

Novos aços e ferro fundidos contendo austenita retida

Hélio Goldenstein,

Escola Politécnica da USP

LTF - Laboratório de Transformação de Fases

com

Arthur Nishikawa, Anderson Tomas, André Caetano Melado



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
31/07/2015

**UFES_ Moqueca
Tribológica- 2015**

O desafio do desenvolvimento de novos materiais é sempre conciliar propriedades naturalmente antagônicas:

- Limite de escoamento, limite de resistência e dureza

VS

-Dutilidade, resistência ao impacto, tenacidade à fratura e resistência à fadiga

*(e as propriedades tribológicas?
estão em qual grupo?)*

Como visualizar conjuntos de propriedades antagônicas?

-Através de gráficos em que mais de uma propriedade são mapeadas, e através de parâmetros de avaliação, ou índices de mérito, é possível acompanhar a evolução, identificar tendências e necessidades.

-Em um segundo momento estas ferramentas fazem a ponte com quem faz seleção de materiais e projeto (design).

-Hoje estamos familiarizados com este modo de pensar graças aos manuais e softwares de seleção de materiais.

Um exemplo:
PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DE
QUALIDADE EM FERROS
FUNDIDOS NODULARES

Siefer e Orths (1971) sugeriram que a análise conjunta do limite de resistência e alongamento permite uma avaliação de qualidade do ferro fundido nodular.

Sua referência foi um levantamento estatístico de propriedades, conduzindo a uma equação do tipo:

$$A \times LR^2 = \text{constante}$$

Tabela 1 – Equações que relacionam os valores mínimos de limite de resistência (MPa) e alongamento (%).

Norma	Equação dos valores mínimos
ASTM A-536	$A \times LR^{3,15} = 2,91 \times 10^{10}$
SAE J434	$A \times LR^{3,06} = 1,33 \times 10^{10}$
EN 1563	$A \times LR^{3,71} = 6,78 \times 10^{10}$
ISO 1083	$A \times LR^{3,88} = 5,62 \times 10^{10}$
ABNT NBR 6916	$A \times LR^{3,60} = 3,33 \times 10^{10}$

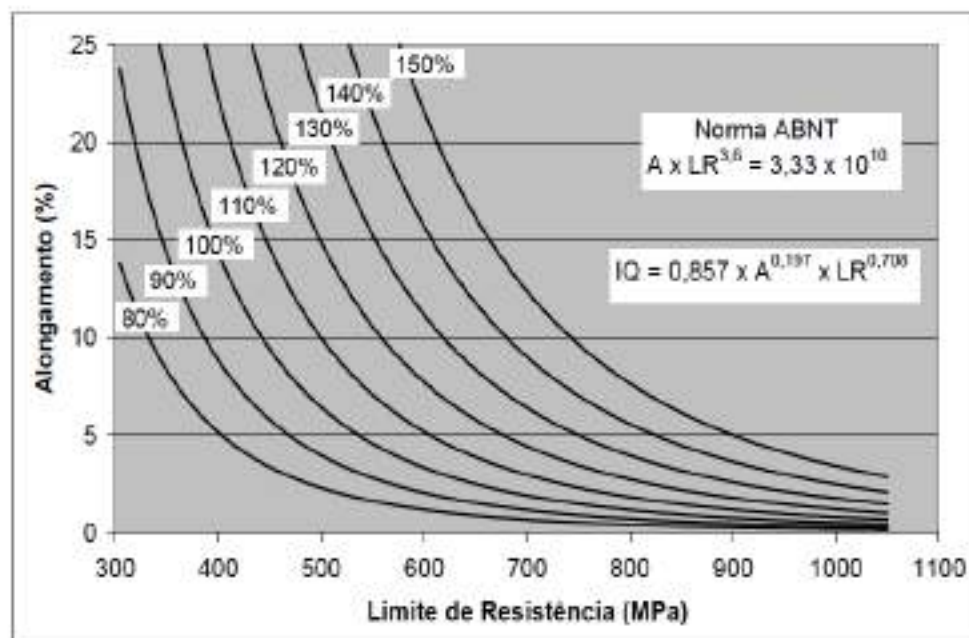


Figura 5 - Linhas de índice de qualidade para ferros fundidos nodulares. O índice de qualidade igual a 100% corresponde aos valores mínimos da Norma ABNT NBR 6916, e representam a equação mostrada no gráfico. A curva com índice de qualidade de, por exemplo, 110% foi obtida tomando-se os valores mínimos da Norma (along e LR) e multiplicando-se por 1,1. Propriedades em bloco Y de 25 mm (Guesser, 2009).

“Banana Plot”- o gráfico da banana (Speer 2012)

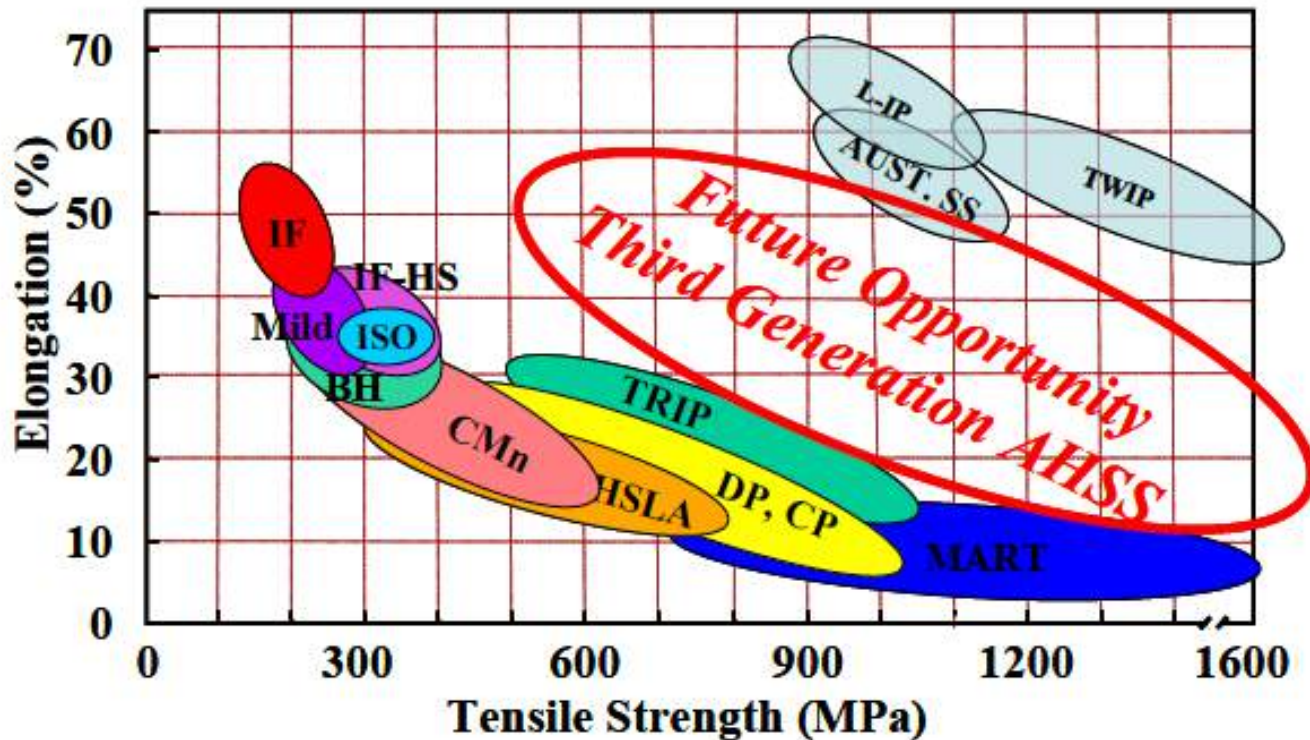


Gráfico da banana: alongamento vs limite de resistencia para chapas de aços estruturais; as famílias correspondem a estruturas e rotas de fabricação -HSLA,DP,TRIP e TWIP tem austenita retida (meta)estabilizada pela partição de soluto!

O que estes aços avançados tem em comum?

- A estrutura extremamente refinada e a presença de pequenas quantidades de austenita retida, estabilizada ou meta estabilizada pela partição de carbono e algumas vezes de elementos de liga gamagênicos, principalmente o Ni e o Mn.
- A austenita está na forma de filmes e/ou ilhas em uma matriz de ferrita dividida em cristalitos de pequenas dimensões
- Muitas vezes a austenita está misturada com martensita, formando o microconstituínte “*MA*”.

Efeito da austenita retida no alongamento de aços DP

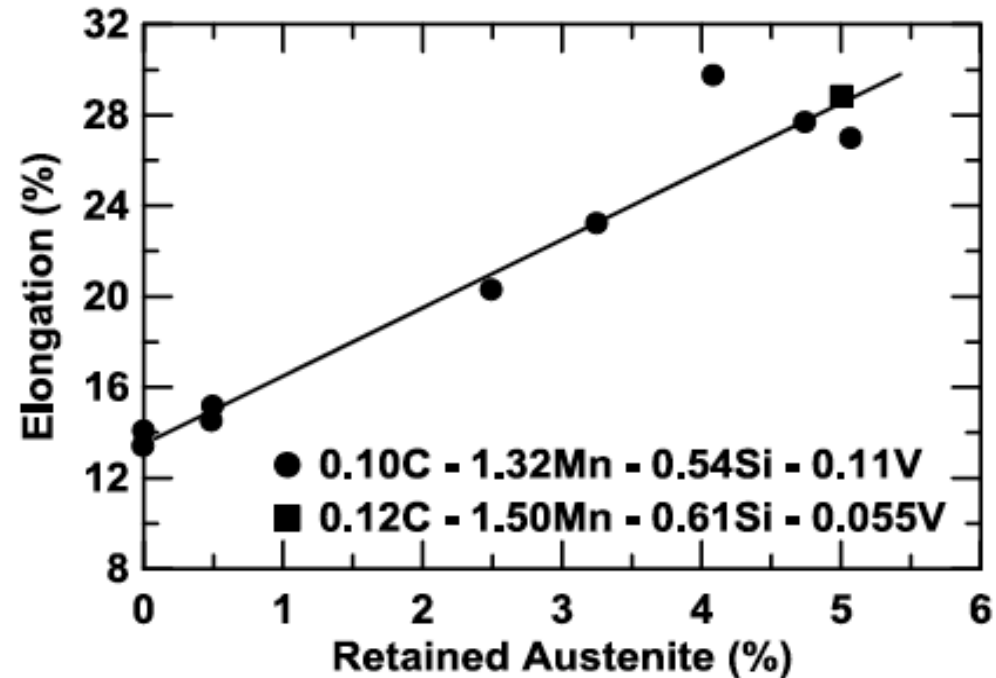


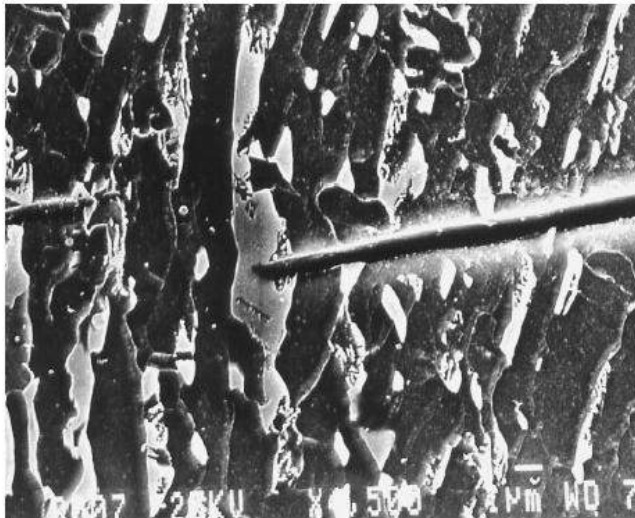
Figure 2. The effects of retained austenite on the ductility of two low carbon dual-phase steels [8].

(Matlock & Speer JESTECH 2012)

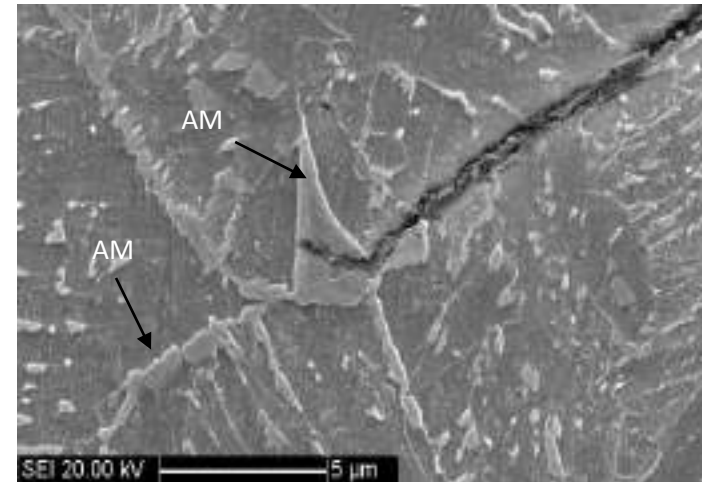
Como a austenita ajuda a tenacificar?

- Austenita não cliva nem tem Temperatura de Transição Dúctil Frágil – TTDF !
- Em alguns materiais a austenita está abaixo da temperatura M_d podendo se transformar em martensita induzida por tensão ou por deformação (austenita meta-estável)
- Em outros , austenita estável funciona como barreira para propagação de trincas e dissipação de concentração de tensões (austenita não cliva, mas deforma e encrua bastante)
- Nos aços TWIP a austenita, a semelhança dos aços Hadfield, encrua por maclação mecânica.

