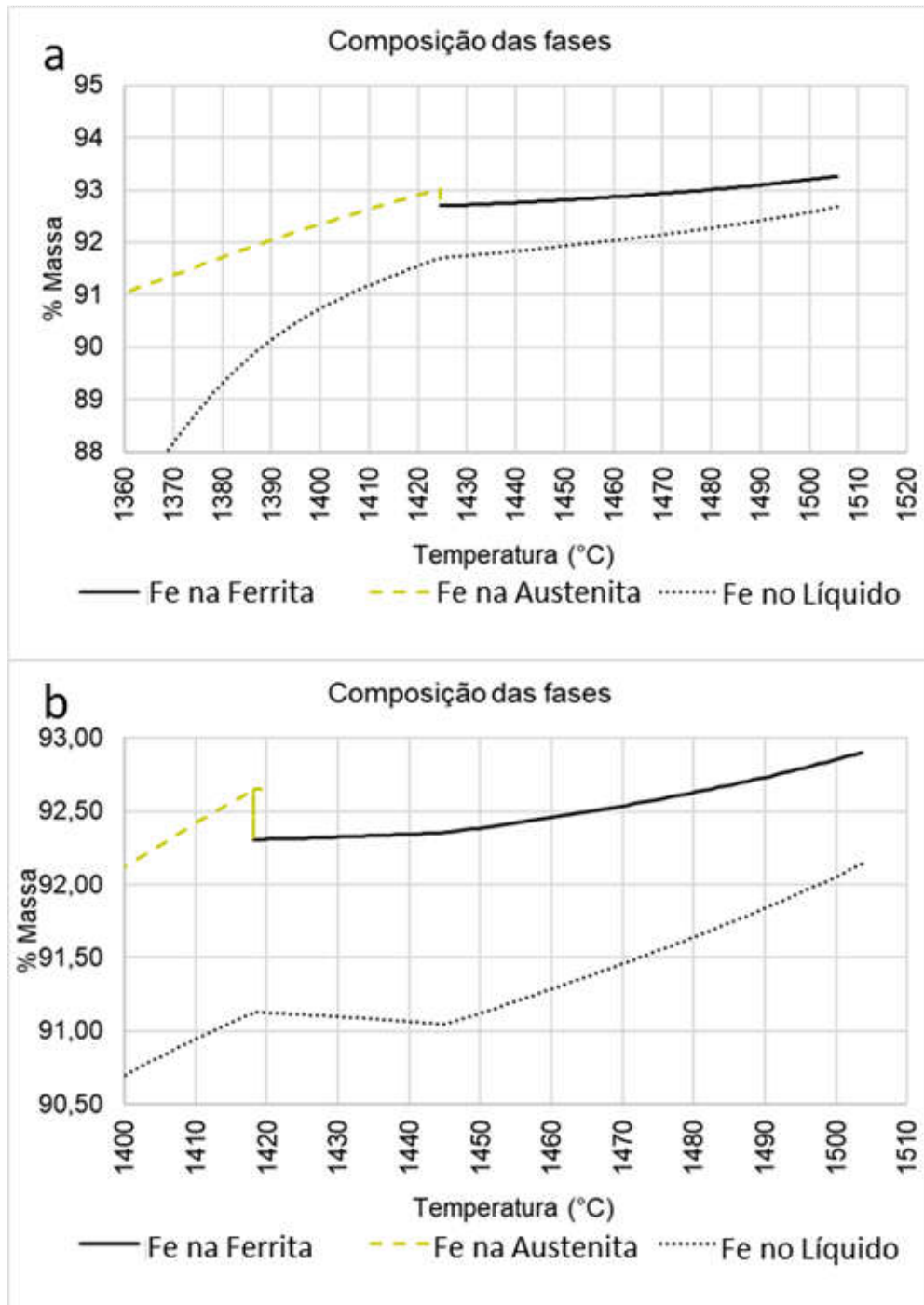


FIG 85 Fração de Ferro nas fases durante a solidificação, a) 17 (0,1%Nb e 7,0%Al) b) 37 (0,3%Nb e 7,0%Al).

Ao inverso do que ocorre com o Fe, Al aumenta nas fases com o decorrer da solidificação. Através das FIG 86 e FIG 87 pode-se observar um máximo de Al ocorrendo na austenita das composições 15 e 35, e teores maiores desse elemento

na ferrita  $\delta$  nas amostras 17 e 37, como esperado. O teor de Al da ferrita é maior que da austenita em todas as composições.

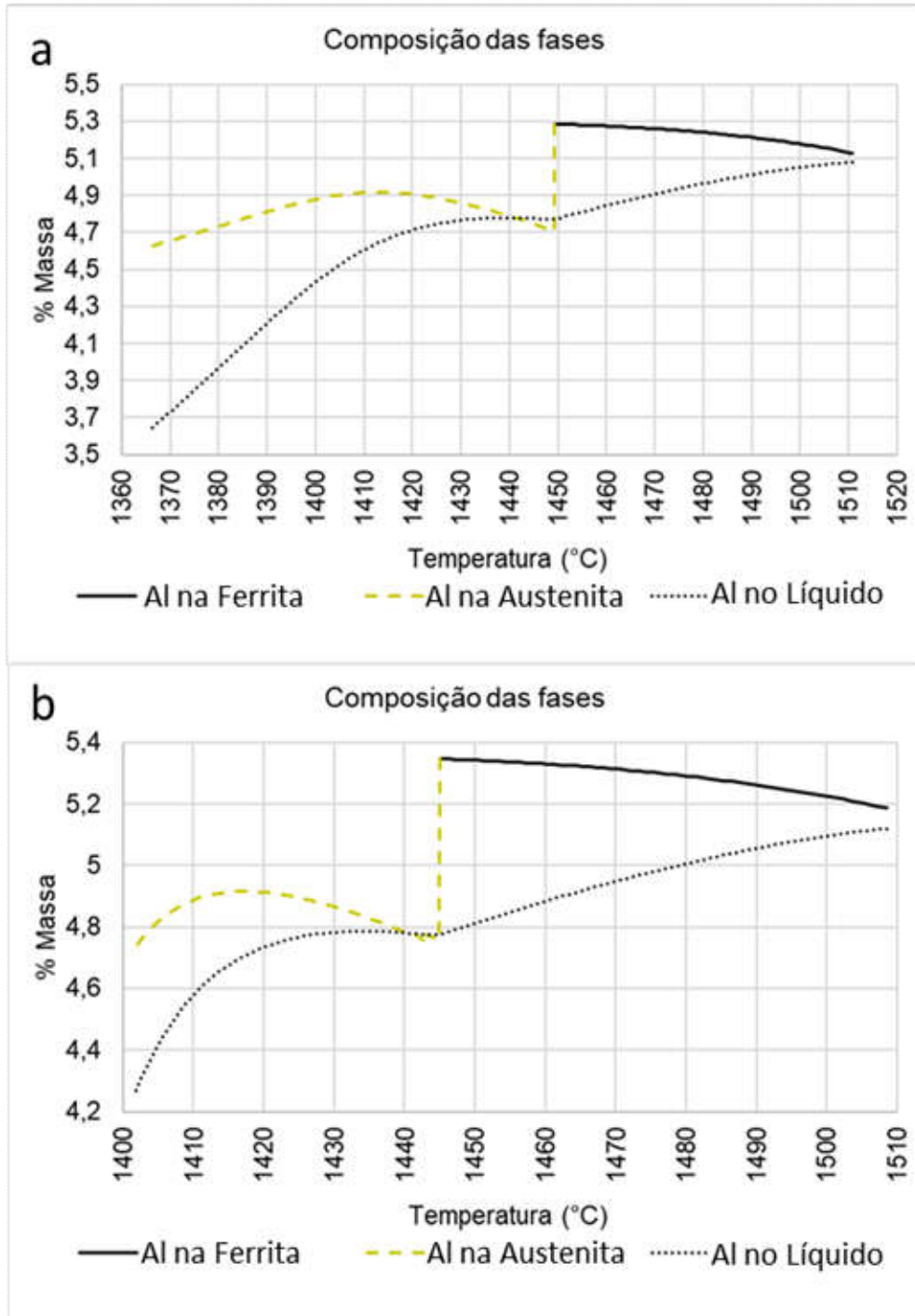
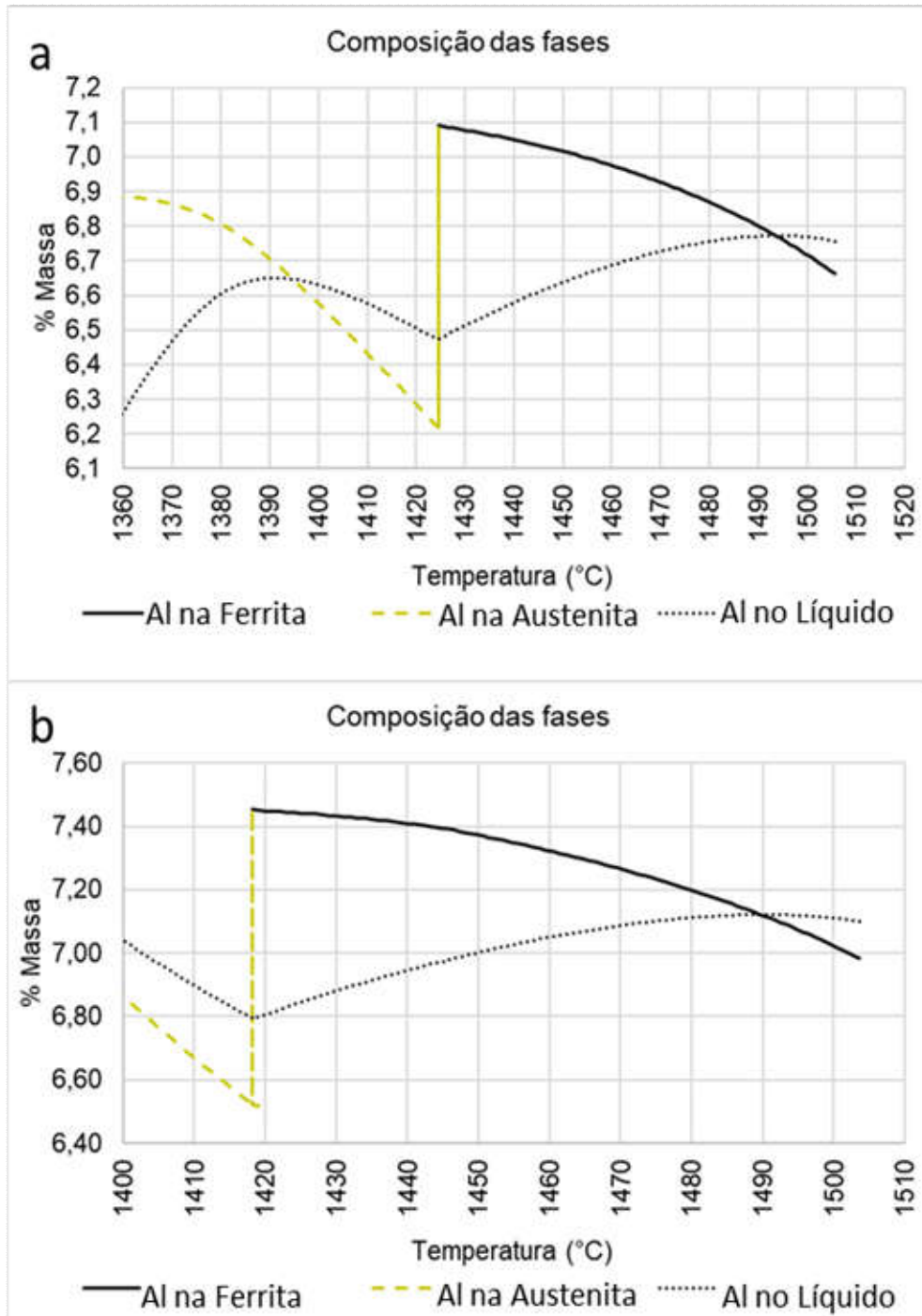


FIG 86 Fração de alumínio nas fases durante a solidificação, a) 15 (0,1%Nb e 5,0%Al) b) 35 (0,3%Nb e 5,0%Al).



**FIG 87 Fração de alumínio nas fases durante a solidificação, a) 17 (0,1%Nb e 7,0%Al) b) 37 (0,3%Nb e 7,0%Al).**

Os diagramas apresentados nas FIG 88 FIG 89 mostram que à medida que ocorreu a solidificação das composições 15 e 17, o teor de carbono do líquido aumentou gradativamente. Este efeito é esperado uma vez que a energia de Gibbs será menor para fases formadas por “Fe puro”. Um fator muito interessante é que o

comportamento é diferente com a nucleação de NbC nas composições 35 e 37, já que sua formação diminuiu o teor de C na austenita para teores próximos aos da ferrita. Essa menor quantidade de C na austenita teve efeitos sobre a formação dos carbonetos e intermetálicos no intercrítico, como será visto mais adiante nos diagramas de evolução de fases.

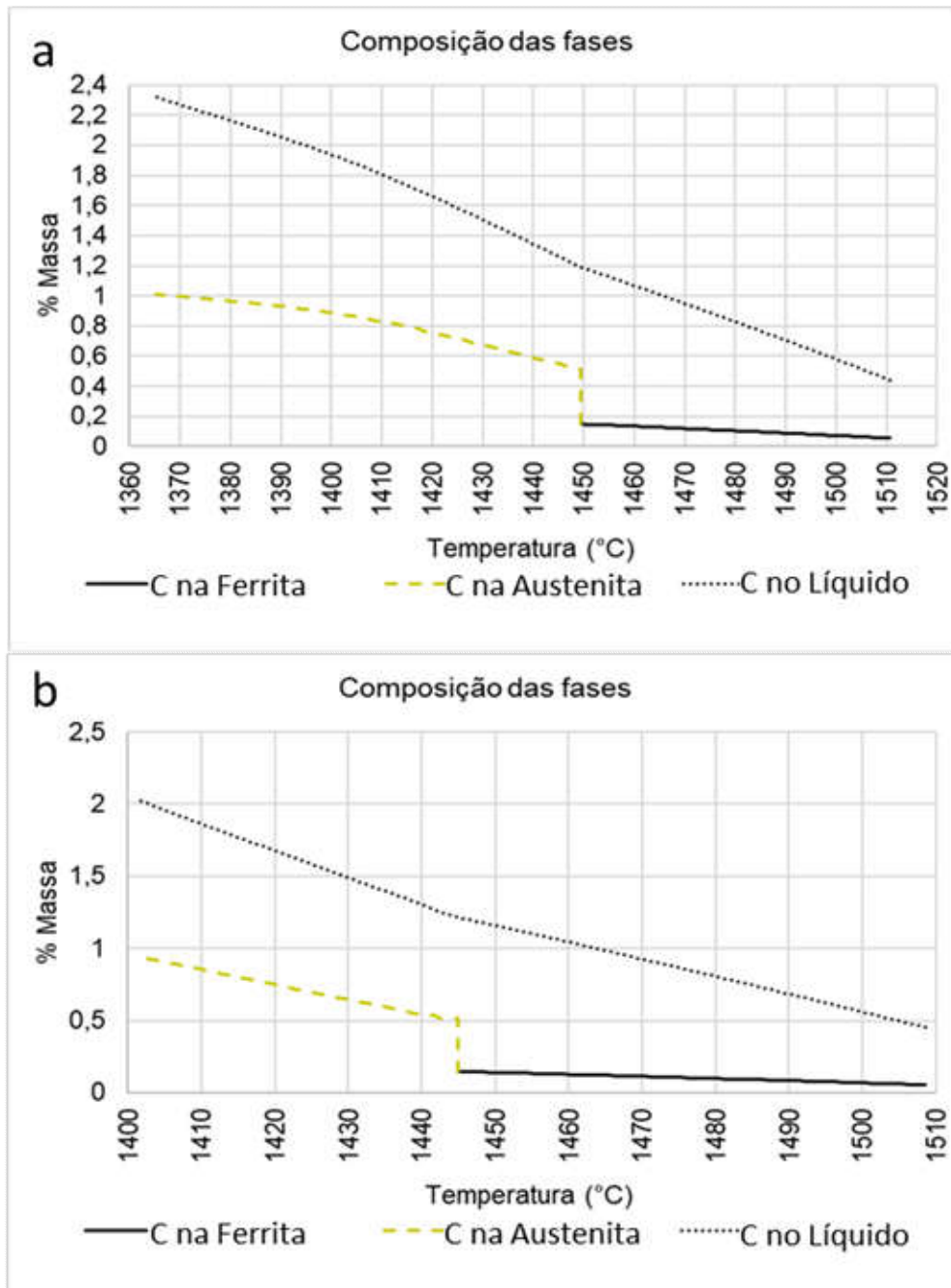
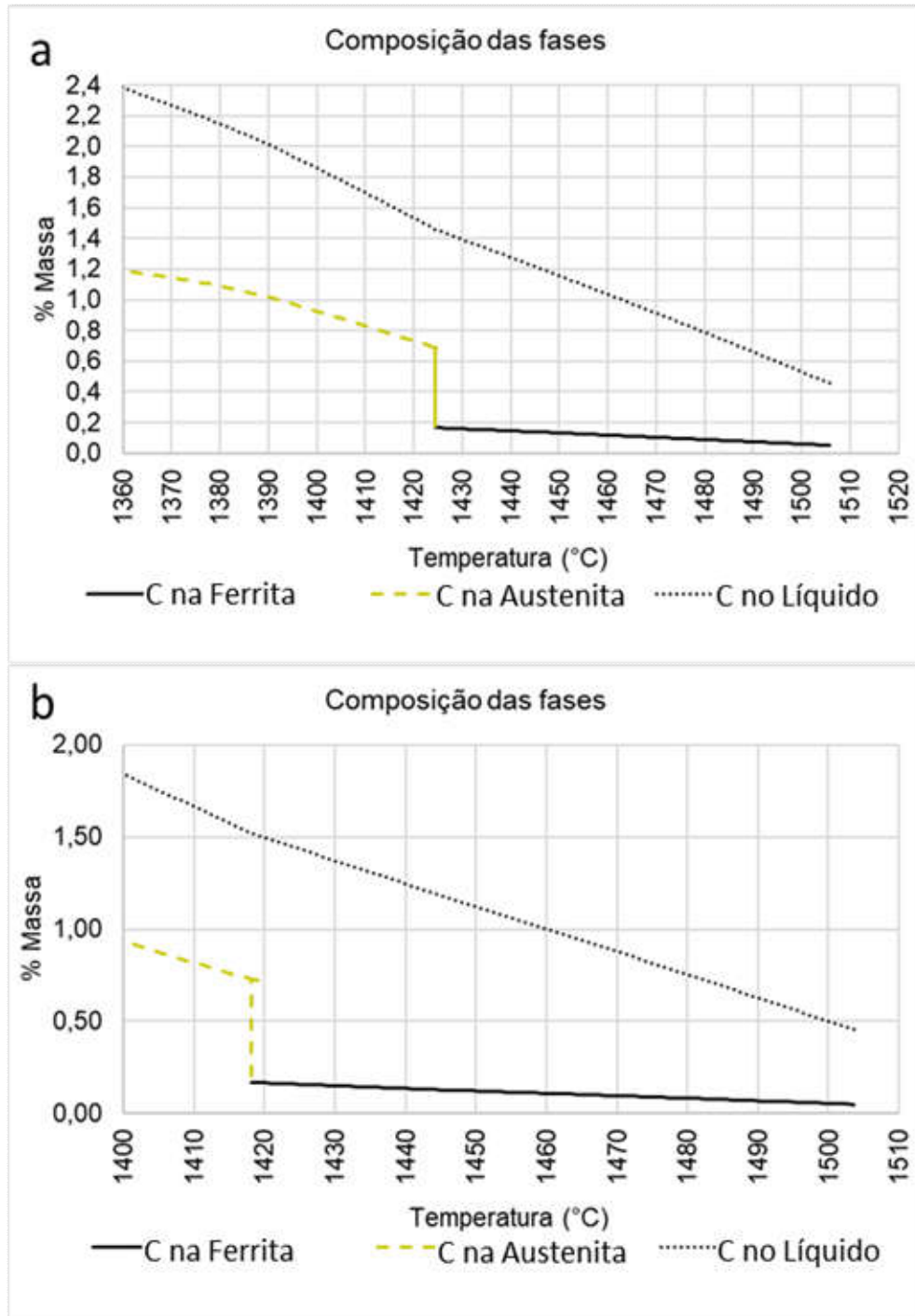


FIG 88 Fração de Carbono nas fases durante a solidificação, a) 15 (0,1%Nb e 5,0%Al) b) 35 (0,3%Nb e 5,0%Al).



**FIG 89 Fração de Carbono nas fases durante a solidificação, a) 17 (0,1%Nb e 7,0%Al) b) 37 (0,3%Nb e 7,0%Al).**

O comportamento do Nb na solidificação se mostrou análogo ao comportamento do carbono, uma vez que formaram um carboneto estequiométrico. Da mesma forma, pôde-se verificar, através das **FIG 90** e **FIG 91**, que nas composições 15 e 17 o Nb é enriquecido no líquido. Assim, no fim da solidificação, o

último sólido formado teve maior teor desse elemento. Como consequência, o NbC dessas ligas estará entre os grãos das fases formadas pela austenita.

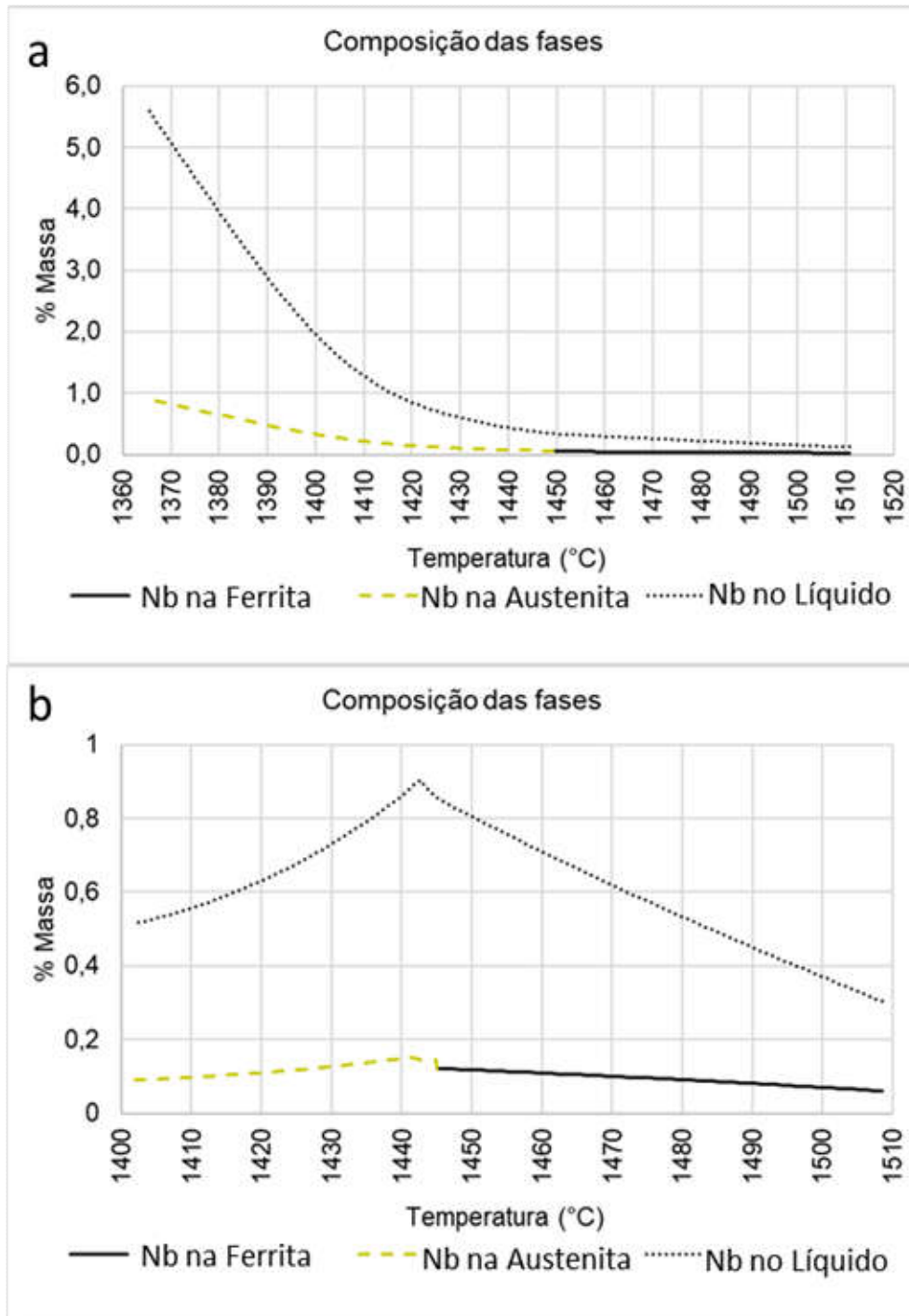


FIG 90 Fração de nióbio nas fases durante a solidificação, a) 15 (0,1%Nb e 5,0%Al) b) 35 (0,3%Nb e 5,0%Al).

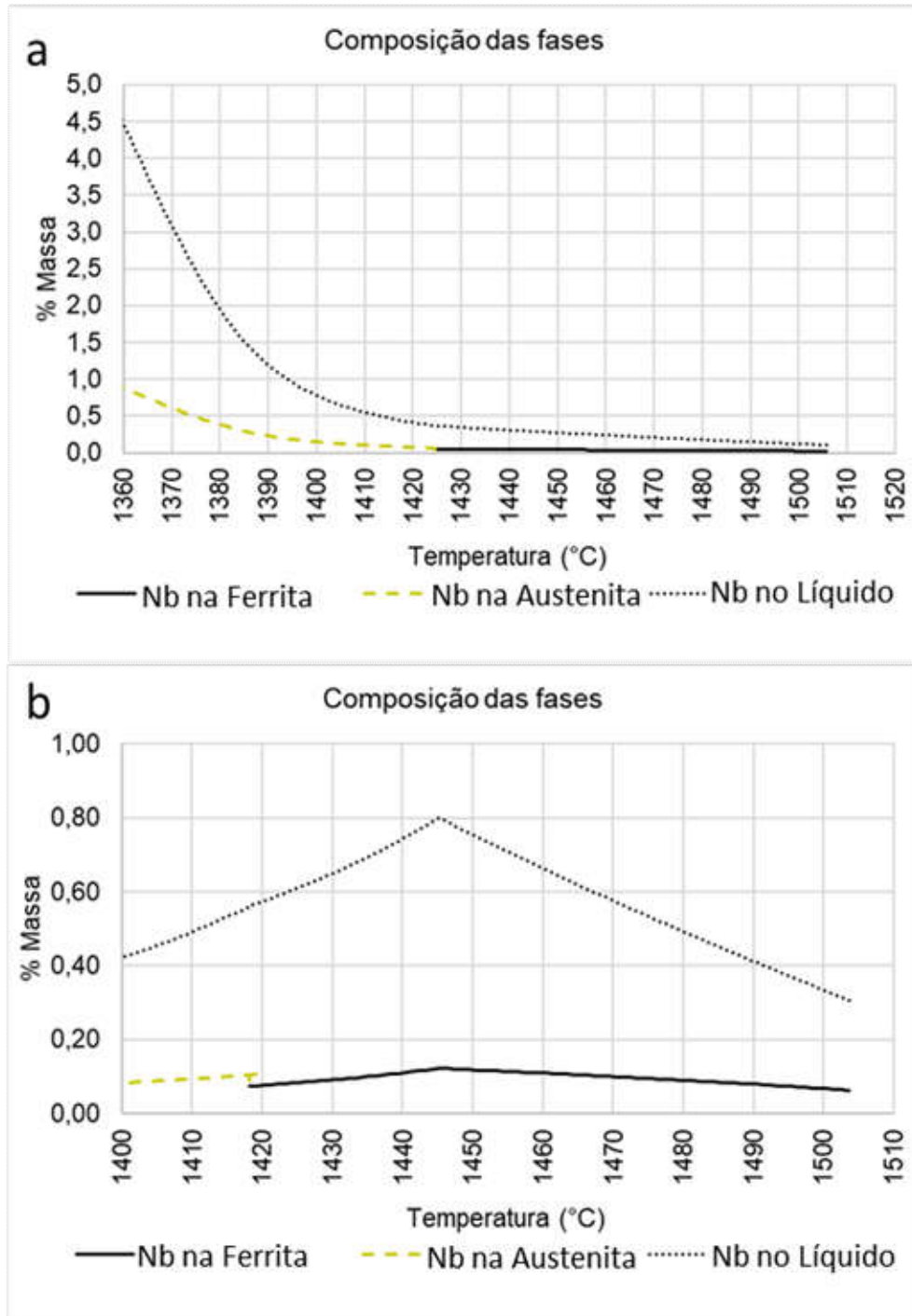


FIG 91 Fração de nióbio nas fases durante a solidificação, a) 17 (0,1%Nb e 7,0%Al) b) 37 (0,3%Nb e 7,0%Al).

### 5.3.2 DIAGRAMAS DE EVOLUÇÃO DE FASES

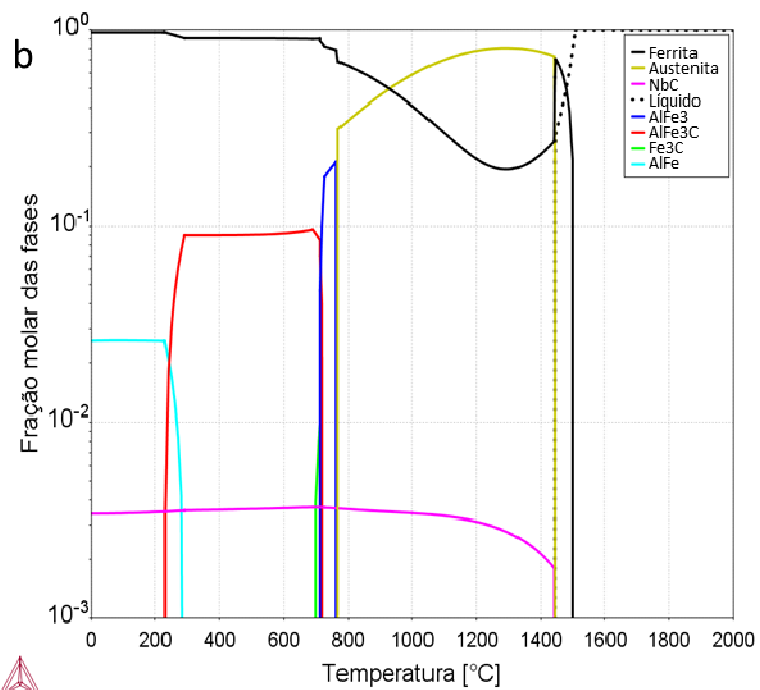
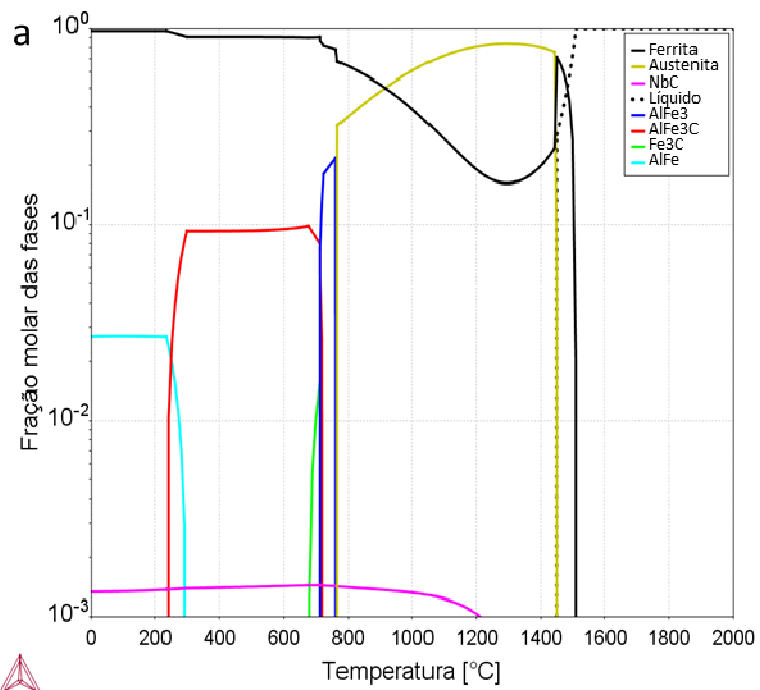
Através dos diagramas de Evolução de Fases pode-se verificar a ordem de nucleação e crescimento de cada uma das fases assim como nos Diagramas de

Fases. Porém, a partir da composição química fixa foi possível calcular a fração de cada fase de acordo com a temperatura de interesse.

