

2 Revisão Bibliográfica

2.1 A Evolução do Aço na Indústria Automobilística

A indústria automobilística é um dos maiores mercados para aços de alta resistência e uma importante força motriz para o desenvolvimento de novos materiais e tecnologias. Nas últimas décadas o aumento da concorrência e a crescente demanda por carros mais seguros, econômicos e menos poluentes exigiram das montadoras, das indústrias siderúrgicas e da comunidade científica grandes investimentos na pesquisa de novos aços [4]. O resultado dessas pesquisas foi o aumento significativo na utilização de aços avançados de alta resistência nos automóveis, como mostra a Figura 2-1 para os carros fabricados pela FIAT [5].

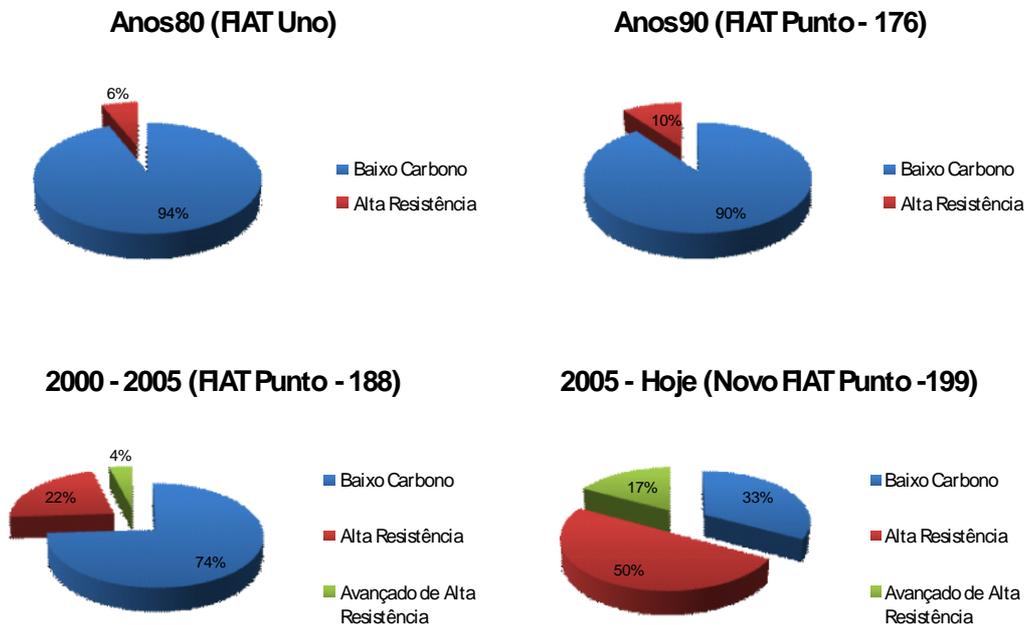


Figura 2-1. Evolução do uso de aço nos carros da FIAT desde a década de 80 até os dias atuais.

Projetos como o Ultra Light Steel Auto Body – ULSAB aumentaram a utilização de aços de alta resistência como os aços Bake-Hardening – BH e os Aços de Alta Resistência e Baixa Liga – ARBL nos automóveis. A continuação deste projeto, o ULSAB–AVC (Advanced Vehicle Concepts), propõe a utilização de aços AHSS (aços avançados de alta resistência) como os aços TRIP e Dual Phase. [3, 4, 6]

Os aços AHSS podem ser separados em gerações. Na primeira geração estão os Aços TRIP, Dual Phase, Complex Phase e aços martensíticos. Na segunda geração encontram-se os aços TWIP (twinning induced plasticity), L-IP (lightweight steels with induced plasticity) e aços inoxidáveis austeníticos de alta resistência (Figura 2-2) [7].

Os aços da segunda geração apresentam propriedades excepcionais, porém, devido ao alto teor de manganês necessário para a produção dessas ligas, o seu custo inviabiliza a sua utilização. Os aços de Têmpera e Partição estão na terceira geração dos aços avançados de alta resistência, tendo propriedades mecânicas entre os aços da primeira e segunda geração.

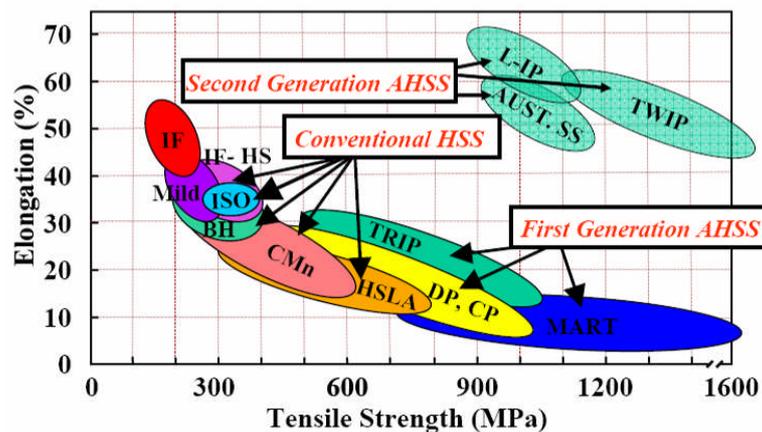


Figura 2-2 – Relação entre alongamento e tensão de ruptura para diversos aços [7].

2.2 Plasticidade Induzida Por Transformação (Efeito TRIP)

A plasticidade induzida por transformação (Transformation Induced Plasticity) consiste basicamente na deformação causada pela transformação da austenita metaestável em martensita, proporcionando ao aço uma deformação uniforme e uma maior absorção de energia.