Ilhas de austenita parando trincas induzidas por hidrogênio em aços ARBL microligados (ZACs)



18 Image (SEM) showing crack stopped by M-A particle



Li and Baker 2010

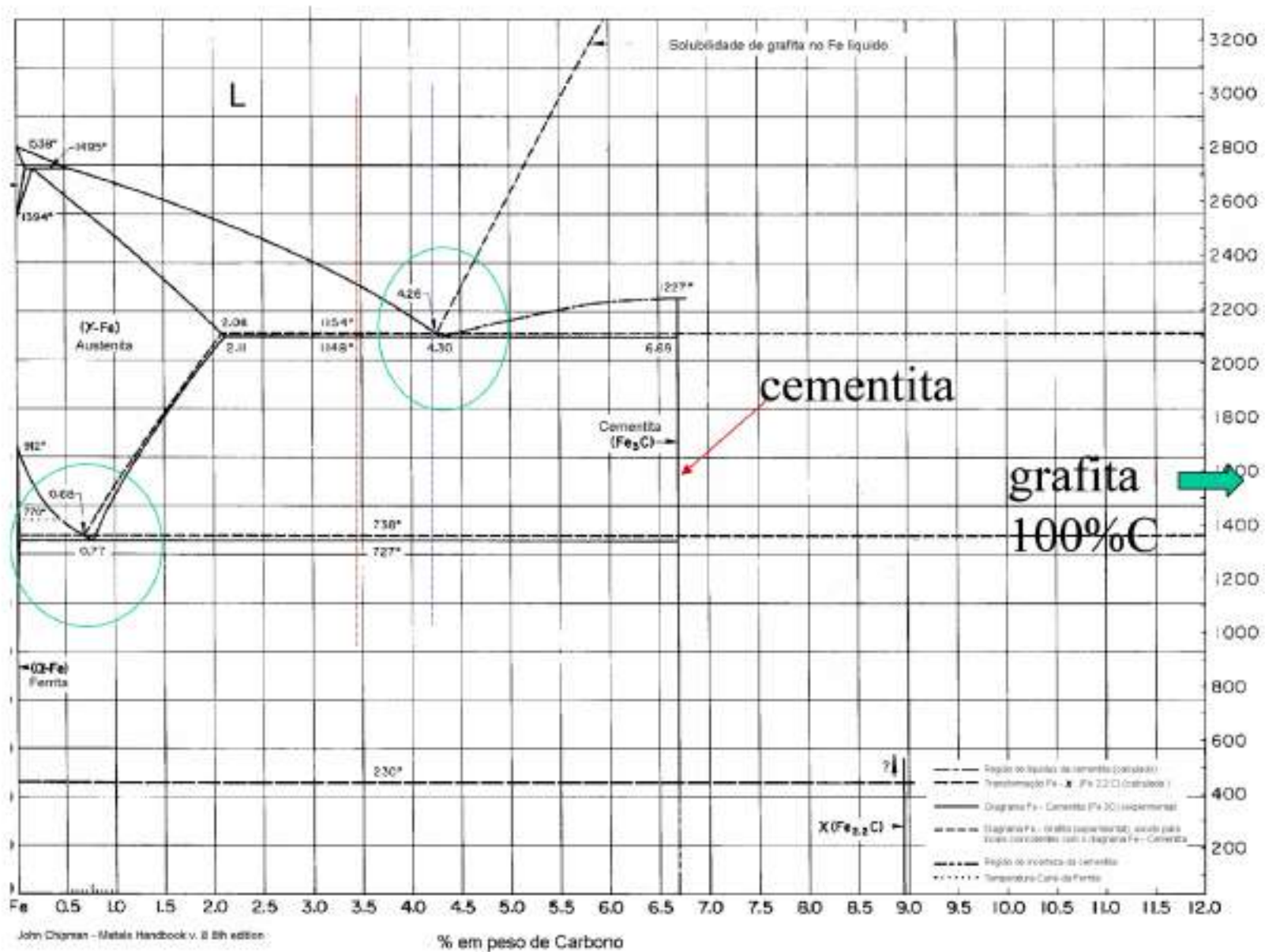
Mario R. Gonzalez
Doutorado EPUSP 2012

Objetivos desta apresentação

1 – Considerações sobre as diferentes rotas existentes para produzir aços e ferros fundidos com melhores propriedades graças a presença de austenita retida

2 – Alguns resultados recentes do grupo do LTF – Laboratório de Transformação de Fase:

- **Transformação da austenita em aço de alto Si perto da temperatura M_s**
- **Têmpera & partição em ferros fundidos nodulares**
- **O microconstituente MA e a fragilização por H em aços ARBL**



Solubilidade de grafita no Fe líquido

L

(γ -Fe)
Austenita

grafita
100% C

cementita

Cementita
(Fe_3C)

X($Fe_{92.2}C$)

- Região do líquido de cimento (controlado)
- Transformação Fe - α Fe 2.2 C (controlado)
- Diagrama Fe - Cementita (Fe_3C) (suplementar)
- Diagrama Fe - grafita (suplementar): usado para locais correlacionados com o Diagrama Fe - Cementita
- Região de invariância de cementita
- Temperatura Curva de Ferrita

Fenômenos da metalurgia física que ajudam ou permitem obter dispersões de austenita retida

- Abaixamento das temperaturas Ms e Mf de transformação da austenita para martensita com os elementos de liga em solução na austenita

Equação de Andrews' (1965) :

$$Ms[^\circ C] = 539 - 423\%wtC - 30.4\%wtMn - 12.1\%wtCr - 7.5\%wtMo - 7.5\%wtSi$$

- Efeito do Si no revenido de aços temperados: supressão temporária da precipitação de cementita, dando tempo para o C se difundir para a austenita, estabilizando-a

- Recozimento intercrítico criando estruturas DP com partição de solutos substitucionais (Mn e Ni) ou intersticiais (C e N) entre a ferrita e a austenita (**≠ solubilidades entre α e γ**)

Fenômenos da metalurgia física que ajudam ou permitem obter dispersões de austenita retida

- Estáse, a transformação interrompida da bainita (TRIP, ADI)
- Revenimento intercrítico da martensita, com partição de C ou de Mn / Ni em aços ligados (maraging, TRIP de alto Mn, supermartensíticos, aços criogênicos ASTM A333 grau 8)
- Têmpera & Partição, em dois estágios ou apenas um
- Nanobainita (ou hard bainite): austêmpera de aços ao logo acima do Ms por longos períodos

Efeitos de altos teores de silício nos aços e ferros fundidos:

- Supressão temporária da precipitação de cementita (mas não dos carbonetos de transição metaestáveis)
- Demora ou deslocamento para temperaturas maiores da fragilidade do revenido da martensita no revenido de aços temperados (aços 4340->aços 300M)
- Transformação isotérmica (austêmpera) para bainita é interrompida - por um certo tempo, precipita apenas a ferrita da bainita, com austenita retida entre as ripas, dando origem à “janela de processo” dos ferros fundidos ADI e dos aços TRIP
- Partição de carbono para a austenita abaixando a temperatura M_s até abaixo da temperatura ambiente
- Precipitação de carbonetos ocorre após um tempo de atraso – fim da “janela de processo”

Partição de solutos substitucionais e intersticiais e seus efeitos nos diagramas de fase

- Os elementos gamagênicos, principalmente Mn e Ni, abaixam a temperatura mínima em que aparece austenita no equilíbrio (temperatura eutetóide A_e):
- No equilíbrio, dentro do campo de duas fases alfa + gama, estes elementos tem diferentes solubilidades em cada fase e se particionam, difundindo para a fase gama e empobrecendo a fase alfa
- No resfriamento estes elementos abaixam a temperatura M_s e conseqüentemente a M_f , aumentando a quantidade e a estabilidade da austenita retida

Rotas de obtenção de estruturas com quantidades apreciáveis de austenita retida que estão sendo exploradas pelo LTF

- Rota da Têmpera & Revenido intercrítico (lamelarização)
- Rota baseada no fenômeno da transformação interrompida da bainita na austêmpera
- Rota da Têmpera & Partição
- Rota da “nanobainita”

Rota da Têmpera & Revenido intercrítico (lamelarização)

-Diversos tratamentos tem procurado obter microestruturas multifásicas, sem carboneto cementita. Um destes tratamentos consiste em revenido intercrítico de aços de baixo carbono de forma a obter uma mistura de martensita e austenita retida entre ripas de martensita (interlath).

A austenita é mantida estável na temperatura ambiente pelo enriquecimento de carbono, e a precipitação de cementita é atrasada pelo adição de Si.

Zackay et al.[3] mostraram que austenita metaestável melhora a ductilidade e conformabilidade durante deformação, efeito chamado TRIP Transformation induced Plasticity.

Rota da Têmpera & Revenido intercrítico (lamelarização)

- Têmpera plena ou parcial obtendo martensita ou misturas de martensita e bainita, seguida de revenido em alta temperatura onde ocorre reversão parcial da martensita, formando filmes de austenita retida estabilizada pelo partição de soluto (C ou Ni ou Mn) durante o revenido.
- Em alguns casos é chamada de QL e QLT, de *quenching, lamelarization and tempering*, tratamentos desenvolvidos para as ligas ASTM A333 grau 8, com 9% Ni, aplicado em maraging, super-martensítico e em aços estruturais de ultra alta resistência.
- Este princípio está servindo para desenvolver aços navais resistentes a impactos (“blast steels”) e aços inoxidáveis martensíticos com tenacidade suficiente para aplicações críticas, mesmo quando soldados, os inox supermartensíticos.

Rota da Têmpera & Revenido intercrítico (lamelarização)

Aço para gasodutos API X 65 da antiga COSIPA, microligado e com alto Mn (1,4%Mn), foi tratado a 1200°C, temperado e revenido a 700°C (intercrítico). Lucas Nishikawa (2014):

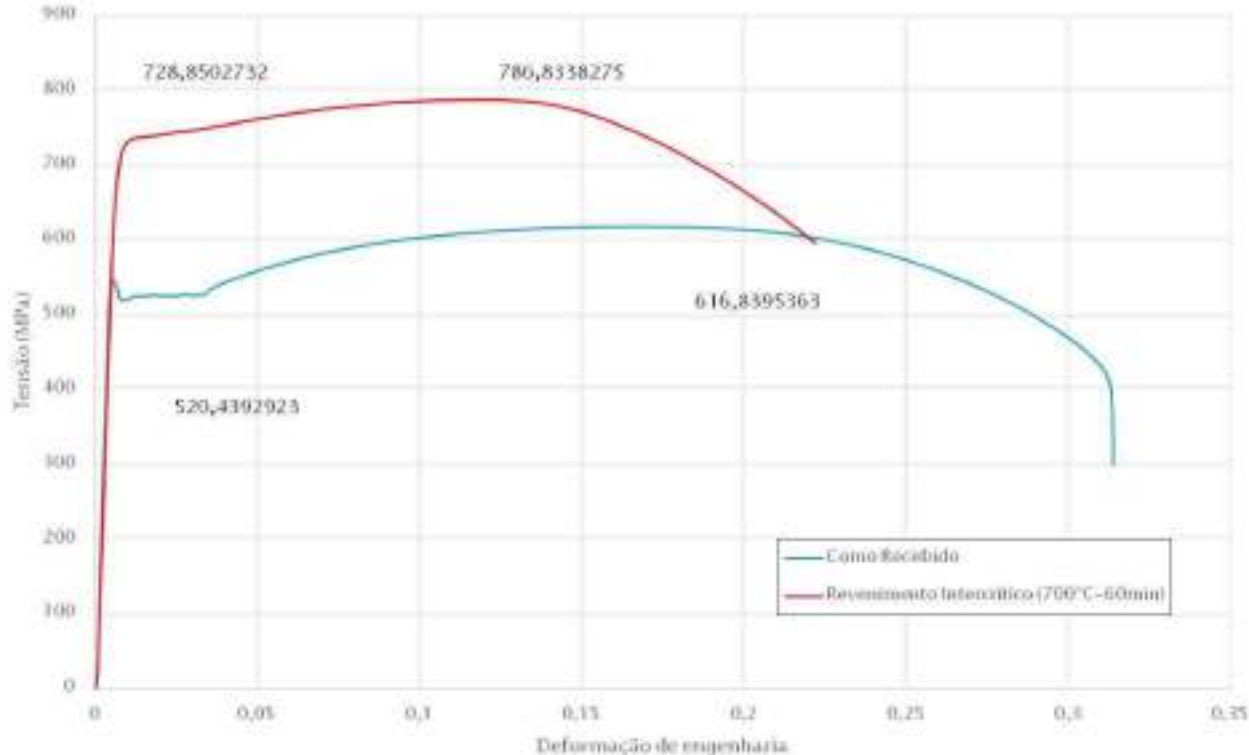


Figura 16 - Curva Tensão x Deformação em Tração do Material como Recebido e Temperado e Revenido a 700°C

Rota da Têmpera & Revenido intercrítico (lamelarização)

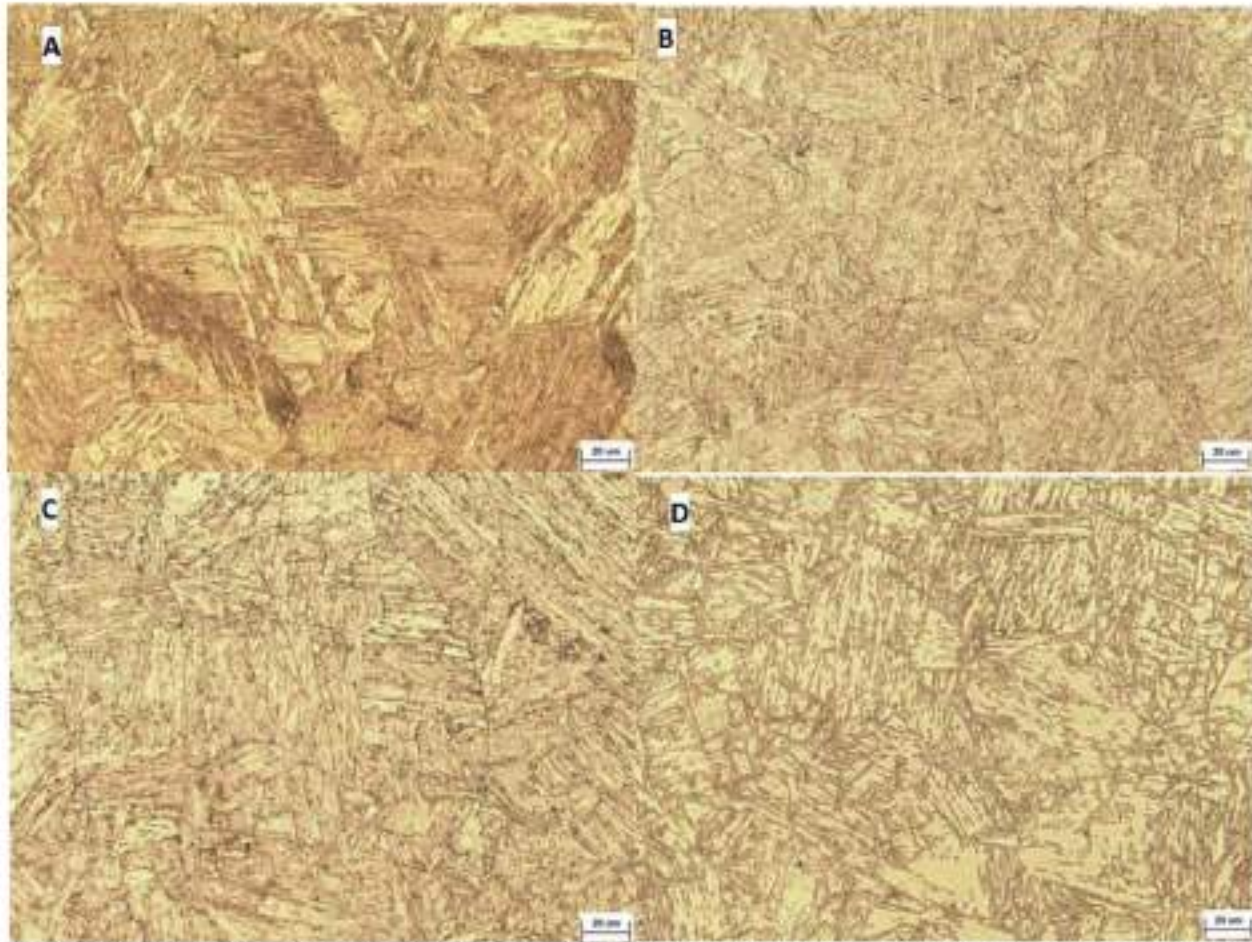


Figura 10 – Microestrutura do material A) Como Temperado. B) Revenido por 30min a 400°C. C) Revenido por 30min a 600°C. D) Revenido por 30min a 700°C. [65]