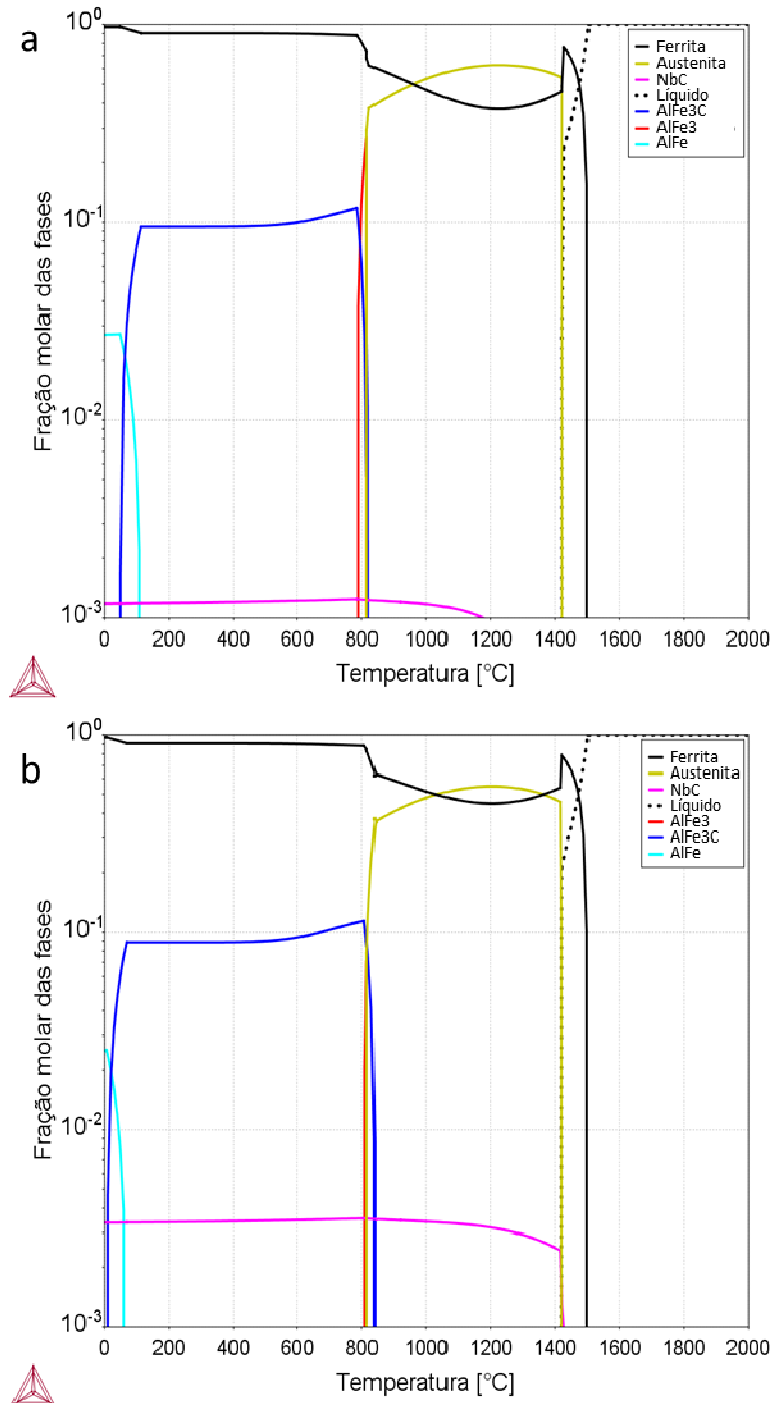
Nas **FIG 92** e **FIG 93** verifica-se que o acréscimo no teor de Nb permitiu NbC se nuclear em temperaturas. Nos aços com 0,1%Nb, o carboneto de nióbio se forma em torno de 1200°C, próximo à temperatura de mínimo de  $\delta$ . Nos aços com 0,3%Nb esse carboneto se formou no fim da solidificação. Outra característica bem marcante é a ocorrência de maior quantidade de NbC nos aços com maior quantidade de Nb. Este elemento, por consumir C para formação de carboneto, tende a aumentar um pouco a quantidade de ferrita  $\delta$ , por esse mesmo motivo forma-se menos austenita e carbonetos com Fe e Al.

Uma maior quantidade de alumínio modificou de forma contundente as frações das fases, onde pode-se ver, pelas **FIG 92** e **FIG 93**, uma maior quantidade de ferrita  $\delta$ , menor temperatura de formação de NbC e alteração nos intermetálicos e carbonetos formados a partir do euteóide. O menor teor de Al aumentou a temperatura de formação da fase Fe<sub>3</sub>AlC, que também ocorre até temperaturas menores. Em contrapartida, o intermetálico FeAl também se forma em temperaturas menores, fato não esperado uma vez que quanto mais Al, esperava-se um acréscimo da estabilidade de todas as fases envolvendo este elemento.



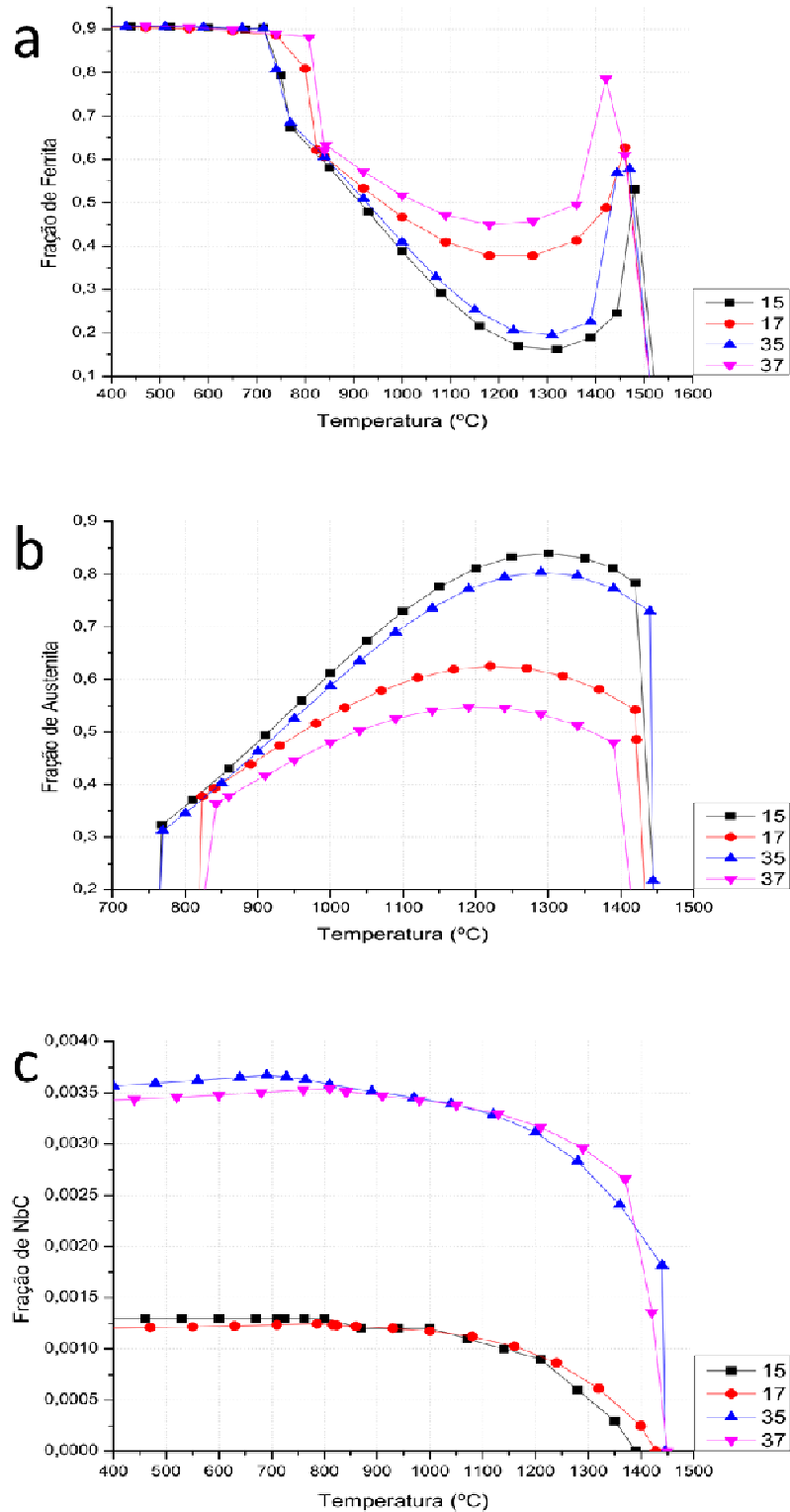


**FIG 92** Diagramas de evolução das fases com a temperatura, a) 15 (0,1%Nb e 5,0%Al) b) 35 (0,3%Nb e 5,0%Al).



**FIG 93** Diagramas de evolução das fases com a temperatura, a) 17 (0,1%Nb e 7,0%Al) b) 37 (0,3%Nb e 7,0%Al).

Uma outra forma de verificar os efeitos dos elementos de liga nas frações foi pela comparação fase a fase (**FIG 94**). Em suma Al e Nb estabilizam ferrita  $\delta$  e diminuem a fração de austenita, já a fração de NbC é proporcional ao teor de Nb.

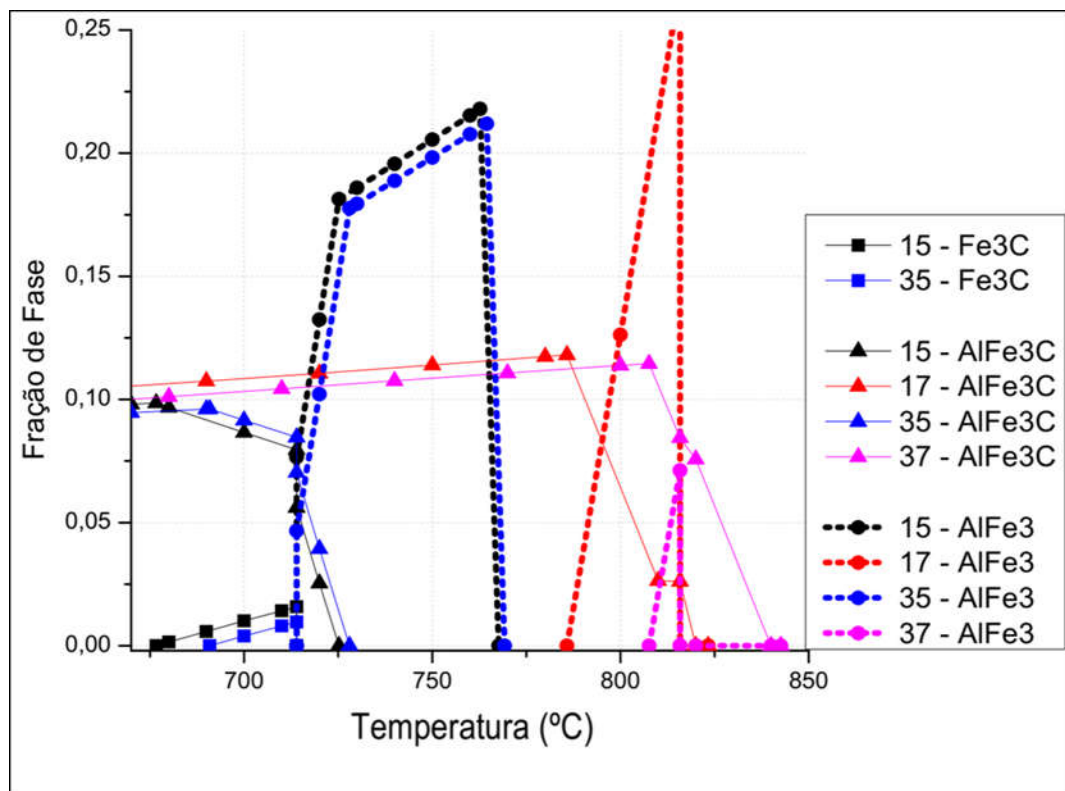


**FIG 94** Variações de a) Ferrita, b) Austenita e c) NbC conforme composição química.

A comparação dos carbonetos e intermetálicos formados no intercítico, apresentada na **FIG 95**, mostra que a principal mudança nas ligas deveu-se ao teor

de Al, o que não significa que Nb não teve participação. Ressaltando a influência do Nb, foi visto que esse elemento diminui o teor de C na austenita solidificada. Como consequência, a estabilidade dessa fase fica prejudicada, elevando ligeiramente a temperatura de transformação dos carbonetos e intermetálicos.

O teor de Al nas ligas modificou sensivelmente a decomposição da austenita, como visto através dos diagramas de fases. Uma menor fração desse elemento tornou possível a formação de cementita. Assim, enquanto nas ligas 35 e 37 ocorreu formação concorrente de  $\text{AlFe}_3$  e  $\text{AlFe}_3\text{C}$ , com estabilidade do carboneto, nas ligas 15 e 17  $\text{AlFe}_3$  foi consumido para formação de  $\text{AlFe}_3\text{C}$  e  $\text{Fe}_3\text{C}$ , comportamentos verificados através da **FIG 95**.



**FIG 95 Fração de Fe<sub>3</sub>C, AlFe<sub>3</sub>C e AlFe conforme composição química**

Uma vez que a termodinâmica das ligas apresentou variações significativas e interessantes entre as quatro ligas analisadas até aqui, estas composições se mostraram promissoras para produção, mesmo com as diferenças cinéticas esperadas devido ao resfriamento, assim procedeu-se os trabalhos de fusão e laminação.

#### 5.4 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL.

As amostras laminadas de desbaste foram analisadas através de DSC, como forma de comparar os dados termodinâmicos e experimentais. A **FIG 96** apresenta os ciclos térmicos completos de aquecimento e resfriamento das amostras.

Algumas características apresentadas pelos dados termodinâmicos são confirmadas através de DSC. As análises termodinâmicas apontaram que a decomposição da austenita se dá de forma análoga nas amostras 15-1250 e 35-1250 e nas amostras 17-1250 e 37-1250, uma vez que as fases formadas são as mesmas nas composições citadas (vide **FIG 95**). Análises de DSC obtidas indicam formato de pico e temperaturas de eventos semelhantes para as amostras 15-1250 e 35-1250 (**FIG 96**), o mesmo ocorre para as amostras 17-1250 e 37-1250 (**FIG 97**), sendo possível observar concordância entre as análises.

Algumas diferenças entre os dados termodinâmicos e análises de DSC também foram observados. A curva de DSC apontou uma maior variação na temperatura de transformação no aquecimento, podendo ocorrer entre 700°C e 900°C para amostras 17-1250 e 37-1250. No resfriamento, as amostras se comportaram de forma congruente ao apresentado pelos dados termodinâmicos, onde observou-se uma convolução dos picos de formação dos carbonetos.

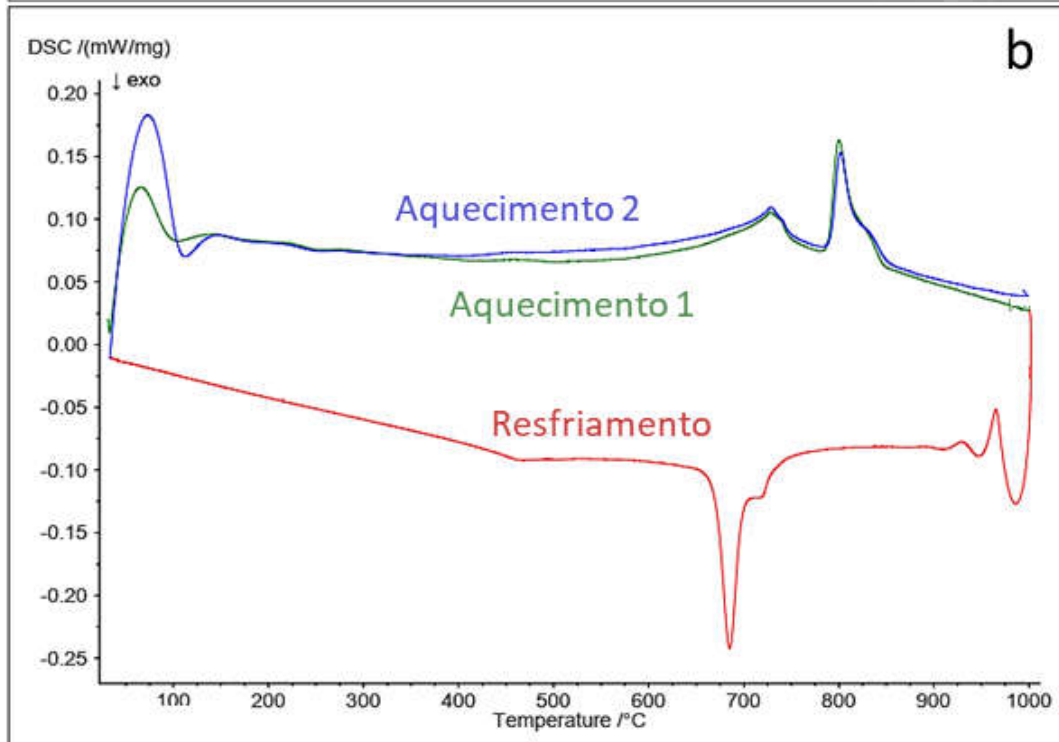
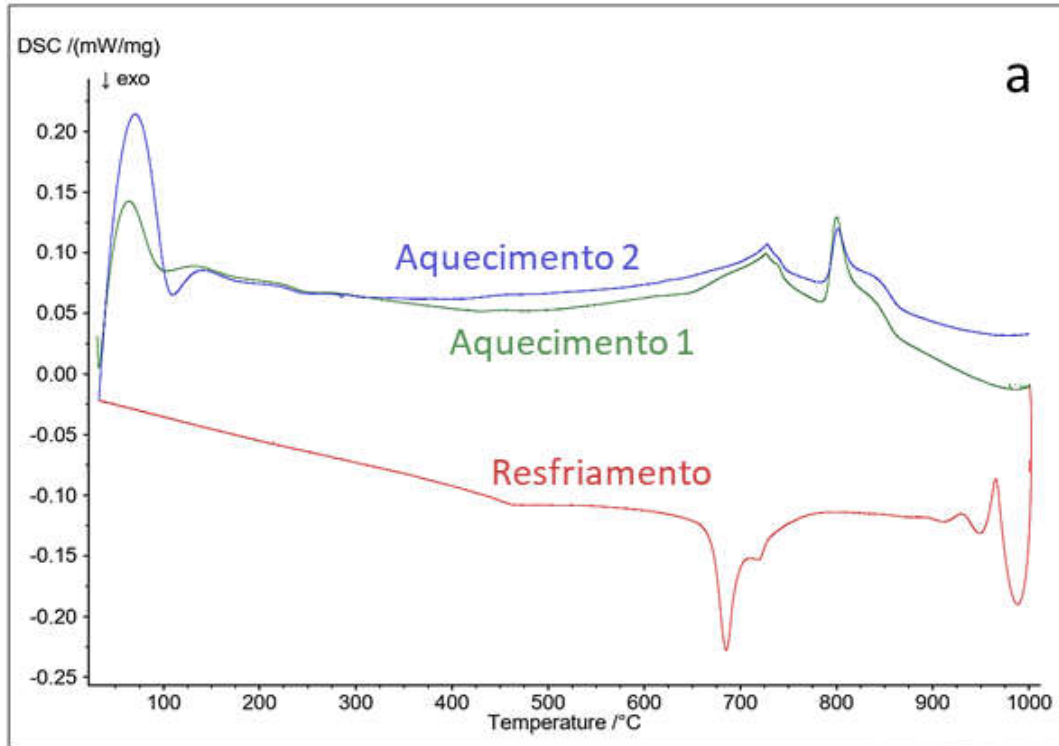


FIG 96 Calorimetria exploratória diferencial das amostras a) 15-1250, b) 35-1250.

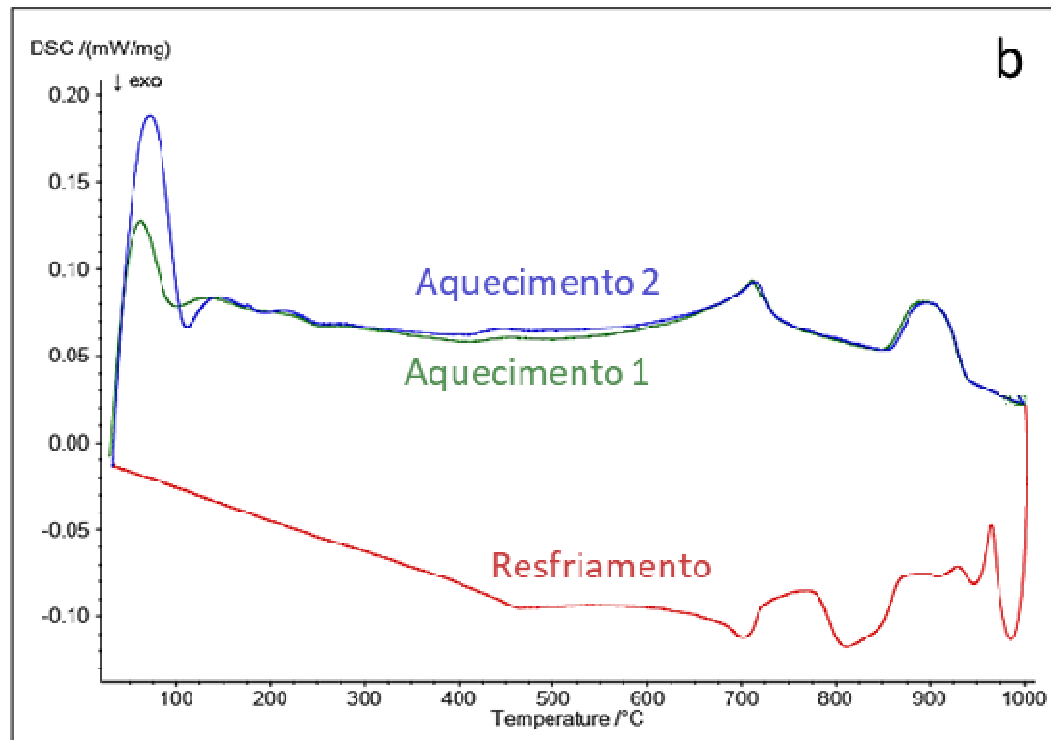
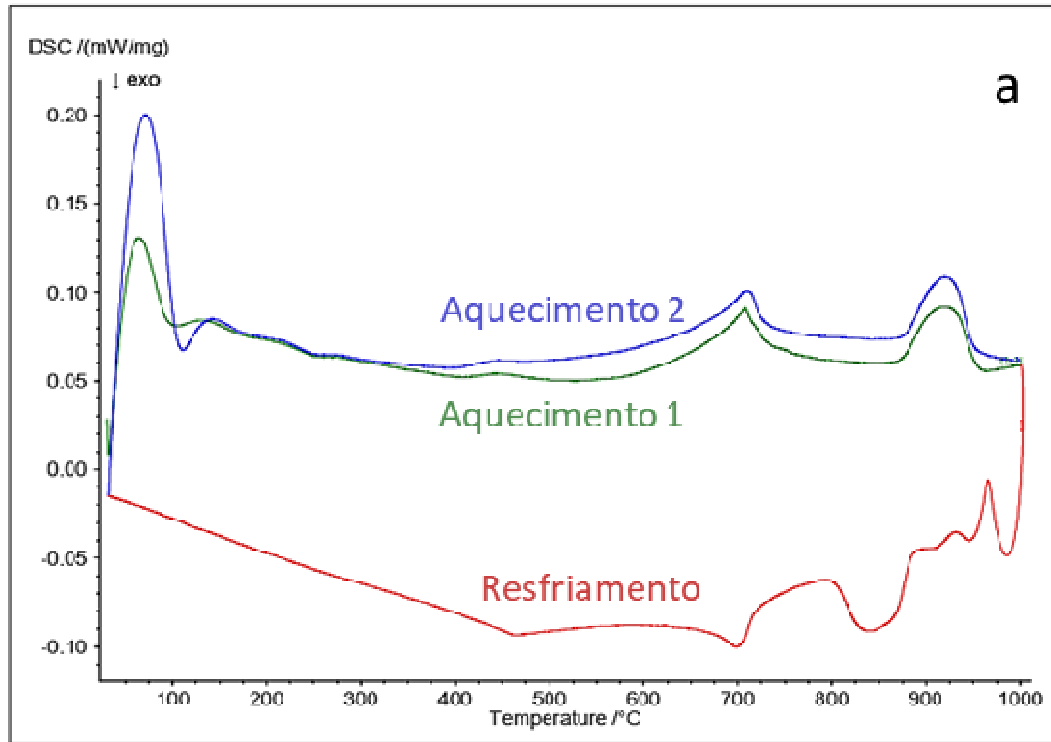


FIG 97 Calorimetria exploratória diferencial das amostras a) 17-1250, b) 37-1250.

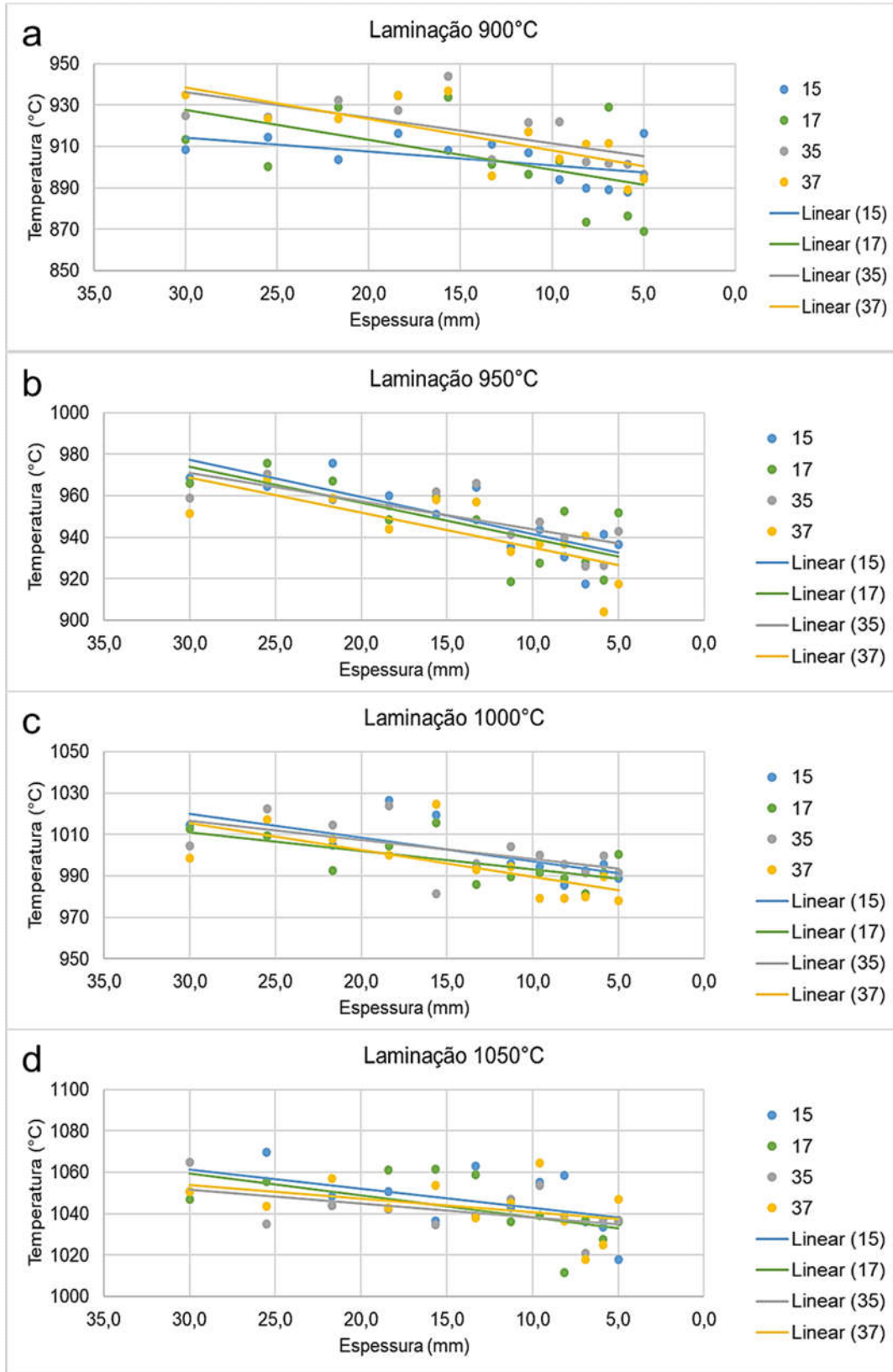
## 5.5 LAMINAÇÃO A QUENTE

Posteriormente à laminação de desbaste foi realizada à laminação a quente de acabamento. A temperatura considerada em cada passe é a média entre as temperaturas de entrada e saída do laminador, com curva representada pela regressão linear, com valores apresentados na **FIG 98**.

A regressão linear das temperaturas mostra que, em média, as amostras foram laminadas em temperaturas compatíveis, com pequeno resfriamento, bem típico de laminação a quente, sugerindo que a laminação de acabamento atingiu uma excelente qualidade.

Após laminação a quente foram retiradas amostras na direção normal à laminação para análise das características do material. Foi analisada a microestrutura através de Microscopia Eletrônica de Varredura em todas as amostras laminadas.





**FIG 98** Temperaturas medidas de laminação a quente por passe visando a) 900°C, b) 950°C, c) 1000°C e d) 1050°C.

## 5.6 MICROESTRUTURA

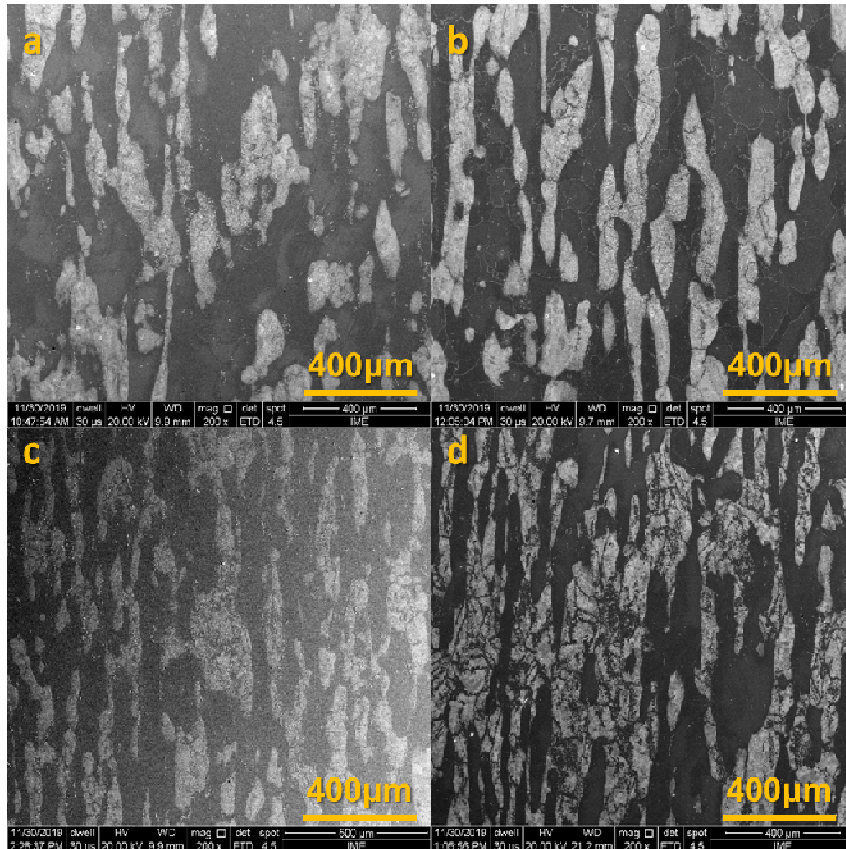
A análise microestrutural foi realizada identificando como seria possível a formação de cada fase com auxílio da técnica de EDS. A correta identificação de fases e microconstituintes nestes aços só pode ser realizada através de microscopia eletrônica de transmissão, uma vez que, morfologicamente,  $\text{AlFe}_3$  e  $\text{AlFe}_3\text{C}$  podem ter morfologias similares, ocorrendo na forma de lamelas e glóbulos de acordo com a difusão e enriquecimento de Al promovido pela temperatura de deformação a quente e taxa de deformação. O intermetálico AlFe pode também apresentar-se na forma de glóbulos, desta forma são esperadas lamelas de  $\text{AlFe}_3$ ,  $\text{AlFe}_3\text{C}$  e Cementita, além de glóbulos de  $\text{AlFe}_3$ ,  $\text{AlFe}_3\text{C}$  e AlFe.