A primeira observação do aumento da conformidade em consequência de uma transformação da austenita foi observada por Wassermann, em 1937, que notou que era possível obter valores mais altos de alongamento durante ensaios mecânicos em ligas Fe-50%Ni. Em 1967, Zackay chamou pela primeira vez a transformação mecânica da austenita em martensita de plasticidade induzida por deformação [8].

Aços TRIP são aços com microestrutura totalmente austenítica enquanto que aços assistidos por TRIP são aços ferríticos com uma pequena quantidade de austenita retida [9, 10, 11]. Nos processos industriais atuais, os aços assistidos por TRIP são os mais utilizados e são produzidos por transformação bainítica. Os aços assistidos por TRIP são produzidos industrialmente por duas principais rotas. Na primeira rota, uma tira laminada a frio é aquecida rapidamente até a temperatura intercrítica, onde estão presentes as fases α e γ . Após o recozimento intercrítico a tira sofre um resfriamento controlado produzindo uma estrutura contendo austenita, ferrita e bainita. A reação bainítica é responsável pelo enriquecimento da austenita, deixando-a estável a temperatura ambiente. A segunda rota utilizada industrialmente emprega uma tira laminada a quente que é totalmente austenitizada e que forma tanto bainita quanto ferrita quanto sofre um resfriamento controlado (Figura 2-3) [9].

A microestrutura final de um aço assistido por TRIP é composta, tipicamente, de 20% de ferrita bainítica, 10% de austenita retida e o restante de ferrita. Essa microestrutura complexa dos aços assistidos por TRIP junto com o efeito TRIP conferem ao material uma deformação uniforme entre 15 e 30% para aços assistidos por TRIP com baixo silício. Dessa deformação somente cerca de 2% devem-se ao efeito TRIP e o restante alguns autores acreditam vir de como a

deformação plástica atua nas fases α e γ , deformando primeiro a mais dúctil, α , e posteriormente a menos dúctil, γ [9, 11 e 12].

Van Slycken também estudou o efeito de cada fase nas propriedades mecânicas de aços TRIP com manganês e alumínio, concluindo que a ferrita é responsável pelos altos valores de alongamento enquanto a bainita é responsável pelos altos valores de tensão. O constituinte martensita/ferrita é responsável pelo endurecimento por deformação e pela excelente combinação de tensão e deformação nos aços TRIP [13].

Jacques et al. desenvolveram um modelo micromecânico para aços assistidos por TRIP e concluíram que a relação ótima entre resistência e ductilidade é obtida quando a austenita apresenta uma estabilidade intermediária. O modelo desenvolvido também indica que quando a austenita é transformada rapidamente há uma perda no endurecimento e quando ela é transformada lentamente não há um endurecimento extra por deformação [14]. Em outro trabalho, estes autores também observaram que a transformação da austenita durante a deformação é discreta e que seu comportamento contínuo observado em um nível macroscópico é devido às heterogeneidades da microestrutura [15].

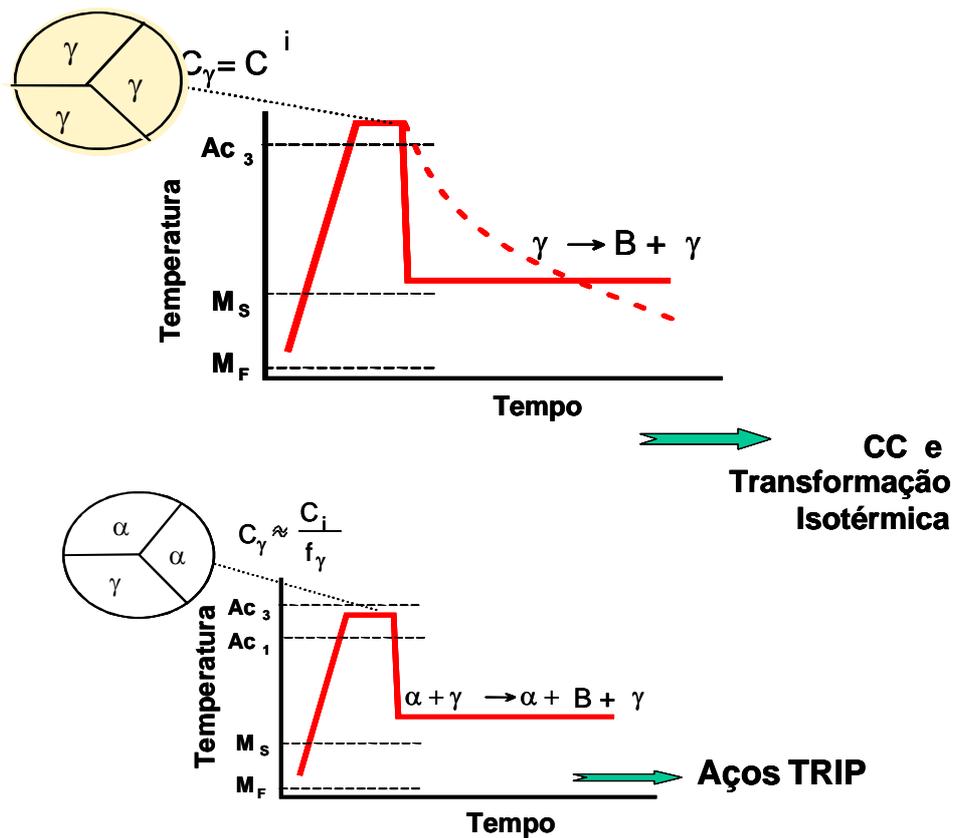


Figura 2-3: Gráficos mostrando duas rotas comerciais de produção de aços. O gráfico superior indica a rota para a produção de aços TRIP com bainita e austenita que utiliza uma austenitização completa seguida de uma transformação isotérmica ou um resfriamento contínuo. A rota inferior é utilizada para a fabricação de aços TRIP com bainita, ferrita e austenita e utiliza um tratamento intercrítico seguido de uma transformação isotérmica.