Rota da Têmpera & Revenido intercrítico (lamelarização)

- Difratoograma mostrando a formação de pequena quantidade de austenita retida durante revenido intercrítico. Obtido no LNLS

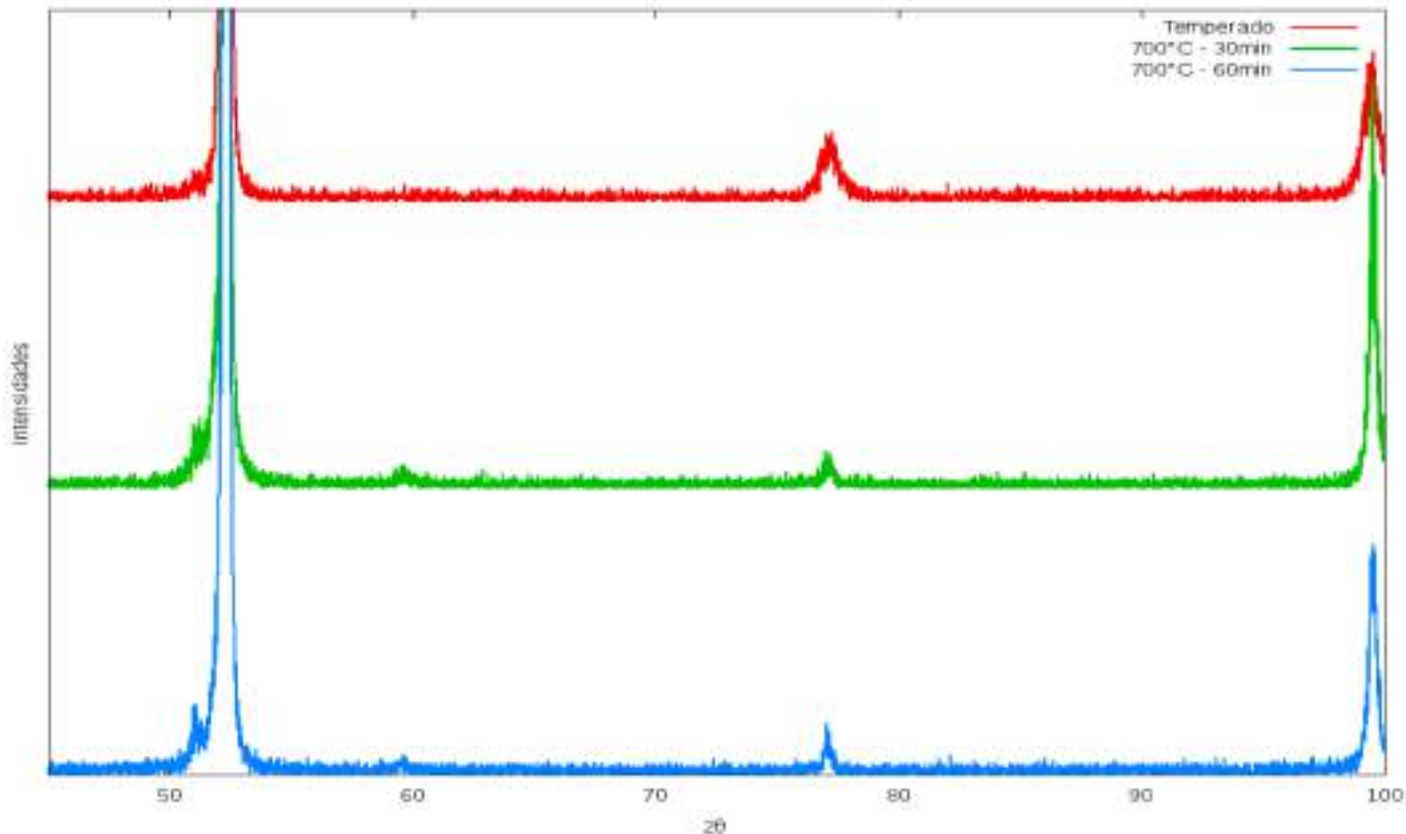


Figura 17 - Padrão de Difração das Amostras Temperada, Revenida a 700°C por 30min e Revenida a 700°C por 60min em Duas Escalas Diferentes.

Rota baseada no fenômeno da transformação interrompida da bainita

- Proposta de Irving e Pickering na década de cinquenta, baseada na “stasis”, o fenômeno da transformação bainítica interrompida, na presença de elementos de liga como o Si e o Al que inibem ou atrasam a precipitação de cementita.
- Existe uma “janela de processo”, um intervalo de tempos e de temperaturas em que a decomposição isotérmica da austenita dá origem a feixes de ferrita acicular ou em ripas, entremeados por austenita residual, e em ferros fundidos e aços contendo Si e/ou Al há tempo suficiente para que esta austenita seja estabilizada pela partição de carbono, produzindo uma estrutura conhecida por “ausferrita”, ou ferrita bainítica. Este é o princípio dos ferros fundidos nodulares austemperados, o ADI” e posteriormente foi adaptado, com a adição de uma etapa de tratamento intercrítico, aos aços “TRIP”.
- Com este recozimento intercrítico, forma-se uma mistura de ferrita e austenita com todo o C particionado para a austenita, facilitando depois a formação de austenita estabilizada durante a austêmpera.

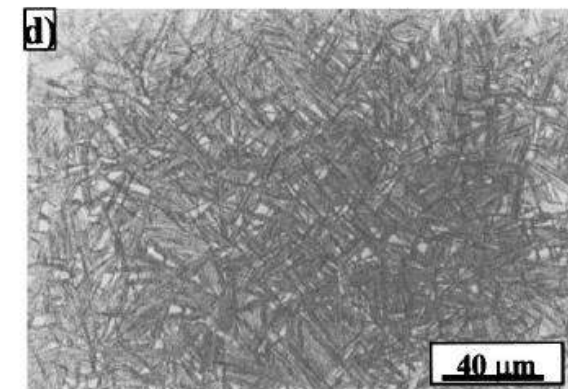
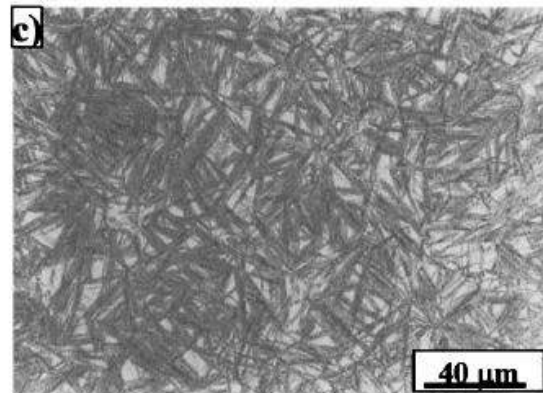
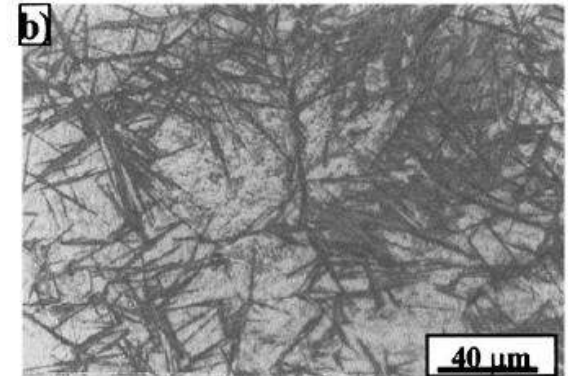
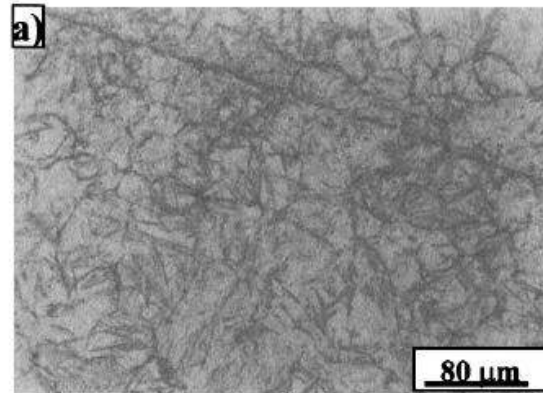
Formação de produtos da
decomposição isotérmica da
austenita próximo ao M_s
a “nanobainita”

Descoberta da hard bainite ou Nano bainite:

GARCIA-MATEO, C.; CABALLERO, F. G. e BHADESHIA, H. K. D. H.
Development of Hard Bainite. **ISIJ International**, v. 43, n. 8, p. 1238–
1243, doi:10.2355/isijinternational.43.1238, 2003.

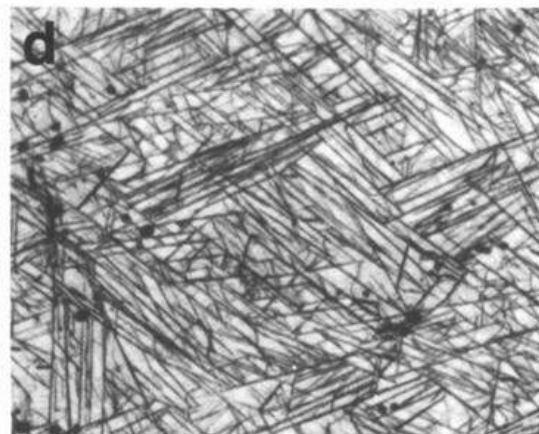
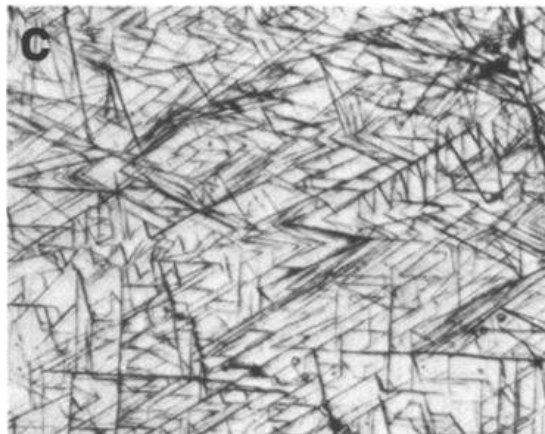
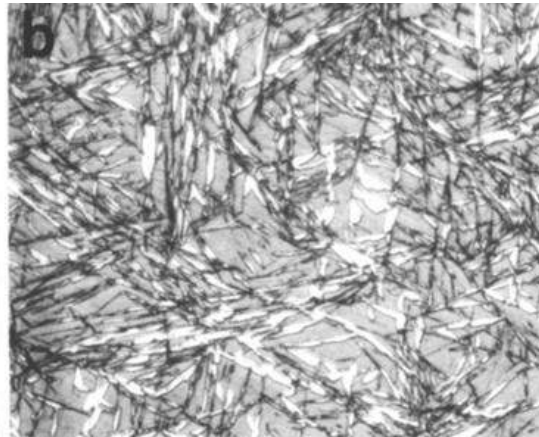
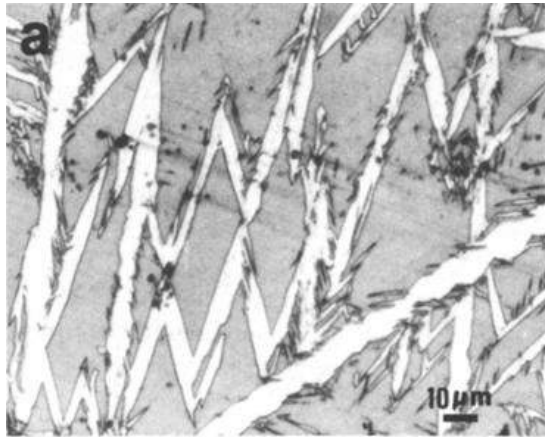
- Aços de alto Si e alto C (hipereutetóides)
- Austêmpera acima do Ms
- Observação de um produto bainítico com supressão da precipitação e carbonetos
- Camadas finas de austenita enriquecida em carbono entre as finas ripas de bainita

-Resultados semelhantes obtidos em um aço para mola hipoeutetóide contendo Cr e Si, pelo grupo de Dagoberto Brandão da UFMG



Antecedentes da década de 80:

OKAMOTO, H. e OKA, M. Isothermal martensite transformation in a 1.80 Wt Pct C steel. **Metallurgical Transactions A**, v. 16, n. 12, p. 2257–2262, doi:10.1007/BF02670425, 1985.



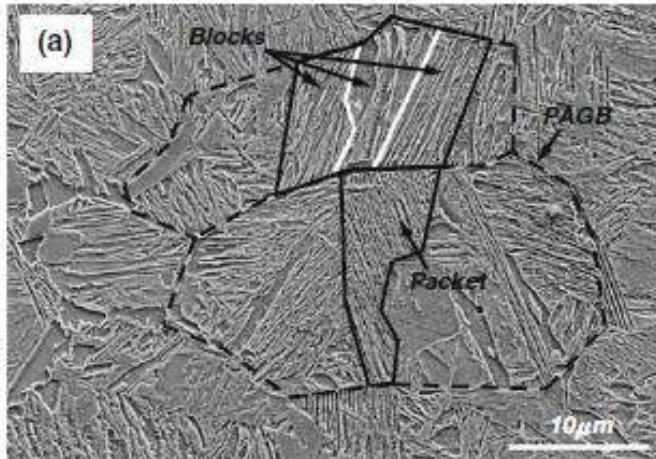
- *Black line products* (BLP) foram observados depois de tratamentos abaixo do M_s , junto com a martensita normal. Tratamentos pouco acima do M_s obtiveram apenas os BLP

- Através de análises cristalográficas concluíram que os BLP eram placas finas (*thin plate martensite* ou *TPM*), formadas isotermicamente.

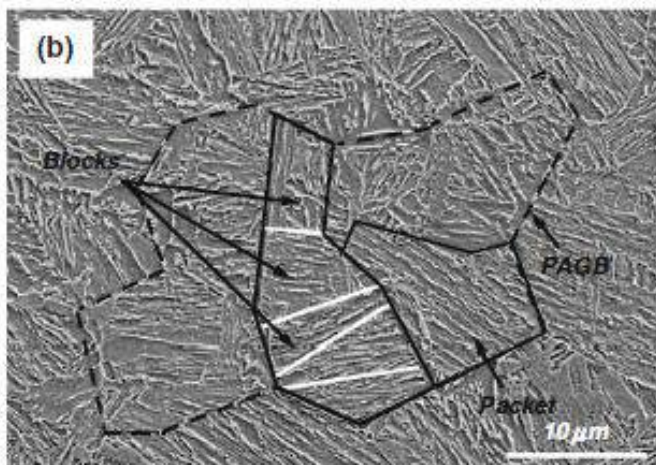
- A cor característica resultou da precipitação de carboneto epsilon de revenido.