### 5.6.1 MICROESTRUTURA DAS AMOSTRAS LAMINADAS DE DESBASTE

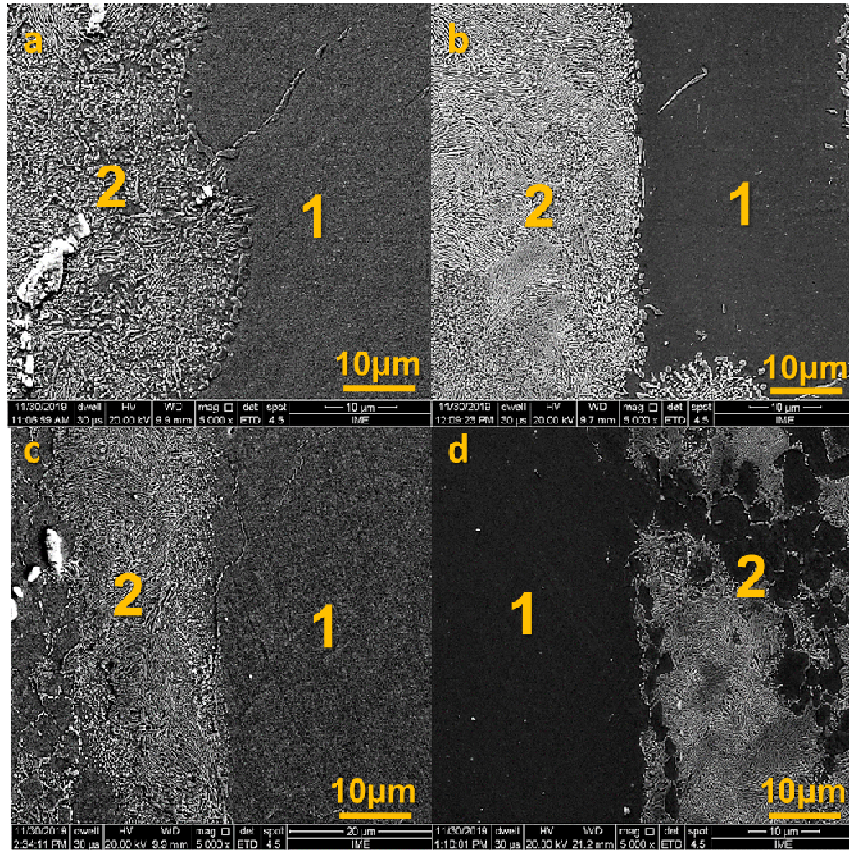
Baixos aumentos foram utilizadas para analisar a forma geral da microestrutura das amostras laminadas de desbaste. A formação de bandas ocorreu em todas as amostras, como pode ser observado na **FIG 99**. Os aços com maiores teores de Al apresentaram bandas relativamente mais finas. Este efeito fica mais pronunciado quando comparado o teor de Nb, que além de promover bandas mais finas promoveu uma maior ocorrência de ferrita a partir da austenita, que está em consonância com as análises termodinâmicas que indicaram que esta fase tem menor teor de carbono. A diminuição na largura das bandas com o aumento dos elementos de liga pode estar relacionada a maior atividade nessas ligas, que promove a geração de maior quantidade de núcleos de formação de fases nos aços. O processo de formação das bandas é o mesmo que apresentado na **FIG 32**, com menores distâncias entre as fases e conseqüentemente menor largura de banda.

Análises em maiores aumentos apresentadas na **FIG 99** mostram morfologias diferentes das fases oriundas da austenita, onde as amostras com maior teor de alumínio apresentam maior predominância de fases lamelares, enquanto amostras com menor teor de Al apresentam microestruturas mais complexas. A complexidade dessas microestruturas está ligada aos diferentes campos atravessados durante o resfriamento. Como visto nas análises termodinâmicas, em

amostras com menor teor de Al ocorrem mais transformações de fase nas temperaturas abaixo do eutetóide, conseqüentemente são formados mais grãos e uma microestrutura mais fragmentada.



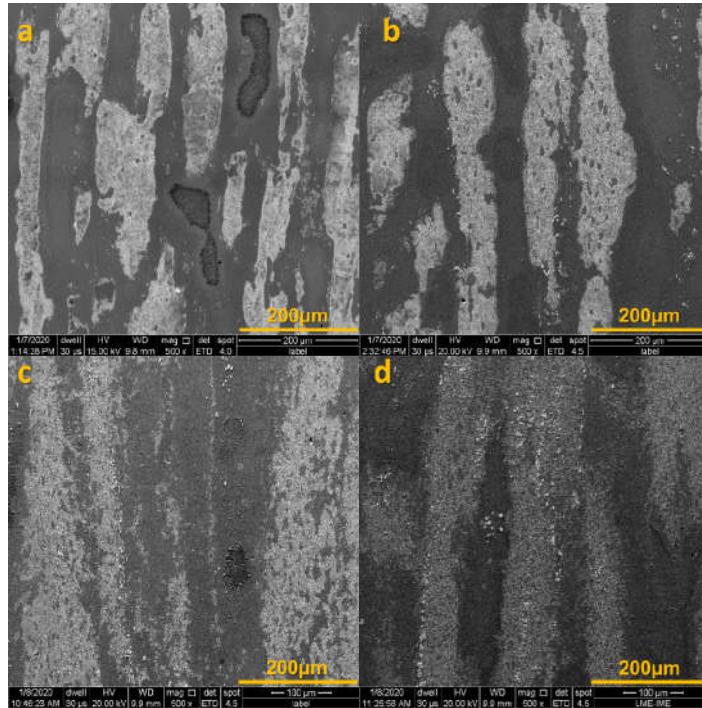
**FIG 99** Aspecto da microestrutura em 200x de aumento nominal das amostras a) 15-1250, b) 17-1250, c) 35-1250 e d) 37-1250. As regiões escuras são formadas por ferrita  $\delta$  e as regiões claras formadas por fases oriundas da austenita. MEV, nital 2%.



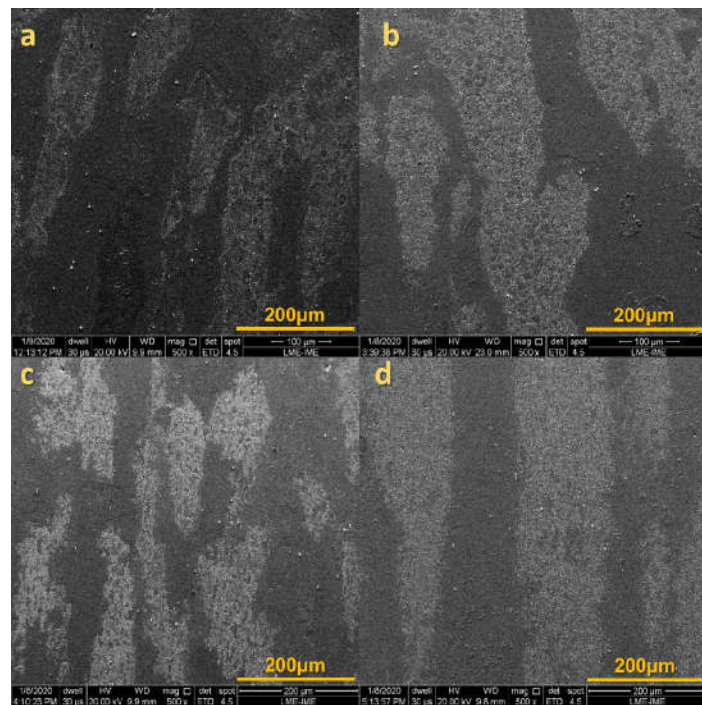
**FIG 100** Aspecto da microestrutura em 5000x de aumento nominal das amostras a) 15-1250, b) 17-1250, c) 35-1250 e d) 37-1250. A região 1 é formada por ferrita  $\delta$  e a região 2 é formada por fases oriundas da austenita. MEV, nital 2%.

### 5.6.2 MICROESTRUTURA DE LAMINADAS A QUENTE DE ACABAMENTO

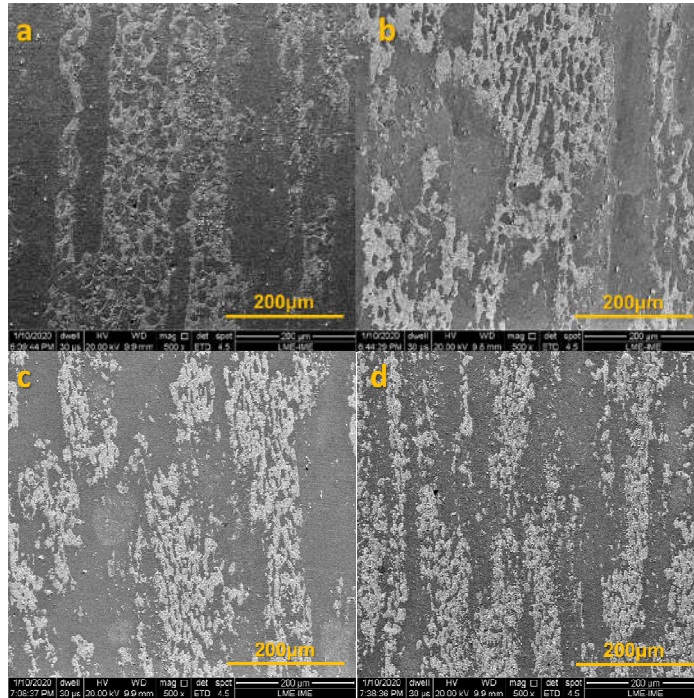
A primeira característica que foi avaliada após a laminação a quente de acabamento é se as bandas sofreram modificações com a deformação em diferentes temperaturas. Todas as amostras apresentaram comportamento parecido. As **FIG 101**, **FIG 102**, **FIG 103** e **FIG 104** apresentam pequenas modificações na interface entre as bandas, sem eliminar o bandeamento das microestruturas. Quando comparado com às amostras laminadas de desbaste, pode-se verificar que a maior deformação contribuiu para o alinhamento dos grãos. Com excessão das amostras 17, todas as outras apresentam esse comportamento. Este fenômeno não pode ser suprimido na faixa de temperatura utilizada para deformação a quente, que foi de 900°C à 1050°C.



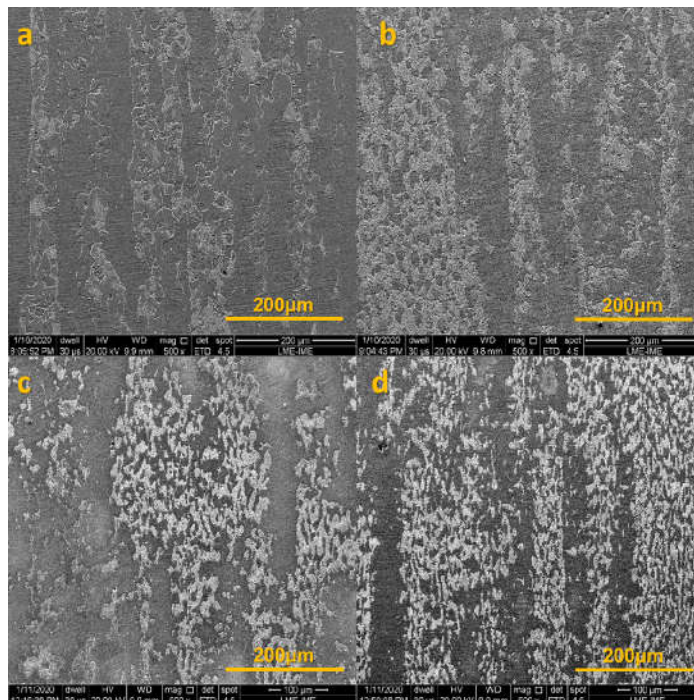
**FIG 101** Aspecto da microestrutura em 500x de aumento nominal das amostras a) 15-900, b) 15-950, c) 15-1050 e d) 15-1100. As regiões escuras são formadas por ferrita  $\delta$  e as regiões claras formadas por fases oriundas da austenita. MEV, nital 2%.



**FIG 102** Aspecto da microestrutura em 500x de aumento nominal das amostras a) 17-900, b) 17-950, c) 17-1050 e d) 17-1100. As regiões escuras são formadas por ferrita  $\delta$  e as regiões claras formadas por fases oriundas da austenita. MEV, nital 2%.



**FIG 103** Aspecto da microestrutura em 500x de aumento nominal das amostras a) 35-900, b) 35-950, c) 35-1050 e d) 35-1100. As regiões escuras são formadas por ferrita  $\delta$  e as regiões claras formadas por fases oriundas da austenita. MEV, nital 2%.



**FIG 104** Aspecto da microestrutura em 500x de aumento nominal das amostras a) 37-900, b) 37-950, c) 37-1050 e d) 37-1100. As regiões escuras são formadas por ferrita  $\delta$  e as regiões claras formadas por fases oriundas da austenita. MEV, nital 2%.

Maiores aumentos mostraram que a elevação da temperatura de laminação a quente eleva a complexidade da microestrutura. A formação de fases lamelares ocorre em maior quantidade nas laminadas em temperaturas mais baixas.

O bandeamento da microestrutura modelado por Jäegle (2007) pôde ser verificado em todas as composições, assim, conclui-se que maiores temperaturas, apesar de não eliminar as bandas, geram interface mais irregular entre elas.

A ocorrência de NbC ficou dentro dos parâmetros esperados, alinhados com a microestrutura, com formatos próximos aos apresentados por Zargaran e colaboradores (2014). Nestes aços não foram encontradas trincas, fator que pode ser eventualmente atribuído à presença destes carbonetos.

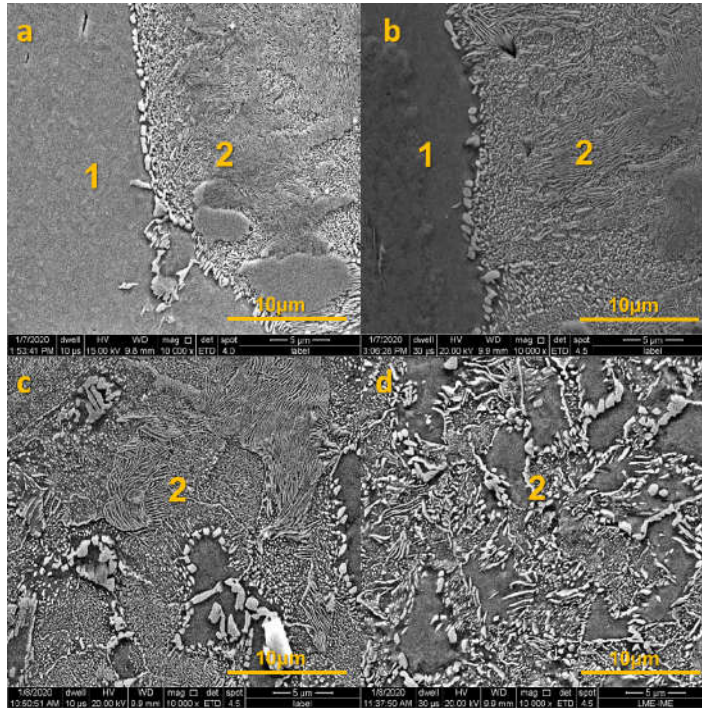
A formação de carbonetos a partir da ferrita delta também ocorreu nos moldes definidos por Rana (2014) e Zuazo e colaboradores (2014), mostrando-se uma condição viável, onde as fases podem se formar a partir de ferritas ricas em elementos de liga.

Também ficou clara a formação de carbonetos em contornos de grão, intercalados e na forma de lamelas como identificado por Cheng e colaboradores (2014). Conforme a composição do grão de origem, cada região da amostra pode apresentar uma morfologia diferente, em lamelas ou glóbulos, o que já havia sido reportado por Kim e colaboradores (2015).

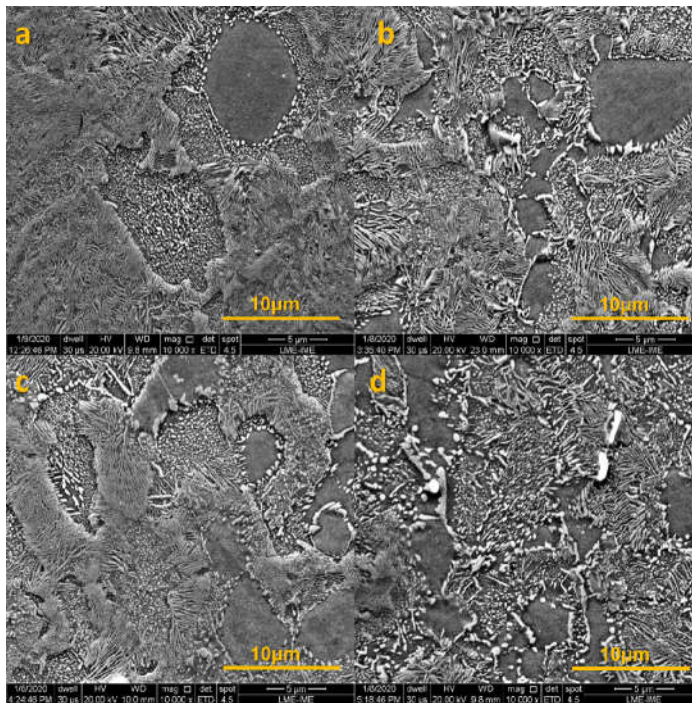
As combinações desses diversos efeitos geraram uma microestrutura muito complexa, como será visto nas **FIG 105, FIG 106, FIG 107 e FIG 108**.

Durante a revisão bibliográfica, os aços com elevado teor de alumínio foram tratados como TRIP, TWIP, Duplex, ferríticos, austeníticos, dentre outros. Mas como pôde ser visto, os aços nas composições aqui estudadas podem facilmente ser clarificadas como aços de Fases Complexas ou CP. Fatores como precipitação de fases em contornos de grão, possibilidade de transformação espinoidal e decomposição de fases em eutético ocorrendo concomitantemente em uma mesma amostra são observadas. Assim conclui-se que a caracterização só poderia ser realizado através de MET ou técnicas envolvendo difração de elétrons, como EBSD.

Uma vez que as amostras produzidas mostraram microestruturas bastante variadas, antes da difração de raios x uma nova análise termodinâmica foi realizada, desta vez para verificar a ocupação dos sítios cristalinos pelos elementos de liga.

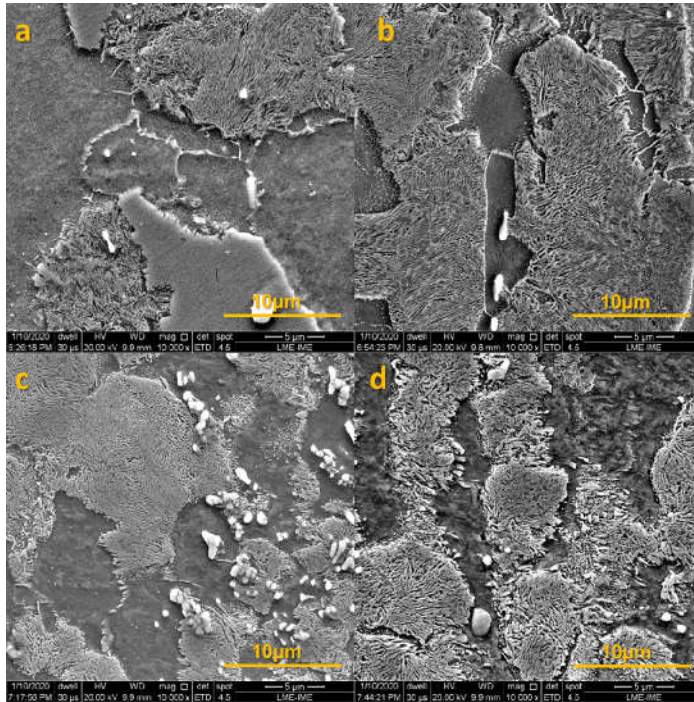


**FIG 105** Aspecto da microestrutura em 10000x de aumento nominal das amostras a) 15-900, b)15-950, c)15-1050 e d)15-1100. A região 1 é formada por ferrita  $\delta$  e a região 2 é formada por fases oriundas da austenita. MEV, nital 2%.

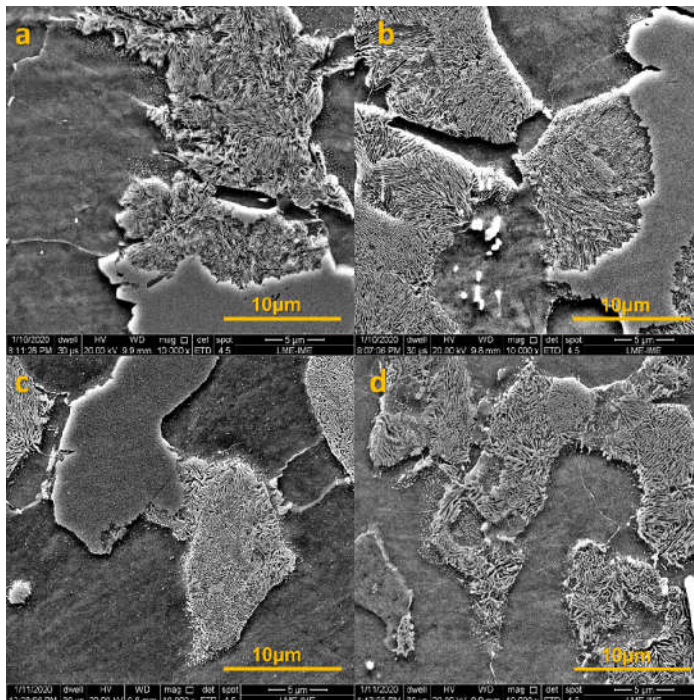


**FIG 106** Aspecto da microestrutura em 10000x de aumento nominal das amostras a) 17-900, b) 17-950, c) 17-1050 e d) 17-1100. A região apresentada é formada por fases oriundas da austenita. MEV, nital 2%.



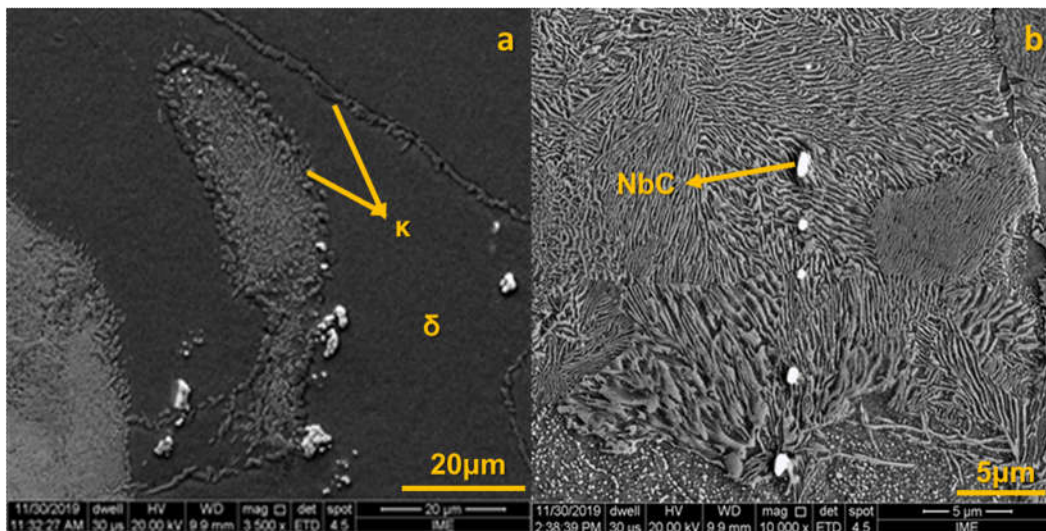


**FIG 107** Aspecto da microestrutura em 10000x de aumento nominal das amostras a) 35-900, b) 35-950, c) 35-1050 e d) 35-1100. A região apresentada é formada por fases oriundas da austenita. MEV, nital 2%.



**FIG 108** Aspecto da microestrutura em 10000x de aumento nominal das amostras a) 37-900, b) 37-950, c) 37-1050 e d) 37-1100. A região apresentada é formada por fases oriundas da austenita. MEV, nital 2%.

Alguns pontos levantados na revisão bibliográfica ficaram confirmados durante a análise da microestrutura. Na amostra 15 laminada de desbaste foram encontradas regiões que indicam a formação dos carbonetos  $\kappa$  a partir da ferrita  $\delta$  e nos contornos de grão como observado na **FIG 109a**. No mesmo sentido era esperado que NbC das amostras com menor teor de Nb se apresentasse no interior das fases oriundas da austenita, fato que pode ser verificado através da microestrutura da amostra 35 laminada de desbaste apresentada na **FIG 109b**.



**FIG 109** Morfologias típicas de formação de fases nas ligas FeAlC a) amostra 15 com indicação da formação de  $\kappa$  b) amostra 35 com indicação da formação de NbC entre fases oriundas da austenita. MEV, nital 2%.

### 5.6.1 ANÁLISES DE EDS

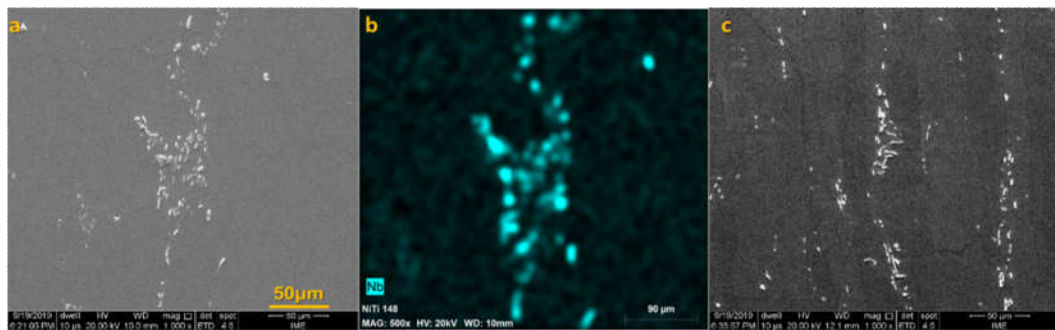
A análise da microestrutura iniciou com a verificação da superfície polida e sem ataque das amostras laminadas de desbaste. Foram identificados muitos precipitados alinhados de carbonetos de nióbio, cuja composição química foi confirmada via técnica de EDS.

Devido aos elevados teores de nióbio e presença de carbono são esperados em todas as composições carbonetos de nióbio, a fase NbC, que é demonstrada em todas as amostras através de análises em microscópio eletrônico de varredura e EDS. As imagens das **FIG 110**, **FIG 111**, **FIG 112** e **FIG 113**

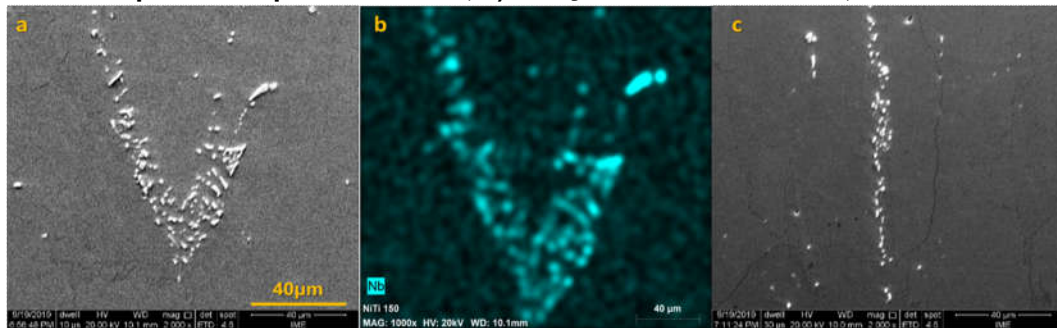
apresentam o alinhamento dos carbonetos na direção normal e o mapeamento de Nb, além da imagem na direção transversal.

O formato dos carbonetos é diferente quando comparadas as amostras 15 e 35 com 17 e 37, onde as amostras com maior teor de alumínio apresentam NbC mais alinhado. Desta forma, nas amostras 35 e 37, o NbC se formou antes do fim da solidificação em concordância com a proposta de Scheil.

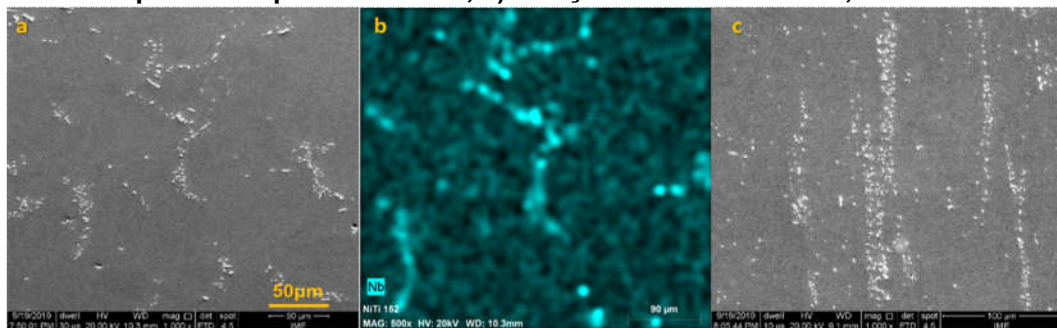
O alinhamento do NbC indica que os grãos e faixas formaram a microestrutura em bandas alinhada à direção de laminação a quente.



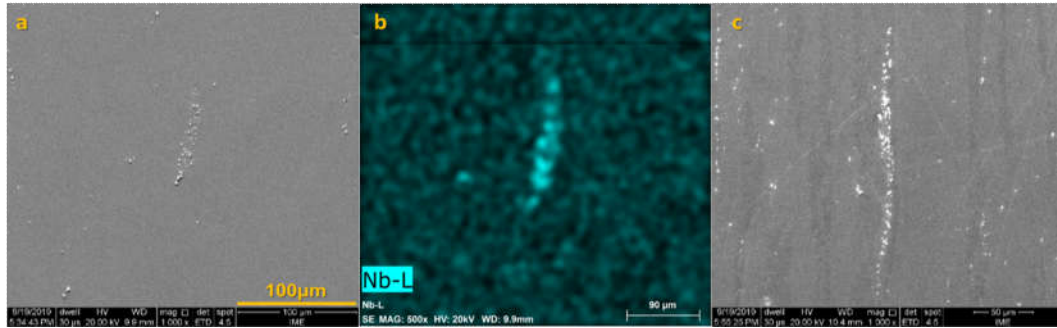
**FIG 110** Aspecto dos carbonetos na amostra 15-1250, a) Direção normal, b) mapeamento por EDS de Nb, c) Direção transversal. MEV, nital 2%.



**FIG 111** Aspecto dos carbonetos na amostra 17-1250, a) Direção normal, b) mapeamento por EDS de Nb, c) Direção transversal. MEV, nital 2%.

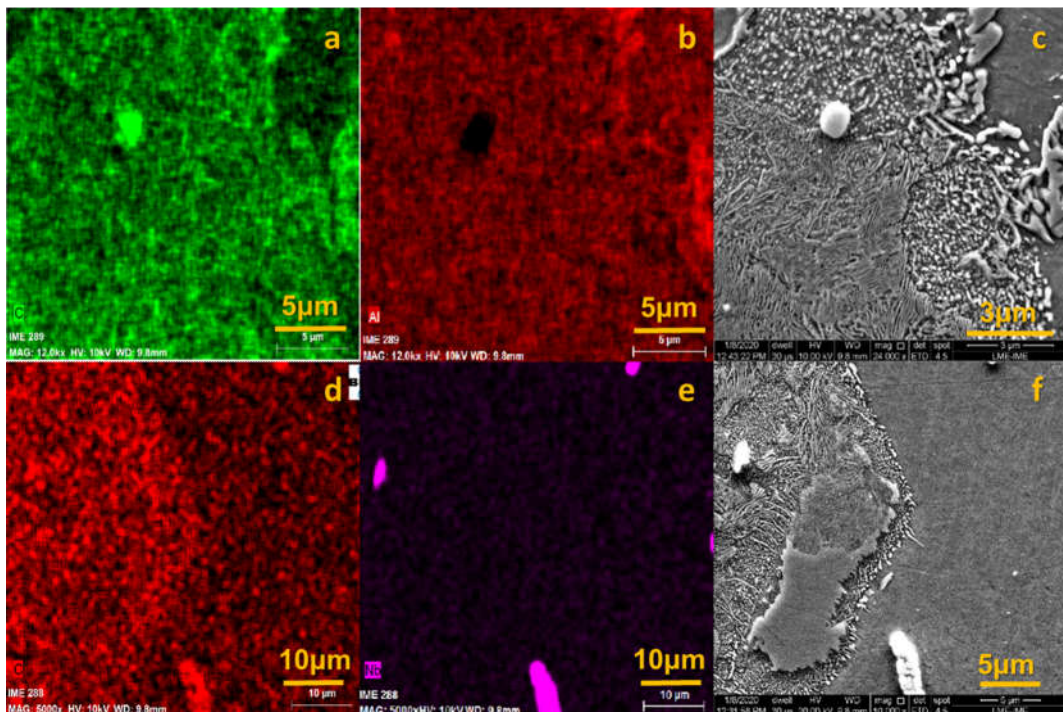


**FIG 112** Aspecto dos carbonetos na amostra 35-1250, a) Direção normal, b) mapeamento por EDS de Nb, c) Direção transversal. MEV, nital 2%.