2.3 Estabilidade da Martensita

A velocidade da reação martensítica em aços é normalmente independente da temperatura e a fração de martensita formada depende do subresfriamento abaixo da temperatura de início da transformação martensítica, M_s [9]. Entretanto, apesar de a austenita ser termicamente estável acima de M_s , ela ainda pode se transformar em martensita com a aplicação de tensão ou deformação até uma temperatura, M_d , acima da qual não há mais formação de martensita por nenhum processo. A deformação afeta a cinética da reação criando novos sítios para a nucleação da martensita [3, 16, 17]. Deformações acima de M_d não são capazes

de transformar a austenita, porém, estabilizam a austenita diminuindo M_s . Acredita-se que este efeito é o resultado da dificuldade de propagação das placas na austenita devido ao encruamento [18].

A estabilidade mecânica da martensita é um fator importante na transformação induzida por deformação. As três principais faixas de temperaturas são [19] (Figura 2.4):

- **$M_s - M_s^\sigma$** : A transformação martensítica é induzida por tensão em sítios de nucleação pré-existentes.
- **$M_s^\sigma - M_d$** : A partir de M_s^σ , a martensita é formada em novos sítios de nucleação formados por deslizamento. A temperatura M_s^σ pode ser definida como a temperatura na qual a transformação martensítica muda de assistida por tensão para induzida por deformação. A martensita formada não é de placa, portanto, não terá a fragilidade associada a este tipo de martensita
- **$T > M_d$** : A partir de M_d não há mais formação de martensita, pois em altas temperaturas há uma alta energia de empilhamento e uma diminuição na força motriz para a transformação. Nenhuma transformação ocorre devido à deformação.

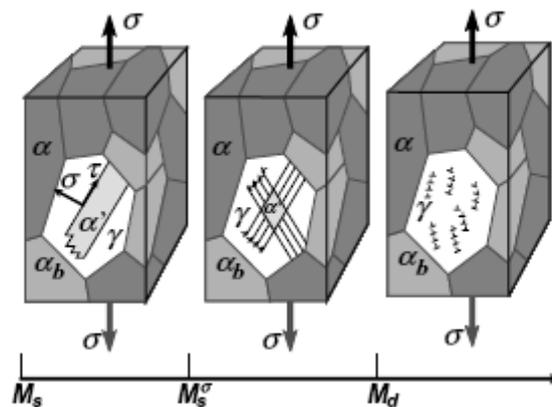


Figura 2-4: Esquema ilustrando os mecanismos de deformação dominantes a diferentes faixas de temperatura: plasticidade induzida por tensão (entre M_s e M_s^σ), plasticidade induzida por deformação (entre M_s^σ e M_d) e plasticidade induzida por deslizamento de discordâncias (acima de M_d) [19].

2.4 Têmpera e Partição

2.4.1 Supressão da Formação de Carbonetos

No processo de Têmpera e Partição, após uma têmpera parcial para produzir uma microestrutura contendo austenita e martensita, promove-se um tratamento de partição, quando se assume que todo carbono presente na martensita difunde-se para a austenita, estabilizando-a. Entretanto, para que isto aconteça é necessário que nenhum outro processo, como a precipitação de carbonetos, ocorra simultaneamente. A precipitação de carbonetos é extremamente deletéria ao processo, pois impede que o enriquecimento projetado para estabilizar a austenita seja alcançado, fazendo com que parte da austenita se transforme em martensita durante o resfriamento final do processo.

A precipitação de carbonetos pode ser eliminada, suprimida ou retardada através da adição de alguns componentes à liga como o silício [9, 20, 21] e o alumínio [22].

O efeito da adição de silício ao aço suprimindo a formação de cementita ou atrasando a transição de carbonetos ϵ e η para cementita é bem documentado [9, 20, 21]. Para aços martensíticos, a formação de carbonetos ϵ e η não é tão prejudicial ao material, entretanto, no processo de Têmpera e Partição esses carbonetos podem consumir parte do carbono necessário para a estabilização da austenita. Carbonetos ϵ foram observados em alguns aços produzidos por T&P como no aço 9260 temperado a 150°C e particionado a 250°C (figura 2.5) [23].

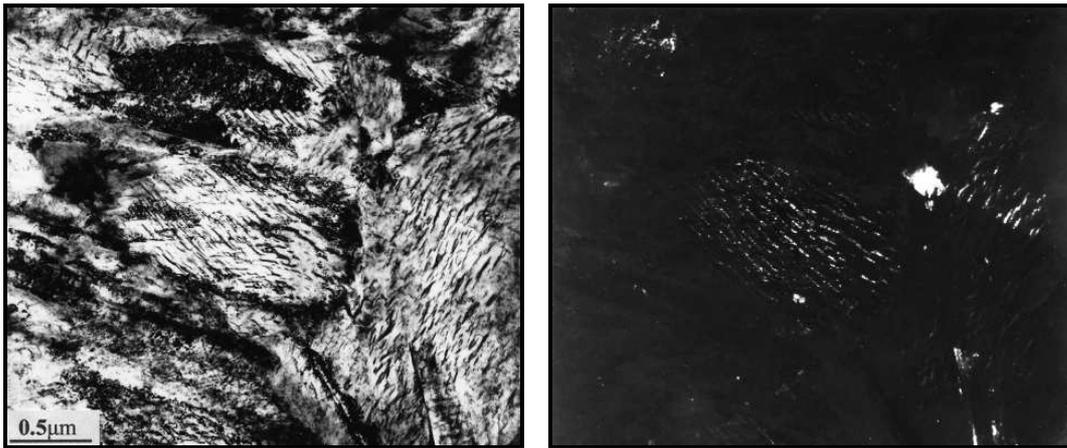


Figura 2-5. Imagens de campo claro (esquerda) e escuro (direita) mostrando a precipitação de carboneto ϵ em um aço 9260 [23].