- Em trabalho posterior mostraram a nucleação de bainita nas placas finas de martensita, explicando o *swingback* das curvas TTT

De Cooman obteve mais evidências de martensita isotérmica, desta vez em aço hipereutetóide e abaixo do Ms:



Athermal



Isothermal

-KIM, D.; SPEER, J. G. e COOMAN, B. C. Isothermal Transformation of a CMnSi Steel Below the MS Temperature. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 42, n. 6, p. 1575–1585, 2010.

-

-Aço de baixo C e alto Si (composição de aço TRIP) em um estudo visando obter Q&P em um estágio de TT abaixo do Ms e acima do Mf só, invés de partição de C, obtiveram a transformação isotérmica para um produto idêntico à martensita, com pequenas diferenças nos arranjos dos blocos e ripas

- O produto não tinha carbonetos, mas o arranjo de discordâncias é diferente da martensita, resultando em outras propriedades mecânicas



Isothermal Decomposition of Austenite below Ms and during Tempering on a C-Si Steel

José Alberto da Cruz Jr.¹, Dagoberto Brandão Santos¹, Lucas Pintel Nishikawa², Arthur Seiji Nishikawa², Hélio Goldenstein²
 1 – Federal University of Minas Gerais 2- University of Sao Paulo

Introduction

Recent work has shown that bainitic ferrite plates can be produced by transformation at low temperatures resulting in higher mechanical properties compared to martensitic steels and still presenting resistance to tempering. In order to get a carbide-free microstructure some additions, such as silicon, are necessary to delay carbide precipitation.

Experimental Procedure

The SAE 9254 steel (0.54%wt.C – 0.58%wt.Mn – 1.43%wt.Si – 0.47%wt.Cr) is used to manufacture axles and coil springs. Its Ms temperature was determined by continuous cooling using a quenching dilatometer (Bähr 805A). The dilatometry of the isothermal treatment (at 200, 220, 250 and 270°C for 30min) and later tempering (400°C for 1h) were also performed.

Results

In previous works [1,2] Cruz et al. detected the presence of martensite, bainite and retained austenite on the microstructures of isothermal treated (at 200, 220 and 270°C) steels (figure 1 and 2). By tempering they found that the retained austenite decomposes almost completely. The calculated Ms temperature, by Andrews equation, was 278°C and thus the treatment temperatures were initially believed to be below the Ms. The volume fraction (Vv) and composition of the austenite were determined by X-Ray diffraction, and used to estimate the other phases fraction. However, the Ms temperature, was dilatometrically determined as just above 250°C, below the calculated. Table 1 shows the Vv estimative with the new measured Ms.

Table 1 – Estimated volume fraction of the phases and composition of austenite [1 mod.]

Treatment	Austenite	Austenite %wt C	Tempered Martensite	Fresh Martensite + Bainitic Ferrite
200°C-30min	07,6	0,7	42,3	50,1
220°C-30min	09,2	1,0	27,1	63,7
270°C-30min	10,3	1,2	-	89,7 (only α ^b)

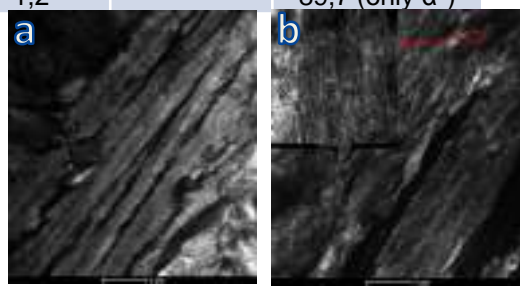


Figure 1- Treated for 30min at 270°C[2]

Figure 2- TEM, 30min at a)270°C b)200°C, tempered 60min at 400°C[2]

During quenching to the isothermal treatment temperatures of 200, 220 and 250°C, an athermal martensite expansion was seen. Figure 3 shows that the isothermal decomposition (bainite transformation) has a sigmoidal dilatation curve, with a slight expansion at the beginning of the isothermal treatment, for temperatures below Ms, which does not follow the sigmoid. Lowering the temperature not only delays the transformation but also the total expansion, due to the fact that there is less austenite to transform if there was previous martensite transformation. By the end of the isothermal treatment, the samples at 250 and 270°C do not show another martensitic transformation, due to the carbon stabilization of the austenite. During tempering (figure 4) all the samples expand (decomposition of the retained austenite), and later contract, possibly due to carbide precipitation inside the martensite plates. Samples that had more retained austenite showed more initial expansion while samples with more martensite had more late contraction.

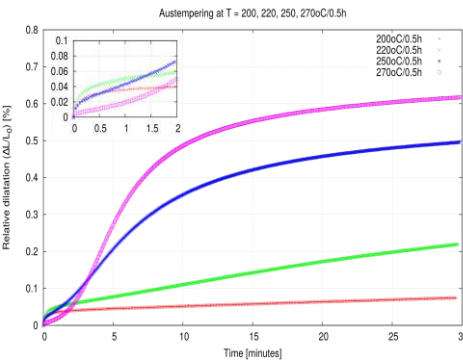


Figure 3- Expansion during isothermal treatment

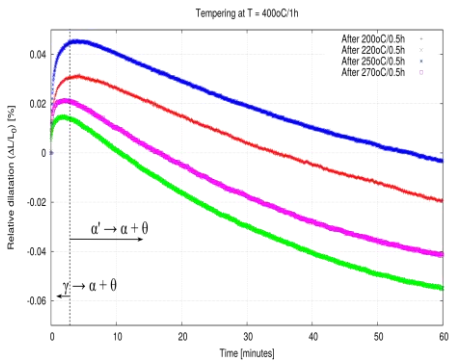


Figure 4- Length change during tempering

Concluding Remarks

There is bainite transformation above and below Ms; there is also a fast (~0.5 min) isothermal martensitic transformation below Ms. The bainite transformation without carbide precipitation partitions the carbon to the austenite, which later decomposes during tempering.

References

- [1] da CRUZ JR., J.A.; SANTOS, D.B. Effect of Tempering Temperature on Isothermal Decomposition Product Formed Below Ms. Journal of Materials Research and Technology, 2(2):93-99, 2013.
- [2] da CRUZ JR., J.A.; LUCINDA, R.L.; AGUIAR, I.V.; SANTOS, D.B. Avaliação do Desempenho Mecânico de um Aço Microconstituído e Revenido com Alto Teor de Si. 69º Congresso Anual da ABM, São Paulo, Brasil, 2014.

Acknowledgment

For the financial support from CAPES, CNPq and FAPESP.



Austêmpera pouco acima do Ms em um aço para rolamento com alto Si, austenitizado no campo austenita + carbonetos

GONZÁLEZ, R.M.F. *et al.* Bainite Transformation near Ms temperature in an High Si Hyper-eutectoid bearing Steel. **XI Encontro da SBPMat.** Florianópolis, 2011.

C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Ms (medido por dilatometria)
1,06	1,74	0,96	1,49	0,13	0,05	180 °C

Thermo-Calc – Composição e fração de fases calculada a 865°C

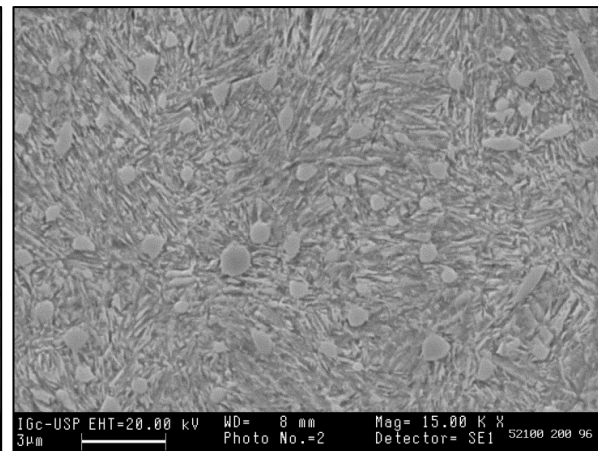
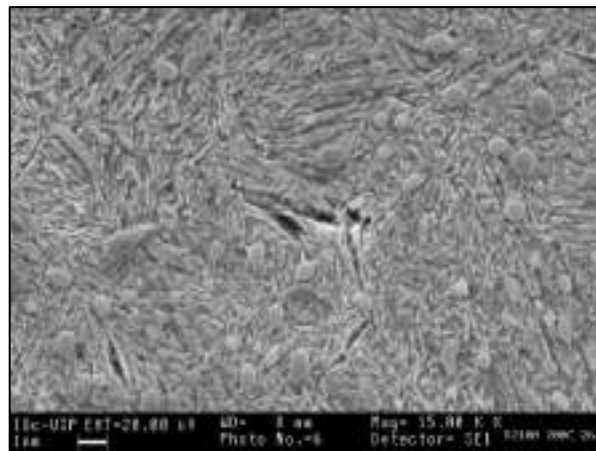
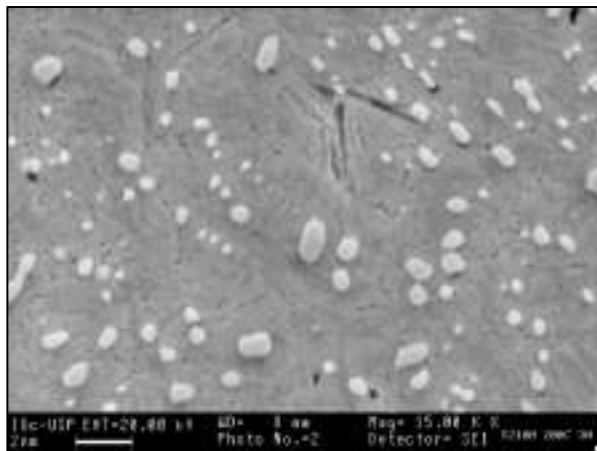
Composição das fases (% wt)						Phase	% wt
C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo		
6.73	0.00	1.49	8.73	0.02	0.22	Cem.	3.57
0.85	1.80	0.94	1.22	0.13	0.04	Aust.	96.43

30 min

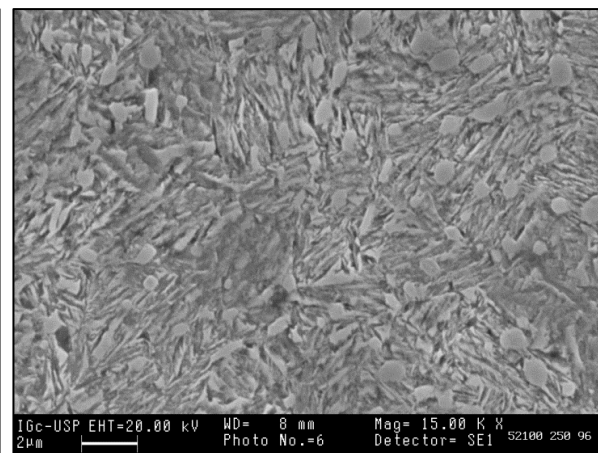
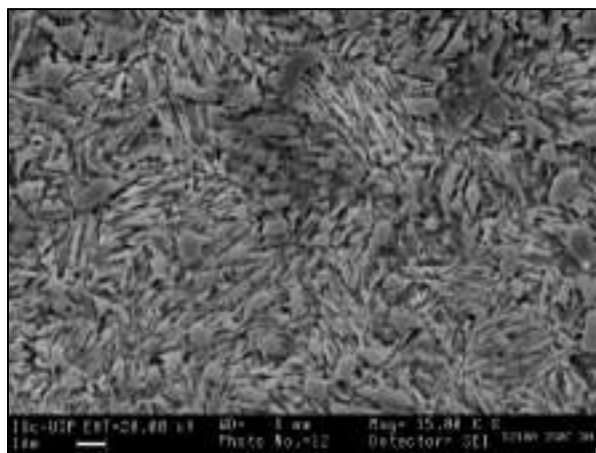
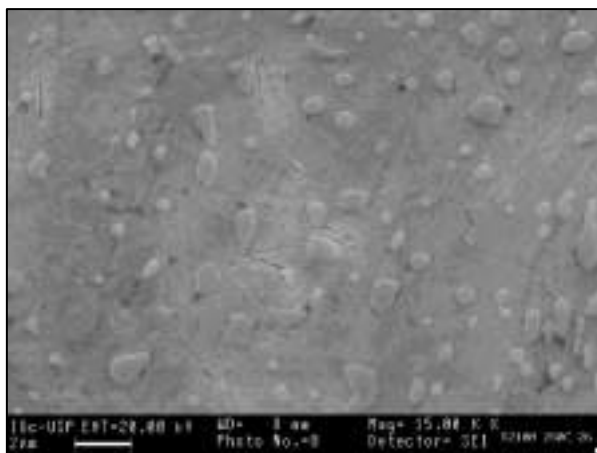
26 h