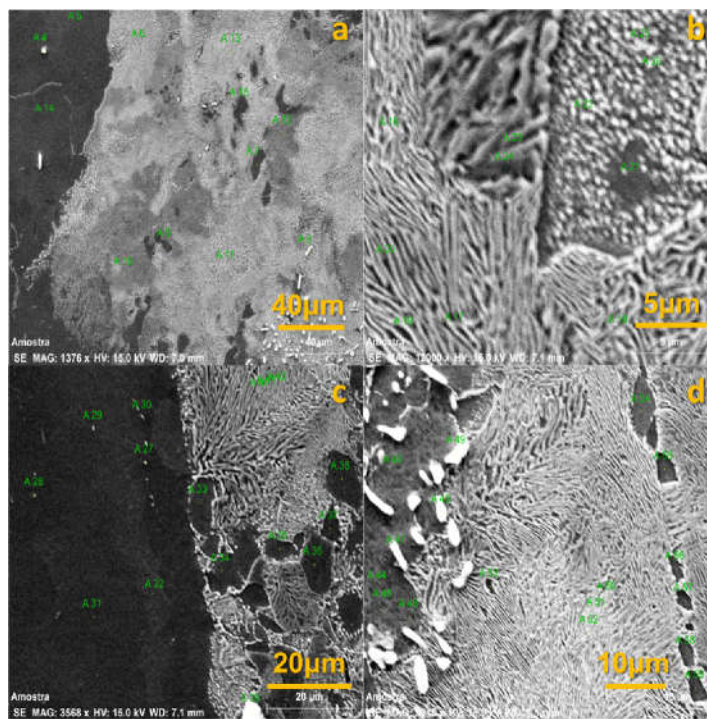


**FIG 113** Aspecto dos carbonetos na amostra 37-1250, a) Direção normal, b) mapeamento por EDS de Nb, c) Direção transversal. MEV, nital 2%.

Para verificar se as variações nos teores de Al, Nb e C poderiam ser inferidas através de EDS, foram realizados mapeamentos em torno de regiões com fases diferentes, conforme exemplo da amostra 17-900 mostrada na **FIG 114**. O EDS é capaz de apresentar variações nos elementos e, apesar de não ter condições de quantificar precisamente estes elementos, pode ser utilizado como norteador das fases com maiores ou menores quantidades de elementos de liga.



**FIG 114** Mapeamento de elementos químicos na amostra 17-900°C a) C, b) Al, c) região das análises a e b, d) C, e) Nb, f) região das análises c e d. MEV, nital 2%.



**FIG 115** Diferentes regiões de análise de composição química por EDS na amostra 37-1250. MEV, nital 2%.

Estes dados são importantes por mostrar que a variação de alumínio não é grande nas regiões onde ocorrem a formação de diferentes fases, em concordância com a teoria apresentada e medidas realizadas. Este ponto é mais um indicativo de que a formação de algumas fases pode ocorrer em condições de paraequilíbrio.

## 5.7 OCUPAÇÃO DOS SÍTIOS CRISTALINOS

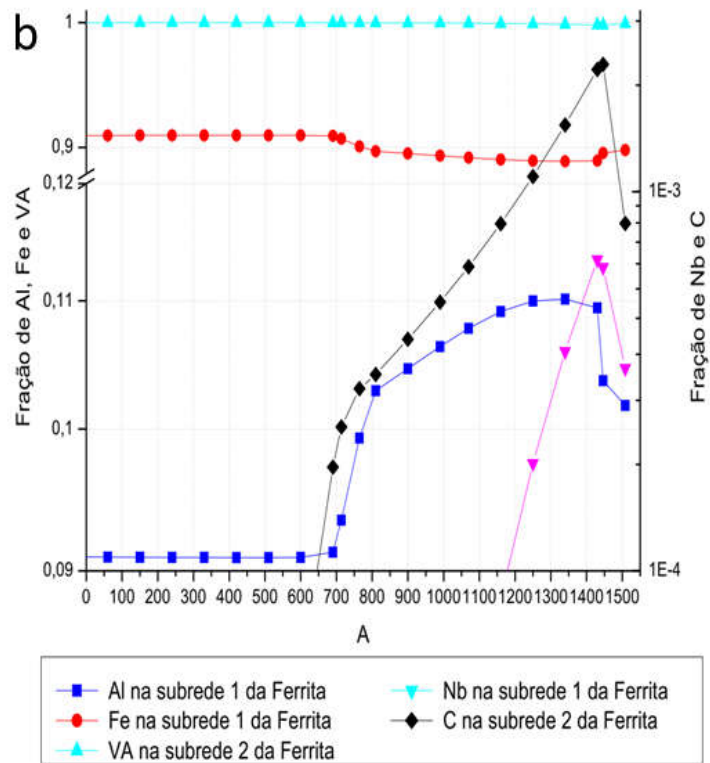
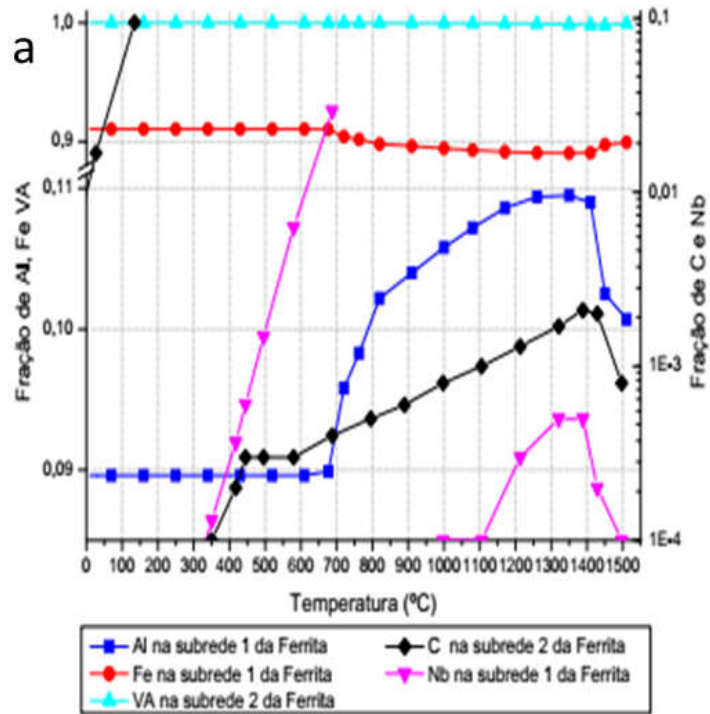
A ocupação dos sítios cristalinos foi verificada através dos cálculos de evolução de fases do Thermo-Calc, onde as variações de Fe, C, Al e Nb nos sítios de todas as fases são apresentados nas **FIG 116** e **FIG 117**. As análises são apresentadas em escala logarítmica das frações volumétricas, com saltos das escalas que permitem melhor verificação da contribuição dos elementos de liga, assim como escalas da direita e esquerda diferentes.

Observam-se teores de Al na ordem de 11% a 14% na ferrita  $\delta$ , que na subrede do ferro cai cerca de 2% para todas as composições na faixa de temperatura onde a  $\alpha$  é estável, como pode ser visto nas **FIG 116** e **FIG 117**. A fração

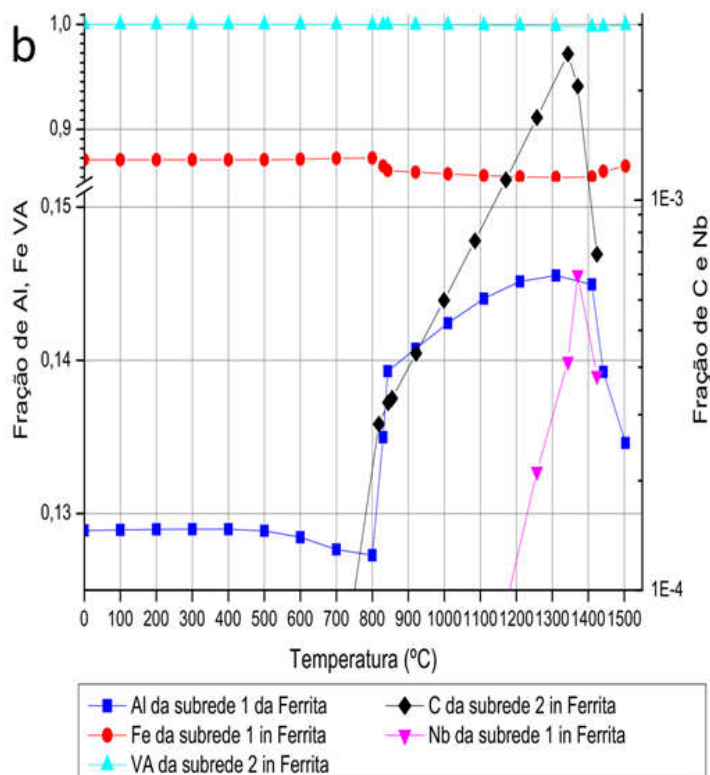
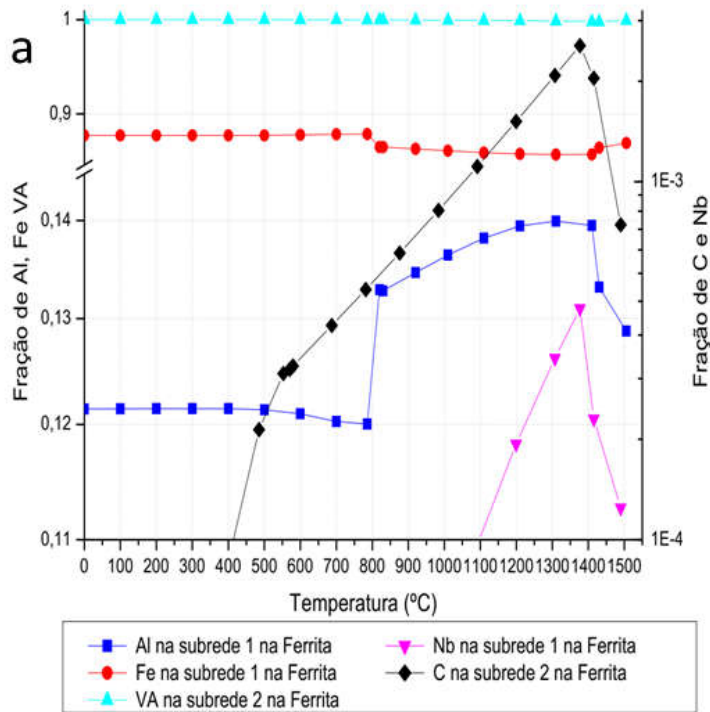
de carbono nas ferritas não passa de 0,5%, sendo maior em elevadas temperaturas. O Nb possui comportamento próximo ao do carbono. A composição 15 apresenta um comportamento diferente relacionado ao C e Nb, com ocorrência desses elementos em temperaturas abaixo dos 200°C e 700°C respectivamente.

Os teores de Nb e C nas ferritas não são suficientes para justificar o acréscimo destes elementos na célula cristalina. Assim, a cristalografia de ambas ferritas pode ser descrita termodinamicamente como células CCC com a subrede 1 ocupada por Fe e Al e a subrede 2 composta por lacuna.

A análise da ocupação das subredes do NbC teve como premissa verificar a atividade dos elementos de liga, uma vez que este carboneto é considerado estequiométrico e existe uma grande afinidade entre seus elementos. Os pontos mais relevantes apresentados pelos gráficos das **FIG 118** e **FIG 119** são o enriquecimento de carbono, principalmente após a decomposição da austenita, e o pico no teor de ferro na temperatura de decomposição dessa fase. O enriquecimento de Fe na subrede 1 do carboneto está relacionado à formação das fases contendo Al, uma vez que estas tendem a ter maior relação Al/Fe que a austenita. O enriquecimento de carbono na subrede 2 do NbC está associado à necessidade das outras fases de expulsarem esse ligante. Inicialmente, ferrita e austenita ejetam carbono e, abaixo da temperatura do eutetóide, os intermetálicos também possuem essa característica, com conseqüente tendência a enriquecimento do C no NbC.

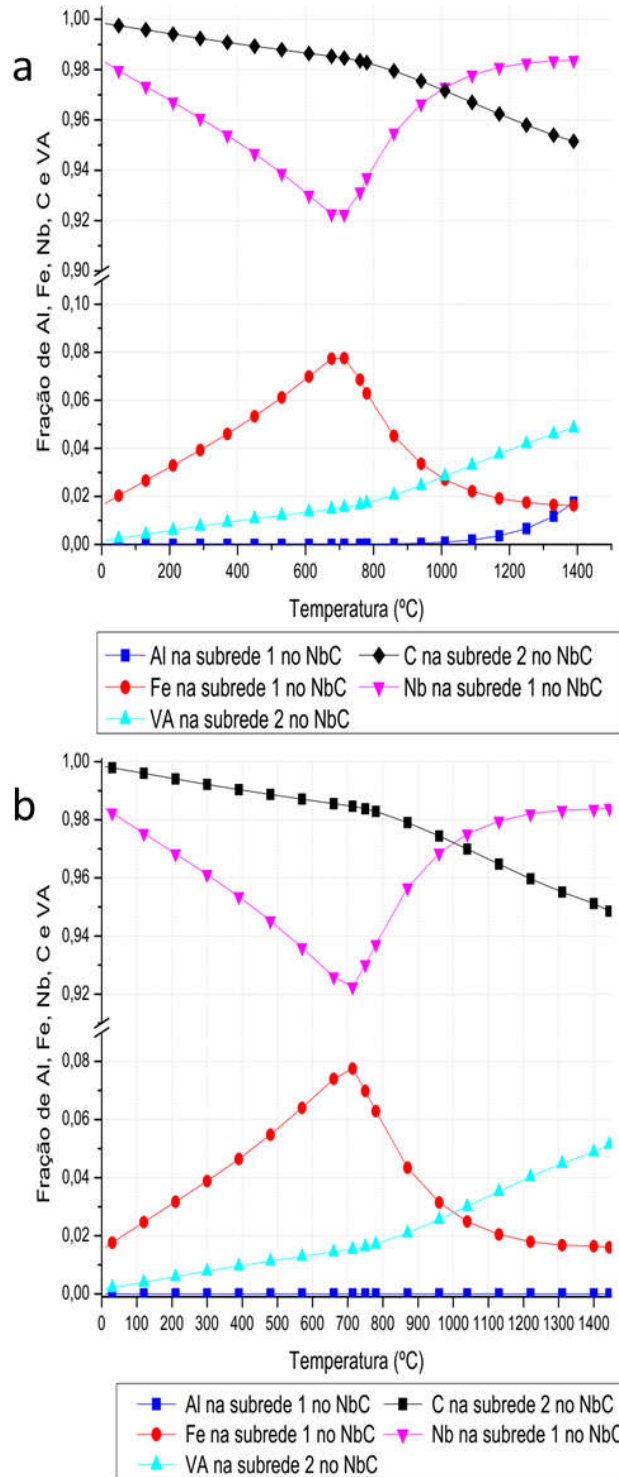


**FIG 116** Ocupação das subredes cristalinas na ferrita conforme a temperatura segundo a composição a) 15 (0,1%Nb e 5,0%Al) b) 35 (0,3%Nb e 5,0%Al).

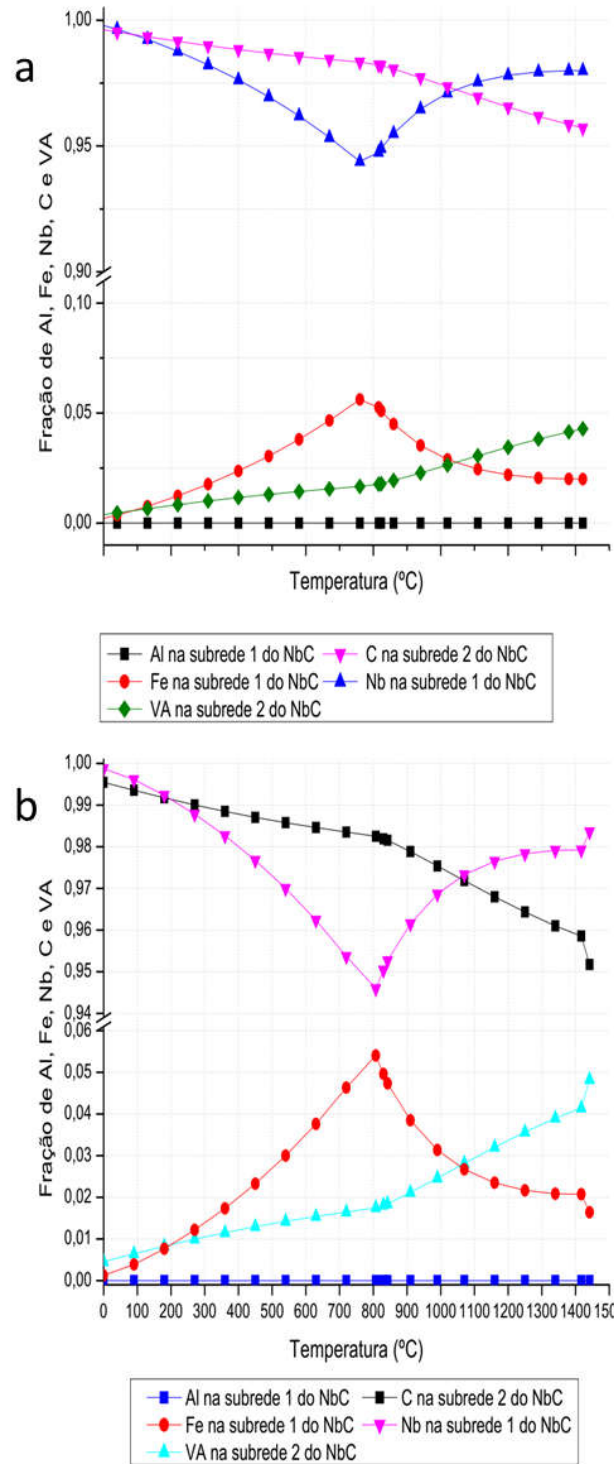


**FIG 117** Ocupação das subredes cristalinas na ferrita conforme a temperatura segundo a composição a) 17 (0,1%Nb e 7,0%Al) b) 37 (0,3%Nb e 7,0%Al).





**FIG 118** Ocupação das subredes cristalinas no NbC conforme a temperatura segundo a composição a) 15 (0,1%Nb e 5,0%Al) b) 35 (0,3%Nb e 5,0%Al).



**FIG 119** Ocupação das subredes cristalinas no NbC conforme a temperatura segundo a composição a) 17 (0,1%Nb e 7,0%Al) b) 37 (0,3%Nb e 7,0%Al).

A austenita, quando calculada em equilíbrio, é completamente decomposta na formação dos carbonetos. O comportamento de Nb aponta que este elemento é rejeitado pela fase, com comportamento próximo ao que ocorre na ferrita. O teor de Al na austenita fica aproximadamente constante durante o resfriamento, em teores da ordem de 9% a 13% na subrede 1. A característica mais marcante relacionada a austenita é o enriquecimento de carbono na subrede 2 conforme ocorre o resfriamento.

A análise das ocupações das subredes da austenita são importantes uma vez que esta fase irá decompor principalmente em  $\text{AlFe}_3$  e  $\text{AlFe}_3\text{C}$ . Assim o enriquecimento C na subrede 2 e o teor relativamente constante de Al na subrede 1 apresentados nas **FIG 120** e **FIG 121** são muito importantes, uma vez que assim a austenita não absorve Al da ferrita. Comparando os diagramas de evolução de fases com o enriquecimento dos elementos na austenita existe uma questão a ser levantada: uma vez que o teor de C na subrede 2 não é muito diferente entre as composições, por qual motivo a maior fração de Al na subrede 1 das composições 17 e 37 estabiliza  $\text{AlFe}_3\text{C}$  e não  $\text{AlFe}_3$ ? Esta questão permanece em aberto uma vez que o comportamento esperado é diferente do encontrado. Explicações como inconsistências de cálculo podem ser atribuídas, uma vez que na base de dados TCFE10 do Thermo-Calc houve modificações nas curvas de energia de Gibbs dessas fases. Desta forma, é necessário que futuramente seja realizado estudo mais aprofundado no assunto (THERMO-CALC SOFTWARE(TCFE10)).

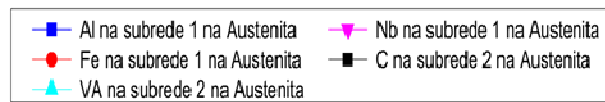
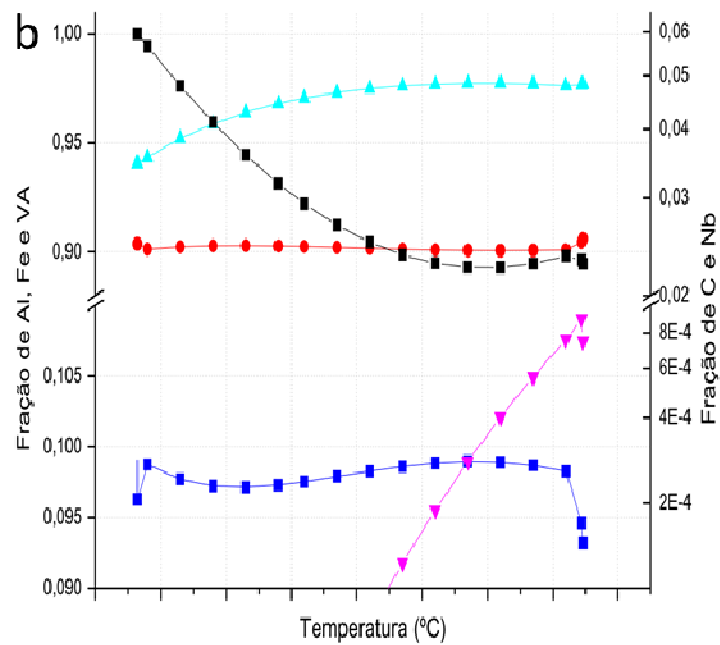
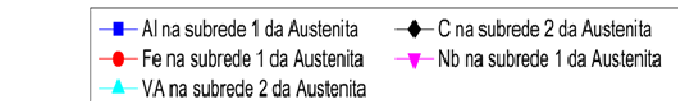
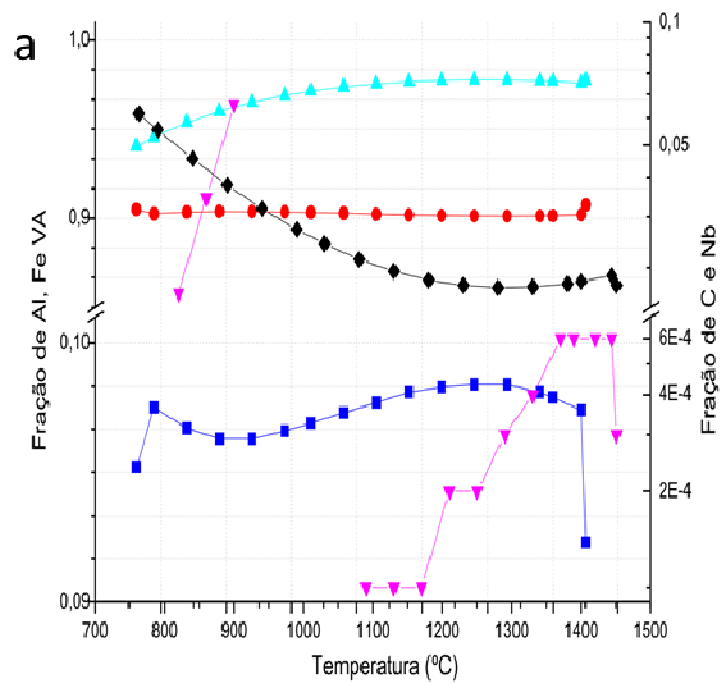


FIG 120 Ocupação das subredes cristalinas na austenita conforme a temperatura segundo a composição a) 15 (0,1%Nb e 5,0%Al) b) 35 (0,3%Nb e 5,0%Al).

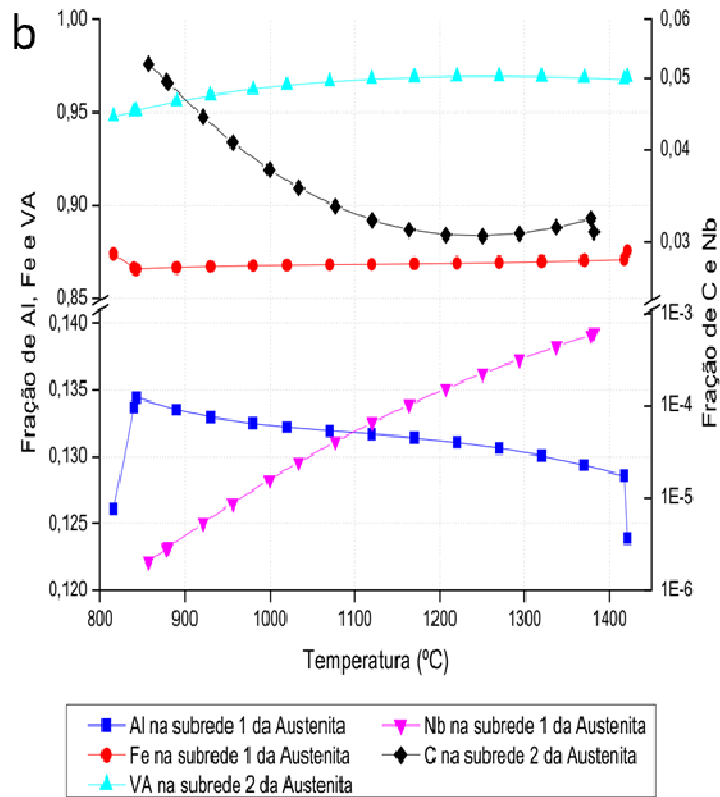
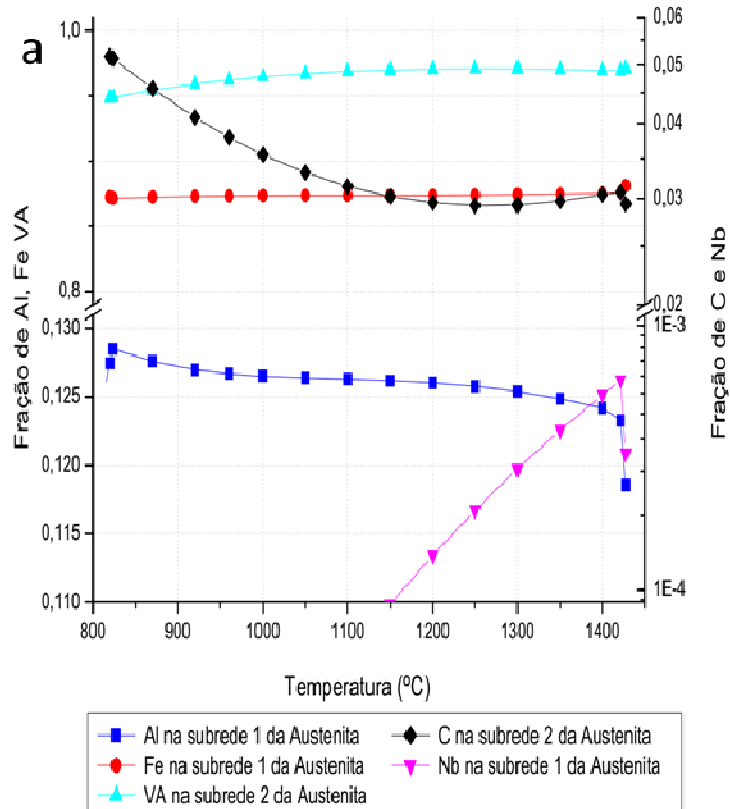
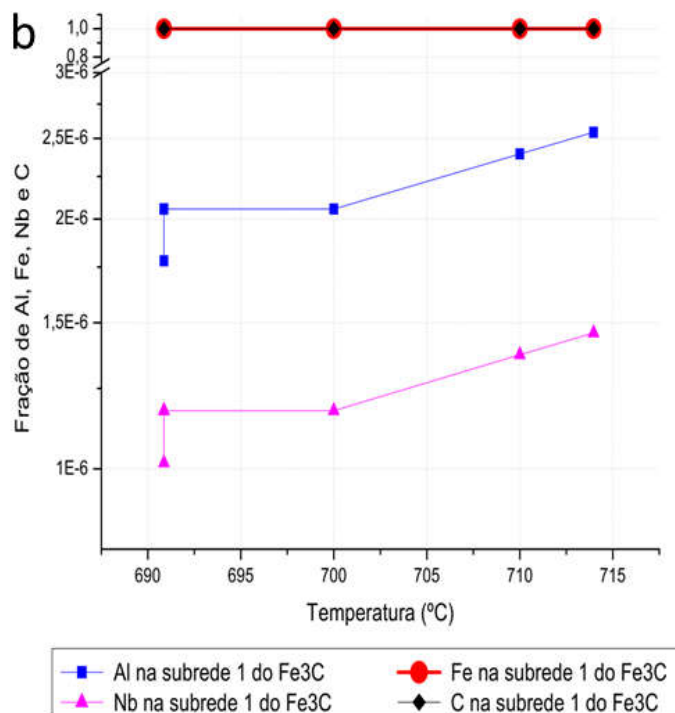
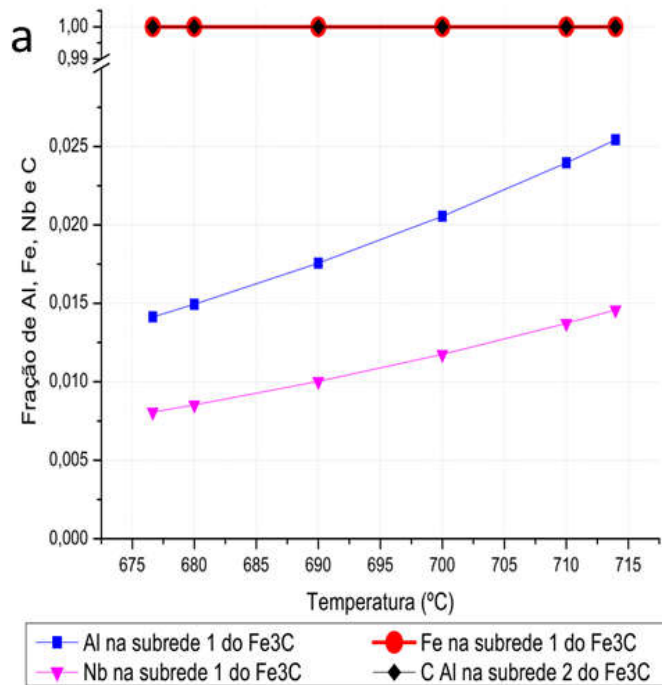


FIG 121 Ocupação das subredes cristalinas na austenita conforme a temperatura segundo a composição a) 17 (0,1%Nb e 7,0%Al) b) 37 (0,3%Nb e 7,0%Al).

Dentre os carbonetos e intermetálicos, a cementita é que possui a estequiometria mais bem definida. Através da **FIG 122**, é possível verificar que no carboneto k o Fe ocupa quase na totalidade a subrede 1 e C a subrede 2. Os baixíssimos teores de Nb e Al presentes na subrede 1 em substituição ao ferro indicam que estes elementos podem ser desconsiderados na cristalografia da fase.

A formação das fases com Al está intimamente ligada à composição da austenita. As **FIG 123** e **FIG 124** apresentam a variação da composição das subredes no  $\text{AlFe}_3\text{C}$ . Devido ao teor inicial dos elementos de liga, à media que a fase é formada e ocorre queda na temperatura, a fração de C na subrede 5 tende a 1 com consequente formação de um carboneto estequiométrico. A variação de vacância na subrede 5 da composição 15 à  $200^\circ\text{C}$  tem relação com a variação desse elemento na ferrita. Al e Fe se comportam de maneira oposta quando se analisa as subredes preferenciais de ocupação. Assim, Al passa a ocupar completamente uma subrede e Fe passa a ocupar completamente as demais subredes. O fato de o Thermo-Calc apresentar o Al preferencialmente na subrede 2, 3 ou 4, não modifica a célula cristalina, uma vez que essas subredes ocupam as faces do CFC e são equivalentes. Portanto, a composição e a célula cristalina do  $\text{AlFe}_3\text{C}$  podem ser consideradas constantes e estequiométricas.



**FIG 122** Ocupação das subredes cristalinas no Fe<sub>3</sub>C conforme a temperatura segundo a composição a) 15 (0,1%Nb e 5,0%Al) b) 35 (0,3%Nb e 5,0%Al).