Apesar de o silício ser um bom inibidor de cementita, ele pode oxidar a altas temperaturas, formando uma camada de óxido (Fe_2SiO_4) que adere ao aço e é difícil de ser removida antes da laminação a quente, o que resulta em um acabamento superficial ruim. Um exemplo da atuação do silício como inibidor é a formação de bainita superior em aços sem a precipitação de carbonetos na austenita retida [9].

O alumínio, apesar de também atuar como um inibidor de carbonetos, tem um efeito mais fraco se comparado ao silício. Além disso, a adição de alumínio proporciona um aumento acentuado na temperatura M_s [8].

2.4.2 Equilíbrio Constrito de Carbono

O modelo de Equilíbrio Constrito de Carbono (ECC) foi desenvolvido para examinar a termodinâmica da partição do carbono entre a martensita e a austenita retida. O modelo não considera a cinética da reação, mas prevê um ‘ponto final’ para a partição quando a martensita está em metaequilíbrio com a austenita e não há reações competitivas (formação de bainita, cementita ou carbonetos) e migração de interfaces. Sob estas condições, a partição termina quando o potencial químico do carbono é uniforme no sistema. Este estado final é chamado de Equilíbrio Constrito de Carbono e envolve uma interface totalmente constrita,

onde há somente a difusão do carbono, enquanto que os átomos substitucionais não difundem devido à temperatura insuficiente para a sua difusão [1, 24, 25, 26, 27, 28, 29].

A Figura 2-6 ilustra o diagrama de Energia Livre de Gibbs vs. Composição para a ferrita e a austenita em equilíbrio. Neste caso, as duas fases estão em equilíbrio quando o potencial químico do ferro é o mesmo na ferrita e na austenita ($\mu_{\text{Fe}}^{\alpha} = \mu_{\text{Fe}}^{\gamma}$) e quando o potencial químico do carbono é igual na ferrita e na austenita ($\mu_{\text{C}}^{\alpha} = \mu_{\text{C}}^{\gamma}$). As composições da ferrita ($X_{\text{Eq.}^{\alpha}}$) e austenita ($X_{\text{Eq.}^{\gamma}}$) são únicas no equilíbrio [1, 24, 25, 26, 27, 28, 29].

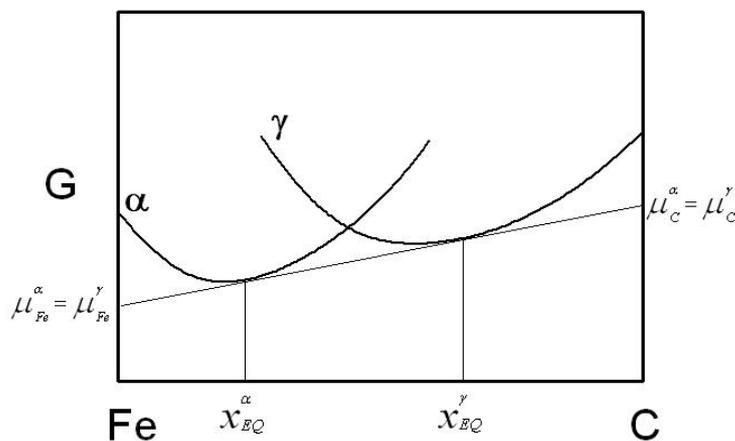


Figura 2-6. Diagrama da Energia Livre de Gibbs vs Composição demonstrando a austenita e a ferrita em equilíbrio.

A Figura 2-7 ilustra o diagrama de Energia Livre de Gibbs vs. Composição para a ferrita e austenita em ECC. Neste caso, somente o potencial químico do carbono é igual nas duas fases ($\mu_{\text{C}}^{\alpha} = \mu_{\text{C}}^{\gamma}$) e o potencial químico do ferro é diferente nas duas fases o que gera uma infinidade de composições possíveis para o ECC como ilustrado no diagrama.

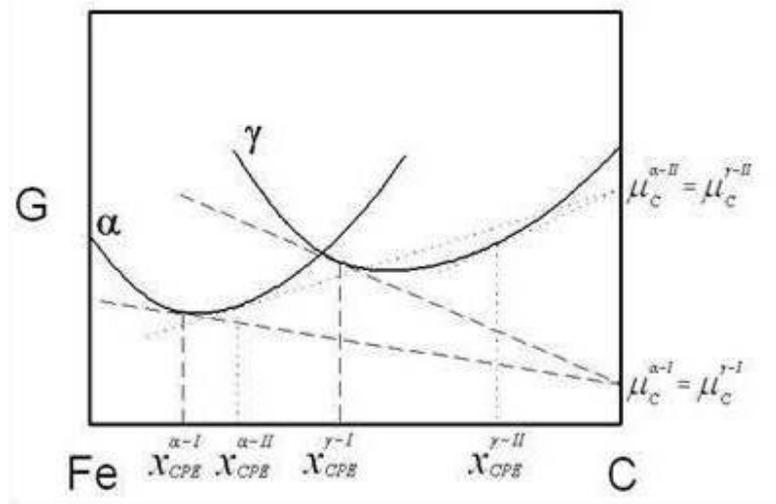


Figura 2-7. Diagrama da Energia Livre de Gibbs VS Composição demonstrando a austenita e a ferrita em ECC.