96 h

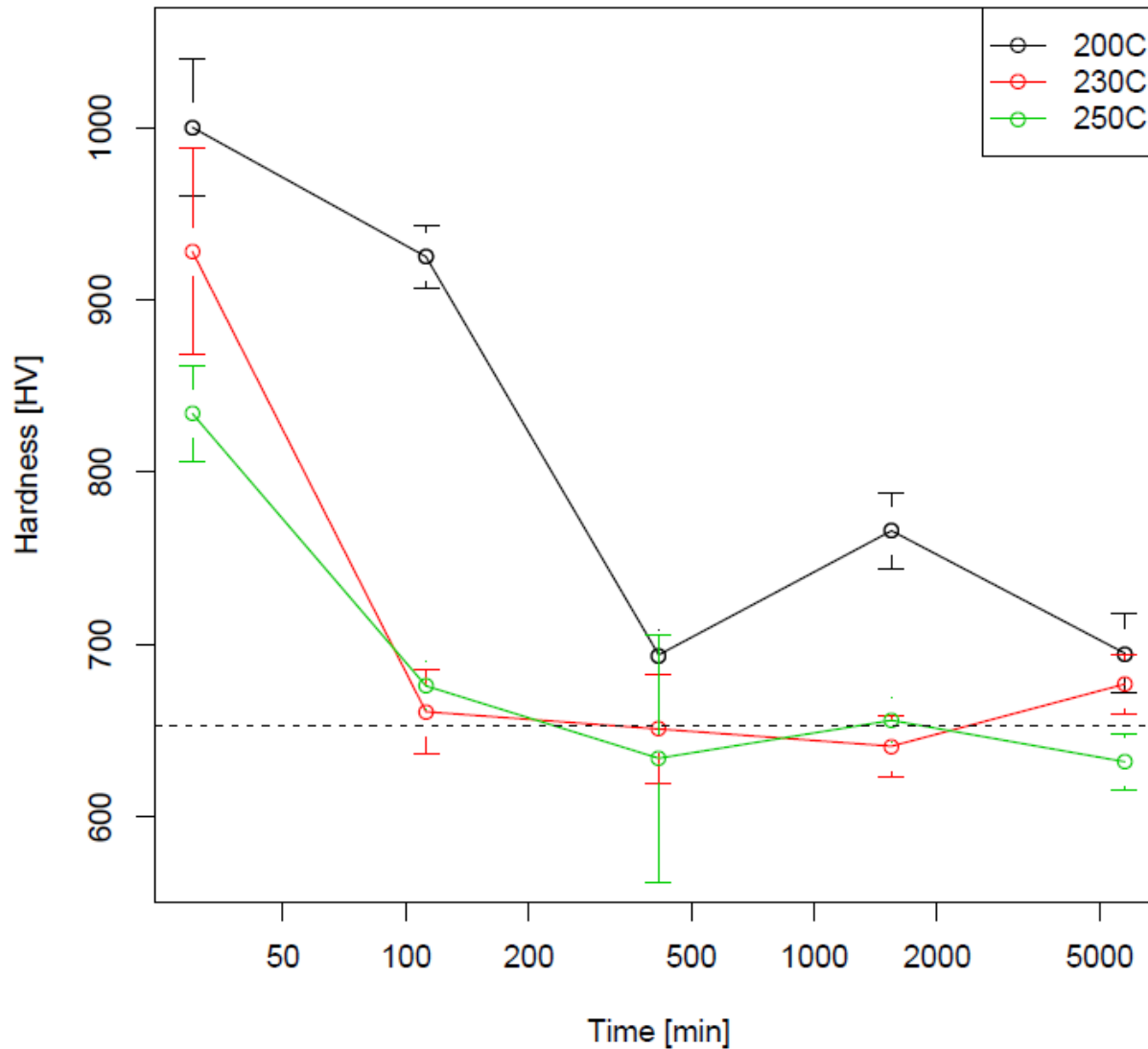
200 °C



250 °C

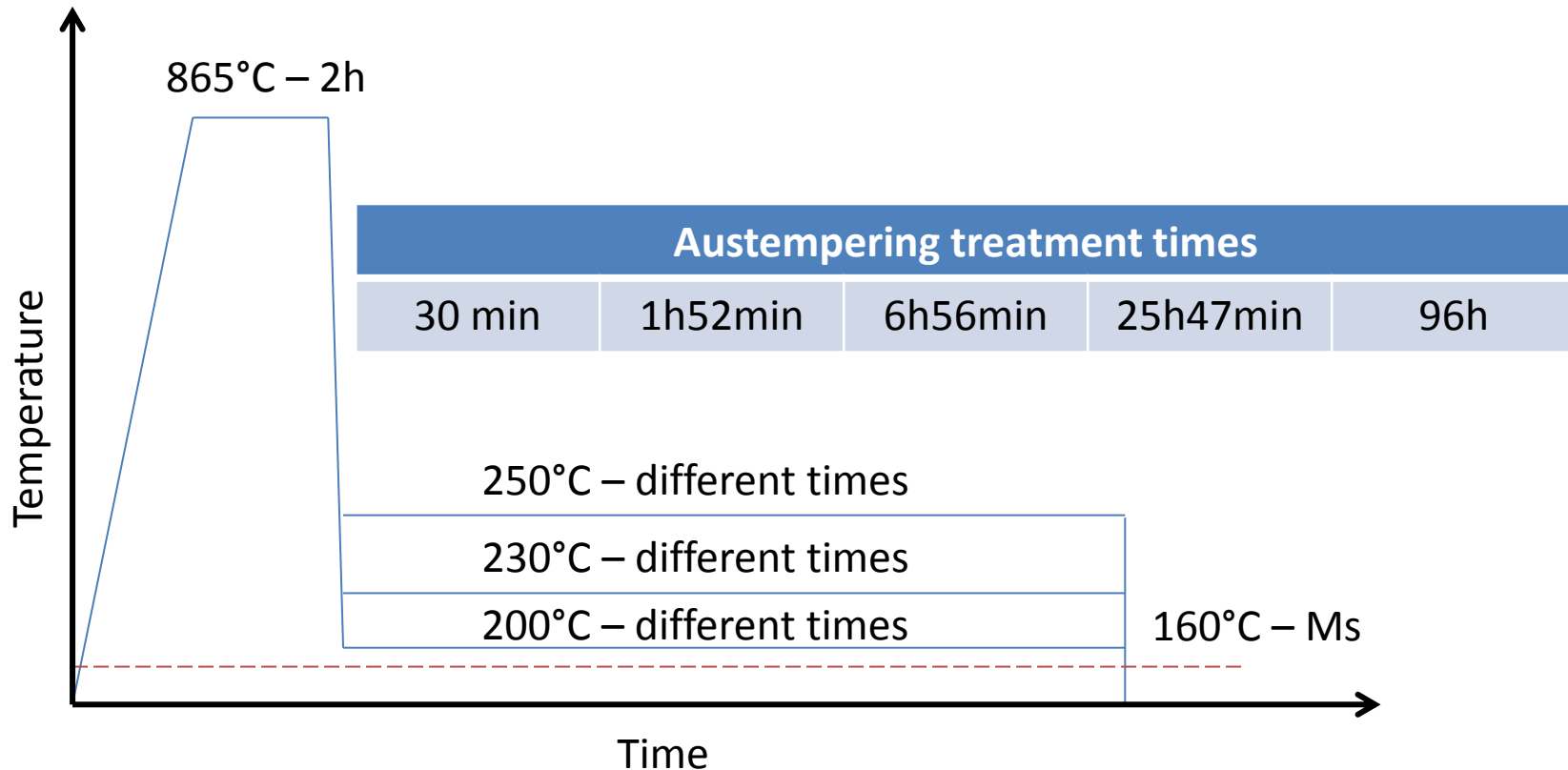


Resultados e discussão



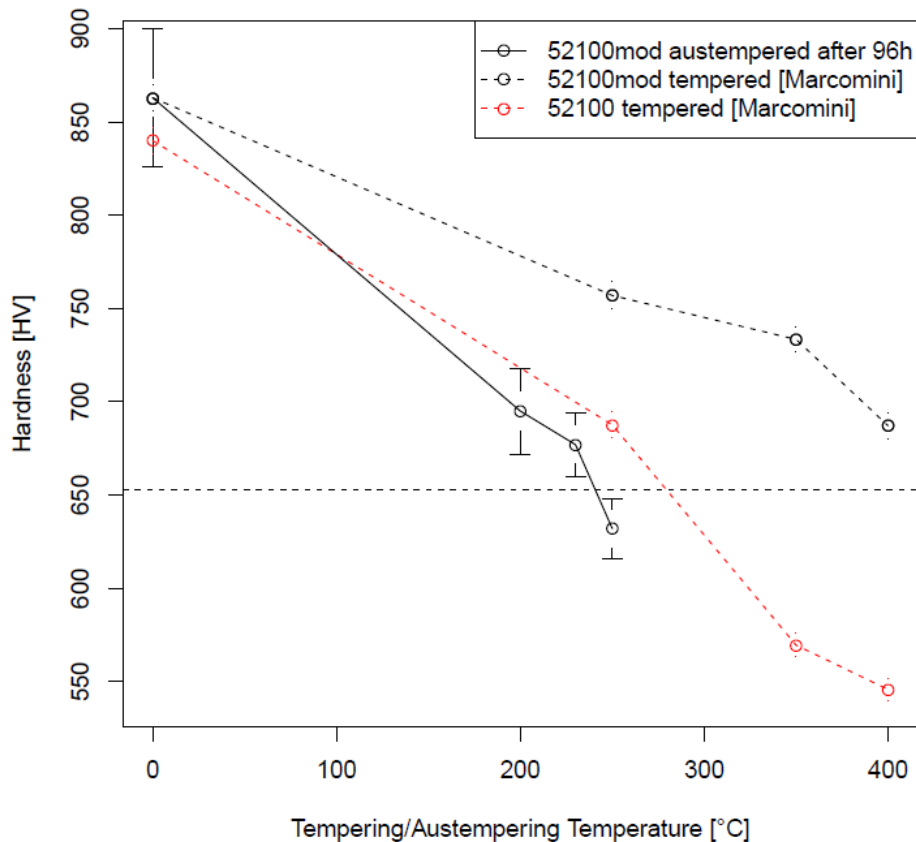
Procedimento experimental

- austenitizado sob vácuo, tratado isotérmicamente em banhos de sal e de óleo de martêmpera



Conclusões

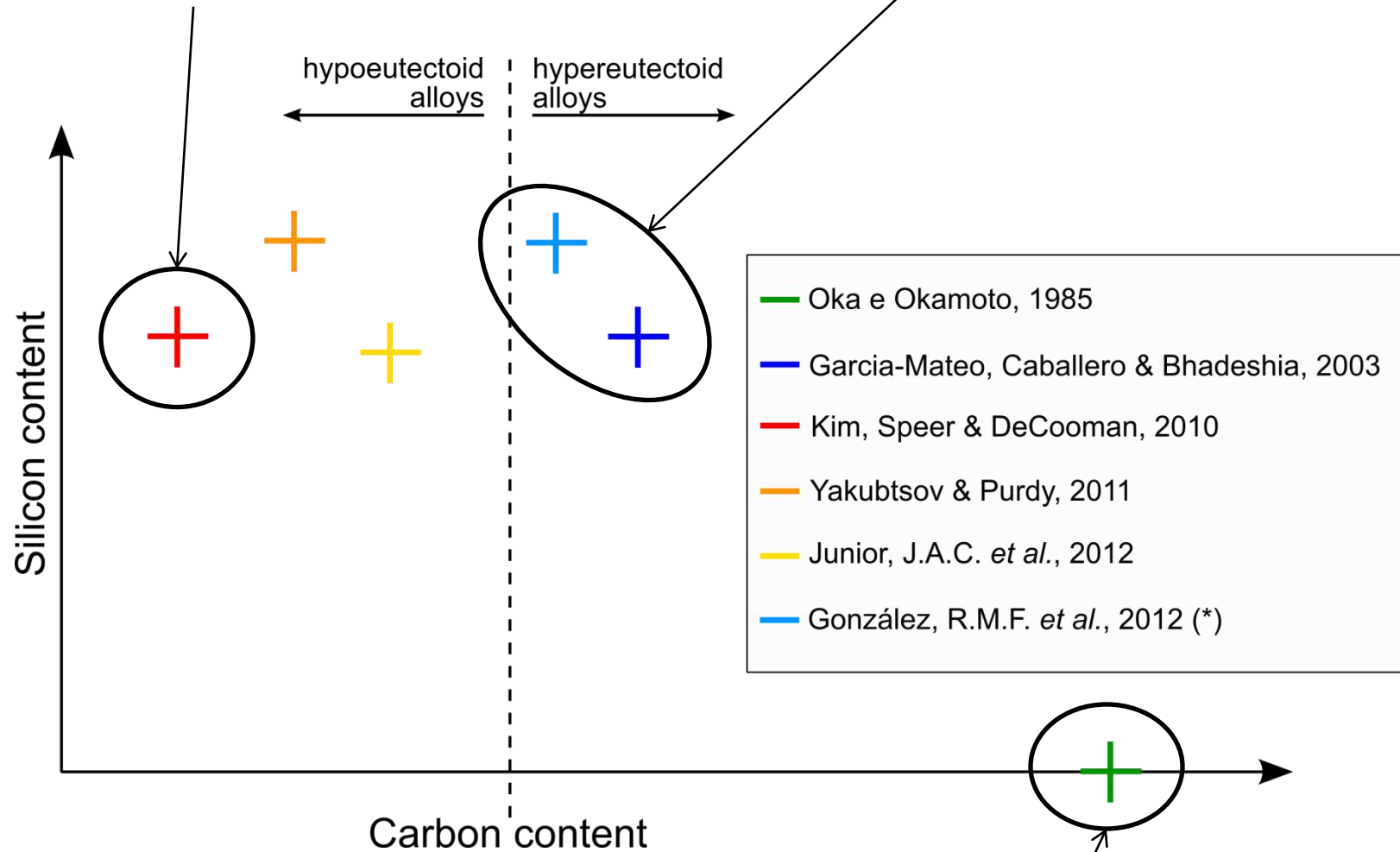
Obteve-se durezas acima da norma para rolamentos, através de austêmpera a 250°C por 96 horas



Atualmente este trabalho está sendo feito cuidadosamente, no mestrado de Daniel Valverde, utilizando dilatometria para os TT, difração de raios X e medidas magnéticas para caracterizar a austenita retida. Em seguida pretende-se realizar fadiga de rolamento para comparar com aços rolamento convencionais. One fazer? UTFPr , ou na SIDENOR (Espanha)