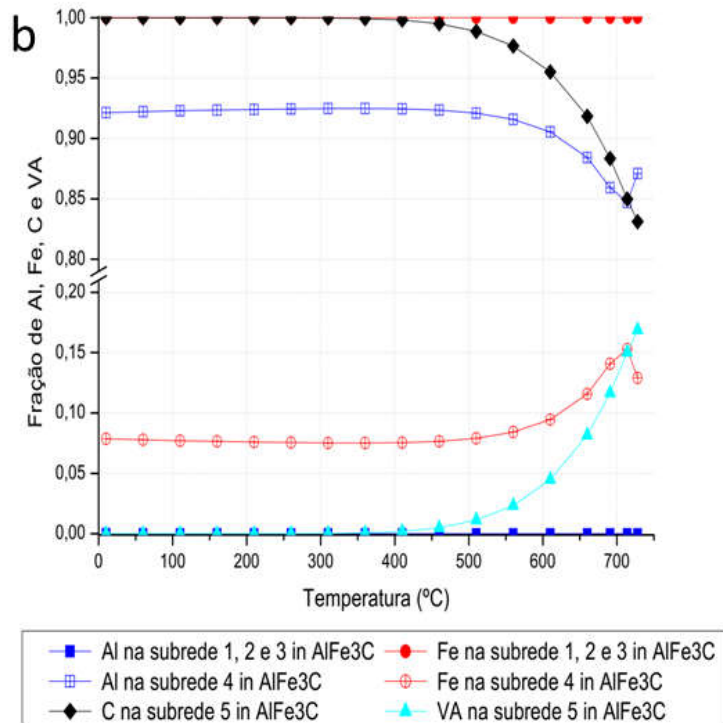
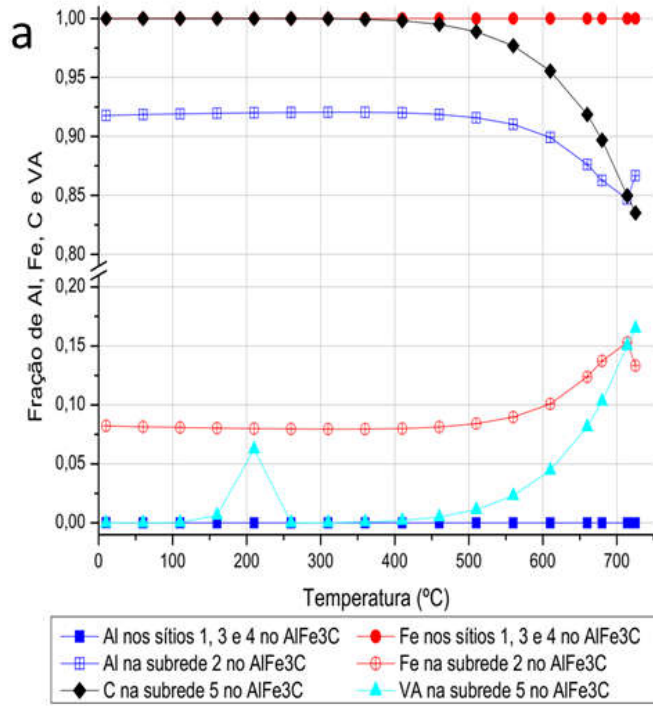


FIG 123 Ocupação das subredes cristalinas no AlFe<sub>3</sub>C conforme a temperatura segundo a composição a) 15 (0,1%Nb e 5,0%Al) b) 35 (0,3%Nb e 5,0%Al).



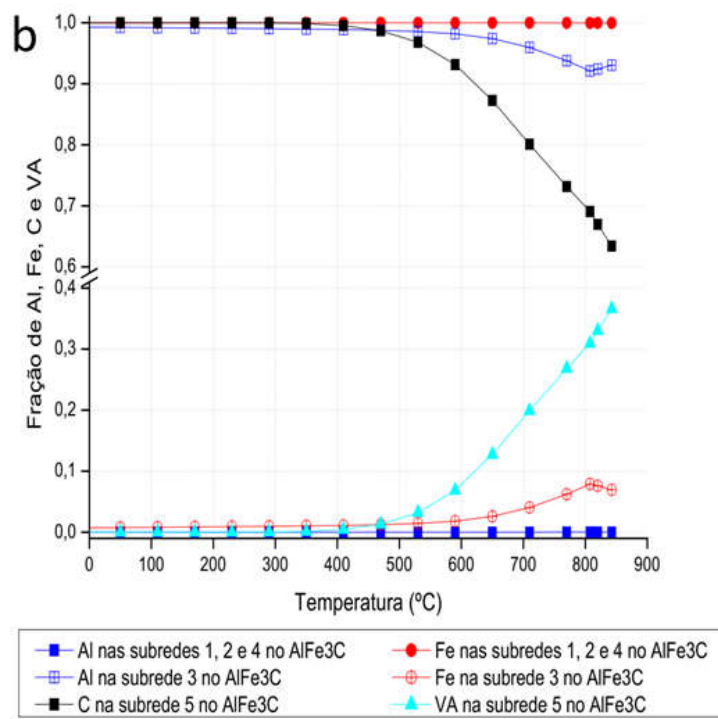
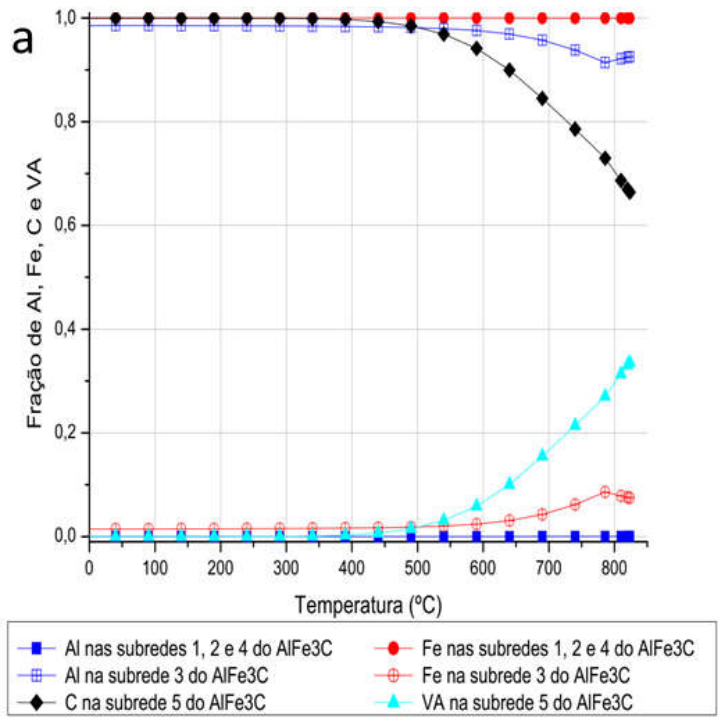
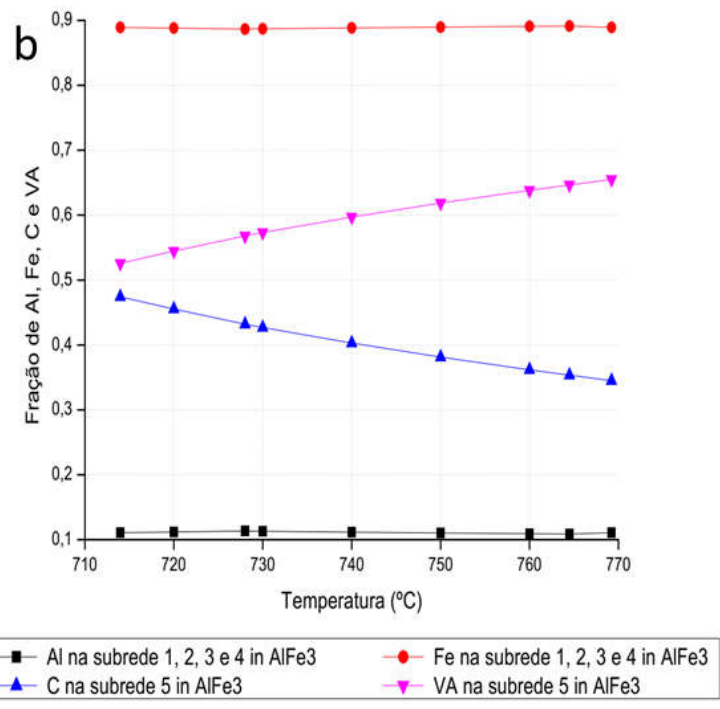
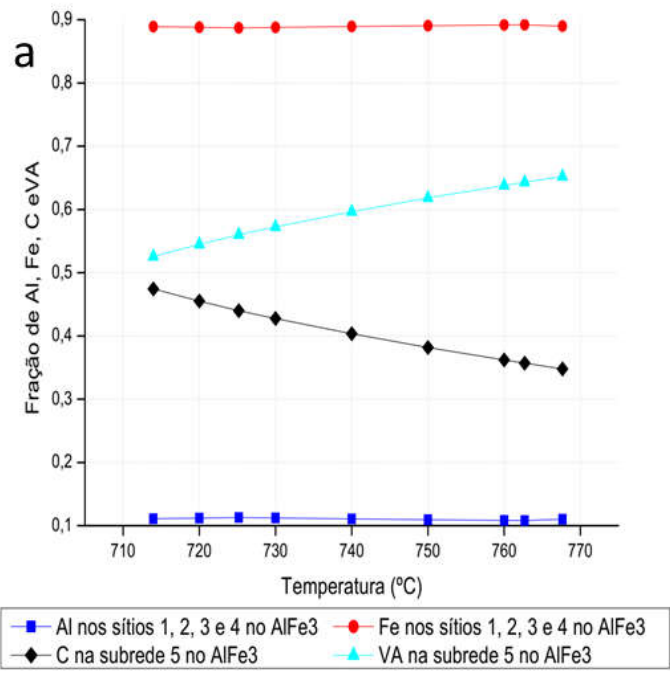


FIG 124 Ocupação das subredes cristalinas no AlFe<sub>3</sub>C conforme a temperatura segundo a composição a) 17 (0,1%Nb e 7,0%Al) b) 37 (0,3%Nb e 7,0%Al).

A ocupação das subredes no  $\text{AlFe}_3$  pode ser verificada nas **FIG 125** e **FIG 126**. A ocupação das subredes dessa fase apresenta grandes variações quando se compara as composições com menor e maior teor de Al. Enquanto as composições com menor teor de alumínio possuem um comportamento bastante linear com um pequeno acréscimo de C na subrede 5, as composições com elevado teor de Al apresentam um comportamento mais complexo.

Para as composições 15 e 35 pode-se observar um intermetálico com ocupações dos sítios de Fe e Al constantes. O teor de C na subrede 5 é interpretado como intersticial à rede, uma vez que esta ocupação indica a proporção de carbono na fase dentro dos limites de solubilidade da rede CFC.

A formação dos intermetálicos nas composições com elevado teor de Al indica que a fase se forma a partir do mesmo fenômeno de formação do  $\text{AlFe}_3\text{C}$ , uma vez que a ocupação das subredes varia abruptamente, inicialmente com C ocupando completamente a subrede 5, além de Fe e Al ocupando preferencialmente as subredes 1, 2, 3 e 4. À medida que a temperatura abaixa e a formação do intermetálico evolui, as ocupações migram para condições mais próximas as das composições com baixo alumínio.



**FIG 125 Ocupação das subredes cristalinas no AlFe<sub>3</sub> conforme a temperatura segundo a composição a) 15 (0,1%Nb e 5,0%Al) b) 35 (0,3%Nb e 5,0%Al).**

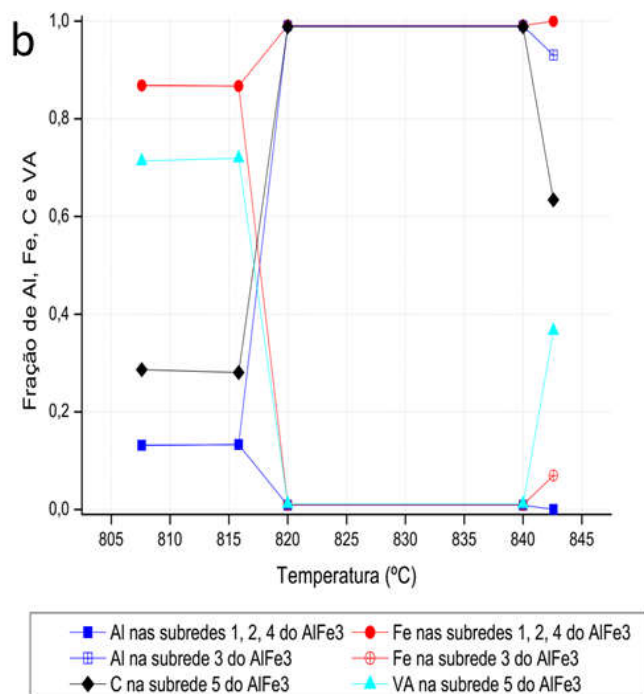
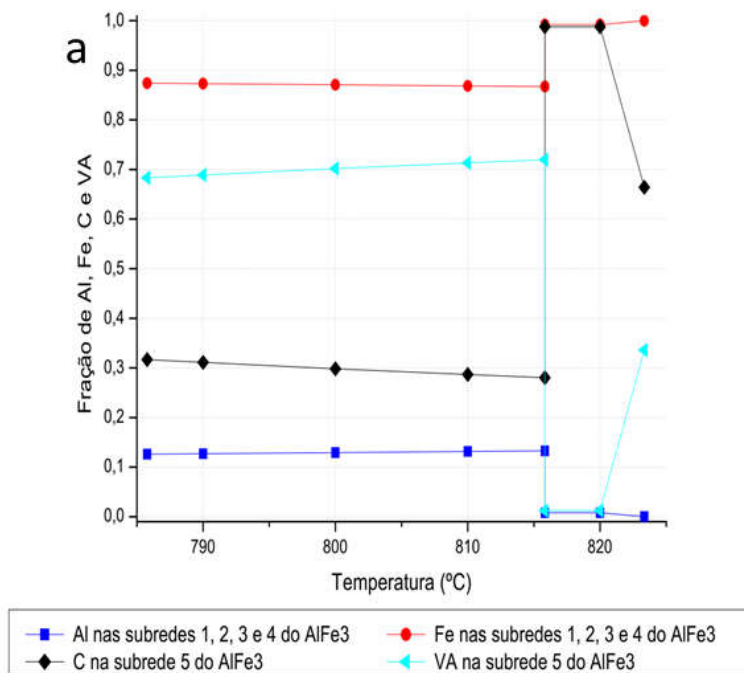


FIG 126 Ocupação das subredes cristalinas no AlFe<sub>3</sub> conforme a temperatura segundo a composição a) 17 (0,1%Nb e 7,0%Al) b) 37 (0,3%Nb e 7,0%Al).

### 5.7.1 DRX CONVENCIONAL

Foi realizada análise quantitativa das fases das amostras laminadas a quente de desbaste e de acabamento através do software Topas Academico 5.0. Para tal, foram utilizadas as fichas cristalográficas geradas através do portal *materialsproject.org* apresentadas no ANEXO 1, modificadas conforme dados termodinâmicos apresentados anteriormente.

O perfil de difração das amostras laminadas de desbaste é apresentado na **FIG 127**, com quantificação e parâmetros de refinamento apresentados nas **TAB 10** e **TAB 11**.

Nas análises realizadas através de DRX convencional, serão apresentados os parâmetros de análise e o perfil da linha de diferença entre a difração teórica e experimental, que em todos os casos mostram uma boa qualidade de análise, sendo satisfatórios para considerar a análise quantitativa.

A boa qualidade foi determinada uma vez que a linha de diferença entre o medido e calculado é bastante linear. Os valores de  $r_{exp}$  são pequenos, o que indica que o perfil experimental é bom. O  $r_{wp}$  é bem próximo do  $r_{exp}$  indicando que as fichas utilizadas e parâmetros de refinamento selecionados são adequados, conseqüentemente o GOF é baixo. Estas características são típicas em todas as análises de DRX apresentadas a seguir.

A quantidade total de ferrita foi maior nas amostras com maior teor de Al como esperado. A fração mais discrepante ocorreu na amostra 37, que possuindo maior teor de elementos de liga, apresentou ferrita total acima de 90%. Esse elevado teor de ferrita pode estar relacionado a presença dessa fase na formação de perlita.

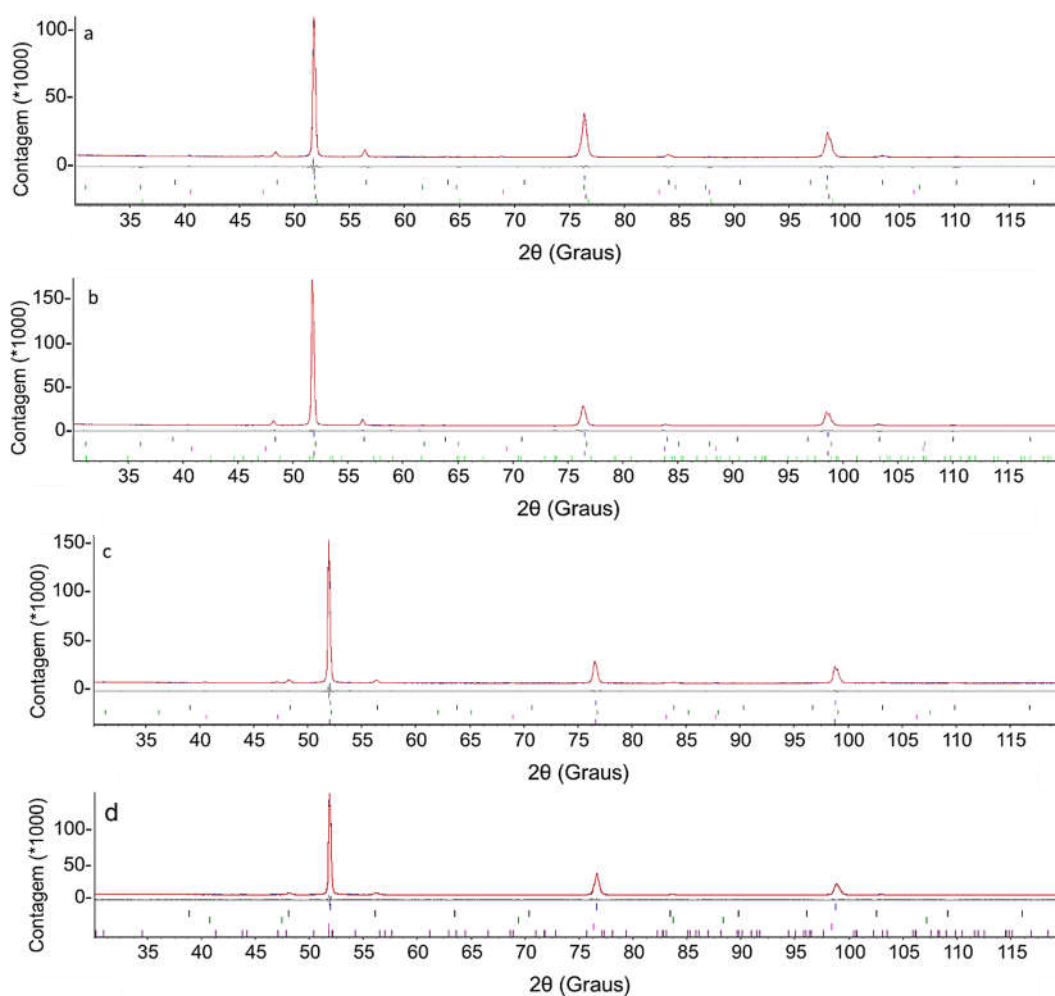
A fração de NbC, que obteve valores próximos e menores que 1% (erro máximo da análise) podendo ser considerada constante, uma vez que a variação está dentro dos limites de erro da. A formação de AlFe somente na amostra 15 pode estar relacionada a variação da difusão e quantidade de carbono na ferrita, como demonstrado nos cálculos termodinâmicos.

**TAB 10 Parâmetros de análise das difrações das amostras laminadas de desbaste.**

Parâmetros de análise DRX			
Amostra	r_exp	r_wp	gof
a) 15-1250N	1,203	1,713	1,423
b) 17-1250N	1,191	1,701	1,428
c) 35-1250N	1,222	1,757	1,438
d) 37-1250N	1,200	2,003	1,670

**TAB 11 Frações de fases obtidas por refinamento das difrações das amostras laminadas de desbaste. a) 15-1250N, b) 17-1250N, c) 35-1250N, d) 37-1250N.**

a) 15	Ferrita com Al	32,02	b) 17	Ferrita com Al	48,20	c) 35	Ferrita com Al	37,92	d) 37	Ferrita com Al	61,92
	Ferrita	43,97		Ferrita	30,29		Ferrita	36,76		Ferrita	32,50
	AlFe3C	7,87		AlFe3C	9,93		AlFe3C	5,90		AlFe3C	4,76
	AlFe3	7,27		AlFe3	10,80		AlFe3	18,94		AlFe3	0,00
	AlFe	8,38		AlFe	0,00		AlFe	0,00		AlFe	0,00
	Cementita	0,00		Cementita	0,26		Cementita	0,00		Cementita	0,58
	Austenita	0,00		Austenita	0,00		Austenita	0,00		Austenita	0,00
	NbC	0,48		NbC	0,52		NbC	0,48		NbC	0,24



**FIG 127 Difractogramas analisados através do método de Rietveld das amostras laminadas de desbaste a) 15-1250N, b) 17-1250N, c) 35-1250N, d) 37-1250N.**

A comparação das análises das amostras laminadas a quente de acabamento visou verificar a variação das fases conforme temperatura de laminação. O perfil de difração, a quantificação e parâmetros de ajuste são apresentados nas **FIG 128, TAB 12 e TAB 13**, respectivamente.

A fração de NbC se mostrou constante em todas as amostras, já a fração de AlFe<sub>3</sub>C sofreu pequenas modificações, tendo sua fração reduzida conforme aumentou a temperatura de laminação, sendo encontrados em maior quantidade na amostra laminada a 900°C. Nas microestruturas foi visível maior quantidade de fases lamelares nas amostras laminadas a 900°C. Nas laminações à 1000°C e 1050°C as fases complexas são mais abundantes, mesmo fenômeno que pode ser conferido analisando as quantificações por DRX das fases AlFe<sub>3</sub> e AlFe<sub>3</sub>C.

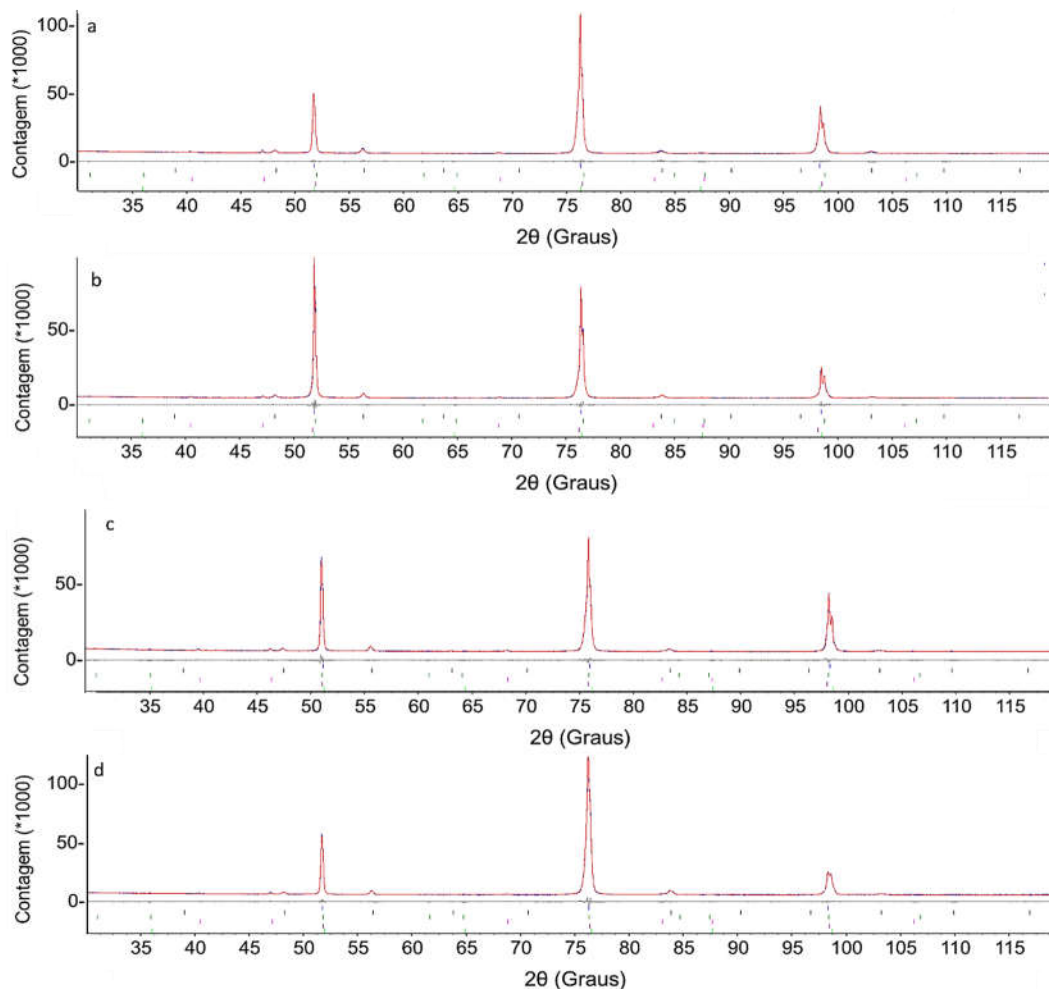
A maior fração de ferrita com alumínio foi encontrada na amostra laminada a 950°C, fato que pode estar relacionado a compensação da difusão nesta temperatura pela deformação, uma vez que esta combinação pode dificultar a ejeção de Al da ferrita δ, gerando um máximo dessa fase em todas as composições, como será visto a seguir.

**TAB 12 Parâmetros de análise das difrações das amostras 15 laminadas de acabamento.**

<b>Parâmetros de análise DRX amostra 15</b>			
<b>Temperatura</b>	<b>r_exp</b>	<b>r_wp</b>	<b>gof</b>
a) 900°C	1,186	1,742	1,469
b) 950°C	1,341	1,928	1,438
c) 1000°C	1,199	1,855	1,546
d) 1050°C	1,169	1,705	1,459

**TAB 13 Frações de fases obtidas por refinamento das difrações das amostras 15 laminadas de acabamento.**

a) 900°C	Ferrita com Al	35,79	b) 950°C	Ferrita com Al	65,02	c) 1000°C	Ferrita com Al	56,39	d) 1050°C	Ferrita com Al	45,88
	Ferrita	41,44		Ferrita	16,73		Ferrita	28,06		Ferrita	38,56
	AlFe <sub>3</sub> C	5,34		AlFe <sub>3</sub> C	5,44		AlFe <sub>3</sub> C	4,05		AlFe <sub>3</sub> C	4,68
	AlFe <sub>3</sub>	9,45		AlFe <sub>3</sub>	8,10		AlFe <sub>3</sub>	6,80		AlFe <sub>3</sub>	5,43
	AlFe	7,51		AlFe	4,27		AlFe	4,29		AlFe	4,93
	Cementita	0,00		Cementita	0,00		Cementita	0,00		Cementita	0,00
	Austenita	0,00		Austenita	0,00		Austenita	0,00		Austenita	0,00
	NbC	0,47		NbC	0,44		NbC	0,41		NbC	0,52



**FIG 128** Difratogramas analisados através do método de Rietveld das amostras laminadas de acabamento a) 15-900, b) 15-950, c) 15-1000, d) 15-1050.

Assim como nas amostras anteriores, os parâmetros de análise apresentados na TAB 14 e linha de diferença verificada na FIG 129 indicam a boa qualidade da análise para a amostra 17, que possui quantificação apresentada na TAB 15.

A fração total de ferrita ( $\alpha+\delta$ ) também foi constante nessas amostras e o mesmo comportamento de maior quantidade de ferrita com Al em 950°C foi verificado. Chama a atenção uma pequena quantidade de ferrita alfa a 950°C, que é acompanhada de maior fração de AlFe e menor de AlFe<sub>3</sub>.

A única amostra que apresentou cementita foi laminada a 1050°C. Nessa amostra houve também maior fração de AlFe<sub>3</sub>, a quantidade de cementita e AlFe<sub>3</sub> podem estar relacionadas entre si, uma vez que o Al sendo consumido para formação do intermetálico permite a formação de Fe<sub>3</sub>C.

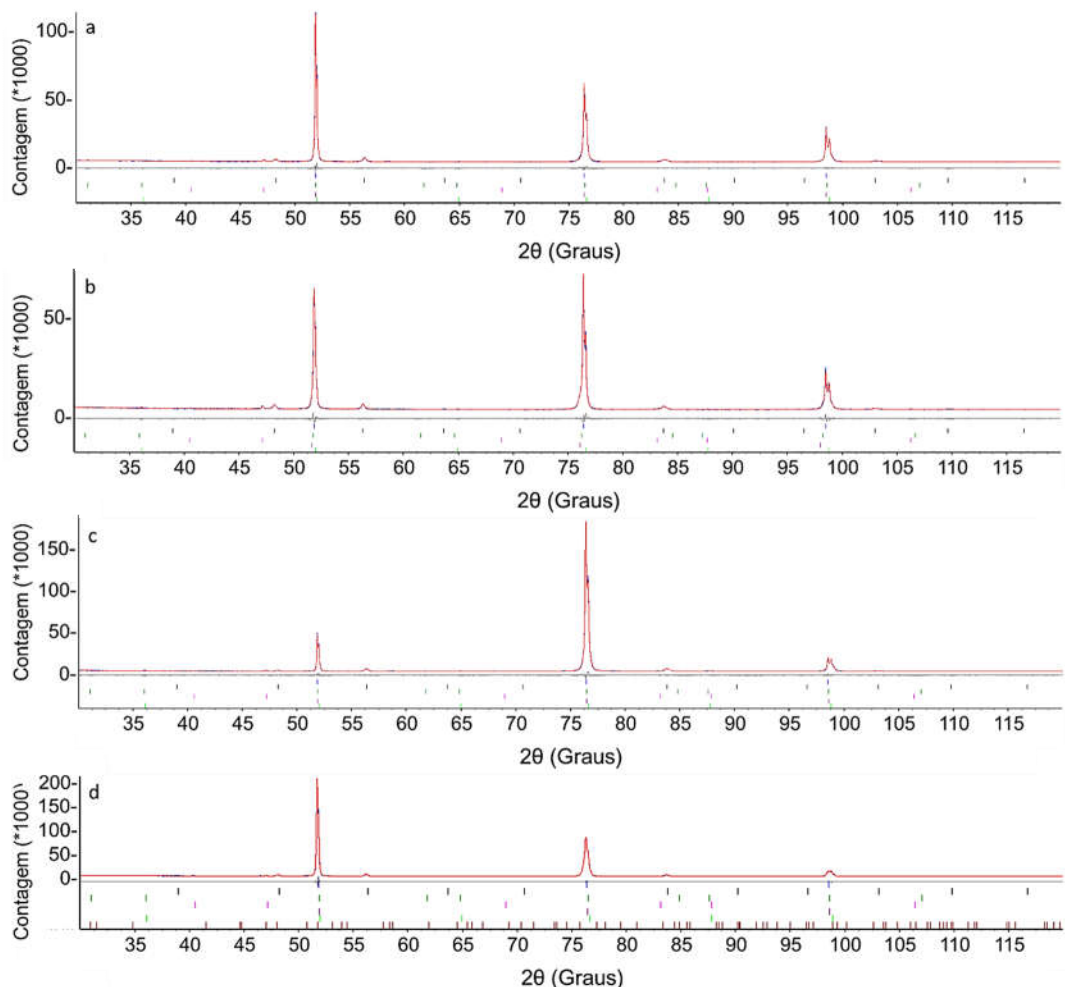


**TAB 14 Parâmetros de análise das difrações das amostras 17 laminadas de acabamento.**

<b>Parâmetros de análise DRX amostra 17</b>			
<b>Temperatura</b>	<b>r_exp</b>	<b>r_wp</b>	<b>gof</b>
a) 900°C	1,343	1,863	1,387
b) 950°C	1,366	2,015	1,475
c) 1000°C	1,332	2,165	1,625
d) 1050°C	1,165	1,961	1,683

**TAB 15 Frações de fases obtidas por refinamento das difrações das amostras 17 laminadas de acabamento.**

a) 900°C	Ferrita com Al	45,65	b) 950°C	Ferrita com Al	73,96	c) 1000°C	Ferrita com Al	62,70	d) 1050°C	Ferrita com Al	40,43
	Ferrita	31,54		Ferrita	6,38		Ferrita	19,45		Ferrita	38,11
	AlFe3C	6,07		AlFe3C	6,59		AlFe3C	3,97		AlFe3C	4,87
	AlFe3	10,48		AlFe3	3,34		AlFe3	6,24		AlFe3	11,82
	AlFe	5,97		AlFe	9,43		AlFe	7,49		AlFe	4,16
	Cementita	0,00		Cementita	0,00		Cementita	0,00		Cementita	0,34
	Austenita	0,00		Austenita	0,00		Austenita	0,00		Austenita	0,00
	NbC	0,28		NbC	0,30		NbC	0,14		NbC	0,28



**FIG 129 Difratogramas analisados através do método de Rietveld das amostras laminadas de acabamento a) 17-900, b) 17-950, c) 17-1000, d) 17-1050.**

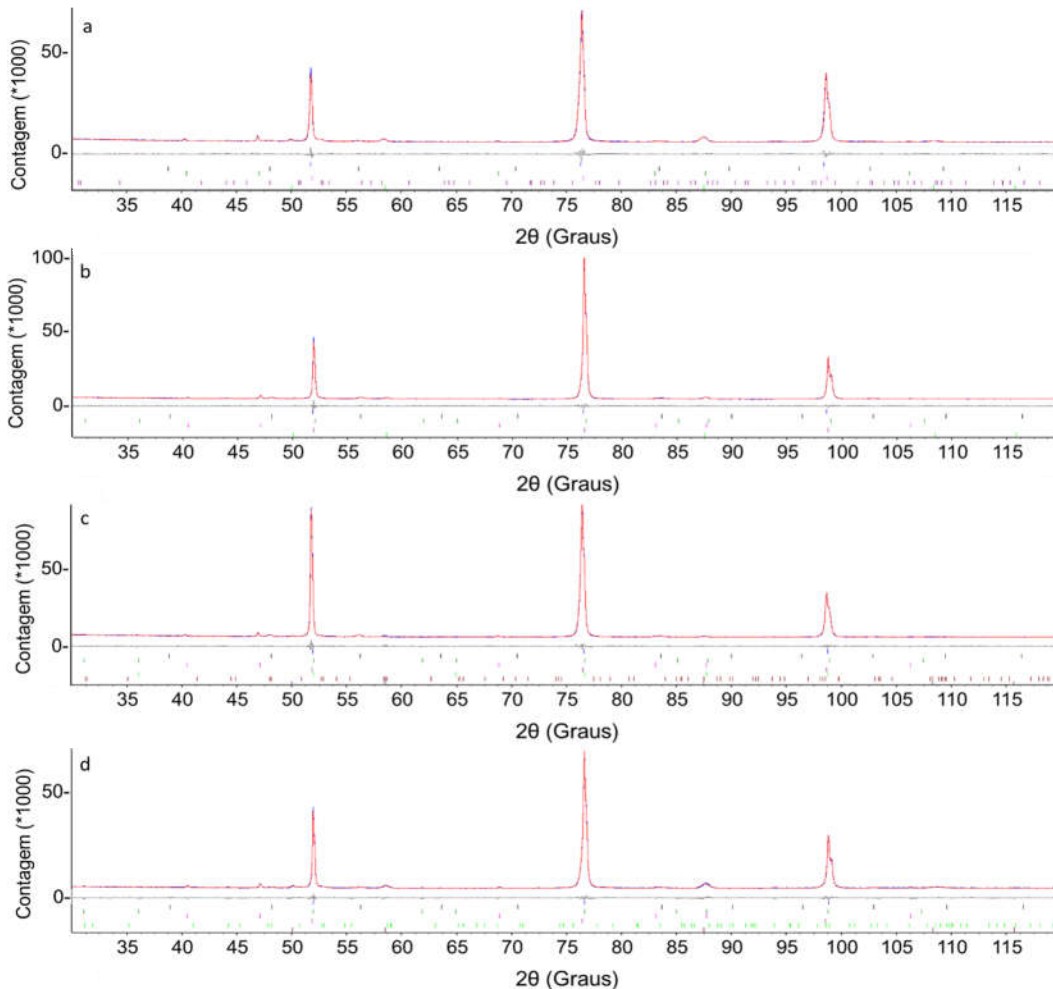
Em sentido oposto a quantidade de ferrita, a fração de carbonetos e intermetálicos aumenta conforme a laminação é realizada em temperaturas superiores. As frações individuais de austenita, cementita,  $\text{AlFe}$ ,  $\text{AlFe}_3$  e  $\text{AlFe}_3\text{C}$  não seguiram uma clara tendência, não sendo possível identificar se o resfriamento final após laminação a quente foi sensivelmente diferente a ponto de gerar as fases de forma diferente. As microestruturas dessas amostras são compatíveis com a quantificação, este é mais um indício que os resultados da quantificação estão corretos, porém as diferenças de difusão e dos elementos de liga que permitiram a formação dessas fases não pode ser explicada pelas técnicas utilizadas. A literatura também não aborda a difusão e quantidade de elementos de liga desse tipo de microestrutura complexa.