Como a interface α/γ é fixa, o estado final pode ser calculado pela solução de três equações que representam o balanço de massa do ferro, o balanço de massa do carbono e o potencial químico uniforme do carbono na ferrita e na austenita. As equações são representadas por:

$$f_{ECC}^{\gamma} (1 - X_{c/ecc}^{\gamma}) = f_i^{\gamma} (1 - X_c^{liga})$$

$$f_{ECC}^{\alpha} X_{c/ecc}^{\alpha} + f_{ECC}^{\gamma} X_{c/ecc}^{\gamma} = X_c^{liga}$$

$$X_c^{\gamma} = X_c^{\alpha} . e^{\frac{76,789 - 43,8T - (169,105 - 120,4T)X_c^{\gamma}}{RT}}$$

Onde

T = temperatura absoluta.

X_c^{liga} = percentual atômico de carbono na liga.

f_1^y = fração molar de austenita retida antes da etapa de partição

f_{ECC}^y = fração de austenita na ECC quando a partição de carbono estiver encerrada.

X_{ECC}^y = concentração de carbono na austenita na ECC quando a partição de carbono estiver encerrada.

R = constante universal dos gases.

X_c^α = fração molar da ferrita.

X_c^γ = fração molar da austenita.

Um exemplo de cálculo utilizando o conceito de equilíbrio constricto de carbono é apresentado na Figura 2-8, onde se observa um maior enriquecimento da austenita com o aumento da temperatura de partição e aumento da fração de martensita.

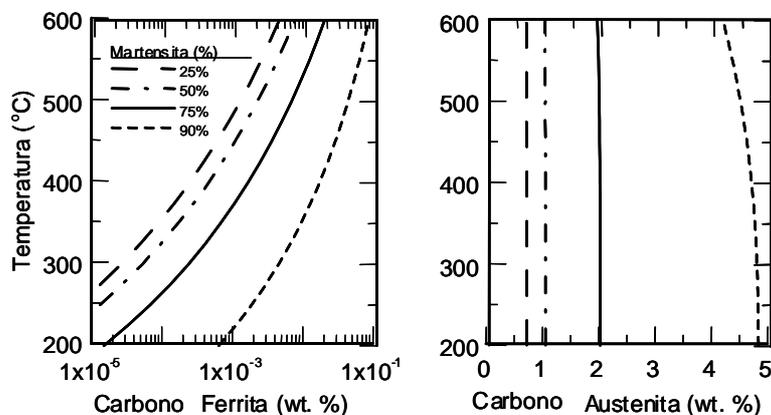


Figura 2-8: Cálculo do ECC para um aço com 0,5%C mostrando a relação entre temperatura, porcentagem de carbono e porcentagem de martensita.

O processo de têmpera e partição (T&P) utiliza o conceito de ECC para a produção de aços com altas frações de austenita retida com o objetivo de obter o efeito da plasticidade induzida por transformação.

No processo de T&P, o material é completamente austenitizado e posteriormente ele é temperado em uma temperatura calculada para produzir a fração de martensita desejada. Após a primeira têmpera, promove-se o tratamento de partição quando quase todo o carbono da martensita se difunde para a austenita estabilizando-a. Finalmente o aço é novamente temperado à temperatura ambiente. A Figura 2-9 ilustra este processo.

Uma variação do processo é utilizar um tratamento intercrítico em vez da austenitização completa. Algumas vantagens do tratamento intercrítico são: a produção de austenita primária com mais carbono que o teor de carbono da liga e a presença de ferrita que confere mais ductilidade ao material.

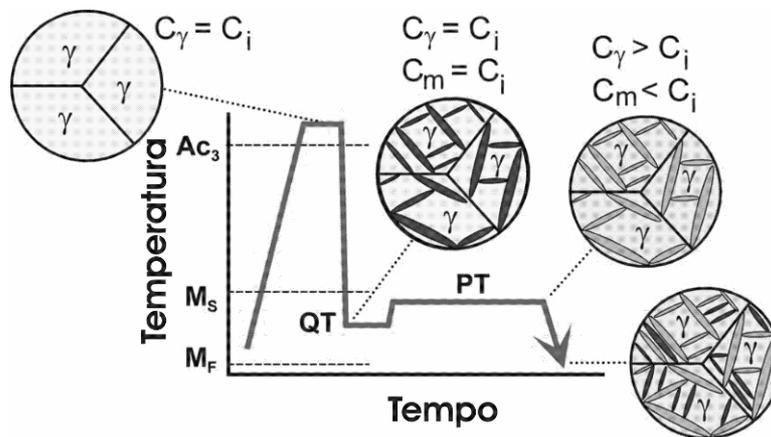


Figura 2-9. Ilustração do processo de T&P. Este processo consiste em uma austenitização completa seguida por uma têmpera feita em uma temperatura ótima calculada. Após a têmpera inicial, o aço é aquecido até uma temperatura onde ocorre a partição do carbono da martensita, enriquecendo a austenita e fazendo com que ela fique termicamente estável à temperatura de utilização do material.

2.4.3 Projeto do Processo de Têmpera e Partição

O cálculo da temperatura de têmpera é extremamente importante para o processo, pois a partir dele pode-se determinar uma temperatura ótima na qual a quantidade de austenita retida é máxima. Temperaturas de têmpera abaixo da temperatura ótima formam uma quantidade maior de martensita, o que resultará

num maior enriquecimento em carbono da austenita retida após a partição, estabilizando-a para o resfriamento final. A presença de uma maior quantidade de martensita diminui a quantidade de austenita retida prejudicando o efeito TRIP. Por outro lado, uma temperatura de têmpera maior que a temperatura ótima produz menos martensita, resultando num menor enriquecimento em carbono da austenita durante a partição, a qual será mais instável. Assim, após a segunda têmpera, parte desta austenita retida se transforma em martensita.