Isothermal transformation product below M_s

Carbide-free bainite

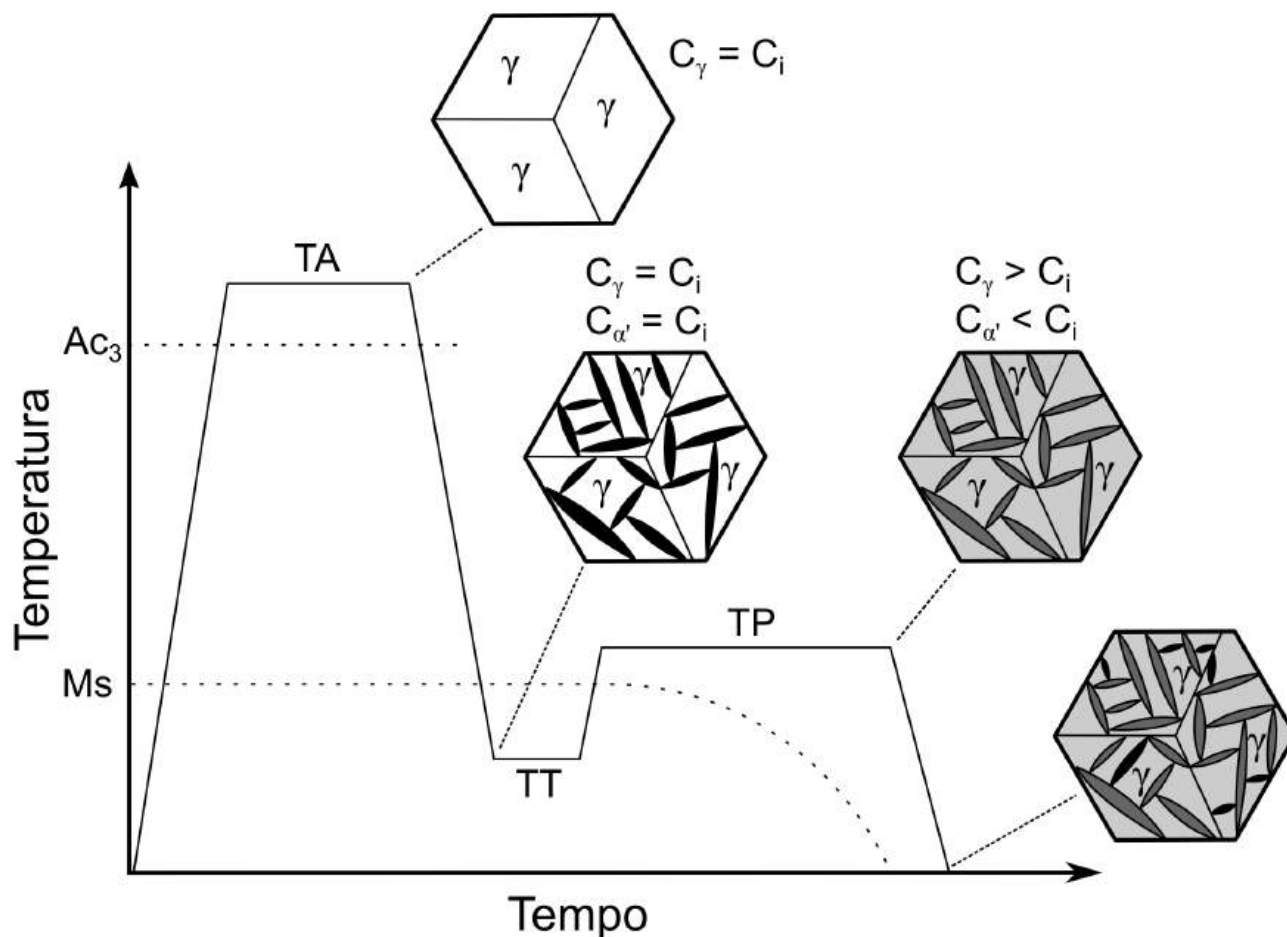


Thin plate isothermal martensite

Rota da Têmpera & Partição

- No início deste século um grupo bastante grande de metalurgistas, sob a liderança do ASPPRC - CSM, Colorado School of Mines, (participação de F. Rizzo, da PUC-RJ) desenvolveram a rota de “têmpera & partição”, (“Q&P” ou “T&P”).
- Na T&P, o aço austenitizado é temperado em uma temperatura abaixo da temperatura M_s , mas acima da M_f transformando-se parcialmente em martensita, e imediatamente transferido para um forno em uma temperatura acima da M_s .
- Graças à inibição da precipitação da cementita pelo Si, ao invés de precipitar carboneto na martensita o C particiona para a austenita, baixando a temperatura M_s e M_f , estabilizando a austenita na temperatura ambiente
- **Equação de Andrews (1965)**, modificada por Yakubtsov para incluir o Si:
$$M_s[^\circ\text{C}] = 539 - 423\%wt\text{C} - 30.4\%wt\text{Mn} - 17,7\%wt\text{Ni} - 12.1\%wt\text{Cr} - 7.5\%wt\text{Mo} - 7.5\%wt\text{Si}$$

- ▶ Tratamento térmico de têmpera e partição: aplicação em ligas ferrosas
- ▶ Produção de microestruturas multifásicas compostas de martensita (tcc), ferrita (ccc) e austenita (cfc) enriquecida em carbono



Têmpera e Partição em Ferros Fundidos Nodulares

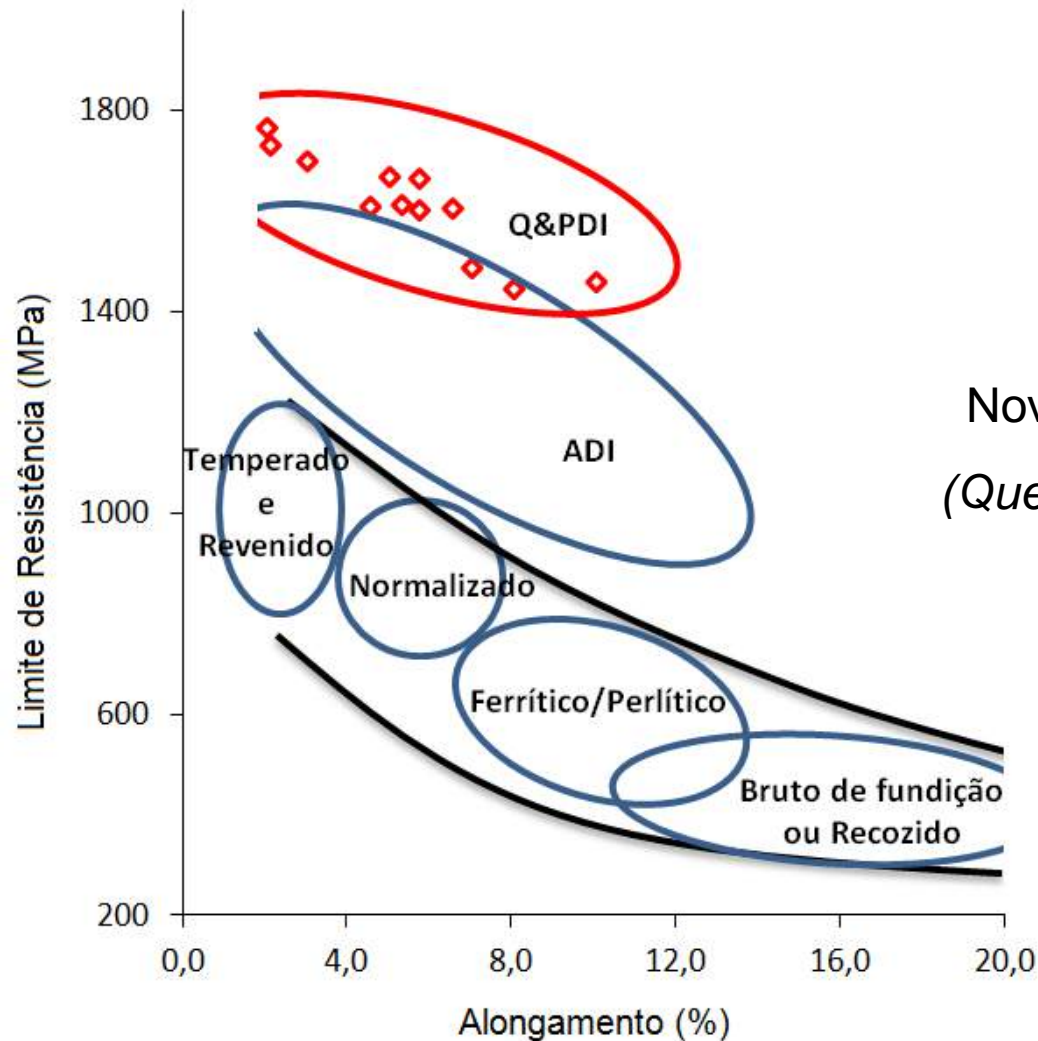
- Trabalho inicial de Speers mostrou resultados do tratamento em ferro fundido nodular que não eram facilmente explicáveis..
- Mestrado de Anderson Tomaz (2013) mostrou que em ferros fundidos nodulares não acontece exatamente o que Speers et al imaginaram: ao invés de a austenita permanecer intacta se enriquecendo em carbono, ocorre transformação para ADI, obtendo-se uma estrutura mista de martensita revenida e ausferrita. Mas as propriedades mecânicas do produto são intermediárias entre a de um produto temperado e revenido e a de um ADI. Por outro lado a segregação de Mn associada às células eutéticas revelou-se um problema, que pôde ser resolvido baixando drasticamente o teor de Mn e aumentando muito o número de nódulos através de uma inoculação drástica.

Têmpera e Partição em Ferros Fundidos Nodulares

Com o novo ferro fundido de baixo Mn e alta nodularidade (>400 nódulos/mm²) estão em andamento os doutorados de Arthur Seji NishikawaEPUSP e Andre Caetano Melado

- - Doutorado ASN : acompanhamento *in situ* da têmpera e partição usando a máquina Gleeble na linha de luz de síncroton e comparação com dilatometria de têmpera, está conseguindo elucidar os fenômenos que ocorrem durante o tratamento
- Doutorado ACM: caracterização das propriedades mecânicas em tração, impacto, tenacidade a fratura e fadiga do ferro fundido submetido à têmpera e partição

RESULTADOS PARCIAIS E DISCUSSÃO de ACM



Nova classe de FoFo Nodular: **Q&PDI**
(*Quenching and Partitioning Ductile Iron*)

RESULTADOS PARCIAIS E DISCUSSÃO DE ACM

Influência da temperatura de têmpera (TT)

Temperatura de têmpera (°C)	%Vol de γ
140	36
170	50

T de têmpera (°C)	T de partição (°C)	Tempo (min)	% γ	%wtC na γ
140	300	120	16	1,90
170	300	120	16	1,95

TT=140°C temos: 74% de Martensita; 20% de Ferrita Bainítica; 16% de Austenita

TT=170°C temos: 50% de Martensita; 34% de Ferrita Bainítica; 16% de Austenita

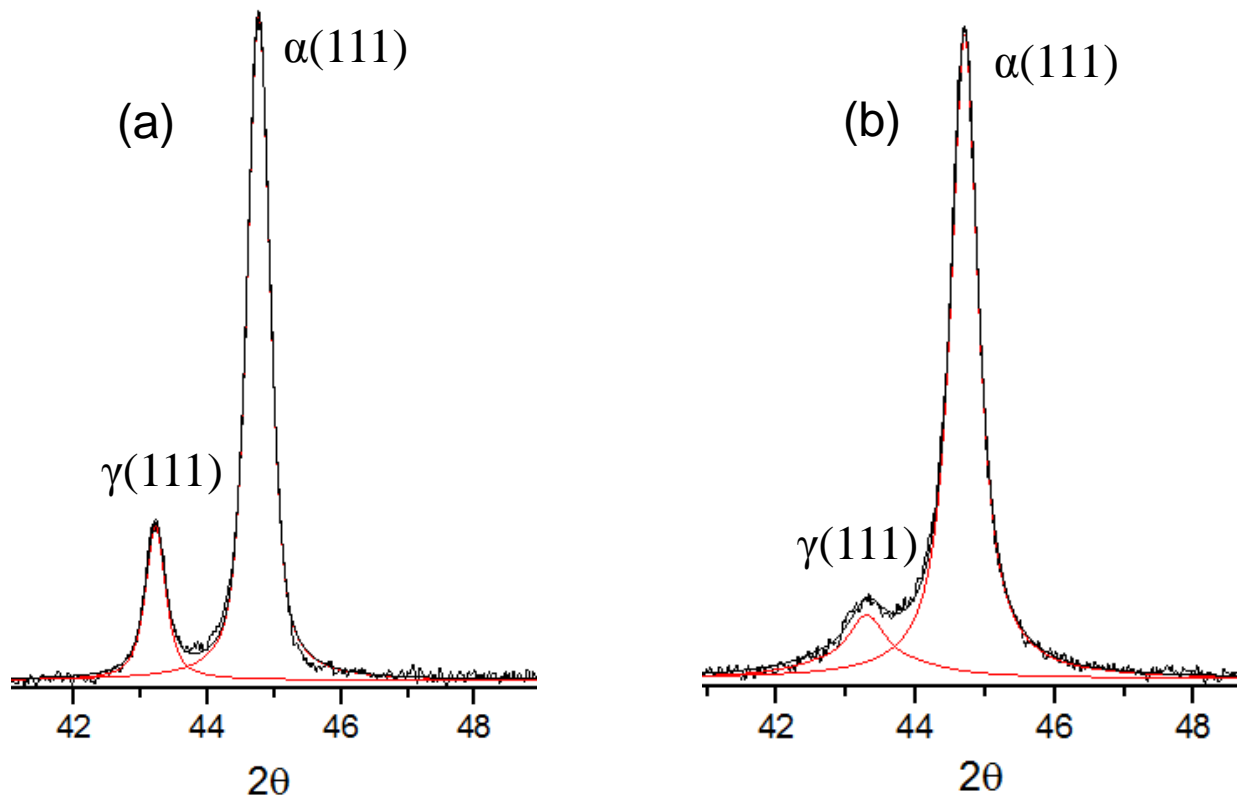
RESULTADOS PARCIAIS E DISCUSSÃO ACM

Tenacidade à Fratura (Chevron)

Temperatura de têmpera / Temperatura de partição	Tempo de Partição (min)	K_{ICV} (Mpa.m ^{1/2})	B_C (mm)	B_C/B
140°C/300°C	15	36,07 ± 0,65	0,73	0,057
	60	39,03 ± 1,71	0,72	0,057
	120	39,17 ± 0,60	0,71	0,056
140°C/375°C	15	47,57 ± 1,04	1,22	0,096
	60	44,17 ± 0,38	1,06	0,083
	120	42,53 ± 1,33	0,95	0,075
170°C/300°C	15	44,07 ± 1,79	1,19	0,094
	60	46,27 ± 1,33	1,22	0,096
	120	46,47 ± 0,21	1,15	0,090
170°C/375°C	15	55,40 ± 1,31	2,19	0,172
	60	52,33 ± 0,91	1,95	0,153
	120	50,93 ± 1,35	1,67	0,132

RESULTADOS PARCIAIS E DISCUSSÃO ACM

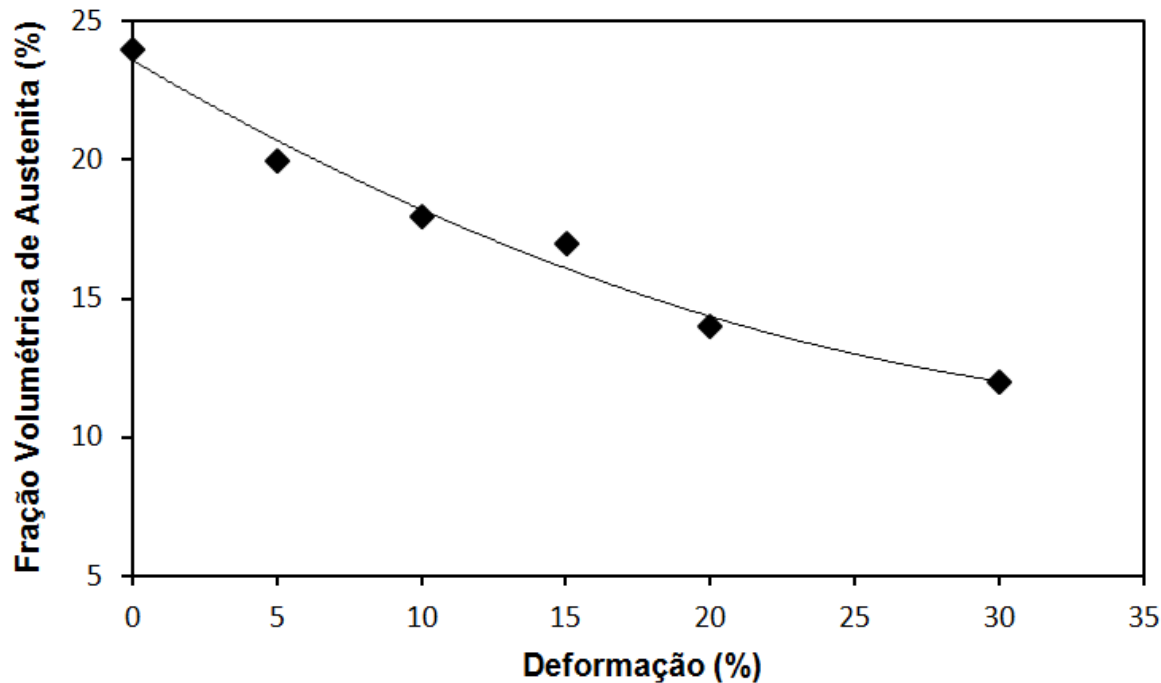
Estabilidade da Austenita Retida



Pico de difração (111) da austenita para o material tratado (a) não deformado e (b) após 30% de deformação plástica.