**TAB 16 Parâmetros de análise das difrações das amostras 35 laminadas de acabamento.**

<b>Parâmetros de análise DRX amostra 35</b>			
<b>Temperatura</b>	<b>r_exp</b>	<b>r_wp</b>	<b>gof</b>
a) 900°C	1,194	1,764	1,478
b) 950°C	1,333	1,762	1,322
c) 1000°C	1,179	1,686	1,430
d) 1050°C	1,357	1,905	1,404

**TAB 17 Frações de fases obtidas por refinamento das difrações das amostras 35 laminadas de acabamento.**

a) 900°C	Ferrita com Al	24,93	b) 950°C	Ferrita com Al	16,70	c) 1000°C	Ferrita com Al	43,46	d) 1050°C	Ferrita com Al	55,62
	Ferrita	67,17		Ferrita	74,47		Ferrita	38,01		Ferrita	19,39
	AlFe3C	1,97		AlFe3C	3,48		AlFe3C	3,04		AlFe3C	1,27
	AlFe3	0,00		AlFe3	3,47		AlFe3	11,39		AlFe3	15,70
	AlFe	0,00		AlFe	0,00		AlFe	2,27		AlFe	0,00
	Cementita	1,27		Cementita	0,00		Cementita	0,71		Cementita	2,74
	Austenita	4,25		Austenita	1,39		Austenita	0,63		Austenita	4,73
	NbC	0,40		NbC	0,50		NbC	0,49		NbC	0,55



**FIG 130** Difratogramas analisados através do método de Rietveld das amostras laminadas de acabamento a) 35-900, b) 35-950, c) 35-1000, d) 35-1050.

Assim como nas amostras anteriores, para as amostras da composição 37 são apresentados os parâmetros de qualidade da análise, as quantificações e o perfil de difração nas TAB 18,

TAB 19 e FIG 131, respectivamente. Apesar das amostras laminadas nas temperaturas mais elevadas apresentarem o GOF maior, estão dentro dos valores considerados satisfatórios, apresentando linhas de diferença bastante lineares.

O maior teor de ferrita total foi conseguido na amostra laminada a 1000°C, porém a maior fração de ferrita  $\delta$  foi alcançada na amostra laminada a 950°C. A temperatura de 950°C também foi muito relevante em termos de quantidade de ferrita  $\delta$  para nas amostras 15 e 17, indicando que essa é uma temperatura que influencia positivamente a estabilização da ferrita  $\delta$ .

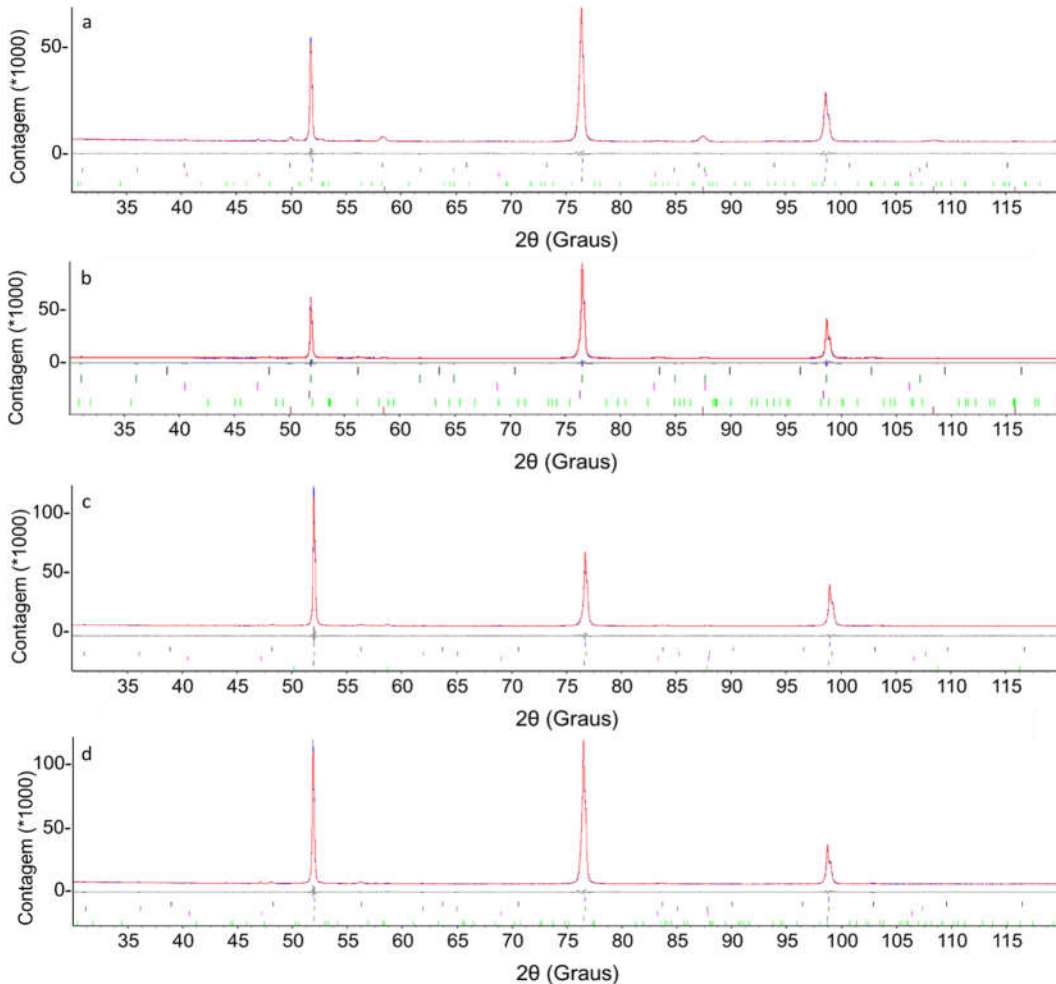
Assim como ocorreu com a amostra 35, não houve uma evolução linear nas frações das fases oriundas da austenita. Devido ao teor de elementos de liga ser mais elevado nessas amostras, condições prévias de distribuição dos elementos nas fases, assim como variações de difusão relacionadas a maior gradiente composicional podem ter afetado as quantidades dessas fases.

**TAB 18 Parâmetros de análise das difrações das amostras 37 laminadas de acabamento**

<b>Parâmetros de análise DRX amostra 37</b>			
<b>Temperatura</b>	<b>r_exp</b>	<b>r_wp</b>	<b>gof</b>
a) 900°C	1,234	1,737	1,408
b) 950°C	1,340	2,178	1,625
c) 1000°C	1,316	2,236	1,699
d) 1050°C	1,189	1,926	1,620

**TAB 19 Frações de fases obtidas por refinamento das difrações das amostras 37 laminadas de acabamento**

a) 900°C	Ferrita com Al	41,62	b) 950°C	Ferrita com Al	67,21	c) 1000°C	Ferrita com Al	60,73	d) 1050°C	Ferrita com Al	30,09
	Ferrita	38,37		Ferrita	8,43		Ferrita	27,47		Ferrita	46,59
	AlFe3C	0,45		AlFe3C	3,26		AlFe3C	2,58		AlFe3C	2,72
	AlFe3	10,81		AlFe3	15,86		AlFe3	8,15		AlFe3	18,33
	AlFe	0,00		AlFe	0,00		AlFe	0,00		AlFe	0,00
	Cementita	2,77		Cementita	3,86		Cementita	0,00		Cementita	2,10
	Austenita	5,65		Austenita	1,19		Austenita	0,80		Austenita	0,00
	NbC	0,32		NbC	0,19		NbC	0,28		NbC	0,17



**FIG 131** Difratogramas analisados através do método de Rietveld das amostras laminadas de acabamento a) 37-900, b) 37-950, c) 37-1000, d) 37-1050.

A quantificação por difração de raios x se mostrou eficiente, uma vez que o comportamento da ferrita com elevado teor de alumínio pôde ser acompanhado, tornando este trabalho inovador uma vez que essa diferenciação não havia sido realizada, e aqui foi replicada em diferentes amostras, provando a eficácia do procedimento.

## 5.8 DUREZA

A análise de dureza foi realizada como uma forma de confirmar que as mudanças microestruturais não são simplesmente uma questão morfológica, mas alteram as propriedades mecânicas.

Os resultados de todas as identificações, juntamente com as médias, desvio padrão e variância são apresentados no ANEXO 2, juntamente com as comparações de amostras uma a uma, realizadas através da análise de variância ANOVA, do teste t e do teste de Tukey. Um compilado dessas informações pode ser visto na **FIG 132**. As análises nas direções normal e transversal à laminação objetivaram confirmar a influência do direcionamento dos grãos na dureza.

Com um nível de significância de 99% a equivalência entre durezas se deu somente comparando as composições 15 laminadas de acabamento e as composições 17 laminadas de acabamento, portanto não se justifica aqui modificar a temperatura de laminação, podendo-se utilizar a temperatura mais baixa. Mesmo com o valor de dureza pouco superior apresentado pela amostra 15-1050.

As composições 35 e 37 possuem em geral uma dureza significativamente menor que 15 e 17. Este comportamento está ligado a maior fração de ferrita nessas amostras, estabilizada pelo pequeno acréscimo de Nb.

Os valores de dureza mostraram concordância com o apresentado na difração de raios x, em que as modificações nas frações das fases minoritárias geraram perdas desta propriedade.

Apesar da dureza superior das amostras com menor teor de Nb, futuramente é imperativo a análise das propriedades mecânicas por ensaio de tração de todas as composições, uma vez que a maior fração de ferrita pode estar associada à maiores deformações.

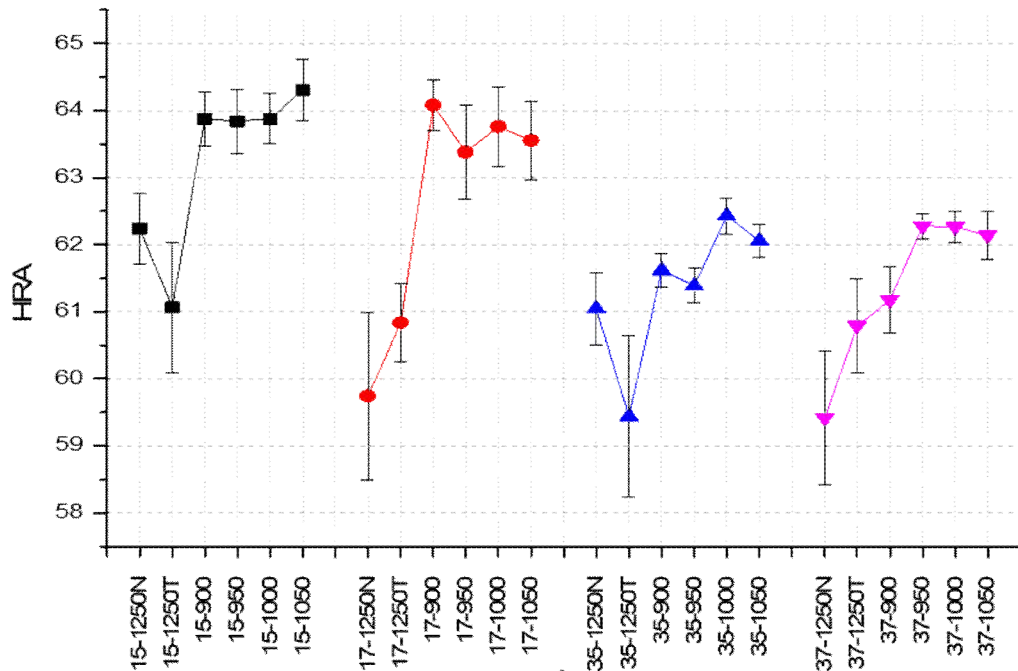


FIG 132 Dureza com barras de desvio padrão.

## 5.9 COMENTÁRIOS SOBRE AS ANÁLISES

Os aços com variações de Al e Nb visando o mercado automobilístico, foram comparados utilizando principalmente análises termodinâmica, microestrutural, cristalográfica e de dureza.

Termodinamicamente foram observados diferentes campos de interesse para a fusão de novas ligas. Apesar da escolha por composições com 0,45% C para este trabalho, composições contendo entre 0,20% e 0,30% poderiam também ter rendido bons resultados, uma vez que agora sabe-se da grande formação de carbonetos. Neste ponto existem dois compromissos atrelados a escolha do teor de carbono, o primeiro está relacionado a temperatura de formação do NbC que tende a ser menor conforme o decréscimo de C, o segundo está relacionado as proporções de  $\text{AlFe}_3$ ,  $\text{AlFe}_3\text{C}$  e  $\text{Fe}_3\text{C}$ , onde com a menor fração de C é esperado que  $\text{Fe}_3\text{C}$  não se torne viável e ocorra maior quantidade de  $\text{AlFe}_3$ .

Para um melhor entendimento das frações de fases durante a laminação a quente, os diagramas de fases e de evolução de fase foram imprescindíveis, assim como o diagrama de Scheil, utilizados principalmente para prever as fases possíveis e programar os tratamentos térmicos.



Esta variação seguramente traria modificações na microestrutura, que tenderia a ser menos complexa, com regiões distintas apresentando lamelas e possivelmente regiões formadas por glóbulos, e não em forma completamente complexa como ocorrido. A difração de raios x também sofreria modificações, já que com uma menor quantidade de fases diferentes, os difratogramas ficariam relativamente mais simples. A variação de C modificaria também as frações de ferrita  $\delta$ , NbC, assim como as ocupações dos sítios cristalinos, portanto todo o estudo termodinâmico deveria ser refeito nesse caso.

O estudo termodinâmico que visou a análise da ocupação dos sítios cristalinos se mostrou extremamente eficiente para o proposto. A utilização dos valores médios das ocupações dos sítios atrelada à modificação as fichas cristalográficas obtidas através do portal *materialsproject.org*, rederam excelente qualidade de análise, e talvez esta tenha sido a contribuição mais relevante deste trabalho em termos de análises futuras. Pode-se dizer que ficou aqui determinado um método a ser utilizado paralelamente aos bancos de dados cristalográficos tradicionais, onde fichas “.CIF” são consultadas. Pois, para analisar fases não estequiométricas, e conseqüentemente não convencionais, como é o caso da ferrita  $\delta$  e AlFe<sub>3</sub>, este procedimento se mostrou simples e confiável.

As análises da microestrutura por microscopia apresentaram formações e morfologias bastante diferentes do convencional, sendo formadas por diferentes carbonetos e intermetálicos, ocorrendo em diversas morfologias, algumas vezes essas fases formaram microconstituintes em lamelas, outras se apresentaram em carbonetos e, não se pode descartar em alguns casos a ocorrência de decomposição espinoidal. Aqui cabe destacar o trabalho de Kim e colaboradores (2015) que observou um padrão de microestrutura mais próximo ao encontrado, onde diferentes regiões da mesma amostra apresentam morfologias diferentes.

As condições morfológicas das fases oriundas da austenita, assim como a permanência de bandas independentes das temperaturas de laminação indica que os fenômenos de pré-segregação e trans-segregação indicados por Kirkaldy e colaboradores (1962) ocorrem, nesse caso pré-segregação entre ferrita  $\delta$  e austenita e trans-segregação entre as fases oriundas da austenita. Esta hipótese poderia ser confirmada através de difração de elétrons ou WDS em um estudo futuro.

Os dados das fases analisadas através do software Topas Academic v5.0 para os aços fundidos para esse trabalho apresentam grade coerência, conjunto desses valores juntamente à ocupação dos sítios calculados termodinamicamente constitui uma outra forma de garantir a qualidade dos refinamentos realizados.

A dureza das amostras apresentou variações dentro da expectativa, uma vez que o consumo de carbono para formação de NbC não permite que este elemento esteja de forma intersticial na ferrita e na austenita, assim a tensão para cisalhar os planos dessas fases tende a ser menor, porém não se sabe qual o comportamento das amostras em relação à deformação máxima.

## 6. CONCLUSÃO

Foi possível determinar através de difração de alta resolução com luz síncrotron diferenças entre os parâmetros de rede das ferritas  $\delta$  e  $\alpha$ , com  $\delta$  possuindo maior parâmetro de rede e menor densidade. Estas diferenças também puderam ser observadas por difração de raios x convencional.

950°C foi a temperatura de laminação que promoveu a maior fração de ferrita  $\delta$  nas amostras com 0,01%Nb e 5%Al, 0,01%Nb e 7%Al, e 0,03%Nb e 5%Al devendo ser utilizada para processamento do material quando o objetivo é maximizar a fração dessa fase.

A calorimetria diferencial de varredura apresenta resultados ligeiramente diferentes dos calculados termodinamicamente em equilíbrio, apesar das curvas de DSC apresentarem maior amplitude nas temperaturas de transformação, não comprometem os cálculos termodinâmicos, devendo ambos serem utilizados em conjunto para melhor precisão de processamento.

As composições 0,01%Nb e 5%Al, 0,01%Nb e 7%Al são mais promissoras em relação às propriedades mecânicas, por possuírem maior dureza média nas menores temperaturas de laminação de acabamento.

O método de alteração das fichas cristalográficas para as fases não estequiométricas se mostrou confiável e de simples reprodução, podendo ser utilizado para quaisquer fases calculadas em equilíbrio.

A fração de Al alterou a proporção de ferrita  $\delta$ , a fração e morfologia das fases oriundas da austenita. Em relação a fração e morfologia das fases oriundas da austenita, a temperatura de laminação também foi muito influente, com destaque para a composição 0,01%Nb e 5%Al que obteve maior variação segundo a temperatura de laminação.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros:

- Ensaio de tração para determinar propriedades mecânicas do material através de ensaio de tração, com foco no coeficiente de anisotropia.
- Utilizar difração em microscopia eletrônica de transmissão para caracterizar precisamente as fases complexas formadas a partir da austenita;
- Realizar estudos de microestrutura e direcionamento da ferrita  $\delta$  através da técnica de EBSD atrelada a microscopia eletrônica de varredura.
- Analisar a composição ao longo do grão de ferrita  $\delta$  através da técnica de WDS atrelada a microscopia eletrônica de varredura para verificar os efeitos da segregação de Al;
- Estudar os tratamentos térmicos que podem ser utilizados após a laminação a quente para melhoria das propriedades mecânicas.
- Analisar as diferenças promovidas por diferentes deformações por passe e temperaturas de laminação a quente na microestrutura e propriedades mecânicas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAÊTA JÚNIOR, Eustáquio de Souza. **Caracterização De Aço Trip Com Alto Teor De Alumínio**. 2016. 1 v Dissertação (Mestrado). Instituto Militar De Engenharia, Rio de Janeiro, 2016.

BAÊTA JÚNIOR, Eustáquio de Souza e colab. Microstructure optimization in  $\delta$ -trip steels with al and nb. **Materials Science Forum**, v. 930 MSF, p. 501–506, 2018.

BASINSKI, Z S; SUTTON, A L. The lattice expansion of iron. **Proceedings of the Royal Society of London**, Series A. Mathematical and Physical Sciences, v. 229, n. 1179, p. 459–467, 24 Mai 1955.

BAUSCH, M e colab. Ultra high-strength and ductile FeMnAlC light-weight steels. **European Commission Research Fund for Coal and Steel; Final report** Grant agreement RFSR-CT-2006-00027,, 2013.

BHADESHIA, H K D H. **Bainite in Steels** Theory and Practice Third Edition. CRC PRESS 2019.

BOTELHO, Ramón Alves. **Desenvolvimento De Ligas De Aço  $\delta$  -Trip Com Adições De Alumínio E Nióbio**. 2018. v 1. Tese (Doutorado). Instituto Militar De Engenharia, Rio de Janeiro, 2018.

BRÜX, Udo; FROMMEYER, Georg; JIMENEZ, José. Light-weight steels based on iron-aluminium - Influence of micro alloying elements (B, Ti, Nb) on microstructures, textures and mechanical properties. **Steel Research**, v. 73, n. 12, p. 543–548, 2002.

CABALLERO, Francisca G. e colab. Evolution of microstructural banding during the manufacturing process of dual phase steels. **Materials Transactions**, v. 47, n. 9, p. 2269–2276, 2006.

CASTAN, C.; MONTHEILLET, F.; PERLADE, A. Dynamic recrystallization mechanisms of an Fe-8% Al low density steel under hot rolling conditions.

**Scripta Materialia**, v. 68, n. 6, p. 360–364, 2013

CHATTERJEE, S.; MURUGANANTH, M.; BHADSHIA, H. K.D.H.  $\delta$  TRIP steel. **Materials Science and Technology**, v. 23, n. 7, p. 819–827, 2007.

CHATTERJEE, Sourabh. **Transformations in TRIP-assisted Steels: Microstructure and Properties**. 2006. Tese (Doutorado). Darwin College, University of Cambridge, 2006.

CHEARY, Robert W.; COELHO, Alan. Fundamental parameters approach to x-ray line-profile fitting. **Journal of Applied Crystallography**, v. 25, n. pt 2, p. 109–121, 1992.

CHEN, Dayu; CUI, Heng; WANG, Rudong. High-temperature Mechanical Properties,. **Canadian Books for Young People / Livres canadiens pour la jeunesse**, 3e, p. 28–28, 2019.

CHEN, P. e colab. Abnormal expansion due to pearlite-to-austenite transformation in high aluminium-added steels. **Materials Science and Technology** (United Kingdom), v. 32, n. 16, p. 1678–1682, 2016.

CHEN, Peng; LI, Xiaowu; YI, Hongliang. The  $\kappa$ -carbides in low-density Fe-Mn-Al-C steels: A review on their structure, precipitation and deformation mechanism. **Metals**, v. 10, n. 8, p. 1–14, 2020.

CHEN, Shangping e colab. Current state of Fe-Mn-Al-C low density steels. **Progress in Materials Science**, v. 89, p. 345–391, 2017.

CHENG, Wei Chun e colab. On the eutectoid reaction in a quaternary Fe-C-Mn-Al alloy: Austenite  $\rightarrow$  ferrite + kappa-carbide + M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> carbide. Metallurgical and Materials Transactions **A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 45, n. 3, p. 1199–1216, 2014.

CHOI, YJ. **Non-equilibrium Solidification of  $\delta$ -TRIP Steel**. 2011. v 1. Computational Metallurgy Graduate Institute of Ferrous Technology Pohang University of Science and Technology, 2011.

CHOI, Youngjoo; SUH, Dong Woo; BHADSHIA, H. K.D.H. Retention of  $\omega$ -

ferrite in aluminium-alloyed TRIP-assisted steels. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 468, n. 2146, p. 2904–2914, 2012.

COELHO, Alan A. TOPAS and TOPAS-Academic: An optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++: An. **Journal of Applied Crystallography**, v. 51, n. 1, p. 210–218, 2018.

CUI, Heng; CHEN, Dayu; ZHANG, Kai Tian. Effects of Al content on the high-temperature mechanical properties of Al-TRIP steel. **Materials Science and Technology** (United Kingdom), v. 36, n. 4, p. 484–491, 2020.

FERREIRA, A. J. T. S. **Estudo De Chapas De Aços Delta-Trip Para Estampagem**. 2014. v 1. Monografia Instituto Militar De Engenharia Departamento De Engenharia De Materiais, 2014.

FROMMEYER, G.; DREWES, E. J.; ENGL, B. Physical and mechanical properties of iron-aluminium-(Mn, Si) lightweight steels. **Revue de Métallurgie**, v. 97, n. 10, p. 1245–1253, 2000.

FROMMEYER, Georg.; UDO, Brück. Microstructures and Mechanical Properties of High-Strength Fe-Mn-Al-C Light-Weight TRIPLEX Steels. **Steel Research International**, v. 77, n. 9–10, p. 627–633, 2006.

GHOLAMI SHIRI, Sajad e colab. The effect of Nb on microstructure, mechanical, and corrosion behavior of low Mn, microalloyed  $\delta$ -TRIP steel; a comparative study. **Materials and Corrosion**, v. 70, n. 3, p. 434–443, 2019.

HAUSMANN, K. e colab. The influence of Nb on transformation behavior and mechanical properties of TRIP-assisted bainitic-ferritic sheet steels. **Materials Science and Engineering A**, v. 588, p. 142–150, 2013.

JÄGLE, Eric A. **Modelling of Microstructural Banding during Transformations in Steel**. v 1. Tese (Doutorado), Cambridge University. 2007.

JEONG, Junyeong e colab. Isothermal precipitation behavior of j-carbide in the Fe-9Mn-6Al-0.15C lightweight steel with a multiphase microstructure. **Journal**

**of Alloys and Compounds**, v. 574, p. 299–304, 2013.

JUNG, Geunsu. **Spot Weldability of TRIP Steel with High Carbon, High Aluminium Content**. 2011. 1–94 f. Computational Metallurgy Graduate Institute of Ferrous Technology Pohang University of Science and Technology, 2011.

KAAR, S. e colab. Influence of the Al and Mn content on the structure-property relationship in density reduced TRIP-assisted sheet steels. **Materials Science and Engineering A**, v. 735, n. August, p. 475–486, 2018.

KADUK, James A.; REID, Joel. Typical values of Rietveld instrument profile coefficients. **Powder Diffraction**, v. 26, n. 1, p. 88–93, 2011.

KALASHAMI, A Ghatei. e colab. The effect of Nb on texture evolutions of the ultrafine-grained dual-phase steels fabricated by cold rolling and intercritical annealing. **Alloys and Compounds**. Elsevier Ltd, 2017. v. 694.

KANGOUEI, Navid. **Study of Equilibrium State in Fe-Mn-Al-C Alloys**. 2014. Department of Materials Science and Engineering KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2014.

KEELER, Stuart; KIMCHI, Menachem; J. MOONEY, Peter. **Advanced High-Strength Steels Application Guidelines Version 6.0**. World Auto Steel, v. 6, n. September, p. 314, 2017.

KHAPLE, S. e colab. Microstructure and mechanical properties of Fe-7Al based lightweight steel containing carbon. **Materials Science and Technology** (United Kingdom), v. 31, n. 12, p. 1408–1416, 2015.

KHAPLE, Shivkumar e colab. Effect of Niobium Addition on Microstructure and Mechanical Properties of Fe–7Al–0.35C **Low-Density Steel**. **Metallography, Microstructure, and Analysis**, v. 9, n. 2, p. 127–139, 2020.

KIM, Dae Woo; BHADESHIA, H K D H; SUH, Dong-Woo. Variant selection of **Allotriomorphic Ferrite in Steels**. 2011. Computational Metallurgy Graduate Institute of Ferrous Technology Pohang University of Science and Technology, 2011.



KIM, Hansoo; SUH, Dong Woo; KIM, Nack J. Fe-Al-Mn-C lightweight structural alloys: A review on the microstructures and mechanical properties. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 14, n. 1, 2013.

KIM, Sang Heon; KIM, Hansoo; KIM, Nack J. Brittle intermetallic compound makes ultrastrong low-density steel with large ductility. **Nature**, v. 518, n. 7537, p. 77–79, 2015.

KIMURA, Yoshisato e colab. Microstructure control and ductility improvement of the two-phase  $\gamma$ -Fe/ $\kappa$ -(Fe, Mn)<sub>3</sub>AlC alloys in the Fe-Mn-Al-C quaternary system. **Intermetallics**, v. 12, n. 6, p. 607–617, 2004.

KIRKALDY, J. S.; VON DESTINON-FORSTMANN, J.; BRIGHAM, R. J. Simulation of banding in steels. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 1, n. 1, p. 59–81, 1962.

KWON, Min Hyeok e colab. Solidification Microsegregation and Hot Ductility of Fe-Mn-C-Al-xNb TWIP Steels. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 49, n. 11, p. 5509–5523, 2018.

LEE, Hyuk Joong e colab. Thermodynamic analysis of the effect of C, Mn and Al on microstructural evolution of lightweight steels. **Scripta Materialia**, v. 68, n. 6, p. 339–342, 2013.

LI, Xuan e colab. Hot deformation and dynamic recrystallization behavior of Fe-8Mn-6Al-0.2C steel. **Materials Science Forum**, v. 898 MSF, p. 797–802, 2017.

LI, Ya Ping e colab. Hot deformation and dynamic recrystallization behavior of austenite-based low-density Fe-Mn-Al-C steel. **Acta Metallurgica Sinica (English Letters)**, v. 29, n. 5, p. 441–449, 2016.

LINDBERG, Henric. **Advanced high strength steel technologies in the 2016 Volvo XC90**. Great Designs in Steel 2016, Autosteel.org, 2016

LNLS. XPD. Disponível em: <<https://www.lnls.cnpem.br/facilities/xpd/>>. Acesso em: 1 ago 2020.