Para a determinação da temperatura ótima de têmpera é necessário saber a fração de austenita retida após a têmpera. O cálculo da fração de austenita retida é feito utilizando a fórmula proposta por Koistinen-Marburger [30] para determinar a fração de martensita:

$$fm = 1 - e^{-1.1 \times 10^{-2} (Ms - QT)} ; Ms > QT > - 80^{\circ}C$$

onde

fm = fração de martensita.

Ms = Temperatura de início da transformação martensítica.

QT = Temperatura de têmpera.

A temperatura de início da transformação martensítica pode ser calculada utilizando fórmulas encontradas na literatura [31] como a que foi utilizada no projeto das ligas estudadas nesta dissertação:

$$Ms(^{\circ}C) = 539 - 423\%C - 30,4\%Mn - 17,7\%Ni - 12,1\%Cr - 7,5Mo$$

Como a temperatura ambiente é utilizada na segunda têmpera, é necessário que na primeira têmpera a fração de martensita formada consiga enriquecer a austenita retida com a fração necessária de carbono para que a austenita não se transforme durante a segunda têmpera. Na Figura 2-10, um gráfico da temperatura ótima é mostrado para a liga Q2 utilizada nesta dissertação.

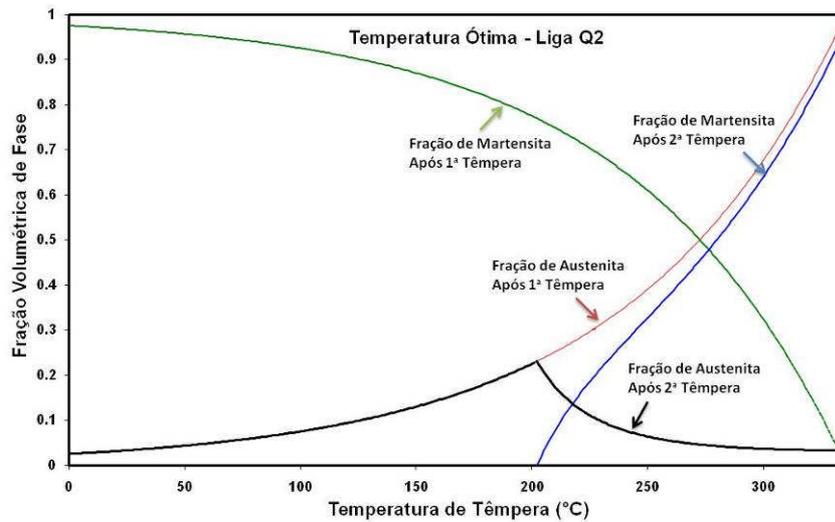


Figura 2-10. Gráfico de Fração Volumétrica VS Temperatura de Têmpera, que indica a temperatura ótima de têmpera, onde a fração de austenita retida é máxima.

A.J.Clarke tratou termicamente aços TRIP pelo processo de têmpera e partição e calculou a fração de austenita por dois modelos distintos: 1) considerando que o enriquecimento da austenita após a primeira têmpera era devido à reação bainítica e 2) considerando que o enriquecimento da austenita era devido à partição do carbono da martensita [26].

O modelo que considera o enriquecimento da austenita pela bainita não foi suficiente para explicar as altas frações de austenita retida, pois para obter a estabilização da austenita pela transformação bainítica há um consumo grande de austenita. O modelo que considera a partição do carbono da austenita formada na primeira têmpera obteve um melhor resultado, como mostrado Figura 2-11 [26].

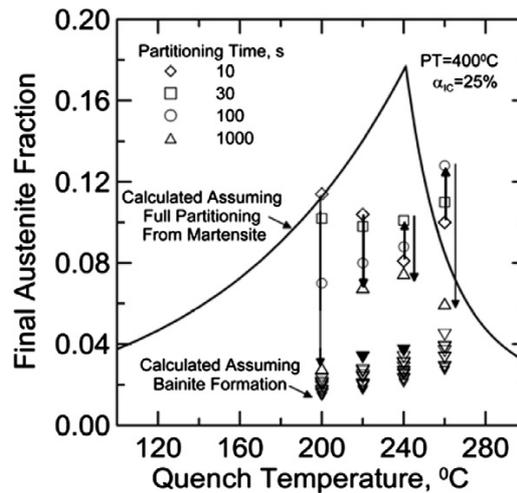


Figura 2-11. Gráfico mostrando os resultados do tratamento térmico por T&P em aços TRIP, apresentando, também, o cálculo pelo modelo de T&P e por transformação bainítica.

2.4.4 Cinética da Partição

A. R. Martins [3] estudou a cinética da partição do carbono no processo de Têmpera e Partição utilizando o software DICTRATM para calcular os perfis de concentração de carbono em função da distância para diferentes tempos e temperaturas de partição da liga Q1. Os resultados mostraram que a temperatura de partição tem um importante efeito sobre a descarbonetação da placa ou ripa de martensita. Uma placa de martensita de 0,2μm levou 1s a 350°C, 0,3s a 400°C e 0,1s a 450°C para se descarbonetar, mas apesar dos tempos menores a temperaturas mais altas, as placas ou ripas de martensita apresentaram uma maior concentração de carbono final nas temperaturas mais altas devido à maior solubilidade do carbono nestas temperaturas.