RESULTADOS PARCIAIS E DISCUSSÃO de ACM

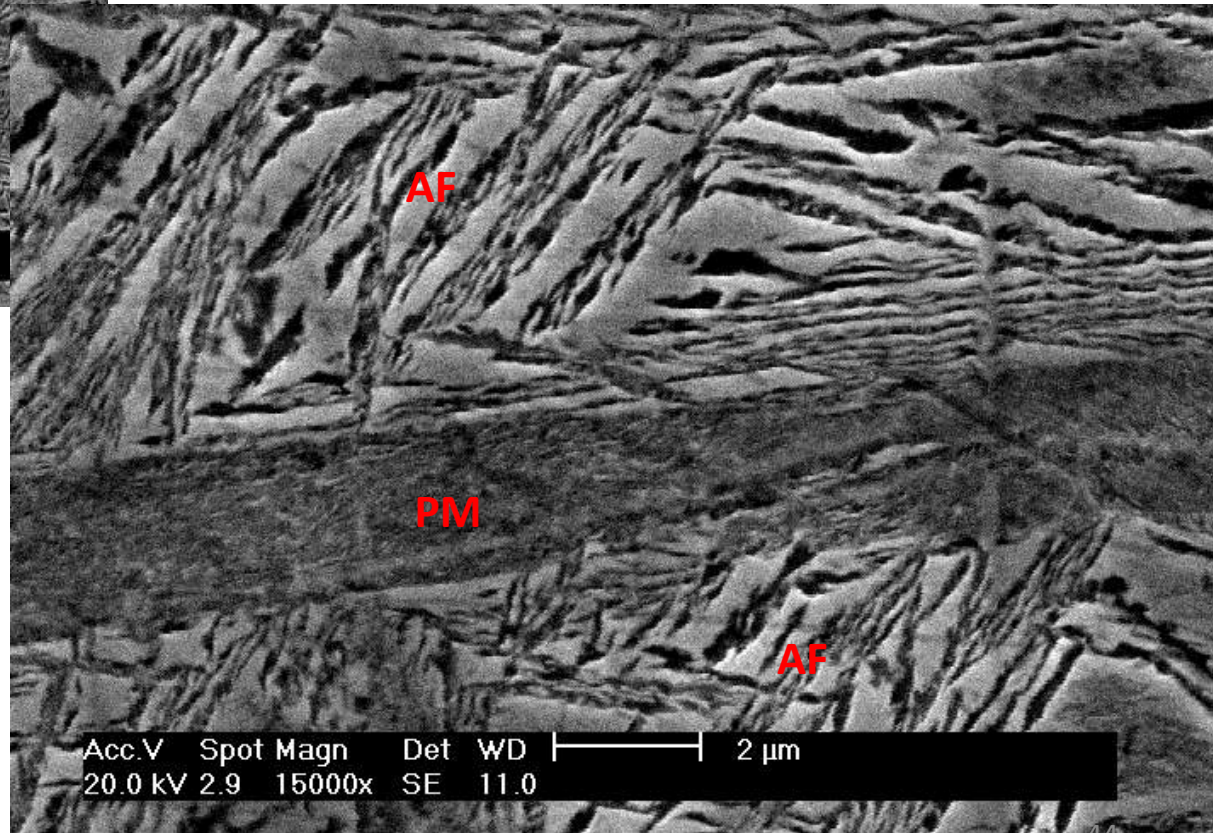
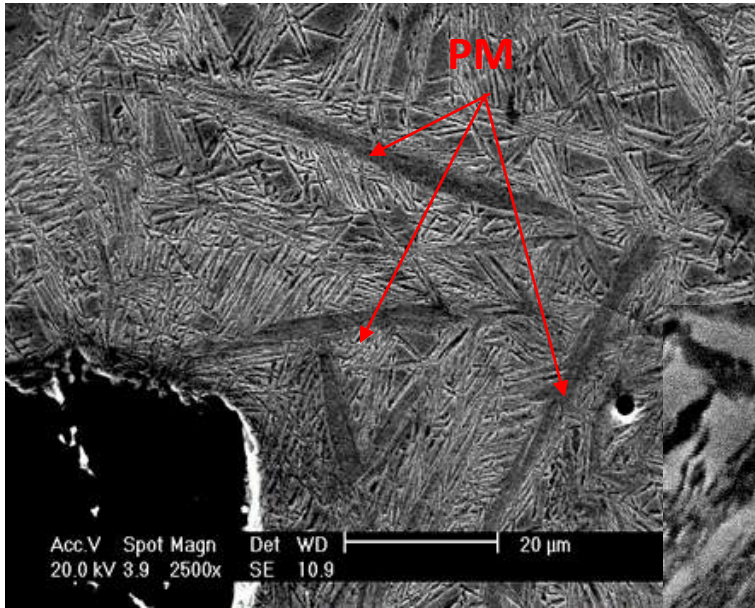
Estabilidade da Austenita Retida



Deformação (%)	Fração Volumétrica de Austenita (%)
0	24
5	20
10	18
15	17
20	14
30	12

Fração volumétrica de austenita versus deformação plástica para o material tratado com TT=170°C e TP=375°C por 15 minutos.

Os resultados parciais de Arthur S. Nishikawa ASG

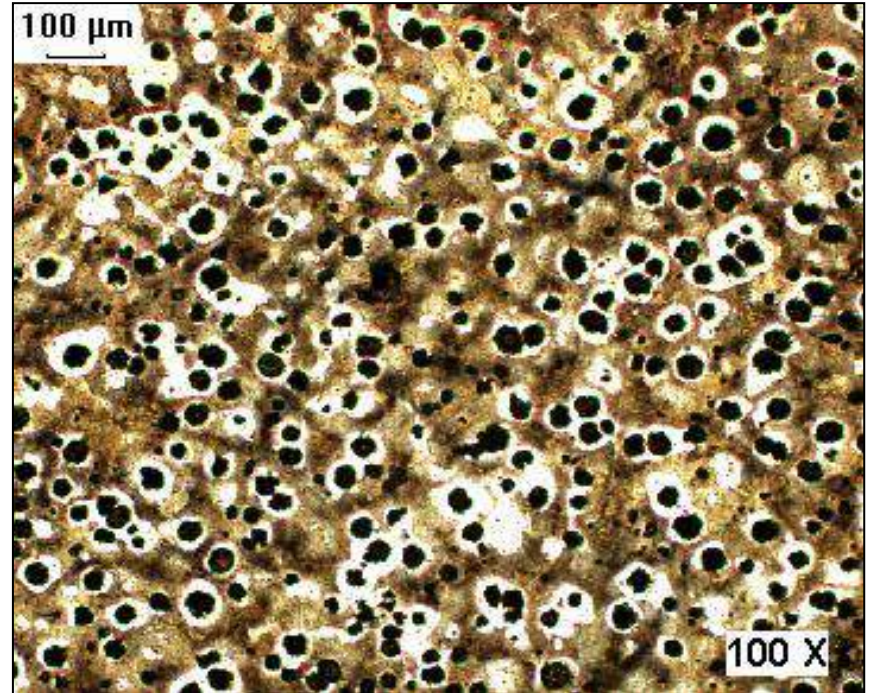


**PM = Partitioned Martensite
(low %C)**

AF = Ausferrite

Experimental procedure

- Alloy cast as “Y” blocks at Tupy Fundições S.A.
- Start with a spheroidal graphite cast iron with minimum segregation: low Mn and extreme inoculation
- 3.5%C, 2,5%Si, 0.2%Mn, 0.04%P, 0.006%S, 0.03%Cr, 0,4% Cu 500+ nodules per mm², mostly pearlitic structure



Experimental procedure

- Heat treatments were conducted on a Bähr 805A dilatometer and at the XTMS experimental station facilities at Brazilian Synchrotron Laboratory (LNLS) on a customized Gleeble thermo-mechanical simulation machine
- The evolution of phases was monitored by means of *in situ* X-ray diffraction and by dilatometry.
- Real time information about the kinetics of carbon-enrichment of austenite and competitive reactions were obtained based on those results