LU, W. J.; ZHANG, X. F.; QIN, R. S.  $\kappa$ -carbide hardening in a low-density high-

- Al high-Mn multiphase steel. **Materials Letters**, v. 138, p. 96–99, 2015.
- MALEN, Donald E. **User Guide for Design Advisor**. World Steel Association. , 2013.
- MCCUSKER, L. B. e colab. Rietveld refinement guidelines. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, n. 1, p. 36–50, 1999.
- MEI; SILVA. **Aços e Ligas Especiais**. Blucher. Rio de Janeiro, 1988
- NIST. **Standard Reference Material 660b**. National Institute of Standards & Technology, 2010.
- NUNES, Larissa Fernandes. **Evolução Microestrutural E Comportamento Mecânico De Aços Trip Com Alto Teor De Alumínio**. Dissertação de mestrado. Instituto Militar De Engenharia, 2019.
- PRINCE, E. Comparison of profile and integrated-intensity methods in powder refinement. **Journal of Applied Crystallography**, v. 14, n. 3, p. 157–159, 1981.
- RAHNAMA, Aireza; DASHWOOD, Richard; SRIDHAR, Seetharaman. A phase-field method coupled with CALPHAD for the simulation of ordered  $\kappa$ -carbide precipitates in both disordered  $\gamma$  and  $\alpha$  phases in low density steel. **Computational Materials Science**, v. 126, p. 152–159, 2017.
- RANA, R.; LIU, C.; RAY, R. K. Evolution of microstructure and mechanical properties during thermomechanical processing of a low-density multiphase steel for automotive application. **Acta Materialia**, v. 75, p. 227–245, 2014a.
- RANA, R.; LIU, C.; RAY, R. K. Low-density low-carbon Fe-Al ferritic steels. **Scripta Materialia**, v. 68, n. 6, p. 354–359, 2013.
- RANA, R.; LIU, C.; RAY, R. K. Recrystallization in a low-density low-alloy Fe-Mn-Al-C duplex-phase alloy. **Philosophical Magazine Letters**, v. 94, n. 3, p. 127–134, 2014b.
- RANA, Radhakanta. Low-Density Steels. **Jom**, v. 66, n. 9, p. 1730–1733, 2014.

RANA, Radhakanta; LAHAYE, Chris; RAY, Ranjit Kumar. Overview of Lightweight Ferrous Materials: Strategies and Promises. **Jom**, v. 66, n. 9, p. 1734–1746, 2014.

RANA, Radhakanta; LIU, Cheng. Thermoelectric power in low-density interstitial-free iron-aluminium alloys. **Philosophical Magazine Letters**, v. 93, n. 9, p. 502–511, 2013.

RIETVELD, H. M. The crystal structure of some alkaline earth metal uranates of the type  $M_3UO_6$ . **Acta Crystallographica**, v. 20, n. 4, p. 508–513, 1966.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65–71, 1969.

RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallographica**, v. 22, n. 1, p. 151–152, 1967.

SAKATA, M.; COOPER, M. J. An analysis of the Rietveld refinement method. **Journal of Applied Crystallography**, v. 12, n. 6, p. 554–563, 1979.

SAMEK, Ludovic; KRIZAN, Daniel. **Steel – Material Of Choice For Automotive Lightweight Applications**. 2012, Brno, Czech Republic: [s.n.], 2012.

SATYA PRASAD, V. V.; KHAPLE, Shivkumar; BALIGIDAD, R. G. Melting, Processing, and Properties of Disordered Fe-Al and Fe-Al-C Based Alloys. **Jom**, v. 66, n. 9, p. 1785–1793, 2014.

SCHNEIDER, A. e colab. Microstructures and mechanical properties of Fe<sub>3</sub>Al-based Fe-Al-C alloys. **Intermetallics**, v. 13, n. 12, p. 1322–1331, 2005.

SEOL, Jae Bok. A Brief Review of  $\kappa$ -Carbide in Fe-Mn-Al-C Model Alloys. **Applied Microscopy**, v. 48, n. 4, p. 117–121, 2018.

SEOL, Jae Bok e colab. Direct evidence for the formation of ordered carbides in a ferrite-based low-density Fe-Mn-Al-C alloy studied by transmission electron microscopy and atom probe tomography. **Scripta Materialia**, v. 68, n. 6, p. 348–353, 2013.

SHIRI, Sajad Gholami e colab. Unexpected Effect of Nb Addition as a Microalloying Element on Mechanical Properties of  $\delta$ -TRIP Steels. **Journal of Iron and Steel Research International**, v. 23, n. 9, p. 988–996, 2016.

SOHN, S. S. e colab. Effect of annealing temperature on microstructural modification and tensile properties in 0.35 C-3.5 Mn-5.8 Al lightweight steel. **Acta Materialia**, v. 61, n. 13, p. 5050–5066, 2013.

SOHN, S. S. e colab. Microstructural Developments and Tensile Properties of Lean Fe-Mn-Al-C Lightweight Steels. **Jom**, v. 66, n. 9, p. 1857–1867, 2014.

SONG, Wenwen e colab.  $\kappa$ -phase formation in Fe-Mn-Al-C austenitic steels. **Steel Research International**, v. 86, n. 10, p. 1161–1169, 2015.

SUH, Dong Woo; KIM, Nack J. Low-density steels. **Scripta Materialia**, v. 68, n. 6, 2013.

TAYLOR, A.; JONES, R. M. Constitution and magnetic properties of iron-rich iron-aluminum alloys. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 6, n. 1, p. 16–37, 1958.

THERMO-CALC SOFTWARE(TCAL4). TCAL4 - **TCS Al-based Alloy Database** , Version 4.0. Thermo-Calc Software.

THERMO-CALC SOFTWARE(TCFE10). TCFE10 - **TCS Steel and Fe-alloys Database**, Version 10.0. Thermo-Calc Software, p. 1–38.

THERMO-CALC SOFTWARE(TCFE8). TCFE8 - **TCS Steels and Fe-Alloys Database**, Version 8.0. Thermo-Calc Software, p. 1–17.

THOMPSON, S. W.; HOWELL, P. R. Factors influencing ferrite/pearlite banding and origin of large pearlite nodules in a hypoeutectoid plate steel. **Materials Science and Technology** (United Kingdom), v. 8, n. 9, p. 777–784, 1992.

TOBY, B. H. Rietveld refinement. **International Tables for Crystallography**, 2019. p. 465–472. 2019.

TOBY, Brian H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? .

**Powder Diffraction**, v. 21, n. 1, p. 67–70, 2006.

TURANI, Leonardo De Oliveira. **A Tecnologia CLC de produção de Chapas Grossas aplicada à indústria de Petróleo e Gás**. Usiminas, Ipatinga, 2010.

VERHOEVEN, John D. Review of microsegregation induced banding phenomena in steels. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 9, n. 3, p. 286–296, 2000.

WANG, Junfeng e colab. Effect of Coiling Temperature on Microstructure and Tensile Behavior of a Hot-Rolled Ferritic Lightweight Steel. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 47, n. 12, p. 5918–5931, 2016.

WOHLECKER, R. e colab. Final Report - **Communication Module Mass Reduction**. Forschungsgesellschaft Krafftahwesen mbH Aachen, 2006.

WORLDAUTOSTEEL. **worldautosteel.org**. Disponível em: <[www.worldautosteel.org](http://www.worldautosteel.org)>. Acesso em: 17 ago 2020.

XIONG, X. C. e colab. Properties assessment of the first industrial coils of low-density duplex  $\delta$ -TRIP steel. **Materials Science and Technology** (United Kingdom), v. 32, n. 13, p. 1403–1408, 2016.

XU, Lixiong; WU, Huibin; XIE, Baosheng. An improved constitutive model for high-temperature flow behaviour of the Fe–Mn–Al duplex steel. **Materials Science and Technology** (United Kingdom), v. 34, n. 2, p. 229–241, 2018.

YI, H. L. e colab. Non-equilibrium solidification and ferrite in  $\delta$ -TRIP steel. **Materials Science and Technology**, v. 26, n. 7, p. 817–823, 2010.

YI, H. L. Review on  $\delta$ -Transformation-Induced Plasticity (TRIP) Steels with Low Density: The Concept and Current Progress. **Jom**, v. 66, n. 9, p. 1759–1769, 2014.

YI, H. L.; LEE, K. Y.; BHADESHIA, H. K.D.H. Extraordinary ductility in Al-bearing  $\delta$ -TRIP steel. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 467, n. 2125, p. 234–243, 2011.

YI, H L.  **$\delta$ -TRIP Steel**. 2010. Department of Ferrous Technology Graduate Tese (Doutorado) Institute of Ferrous Technology Pohang University of Science and Technology, 2010.

YILDIRIM, Mehmet; AKDENIZ, M. Vedat; MEKHRABOV, Amdulla O. Effect of ternary alloying elements addition on the order-disorder transformation temperatures of B2-type ordered Fe-Al-X intermetallics. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 43, n. 6, p. 1809–1816, 2012.

YOUNG, R. A.; MACKIE, P. E.; VON DREELE, R. B. Application of the pattern-fitting structure-refinement method of X-ray powder diffractometer patterns. **Journal of Applied Crystallography**, v. 10, n. 4, p. 262–269, 1977.

ZAMBRANO, O. A. Stacking fault energy maps of Fe-Mn-Al-C-Si steels: Effect of temperature, grain size, and variations in compositions. **Journal of Engineering Materials and Technology**, Transactions of the ASME, v. 138, n. 4, 2016.

ZAMBRANO, O A. A General Perspective of Fe-Mn-Al-C Steels Review A general perspective of Fe – Mn – Al – C steels. **Journal of Materials Science**, n. June, p. 14003–14062, 2018.

ZARGARAN, A. e colab. Effects of Nb and C additions on the microstructure and tensile properties of lightweight ferritic Fe-8Al-5Mn alloy. **Scripta Materialia**, v. 89, p. 37–40, 2014.

ZHAO, Jingwei; JIANG, Zhengyi. Thermomechanical processing of advanced high strength steels. **Progress in Materials Science**, v. 94, p. 174–242, 2018.

ZHENG, Weisen e colab. Thermodynamic assessment of the Al-C-Fe system. Calphad: Computer **Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 58, n. March, p. 34–49, 2017.

ZHOU, Tihe e colab. Kinetics of delta-ferrite to austenite phase transformation in a two-phase Fe-Al-C alloy. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 42, n. 11, p. 3349–3357, 2011.

ZHOU, Tihe; O'MALLEY, Ronald J.; ZUROB, Hatem S. Study of grain-growth kinetics in delta-ferrite and austenite with application to thin-slab cast direct-rolling microalloyed steels. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 41, n. 8, p. 2112–2120, 2010.

ZIENERT, Tilo; FABRICHNAYA, Olga. Experimental investigation and thermodynamic assessment of the Al-Fe system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 743, p. 795–811, 2018.

ZOERNACK, Markus. **Material Related Design With Tailor Rolled Products Benefit of Flexible Rolling**. Great Designs in Steel 2016, 2016.

ZUAZO, I. e colab. Low-Density Steels: Complex Metallurgy for Automotive Applications. **Jom**, v. 66, n. 9, p. 1747–1758, 2014.

## ANEXO 1

### Parâmetros de Refinamento

- LVol\_FWHM\_CS\_G\_L( 1, 0, 0.89, 0,@, 200,@, 200);
- r\_bragg 0;
- scale @ 1e-005;
- phase\_name "LaB6";
- MVW( 0, 71.72633881, 0);
- space\_group Pm-3m;
- Phase\_LAC\_1\_on\_cm( 0);
- Phase\_Density\_g\_on\_cm3( 0);
- Cubic(@ 4.15489023);
- site La0 num\_posns 0 x 0 y 0 z 0 occ La 1 beq 1;
- site B1 num\_posns 0 x 0.199585 y 0.5 z 0.5 occ B 1 beq 1.

#### Ferrita com Alumínio:

- LVol\_FWHM\_CS\_G\_L( 1, 0, 0.89, 0,@, 200,@, 200);
- r\_bragg 0;
- scale @ 1e-005;
- phase\_name "Ferrita com Al";
- MVW( 0, 23.10324594, 0);
- space\_group Im-3m;
- Phase\_LAC\_1\_on\_cm( 0);
- Phase\_Density\_g\_on\_cm3( 0);
- Cubic(@ 2.84811596);
- site Fe0 num\_posns 0 x 0 y 0 z 0 occ Fe x1 0.9 min =0.85; max =0.94; beq 1 occ Al =1-x1; : 0.1 min =0.06; max =0.15; beq 1.

#### AlFe<sub>3</sub>:

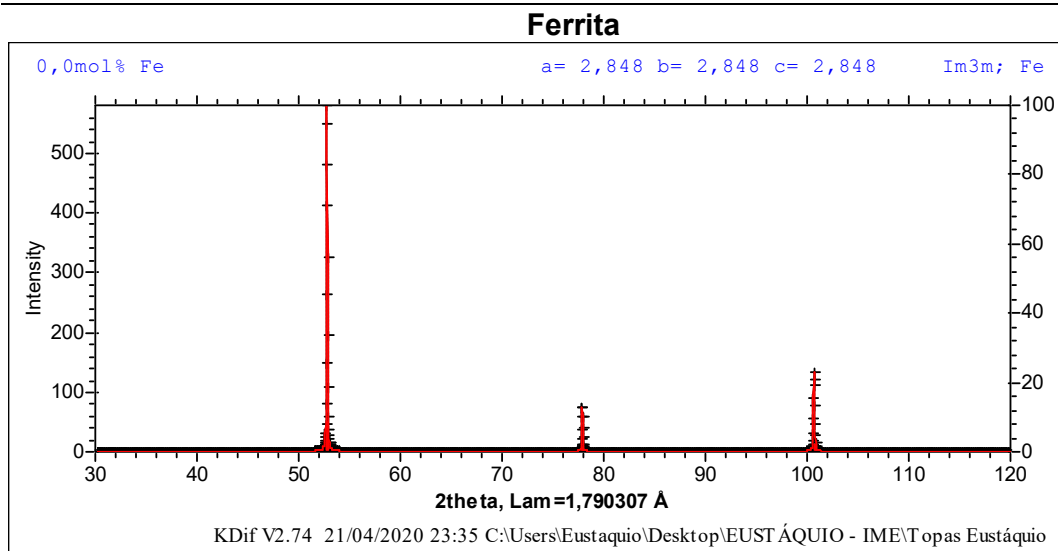
- LVol\_FWHM\_CS\_G\_L( 1, 0, 0.89, 0,@, 200,@, 200);
- r\_bragg 0;
- scale @ 1e-005;



- phase\_name "AlFe3 fm-3m";
- MVW( 0, 189.6383523, 0);
- space\_group Fm-3m;
- Phase\_LAC\_1\_on\_cm( 0);
- Phase\_Density\_g\_on\_cm3( 0);
- Cubic( 5.74524726);
- site Al0 num\_posns 0 x 0 y 0 z 0 occ Al x2 0.85 min =0.85; max =1; beq 1  
occ Fe =1-x2; : 0.1 min =0; max =0.15; beq 1;
- site Fe1 num\_posns 0 x 0.25 y 0.25 z 0.25 occ Fe 1 beq 1  
site Fe2 num\_posns 0 x 0 y 0 z 0.5 occ Fe 1 beq 1.

### Fichas Cristalográficas

Fichas cristalográficas obtidas através do portal Materials Project e difratogramas referentes a estas fichas produzidos através do software KDist V4.35



<https://materialsproject.org/materials/mp-13/>

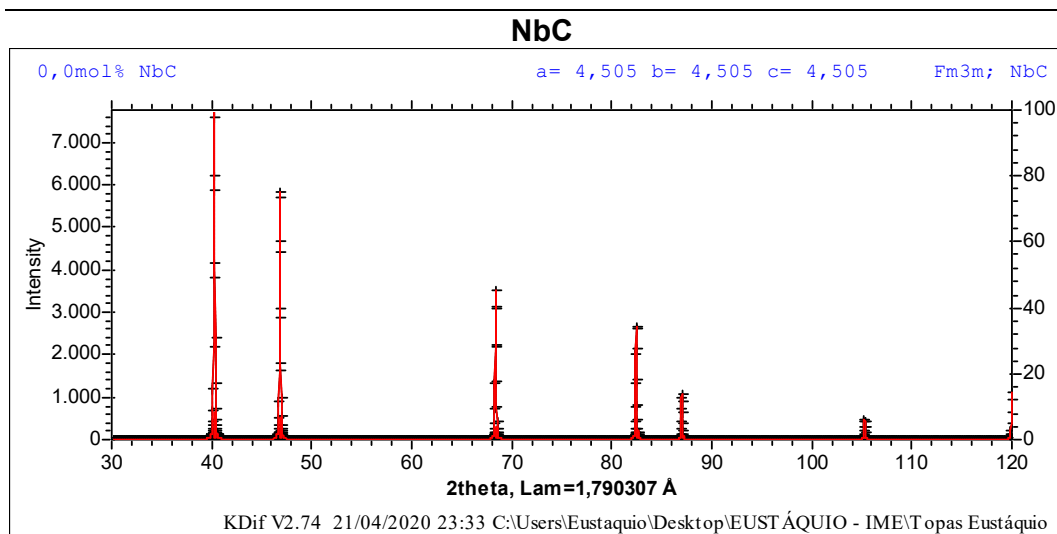
```
# generated using pymatgen
data_Fe
_symmetry_space_group_name_H-M Im-3m
_cell_length_a 2.84811596
_cell_length_b 2.84811596
_cell_length_c 2.84811596
```

\_cell\_angle\_alpha 90.00000000  
 \_cell\_angle\_beta 90.00000000  
 \_cell\_angle\_gamma 90.00000000  
 \_symmetry\_Int\_Tables\_number 229  
 \_chemical\_formula\_structural Fe  
 \_chemical\_formula\_sum Fe2  
 \_cell\_volume 23.10324594  
 \_cell\_formula\_units\_Z 2  
 loop\_

_symmetry_equiv_pos_site_id		
_symmetry_equiv_pos_as_xyz		
1 'x, y, z'	40 'x, -z, -y'	64 '-y+1/2, -x+1/2,
2 '-x, -y, -z'	41 '-y, -z, x'	z+1/2'
3 '-y, x, z'	42 'y, z, -x'	65 'z+1/2, x+1/2,
4 'y, -x, -z'	43 '-x, -z, -y'	y+1/2'
5 '-x, -y, z'	44 'x, z, y'	66 '-z+1/2, -x+1/2, -
6 'x, y, -z'	45 'y, -z, -x'	y+1/2'
7 'y, -x, z'	46 '-y, z, x'	67 'z+1/2, -y+1/2,
8 '-y, x, -z'	47 'x, -z, y'	x+1/2'
9 'x, -y, -z'	48 '-x, z, -y'	68 '-z+1/2, y+1/2, -
10 '-x, y, z'	49 'x+1/2, y+1/2,	x+1/2'
11 '-y, -x, -z'	z+1/2'	69 'z+1/2, -x+1/2, -
12 'y, x, z'	50 '-x+1/2, -y+1/2, -	y+1/2'
13 '-x, y, -z'	z+1/2'	70 '-z+1/2, x+1/2,
14 'x, -y, z'	51 '-y+1/2, x+1/2,	y+1/2'
15 'y, x, -z'	z+1/2'	71 'z+1/2, y+1/2, -
16 '-y, -x, z'	52 'y+1/2, -x+1/2, -	x+1/2'
17 'z, x, y'	z+1/2'	72 '-z+1/2, -y+1/2,
18 '-z, -x, -y'	53 '-x+1/2, -y+1/2,	x+1/2'
19 'z, -y, x'	z+1/2'	73 '-z+1/2, x+1/2, -
20 '-z, y, -x'	54 'x+1/2, y+1/2, -	y+1/2'
21 'z, -x, -y'	z+1/2'	74 'z+1/2, -x+1/2,
22 '-z, x, y'	55 'y+1/2, -x+1/2,	y+1/2'
23 'z, y, -x'	z+1/2'	75 '-z+1/2, -y+1/2, -
24 '-z, -y, x'	56 '-y+1/2, x+1/2, -	x+1/2'
25 '-z, x, -y'	z+1/2'	76 'z+1/2, y+1/2,
26 'z, -x, y'	57 'x+1/2, -y+1/2, -	x+1/2'
27 '-z, -y, -x'	z+1/2'	77 '-z+1/2, -x+1/2,
28 'z, y, x'	58 '-x+1/2, y+1/2,	y+1/2'
29 '-z, -x, y'	z+1/2'	78 'z+1/2, x+1/2, -
30 'z, x, -y'	59 '-y+1/2, -x+1/2, -	y+1/2'
31 '-z, y, x'	z+1/2'	79 '-z+1/2, y+1/2,
32 'z, -y, -x'	60 'y+1/2, x+1/2,	x+1/2'
33 'y, z, x'	z+1/2'	80 'z+1/2, -y+1/2, -
34 '-y, -z, -x'	61 '-x+1/2, y+1/2, -	x+1/2'
35 'x, z, -y'	z+1/2'	81 'y+1/2, z+1/2,
36 '-x, -z, y'	62 'x+1/2, -y+1/2,	x+1/2'
37 '-y, z, -x'	z+1/2'	82 '-y+1/2, -z+1/2, -
38 'y, -z, x'	63 'y+1/2, x+1/2, -	x+1/2'
39 '-x, z, y'	z+1/2'	

83 'x+1/2, z+1/2, - y+1/2'	88 'x+1/2, -z+1/2, - y+1/2'	93 'y+1/2, -z+1/2, - x+1/2'
84 '-x+1/2, -z+1/2, y+1/2'	89 '-y+1/2, -z+1/2, x+1/2'	94 '-y+1/2, z+1/2, x+1/2'
85 '-y+1/2, z+1/2, - x+1/2'	90 'y+1/2, z+1/2, - x+1/2'	95 'x+1/2, -z+1/2, - y+1/2'
86 'y+1/2, -z+1/2, x+1/2'	91 '-x+1/2, -z+1/2, - y+1/2'	96 '-x+1/2, z+1/2, - y+1/2'
87 '-x+1/2, z+1/2, y+1/2'	92 'x+1/2, z+1/2, y+1/2'	loop_

\_atom\_site\_type\_symbol  
 \_atom\_site\_label  
 \_atom\_site\_symmetry\_multiplicity  
 \_atom\_site\_fract\_x  
 \_atom\_site\_fract\_y  
 \_atom\_site\_fract\_z  
 \_atom\_site\_occupancy  
 Fe Fe0 2 0.000000 0.000000 0.000000 1



<https://materialsproject.org/materials/mp-910/>

```

# generated using pymatgen
data_NbC
_symmetry_space_group_name_H-M Fm-3m
_cell_length_a 4.50519059
_cell_length_b 4.50519059
_cell_length_c 4.50519059
_cell_angle_alpha 90.00000000
_cell_angle_beta 90.00000000
_cell_angle_gamma 90.00000000
_symmetry_Int_Tables_number 225
_chemical_formula_structural NbC
_chemical_formula_sum 'Nb4 C4'
_cell_volume 91.44069247
  
```

\_cell\_formula\_units\_Z 4

loop\_

\_symmetry\_equiv\_pos\_site\_id

\_symmetry\_equiv\_pos\_as\_xyz

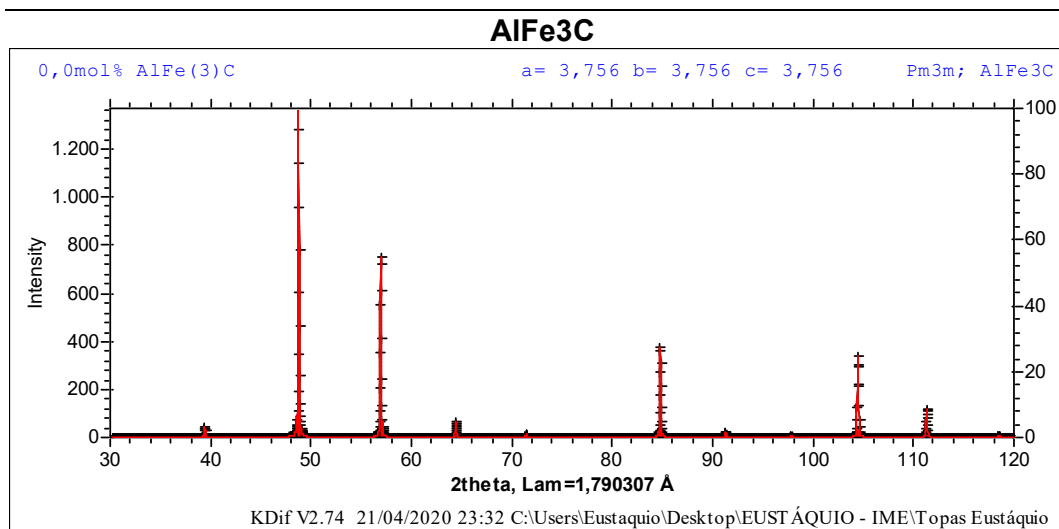
1 'x, y, z'	47 'x, -z, y'	78 'z+1/2, x+1/2, -y'
2 '-x, -y, -z'	48 '-x, z, -y'	79 '-z+1/2, y+1/2, x'
3 '-y, x, z'	49 'x+1/2, y+1/2, z'	80 'z+1/2, -y+1/2, -
4 'y, -x, -z'	50 '-x+1/2, -y+1/2, -	x'
5 '-x, -y, z'	z'	81 'y+1/2, z+1/2, x'
6 'x, y, -z'	51 '-y+1/2, x+1/2, z'	82 '-y+1/2, -z+1/2, -
7 'y, -x, z'	52 'y+1/2, -x+1/2, -	x'
8 '-y, x, -z'	z'	83 'x+1/2, z+1/2, -y'
9 'x, -y, -z'	53 '-x+1/2, -y+1/2,	84 '-x+1/2, -z+1/2,
10 '-x, y, z'	z'	y'
11 '-y, -x, -z'	54 'x+1/2, y+1/2, -z'	85 '-y+1/2, z+1/2, -
12 'y, x, z'	55 'y+1/2, -x+1/2, z'	x'
13 '-x, y, -z'	56 '-y+1/2, x+1/2, -	86 'y+1/2, -z+1/2, x'
14 'x, -y, z'	z'	87 '-x+1/2, z+1/2, y'
15 'y, x, -z'	57 'x+1/2, -y+1/2, -	88 'x+1/2, -z+1/2, -
16 '-y, -x, z'	z'	y'
17 'z, x, y'	58 '-x+1/2, y+1/2, z'	89 '-y+1/2, -z+1/2,
18 '-z, -x, -y'	59 '-y+1/2, -x+1/2, -	x'
19 'z, -y, x'	z'	90 'y+1/2, z+1/2, -x'
20 '-z, y, -x'	60 'y+1/2, x+1/2, z'	91 '-x+1/2, -z+1/2, -
21 'z, -x, -y'	61 '-x+1/2, y+1/2, -	y'
22 '-z, x, y'	z'	92 'x+1/2, z+1/2, y'
23 'z, y, -x'	62 'x+1/2, -y+1/2, z'	93 'y+1/2, -z+1/2, -
24 '-z, -y, x'	63 'y+1/2, x+1/2, -z'	x'
25 '-z, x, -y'	64 '-y+1/2, -x+1/2,	94 '-y+1/2, z+1/2, x'
26 'z, -x, y'	z'	95 'x+1/2, -z+1/2, y'
27 '-z, -y, -x'	65 'z+1/2, x+1/2, y'	96 '-x+1/2, z+1/2, -
28 'z, y, x'	66 '-z+1/2, -x+1/2, -	y'
29 '-z, -x, y'	y'	97 'x+1/2, y, z+1/2'
30 'z, x, -y'	67 'z+1/2, -y+1/2, x'	98 '-x+1/2, -y, -
31 '-z, y, x'	68 '-z+1/2, y+1/2, -	z+1/2'
32 'z, -y, -x'	x'	99 '-y+1/2, x, z+1/2'
33 'y, z, x'	69 'z+1/2, -x+1/2, -	100 'y+1/2, -x, -
34 '-y, -z, -x'	y'	z+1/2'
35 'x, z, -y'	70 '-z+1/2, x+1/2, y'	101 '-x+1/2, -y,
36 '-x, -z, y'	71 'z+1/2, y+1/2, -x'	z+1/2'
37 '-y, z, -x'	72 '-z+1/2, -y+1/2,	102 'x+1/2, y, -
38 'y, -z, x'	x'	z+1/2'
39 '-x, z, y'	73 '-z+1/2, x+1/2, -	103 'y+1/2, -x,
40 'x, -z, -y'	y'	z+1/2'
41 '-y, -z, x'	74 'z+1/2, -x+1/2, y'	104 '-y+1/2, x, -
42 'y, z, -x'	75 '-z+1/2, -y+1/2, -	z+1/2'
43 '-x, -z, -y'	x'	105 'x+1/2, -y, -
44 'x, z, y'	76 'z+1/2, y+1/2, x'	z+1/2'
45 'y, -z, -x'	77 '-z+1/2, -x+1/2,	106 '-x+1/2, y,
46 '-y, z, x'	y'	z+1/2'

107	'-y+1/2, -x, -z+1/2'	132	'-x+1/2, -z, y+1/2'	157	'-x, y+1/2, -z+1/2'
108	'y+1/2, x, z+1/2'	133	'-y+1/2, z, -x+1/2'	158	'x, -y+1/2, z+1/2'
109	'-x+1/2, y, -z+1/2'	134	'y+1/2, -z, -x+1/2'	159	'y, x+1/2, -z+1/2'
110	'x+1/2, -y, z+1/2'	135	'-x+1/2, z, y+1/2'	160	'-y, -x+1/2, z+1/2'
111	'y+1/2, x, -z+1/2'	136	'x+1/2, -z, -y+1/2'	161	'z, x+1/2, y+1/2'
112	'-y+1/2, -x, z+1/2'	137	'-y+1/2, -z, -x+1/2'	162	'-z, -x+1/2, -y+1/2'
113	'z+1/2, x, y+1/2'	138	'y+1/2, z, -x+1/2'	163	'z, -y+1/2, x+1/2'
114	'-z+1/2, -x, -y+1/2'	139	'-x+1/2, -z, -y+1/2'	164	'-z, y+1/2, -x+1/2'
115	'z+1/2, -y, x+1/2'	140	'x+1/2, z, y+1/2'	165	'z, -x+1/2, -y+1/2'
116	'-z+1/2, y, -x+1/2'	141	'y+1/2, -z, -x+1/2'	166	'-z, x+1/2, y+1/2'
117	'z+1/2, -x, -y+1/2'	142	'-y+1/2, z, -x+1/2'	167	'z, y+1/2, -x+1/2'
118	'-z+1/2, x, y+1/2'	143	'x+1/2, -z, -y+1/2'	168	'-z, -y+1/2, x+1/2'
119	'z+1/2, y, -x+1/2'	144	'-x+1/2, z, -y+1/2'	169	'-z, x+1/2, -y+1/2'
120	'-z+1/2, -y, x+1/2'	145	'x, y+1/2, z+1/2'	170	'z, -x+1/2, y+1/2'
121	'-z+1/2, x, -y+1/2'	146	'-x, -y+1/2, -z+1/2'	171	'-z, -y+1/2, -x+1/2'
122	'z+1/2, -x, y+1/2'	147	'-y, x+1/2, z+1/2'	172	'z, y+1/2, x+1/2'
123	'-z+1/2, -y, -x+1/2'	148	'y, -x+1/2, -z+1/2'	173	'-z, -x+1/2, y+1/2'
124	'z+1/2, y, -x+1/2'	149	'-x, -y+1/2, z+1/2'	174	'z, x+1/2, -y+1/2'
125	'-z+1/2, -x, y+1/2'	150	'x, y+1/2, -z+1/2'	175	'-z, y+1/2, x+1/2'
126	'z+1/2, x, -y+1/2'	151	'y, -x+1/2, z+1/2'	176	'z, -y+1/2, -x+1/2'
127	'-z+1/2, y, x+1/2'	152	'-y, x+1/2, -z+1/2'	177	'y, z+1/2, x+1/2'
128	'z+1/2, -y, -x+1/2'	153	'x, -y+1/2, -z+1/2'	178	'-y, -z+1/2, -x+1/2'
129	'y+1/2, z, -x+1/2'	154	'-x, y+1/2, z+1/2'	179	'x, z+1/2, -y+1/2'
130	'-y+1/2, -z, -x+1/2'	155	'-y, -x+1/2, -z+1/2'	180	'-x, -z+1/2, y+1/2'
131	'x+1/2, z, -y+1/2'	156	'y, x+1/2, z+1/2'	181	'-y, z+1/2, -x+1/2'

```

182 'y, -z+1/2, 186 'y, z+1/2, - 190 '-y, z+1/2,
x+1/2' x+1/2' x+1/2'
183 '-x, z+1/2, 187 '-x, -z+1/2, - 191 'x, -z+1/2,
y+1/2' y+1/2' y+1/2'
184 'x, -z+1/2, - 188 'x, z+1/2, 192 '-x, z+1/2, -
y+1/2' y+1/2' y+1/2'
185 '-y, -z+1/2, 189 'y, -z+1/2, - loop_
x+1/2' x+1/2'
_atom_site_type_symbol
_atom_site_label
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
Nb Nb0 4 0.000000 0.000000 0.000000 1
C C1 4 0.000000 0.000000 0.500000 1