Na austenita, o carbono difundido da martensita enriqueceu rapidamente a interface, mas a homogeneização completa da austenita levou um tempo significativamente maior que o tempo necessário para a martensita se homogeneizar. O tempo necessário para completa homogeneização da austenita foi de cerca de 10 segundos para uma placa de 0,068μm e o tempo de homogeneização da martensita foi de 0,10 segundos para uma placa de 0,15μm em uma partição a 400°C. (Figura 2.12)

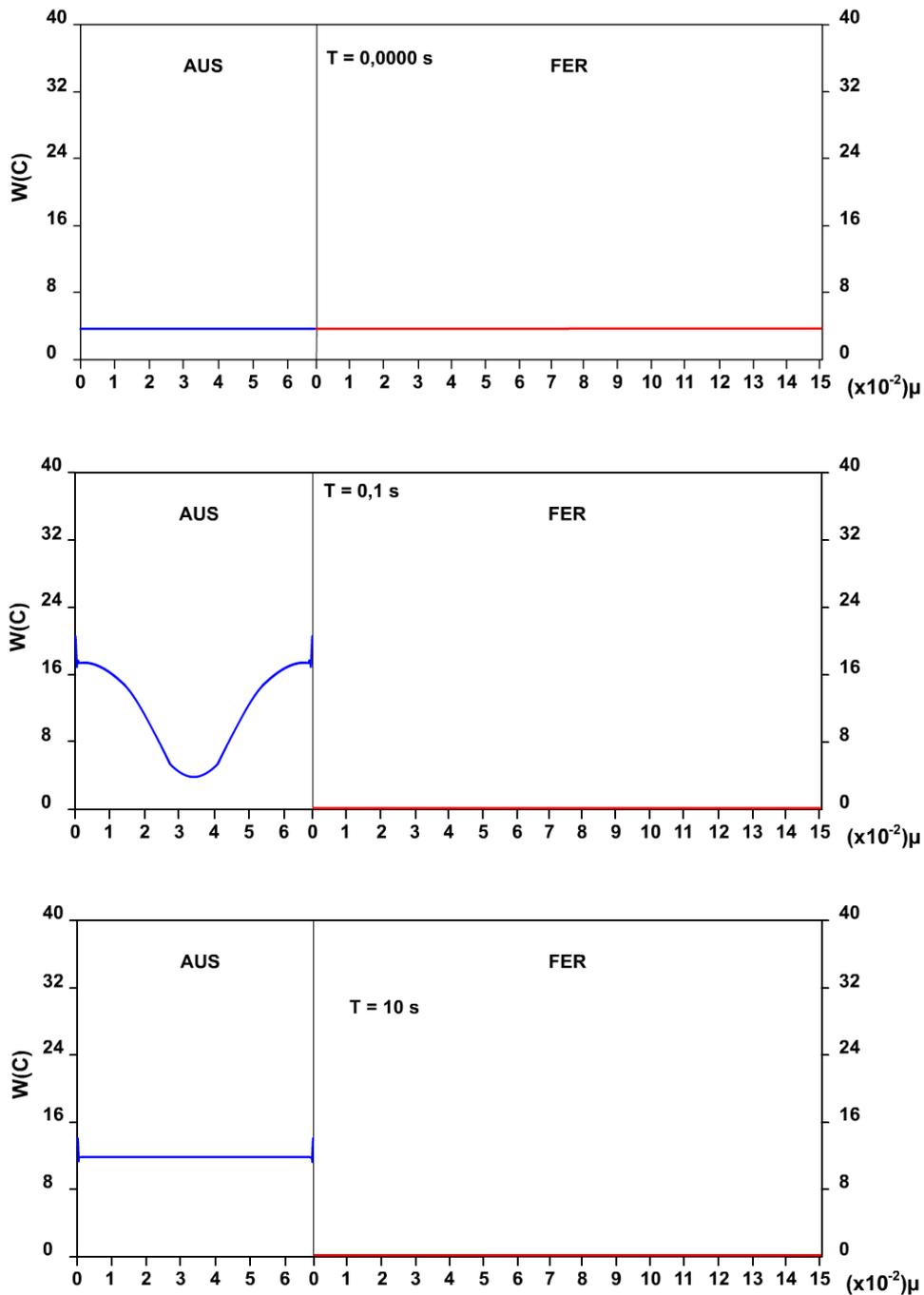


Figura 2-12. Seqüência de gráficos mostrando a distribuição do carbono na austenita e na ferrita (martensita) para 0 segundo, 0,1 segundo e 10 segundos na temperatura de partição de 400°C. A célula de austenita utilizada no cálculo tem 0,068 μ m de espessura e chegou ao equilíbrio com 10 segundos de partição e a célula de ferrita com 0,15 μ m chegou ao equilíbrio com 0,1 segundos.

2.5 Nanoindentação

A nanoindentação é um método de análise de materiais muito utilizado em filmes finos e consiste na medição da carga aplicada sobre um indentador e do deslocamento do mesmo. O indentador mais utilizado neste tipo de ensaio é o indentador de Berkovich que consiste em uma pirâmide de três lados (Figura 2-13) [32].

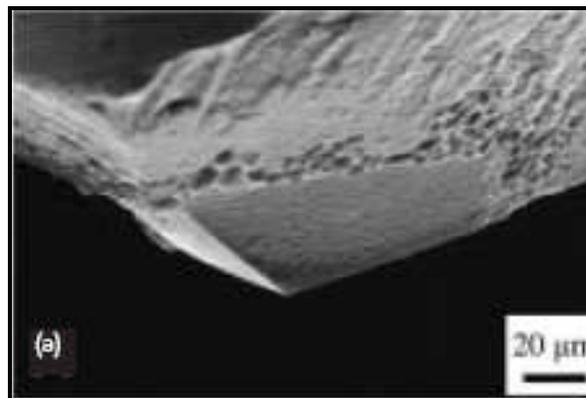


Figura 2-13. Indentador de Berkovich [32].

O modelo de análise mais utilizado atualmente é o modelo proposto inicialmente por Doerner e Nix [33] e posteriormente aperfeiçoado por Oliver e Pharr [34]. Este modelo consiste em calcular o módulo de Young a partir dos dados da descarga da indentação. A Figura 2-14 mostra três exemplos de gráficos de carga vs deslocamento para deformações plásticas (a), elasto-plástica (b) e elásticas (c). A nanoindentação também possibilita a observação de transformações de fases induzidas por tensão ou deformação. Na Figura 2-15 um “pop in” pode ser visto na curva de carregamento da indentação de uma fase austenítica. Este “pop in” é resultado de uma transformação martensítica induzida por deformação.

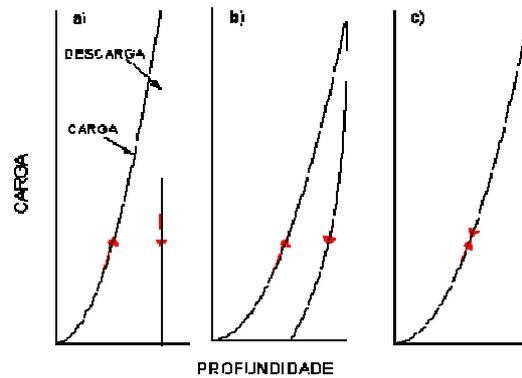


Figura 2-14. Esquema ilustrando um material totalmente plástico(a), elastoplástico (b) e totalmente elástico (c) [35].

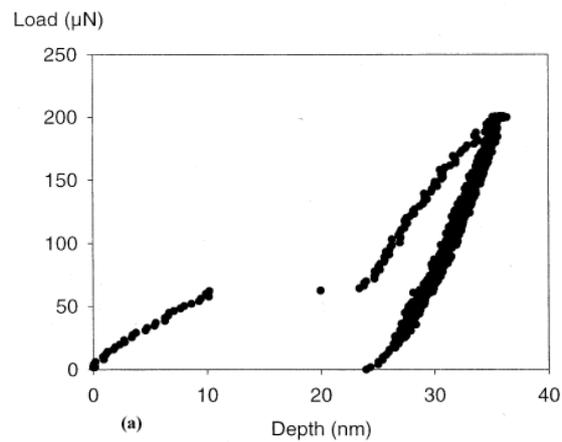


Figura 2-15. Gráfico carga-profundidade de uma indentação feita em um grão de austenita. O “pop in” presente na curva de carregamento é devido à transformação martensítica induzida por deformação.

O modelo de Oliver e Pharr descreve a curva de descarregamento através de uma lei de potência como expresso na equação abaixo [34]: (Figura 2.16)

$$P = \alpha h^m$$

Onde:

P = carga

α e m = constantes

$h = h_c + h_s$ = deslocamento total do indentador (Figura 2-16)

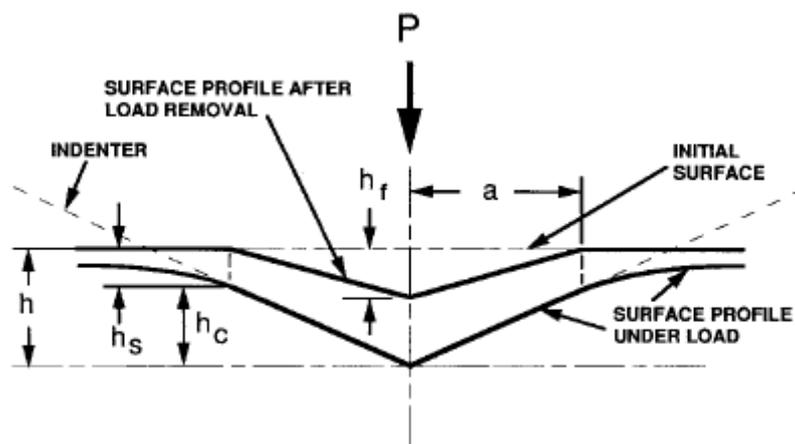


Figura 2-16. Gráfico mostrando a altura máxima (h), a altura de contato (h_c), altura após a remoção da carga (h_f), e carga (P).

A dureza do material, H , pode ser calculada pela fórmula abaixo:

$$H = \frac{P_{\max}}{A}$$

Onde:

A = área de contato

P_{\max} = carga máxima (Figura 2-17)

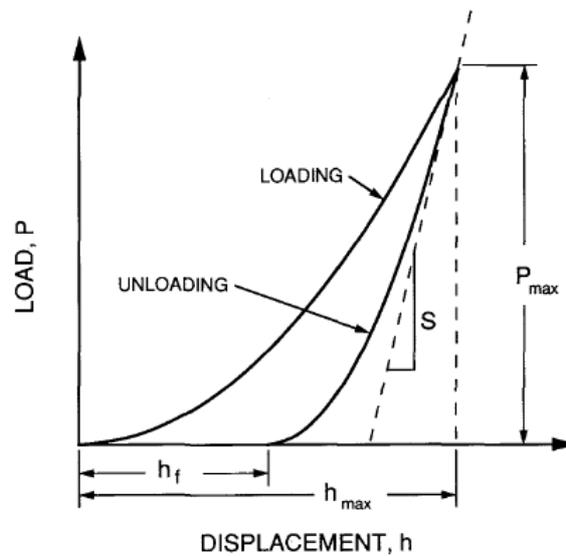


Figura 2-17. Gráfico ilustrando o cálculo da rigidez S pela parte superior da curva de descarregamento, e algumas grandezas utilizadas nas medições de nanoindentação.

A rigidez, S , do material é descrita pela formula abaixo utilizando a parte superior da curva de descarregamento (Figura 2-17):

$$S = \frac{dP}{dh}$$

O módulo de elasticidade reduzido do material é definido pela fórmula abaixo:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i}$$

Onde:

E_r = módulo de elasticidade reduzido

E = módulo de elasticidade do material

E_i = módulo de elasticidade do indentador

ν = coeficiente de Poisson do material

ν_i = coeficiente de Poisson do material

O módulo de elasticidade reduzido pode ser medido pela seguinte equação:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{S}{\sqrt{A}}$$