```



<https://materialsproject.org/materials/mp-22793/>

```

# generated using pymatgen
data_AlFe3C
_symmetry_space_group_name_H-M Pm-3m
_cell_length_a 3.75576451
_cell_length_b 3.75576451
_cell_length_c 3.75576451
_cell_angle_alpha 90.00000000
_cell_angle_beta 90.00000000
_cell_angle_gamma 90.00000000
_symmetry_Int_Tables_number 221
_chemical_formula_structural AlFe3C
_chemical_formula_sum 'Al1 Fe3 C1'
_cell_volume 52.97793929

```

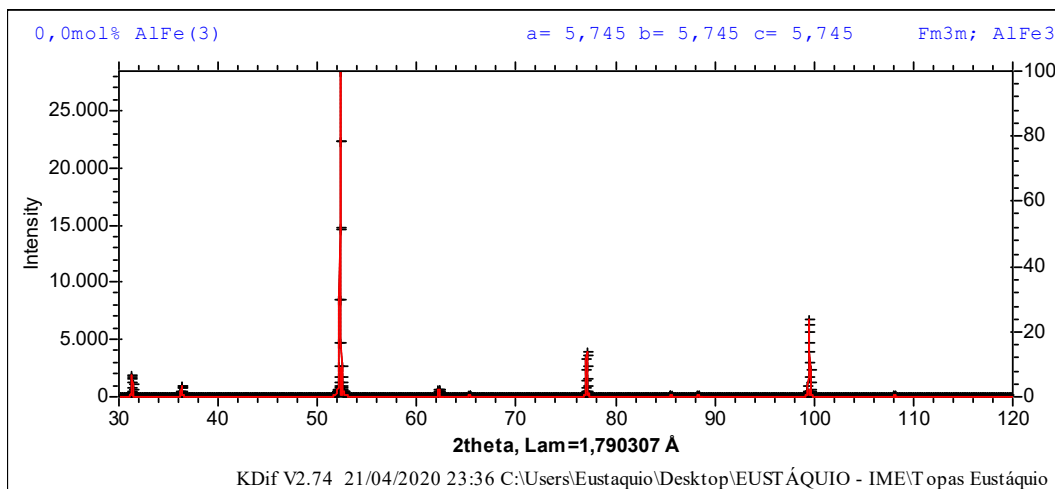
```

_cell_formula_units_Z 1
loop_
_symmetry_equiv_pos_site_id
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
 1 'x, y, z'          18 '-z, -x, -y'      35 'x, z, -y'
 2 '-x, -y, -z'       19 'z, -y, x'         36 '-x, -z, y'
 3 '-y, x, z'         20 '-z, y, -x'        37 '-y, z, -x'
 4 'y, -x, -z'        21 'z, -x, -y'        38 'y, -z, x'
 5 '-x, -y, z'        22 '-z, x, y'         39 '-x, z, y'
 6 'x, y, -z'         23 'z, y, -x'         40 'x, -z, -y'
 7 'y, -x, z'         24 '-z, -y, x'        41 '-y, -z, x'
 8 '-y, x, -z'        25 '-z, x, -y'        42 'y, z, -x'
 9 'x, -y, -z'        26 'z, -x, y'         43 '-x, -z, -y'
10 '-x, y, z'         27 '-z, -y, -x'      44 'x, z, y'
11 '-y, -x, -z'       28 'z, y, x'          45 'y, -z, -x'
12 'y, x, z'          29 '-z, -x, y'        46 '-y, z, x'
13 '-x, y, -z'        30 'z, x, -y'         47 'x, -z, y'
14 'x, -y, z'         31 '-z, y, x'         48 '-x, z, -y'
15 'y, x, -z'         32 'z, -y, -x'
16 '-y, -x, z'        33 'y, z, x'
17 'z, x, y'          34 '-y, -z, -x'
loop_
_atom_site_type_symbol
_atom_site_label
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
Al Al0 1 0.000000 0.000000 0.000000 1
Fe Fe1 3 0.000000 0.500000 0.500000 1
C C2 1 0.500000 0.500000 0.500000 1

```

---

**AIFe3**



<https://materialsproject.org/materials/mp-2018/>

```
# generated using pymatgen
data_AlFe3
_symmetry_space_group_name_H-M Fm-3m
_cell_length_a 5.74524726
_cell_length_b 5.74524726
_cell_length_c 5.74524726
_cell_angle_alpha 90.00000000
_cell_angle_beta 90.00000000
_cell_angle_gamma 90.00000000
_symmetry_Int_Tables_number 225
_chemical_formula_structural AlFe3
_chemical_formula_sum 'Al4 Fe12'
_cell_volume 189.63835225
_cell_formula_units_Z 4
loop_
_symmetry_equiv_pos_site_id
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
1 'x, y, z' 18 '-z, -x, -y' 35 'x, z, -y'
2 '-x, -y, -z' 19 'z, -y, x' 36 '-x, -z, y'
3 '-y, x, z' 20 '-z, y, -x' 37 '-y, z, -x'
4 'y, -x, -z' 21 'z, -x, -y' 38 'y, -z, x'
5 '-x, -y, z' 22 '-z, x, y' 39 '-x, z, y'
6 'x, y, -z' 23 'z, y, -x' 40 'x, -z, -y'
7 'y, -x, z' 24 '-z, -y, x' 41 '-y, -z, x'
8 '-y, x, -z' 25 '-z, x, -y' 42 'y, z, -x'
9 'x, -y, -z' 26 'z, -x, y' 43 '-x, -z, -y'
10 '-x, y, z' 27 '-z, -y, -x' 44 'x, z, y'
11 '-y, -x, -z' 28 'z, y, x' 45 'y, -z, -x'
12 'y, x, z' 29 '-z, -x, y' 46 '-y, z, x'
13 '-x, y, -z' 30 'z, x, -y' 47 'x, -z, y'
14 'x, -y, z' 31 '-z, y, x' 48 '-x, z, -y'
15 'y, x, -z' 32 'z, -y, -x' 49 'x+1/2, y+1/2, z'
16 '-y, -x, z' 33 'y, z, x' 50 '-x+1/2, -y+1/2, -z'
17 'z, x, y' 34 '-y, -z, -x'
```



51	'-y+1/2, x+1/2, z'	84	'-x+1/2, -z+1/2, y'	113	'z+1/2, x, y+1/2'
52	'y+1/2, -x+1/2, -z'	85	'-y+1/2, z+1/2, -x'	114	'-z+1/2, -x, -y+1/2'
53	'-x+1/2, -y+1/2, z'	86	'y+1/2, -z+1/2, x'	115	'z+1/2, -y, x+1/2'
54	'x+1/2, y+1/2, -z'	87	'-x+1/2, z+1/2, y'	116	'-z+1/2, y, -x+1/2'
55	'y+1/2, -x+1/2, z'	88	'x+1/2, -z+1/2, -y'	117	'z+1/2, -x, -y+1/2'
56	'-y+1/2, x+1/2, -z'	89	'-y+1/2, -z+1/2, x'	118	'-z+1/2, x, y+1/2'
57	'x+1/2, -y+1/2, -z'	90	'y+1/2, z+1/2, -x'	119	'z+1/2, y, -x+1/2'
58	'-x+1/2, y+1/2, z'	91	'-x+1/2, -z+1/2, -y'	120	'-z+1/2, -y, x+1/2'
59	'-y+1/2, -x+1/2, -z'	92	'x+1/2, z+1/2, y'	121	'-z+1/2, x, -y+1/2'
60	'y+1/2, x+1/2, z'	93	'y+1/2, -z+1/2, -x'	122	'z+1/2, -x, y+1/2'
61	'-x+1/2, y+1/2, -z'	94	'-y+1/2, z+1/2, x'	123	'-z+1/2, -y, -x+1/2'
62	'x+1/2, -y+1/2, z'	95	'x+1/2, -z+1/2, y'	124	'z+1/2, y, x+1/2'
63	'y+1/2, x+1/2, -z'	96	'-x+1/2, z+1/2, -y'	125	'-z+1/2, -x, y+1/2'
64	'-y+1/2, -x+1/2, z'	97	'x+1/2, y, z+1/2'	126	'z+1/2, x, -y+1/2'
65	'z+1/2, x+1/2, y'	98	'-x+1/2, -y, -z+1/2'	127	'-z+1/2, y, x+1/2'
66	'-z+1/2, -x+1/2, -y'	99	'-y+1/2, x, z+1/2'	128	'z+1/2, -y, -x+1/2'
67	'z+1/2, -y+1/2, x'	100	'y+1/2, -x, -z+1/2'	129	'y+1/2, z, x+1/2'
68	'-z+1/2, y+1/2, -x'	101	'-x+1/2, -y, z+1/2'	130	'-y+1/2, -z, -x+1/2'
69	'z+1/2, -x+1/2, -y'	102	'x+1/2, y, -z+1/2'	131	'x+1/2, z, -y+1/2'
70	'-z+1/2, x+1/2, y'	103	'y+1/2, -x, z+1/2'	132	'-x+1/2, -z, y+1/2'
71	'z+1/2, y+1/2, -x'	104	'-y+1/2, x, -z+1/2'	133	'-y+1/2, z, -x+1/2'
72	'-z+1/2, -y+1/2, x'	105	'x+1/2, -y, -z+1/2'	134	'y+1/2, -z, x+1/2'
73	'-z+1/2, x+1/2, -y'	106	'-x+1/2, y, z+1/2'	135	'-x+1/2, z, y+1/2'
74	'z+1/2, -x+1/2, y'	107	'-y+1/2, -x, -z+1/2'	136	'x+1/2, -z, -y+1/2'
75	'-z+1/2, -y+1/2, -x'	108	'y+1/2, x, z+1/2'	137	'-y+1/2, -z, x+1/2'
76	'z+1/2, y+1/2, x'	109	'-x+1/2, y, -z+1/2'		
77	'-z+1/2, -x+1/2, y'	110	'x+1/2, -y, z+1/2'		
78	'z+1/2, x+1/2, -y'	111	'y+1/2, x, -z+1/2'		
79	'-z+1/2, y+1/2, x'	112	'-y+1/2, -x, z+1/2'		
80	'z+1/2, -y+1/2, -x'				
81	'y+1/2, z+1/2, x'				
82	'-y+1/2, -z+1/2, -x'				
83	'x+1/2, z+1/2, -y'				

138	'y+1/2, z, -	157	'-x, y+1/2, -	176	'z, -y+1/2, -
x+1/2'		z+1/2'		x+1/2'	
139	'-x+1/2, -z, -	158	'x, -y+1/2,	177	'y, z+1/2,
y+1/2'		z+1/2'		x+1/2'	
140	'x+1/2, z,	159	'y, x+1/2, -	178	'-y, -z+1/2, -
y+1/2'		z+1/2'		x+1/2'	
141	'y+1/2, -z, -	160	'-y, -x+1/2,	179	'x, z+1/2, -
x+1/2'		z+1/2'		y+1/2'	
142	'-y+1/2, z,	161	'z, x+1/2,	180	'-x, -z+1/2,
x+1/2'		y+1/2'		y+1/2'	
143	'x+1/2, -z,	162	'-z, -x+1/2, -	181	'-y, z+1/2, -
y+1/2'		y+1/2'		x+1/2'	
144	'-x+1/2, z, -	163	'z, -y+1/2,	182	'y, -z+1/2,
y+1/2'		x+1/2'		x+1/2'	
145	'x, y+1/2,	164	'-z, y+1/2, -	183	'-x, z+1/2,
z+1/2'		x+1/2'		y+1/2'	
146	'-x, -y+1/2, -	165	'z, -x+1/2, -	184	'x, -z+1/2, -
z+1/2'		y+1/2'		y+1/2'	
147	'-y, x+1/2,	166	'-z, x+1/2,	185	'-y, -z+1/2,
z+1/2'		y+1/2'		x+1/2'	
148	'y, -x+1/2, -	167	'z, y+1/2, -	186	'y, z+1/2, -
z+1/2'		x+1/2'		x+1/2'	
149	'-x, -y+1/2,	168	'-z, -y+1/2,	187	'-x, -z+1/2, -
z+1/2'		x+1/2'		y+1/2'	
150	'x, y+1/2, -	169	'-z, x+1/2, -	188	'x, z+1/2,
z+1/2'		y+1/2'		y+1/2'	
151	'y, -x+1/2,	170	'z, -x+1/2,	189	'y, -z+1/2, -
z+1/2'		y+1/2'		x+1/2'	
152	'-y, x+1/2, -	171	'-z, -y+1/2, -	190	'-y, z+1/2,
z+1/2'		x+1/2'		x+1/2'	
153	'x, -y+1/2, -	172	'z, y+1/2,	191	'x, -z+1/2,
z+1/2'		x+1/2'		y+1/2'	
154	'-x, y+1/2,	173	'-z, -x+1/2,	192	'-x, z+1/2, -
z+1/2'		y+1/2'		y+1/2'	
155	'-y, -x+1/2, -	174	'z, x+1/2, -	loop_	
z+1/2'		y+1/2'			
156	'y, x+1/2,	175	'-z, y+1/2,		
z+1/2'		x+1/2'			

\_atom\_site\_type\_symbol

\_atom\_site\_label

\_atom\_site\_symmetry\_multiplicity

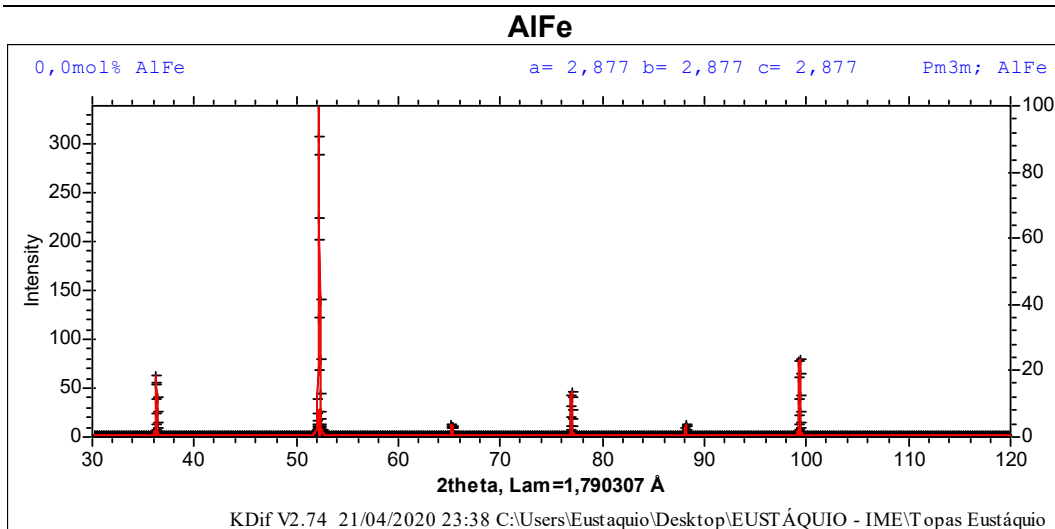
\_atom\_site\_fract\_x

\_atom\_site\_fract\_y

\_atom\_site\_fract\_z

\_atom\_site\_occupancy

Al	Al0	4	0.000000	0.000000	0.000000	1
Fe	Fe1	8	0.250000	0.250000	0.250000	1
Fe	Fe2	4	0.000000	0.000000	0.500000	1



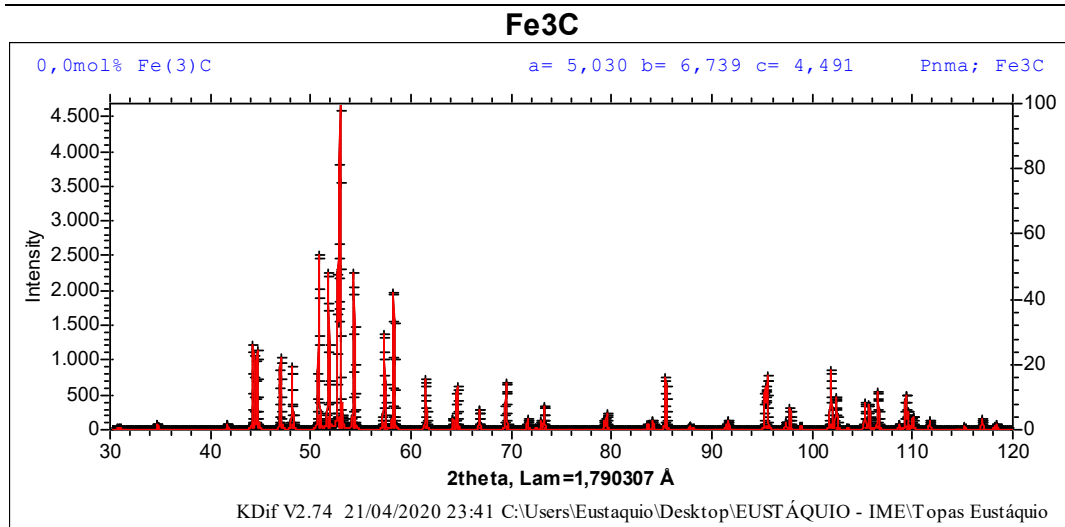
<https://materialsproject.org/materials/mp-2658/>

```
# generated using pymatgen
data_AlFe
_symmetry_space_group_name_H-M Pm-3m
_cell_length_a 2.87676451
_cell_length_b 2.87676451
_cell_length_c 2.87676451
_cell_angle_alpha 90.00000000
_cell_angle_beta 90.00000000
_cell_angle_gamma 90.00000000
_symmetry_Int_Tables_number 221
_chemical_formula_structural AlFe
_chemical_formula_sum 'Al1 Fe1'
_cell_volume 23.80745307
_cell_formula_units_Z 1
loop_
_symmetry_equiv_pos_site_id
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
1 'x, y, z'
2 '-x, -y, -z'
3 '-y, x, z'
4 'y, -x, -z'
5 '-x, -y, z'
6 'x, y, -z'
7 'y, -x, z'
8 '-y, x, -z'
9 'x, -y, -z'
10 '-x, y, z'
11 '-y, -x, -z'
12 'y, x, z'
13 '-x, y, -z'
14 'x, -y, z'
15 'y, x, -z'
16 '-y, -x, z'
17 'z, x, y'
18 '-z, -x, -y'
19 'z, -y, x'
20 '-z, y, -x'
21 'z, -x, -y'
22 '-z, x, y'
23 'z, y, -x'
24 '-z, -y, x'
25 '-z, x, -y'
26 'z, -x, y'
27 '-z, -y, -x'
28 'z, y, x'
29 '-z, -x, y'
30 'z, x, -y'
31 '-z, y, x'
32 'z, -y, -x'
33 'y, z, x'
34 '-y, -z, -x'
35 'x, z, -y'
36 '-x, -z, y'
37 '-y, z, -x'
38 'y, -z, x'
39 '-x, z, y'
40 'x, -z, -y'
41 '-y, -z, x'
42 'y, z, -x'
43 '-x, -z, -y'
44 'x, z, y'
45 'y, -z, -x'
46 '-y, z, x'
47 'x, -z, y'
48 '-x, z, -y'
```

```

loop_
  _atom_site_type_symbol
  _atom_site_label
  _atom_site_symmetry_multiplicity
  _atom_site_fract_x
  _atom_site_fract_y
  _atom_site_fract_z
  _atom_site_occupancy
Al Al0 1 0.500000 0.500000 0.500000 1
Fe Fe1 1 0.000000 0.000000 0.000000 1

```



<https://materialsproject.org/materials/mp-510623/>

```

# generated using pymatgen
data_Fe3C
_symmetry_space_group_name_H-M Pnma
_cell_length_a 5.03018045
_cell_length_b 6.73930730
_cell_length_c 4.49084468
_cell_angle_alpha 90.00000000
_cell_angle_beta 90.00000000
_cell_angle_gamma 90.00000000
_symmetry_Int_Tables_number 62
_chemical_formula_structural Fe3C
_chemical_formula_sum 'Fe12 C4'
_cell_volume 152.23932850
_cell_formula_units_Z 4
loop_
  _symmetry_equiv_pos_site_id
  _symmetry_equiv_pos_as_xyz
1 'x, y, z' 4 'x+1/2, y, -z+1/2' 6 '-x+1/2, y+1/2, z+1/2'
2 '-x, -y, -z' 5 'x+1/2, -y+1/2, -z+1/2'
3 '-x+1/2, -y, z+1/2' 7 '-x, y+1/2, -z'

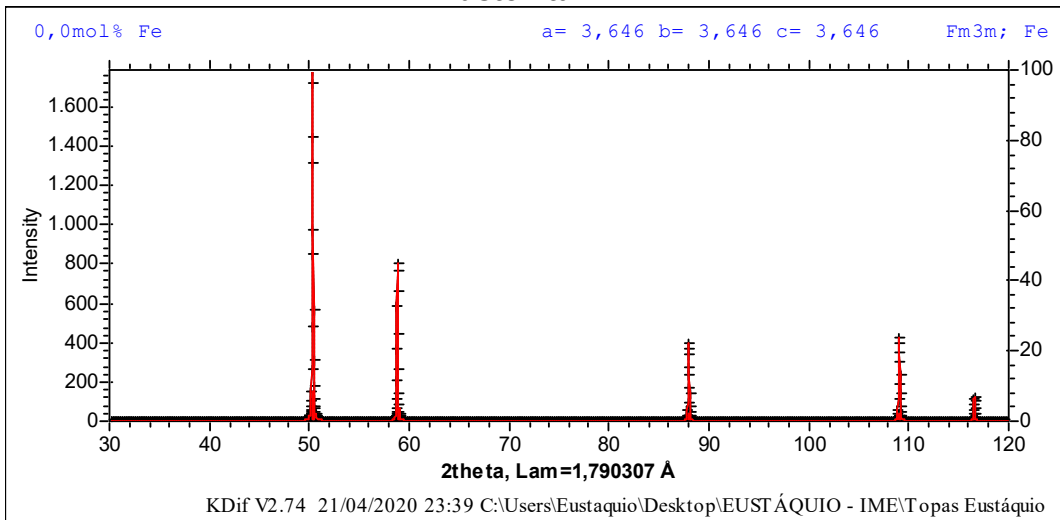
```

```

8 'x, -y+1/2, z'      loop_
_atom_site_type_symbol
_atom_site_label
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
Fe Fe0 8 0.177370 0.068374 0.332101 1
Fe Fe1 4 0.036661 0.250000 0.837120 1
C C2 4 0.123006 0.750000 0.560932 1

```

### Austenita



<https://materialsproject.org/materials/mp-150/>

```

# generated using pymatgen
data_Fe
_symmetry_space_group_name_H-M Fm-3m
_cell_length_a 3.64569977
_cell_length_b 3.64569977
_cell_length_c 3.64569977
_cell_angle_alpha 90.00000000
_cell_angle_beta 90.00000000
_cell_angle_gamma 90.00000000
_symmetry_Int_Tables_number 225
_chemical_formula_structural Fe
_chemical_formula_sum Fe4
_cell_volume 48.45545794
_cell_formula_units_Z 4
loop_
_symmetry_equiv_pos_site_id
_symmetry_equiv_pos_as_xyz

```

1	'x, y, z'	50	'-x+1/2, -	75	'-z+1/2, -
2	'-x, -y, -z'	51	y+1/2, -z'	76	y+1/2, -x'
3	'-y, x, z'	52	'-y+1/2,	77	'z+1/2, y+1/2,
4	'y, -x, -z'	53	x+1/2, z'	78	x'
5	'-x, -y, z'	54	'y+1/2, -	79	'-z+1/2, -
6	'x, y, -z'	55	x+1/2, -z'	80	x+1/2, y'
7	'y, -x, z'	56	'-x+1/2, -	81	'z+1/2, x+1/2,
8	'-y, x, -z'	57	y+1/2, z'	82	-y'
9	'x, -y, -z'	58	'x+1/2, y+1/2,	83	'-z+1/2,
10	'-x, y, z'	59	-z'	84	y+1/2, x'
11	'-y, -x, -z'	60	'y+1/2, -	85	'z+1/2, -
12	'y, x, z'	61	x+1/2, z'	86	y+1/2, -x'
13	'-x, y, -z'	62	'-y+1/2,	87	'y+1/2, z+1/2,
14	'x, -y, z'	63	x+1/2, -z'	88	x'
15	'y, x, -z'	64	'x+1/2, -	89	'-y+1/2, -
16	'-y, -x, z'	65	y+1/2, -z'	90	z+1/2, -x'
17	'z, x, y'	66	'-x+1/2,	91	'x+1/2, z+1/2,
18	'-z, -x, -y'	67	y+1/2, z'	92	-y'
19	'z, -y, x'	68	'-y+1/2, -	93	'-x+1/2, -
20	'-z, y, -x'	69	x+1/2, -z'	94	z+1/2, y'
21	'z, -x, -y'	70	'y+1/2, x+1/2,	95	'-y+1/2,
22	'-z, x, y'	71	z'	96	z+1/2, -x'
23	'z, y, -x'	72	'-x+1/2,	97	'y+1/2, -
24	'-z, -y, x'	73	y+1/2, -z'	98	z+1/2, x'
25	'-z, x, -y'	74	'x+1/2, -	99	'-x+1/2,
26	'z, -x, y'	75	y+1/2, z'		z+1/2, y'
27	'-z, -y, -x'	76	'y+1/2, x+1/2,		'x+1/2, -
28	'z, y, x'	77	-z'		z+1/2, -y'
29	'-z, -x, y'	78	'-y+1/2, -		'-y+1/2, -
30	'z, x, -y'	79	x+1/2, z'		z+1/2, x'
31	'-z, y, x'	80	'z+1/2, x+1/2,		'y+1/2, z+1/2,
32	'z, -y, -x'	81	y'		-x'
33	'y, z, x'	82	'-z+1/2, -		'-x+1/2, -
34	'-y, -z, -x'	83	x+1/2, -y'		z+1/2, -y'
35	'x, z, -y'	84	'z+1/2, -		'x+1/2, z+1/2,
36	'-x, -z, y'	85	y+1/2, x'		y'
37	'-y, z, -x'	86	'-z+1/2,		'y+1/2, -
38	'y, -z, x'	87	y+1/2, -x'		z+1/2, -x'
39	'-x, z, y'	88	'z+1/2, -		'-y+1/2,
40	'x, -z, -y'	89	x+1/2, -y'		z+1/2, x'
41	'-y, -z, x'	90	'-z+1/2,		'x+1/2, -
42	'y, z, -x'	91	x+1/2, y'		z+1/2, y'
43	'-x, -z, -y'	92	'z+1/2, y+1/2,		'-x+1/2,
44	'x, z, y'	93	-x'		z+1/2, -y'
45	'y, -z, -x'	94	'-z+1/2, -		'x+1/2, y,
46	'-y, z, x'	95	y+1/2, x'		z+1/2'
47	'x, -z, y'	96	'-z+1/2,		'-x+1/2, -y, -
48	'-x, z, -y'	97	x+1/2, -y'		z+1/2'
49	'x+1/2, y+1/2,	98	'z+1/2, -		'-y+1/2, x,
z'		99	x+1/2, y'		z+1/2'

100	'y+1/2, -x, -z+1/2'	125	'-z+1/2, -x, y+1/2'	150	'x, y+1/2, -z+1/2'
101	'-x+1/2, -y, z+1/2'	126	'z+1/2, x, -y+1/2'	151	'y, -x+1/2, z+1/2'
102	'x+1/2, y, -z+1/2'	127	'-z+1/2, y, x+1/2'	152	'-y, x+1/2, -z+1/2'
103	'y+1/2, -x, z+1/2'	128	'z+1/2, -y, -x+1/2'	153	'x, -y+1/2, -z+1/2'
104	'-y+1/2, x, -z+1/2'	129	'y+1/2, z, x+1/2'	154	'-x, y+1/2, z+1/2'
105	'x+1/2, -y, -z+1/2'	130	'-y+1/2, -z, -x+1/2'	155	'-y, -x+1/2, -z+1/2'
106	'-x+1/2, y, z+1/2'	131	'x+1/2, z, -y+1/2'	156	'y, x+1/2, z+1/2'
107	'-y+1/2, -x, -z+1/2'	132	'-x+1/2, -z, y+1/2'	157	'-x, y+1/2, -z+1/2'
108	'y+1/2, x, z+1/2'	133	'-y+1/2, z, -x+1/2'	158	'x, -y+1/2, z+1/2'
109	'-x+1/2, y, -z+1/2'	134	'y+1/2, -z, x+1/2'	159	'y, x+1/2, -z+1/2'
110	'x+1/2, -y, z+1/2'	135	'-x+1/2, z, y+1/2'	160	'-y, -x+1/2, z+1/2'
111	'y+1/2, x, -z+1/2'	136	'x+1/2, -z, -y+1/2'	161	'z, x+1/2, y+1/2'
112	'-y+1/2, -x, z+1/2'	137	'-y+1/2, -z, x+1/2'	162	'-z, -x+1/2, -y+1/2'
113	'z+1/2, x, y+1/2'	138	'y+1/2, z, -x+1/2'	163	'z, -y+1/2, x+1/2'
114	'-z+1/2, -x, -y+1/2'	139	'-x+1/2, -z, -y+1/2'	164	'-z, y+1/2, -x+1/2'
115	'z+1/2, -y, x+1/2'	140	'x+1/2, z, y+1/2'	165	'z, -x+1/2, -y+1/2'
116	'-z+1/2, y, -x+1/2'	141	'y+1/2, -z, -x+1/2'	166	'-z, x+1/2, y+1/2'
117	'z+1/2, -x, -y+1/2'	142	'-y+1/2, z, x+1/2'	167	'z, y+1/2, -x+1/2'
118	'-z+1/2, x, y+1/2'	143	'x+1/2, -z, y+1/2'	168	'-z, -y+1/2, x+1/2'
119	'z+1/2, y, -x+1/2'	144	'-x+1/2, z, -y+1/2'	169	'-z, x+1/2, -y+1/2'
120	'-z+1/2, -y, x+1/2'	145	'x, y+1/2, z+1/2'	170	'z, -x+1/2, y+1/2'
121	'-z+1/2, x, -y+1/2'	146	'-x, -y+1/2, -z+1/2'	171	'-z, -y+1/2, -x+1/2'
122	'z+1/2, -x, y+1/2'	147	'-y, x+1/2, z+1/2'	172	'z, y+1/2, x+1/2'
123	'-z+1/2, -y, -x+1/2'	148	'y, -x+1/2, -z+1/2'	173	'-z, -x+1/2, y+1/2'
124	'z+1/2, y, x+1/2'	149	'-x, -y+1/2, z+1/2'	174	'z, x+1/2, -y+1/2'

175	'-z, y+1/2, x+1/2'	181	'-y, z+1/2, - x+1/2'	187	'-x, -z+1/2, - y+1/2'
176	'z, -y+1/2, - x+1/2'	182	'y, -z+1/2, x+1/2'	188	'x, z+1/2, y+1/2'
177	'y, z+1/2, x+1/2'	183	'-x, z+1/2, y+1/2'	189	'y, -z+1/2, - x+1/2'
178	'-y, -z+1/2, - x+1/2'	184	'x, -z+1/2, - y+1/2'	190	'-y, z+1/2, x+1/2'
179	'x, z+1/2, - y+1/2'	185	'-y, -z+1/2, x+1/2'	191	'x, -z+1/2, y+1/2'
180	'-x, -z+1/2, y+1/2'	186	'y, z+1/2, - x+1/2'	192	'-x, z+1/2, - y+1/2'

loop\_

```

_atom_site_type_symbol
_atom_site_label
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
Fe Fe0 4 0.000000 0.000000 0.000000 1

```



## ANEXO 2

Fatores calculados para as análises de Variância ANOVA, teste “t” e Teste Tukey com respectivas diferenças das medias soignificativas (DMS).

Análise de variância dos dados (ANOVA)				
C	833210,6193			
Causas de variação	GL	SQ	QM	<b>F calc</b>
Tratamentos	23	465,70	20,25	<b>53,16</b>
Resíduo	192	73,14	0,38	
Total	215	538,84		
GL num	GL denom	<b>Fcritico</b>		
23	192	<b>4,73</b>		

Teste "t" de comparação de médias									
C	833210,62				GL (t)	t	QMR	r	<b>dms</b>
Causas de variação	GL	SQ	QM	<b>F calc</b>	192	<b>1,98</b>	<b>0,38</b>	9	<b>0,58</b>
Tratamentos	23	465,70	20,25	<b>53,16</b>					
Resíduo	192	73,14	0,38						
Total	215	538,84							
GL num	GL denom	<b>Fcritico</b>							
23	192	<b>2,61</b>							

Teste Tukey de comparação de médias									
C	833211				GL (t)	q	QMR	r	<b>dms</b>
Causas de variaç	GL	SQ	QM	<b>F calc</b>	192	<b>8,847</b>	<b>0,38</b>	9	<b>1,82</b>
Tratamentos	23	465,70	20,25	<b>53,16</b>					
Residuo	192	73,14	0,38						
Total	215	538,84							
GL num	GL denom	<b>Fcritico</b>							
23	192	<b>2,61</b>							

A comparação das durezas uma a uma foi realizada comparando os DMS’s do Teste “t”, do Teste Tukey e valores acima destes. A comparação é realizada com a média da amostra indicada pela linha superior da TAB subtraída da média indicada pela primeira coluna da TAB.