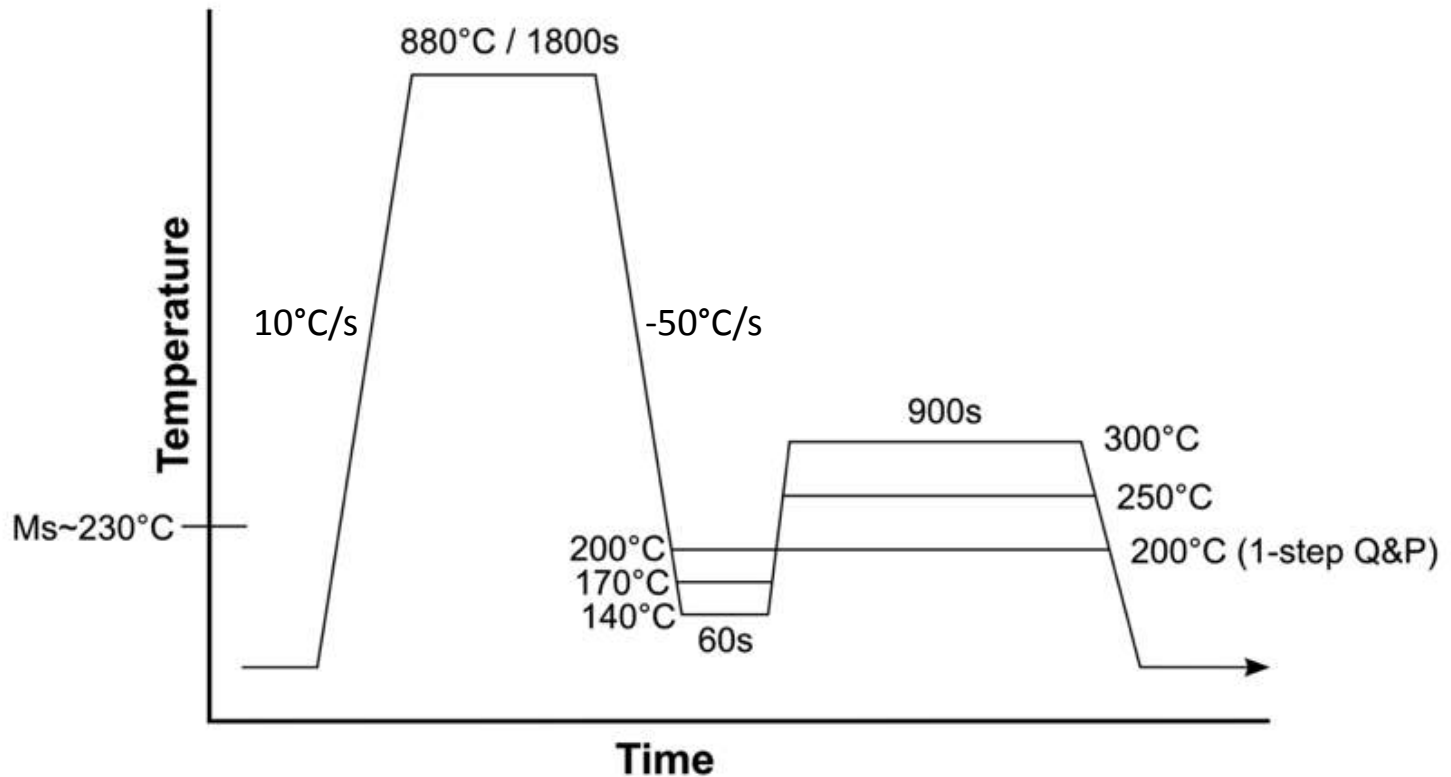


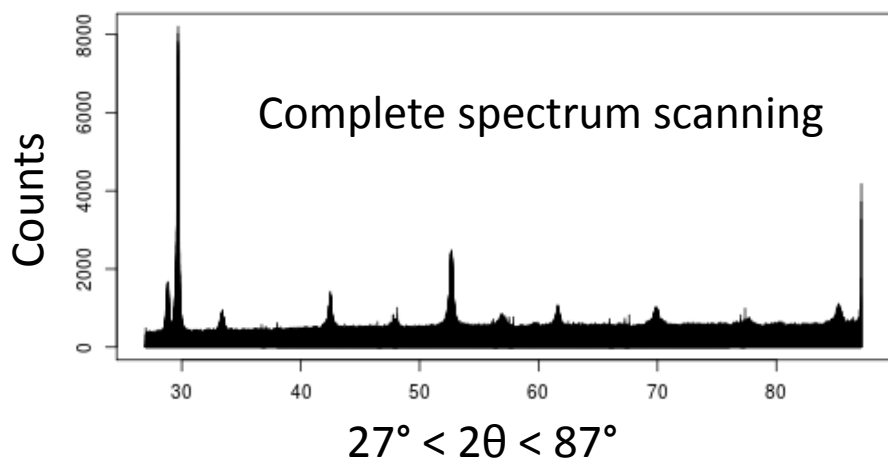
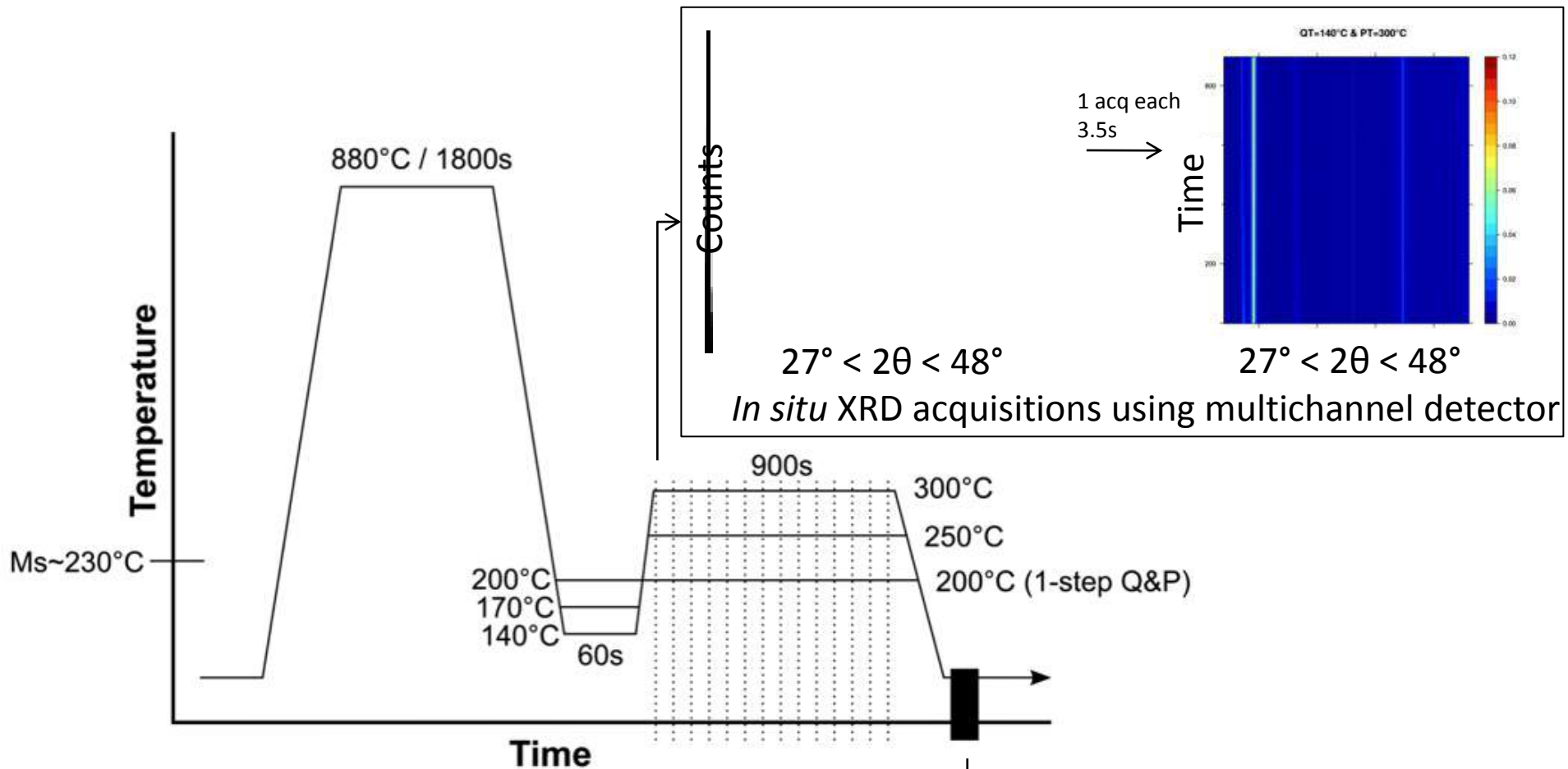
Experimental procedure

Austenitizing temperature AT, was 880°C

Quenching temperatures QT were 200°C, 170°C and 140°C (Ms temperature ~230°C)

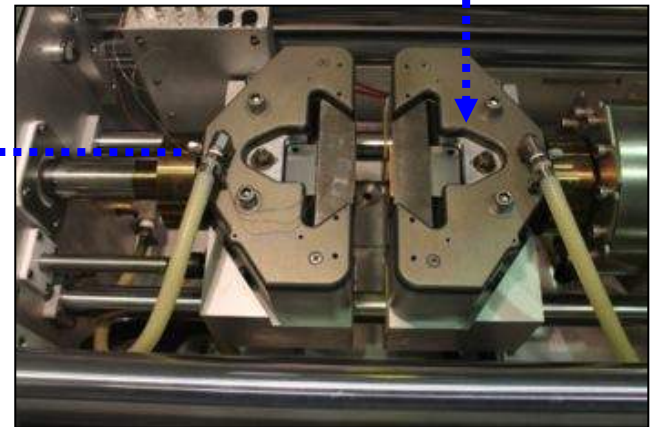
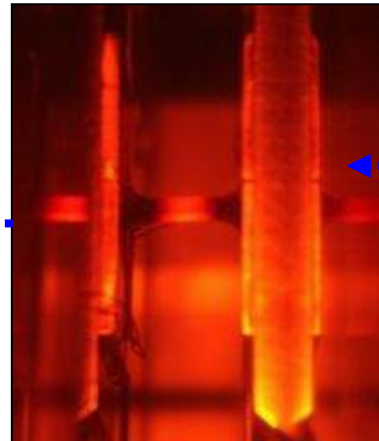
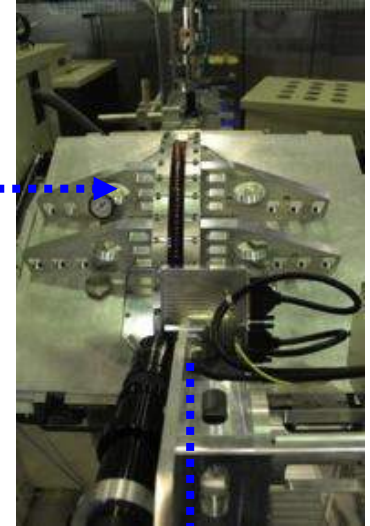
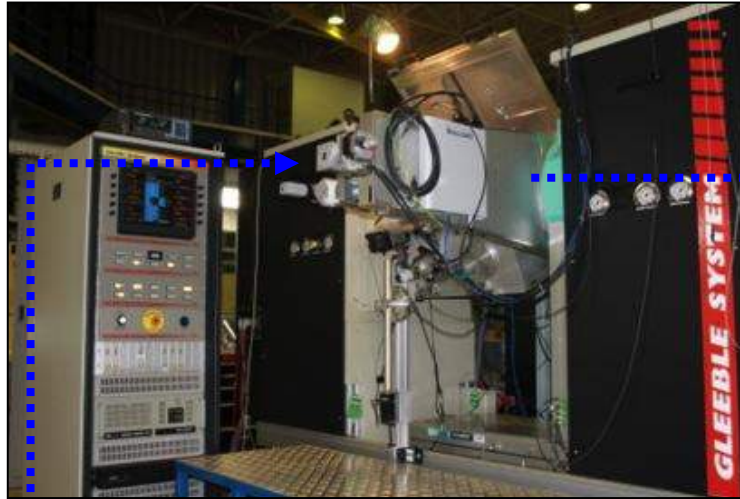
Partitioning temperatures (PT) were 200°C (1 step Q&P), 250°C and 300°C for 90s.





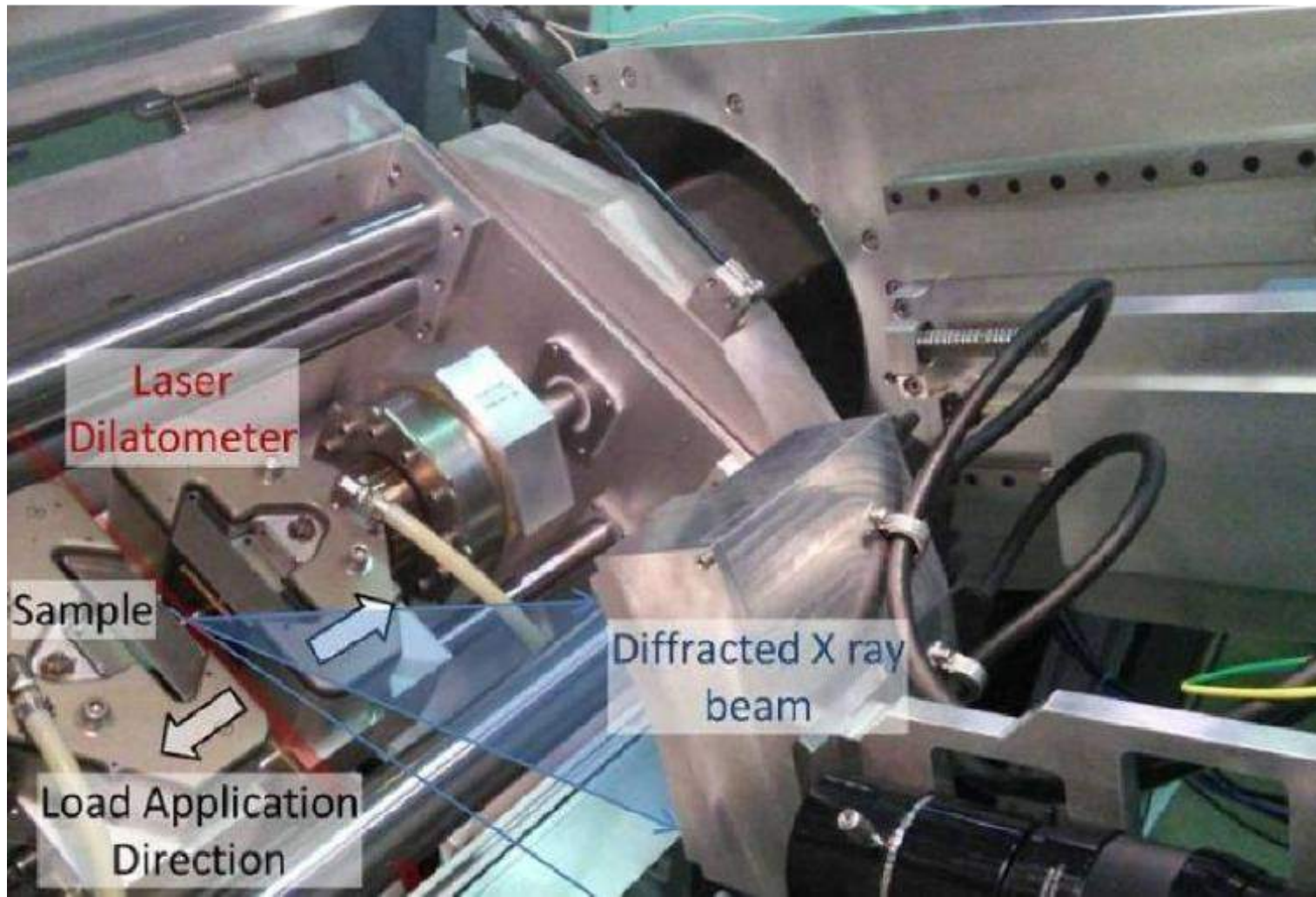
-Beam energy: 12keV →
λ = 1.033Å

XTMS experimental station facilities – *Brazilian Synchrotron Laboratory (Campinas – Brazil)*



Photos courtesy of Anderson Ariza

O interior da Gleeble na linha de sincrotron



Tratamento térmico aplicado a um ferro fundido nodular

Caso genérico: TT=170 °C, PT=300 °C



DRX in situ usando radiação síncrotron

Arthur Nishikawa

Introdução

Técnicas in situ

Radiação síncrotron

LNLB

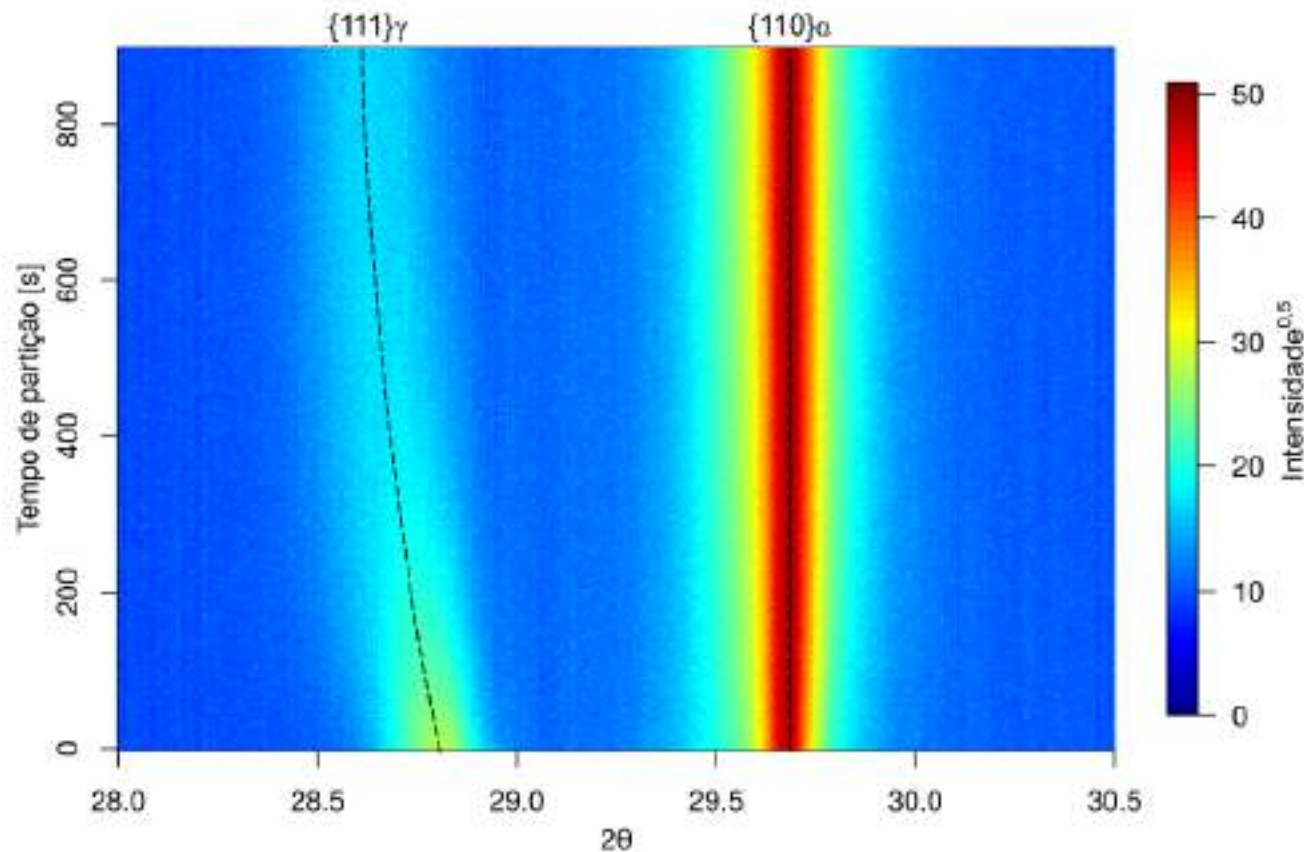
Estudos de caso

18

Tratamento térmico aplicado a um ferro fundido nodular

Eleito TRIP em um aço inoxidável austenítico metastável

- ▶ Picos de difração de α (ferrita + martensita) e γ (austenita).
- ▶ Picos de γ desviam para menores valores de 2θ e também tem suas intensidades diminuídas ($\gamma \rightarrow$ ferrita)
- ▶ Lei de Bragg: $\downarrow 2\theta \rightarrow \uparrow$ parâmetro de rede de γ
- ▶ Carbono intersticial distorce reticulado de γ



30

PMT-EPUSP

Tratamento térmico aplicado a um ferro fundido nodular

Caso genérico: TT=170 °C, PT=300 °C



DRX in situ usando radiação síncrotron

Arthur Nishikawa

Introdução

Técnicas in situ

Radiação síncrotron

LNLB

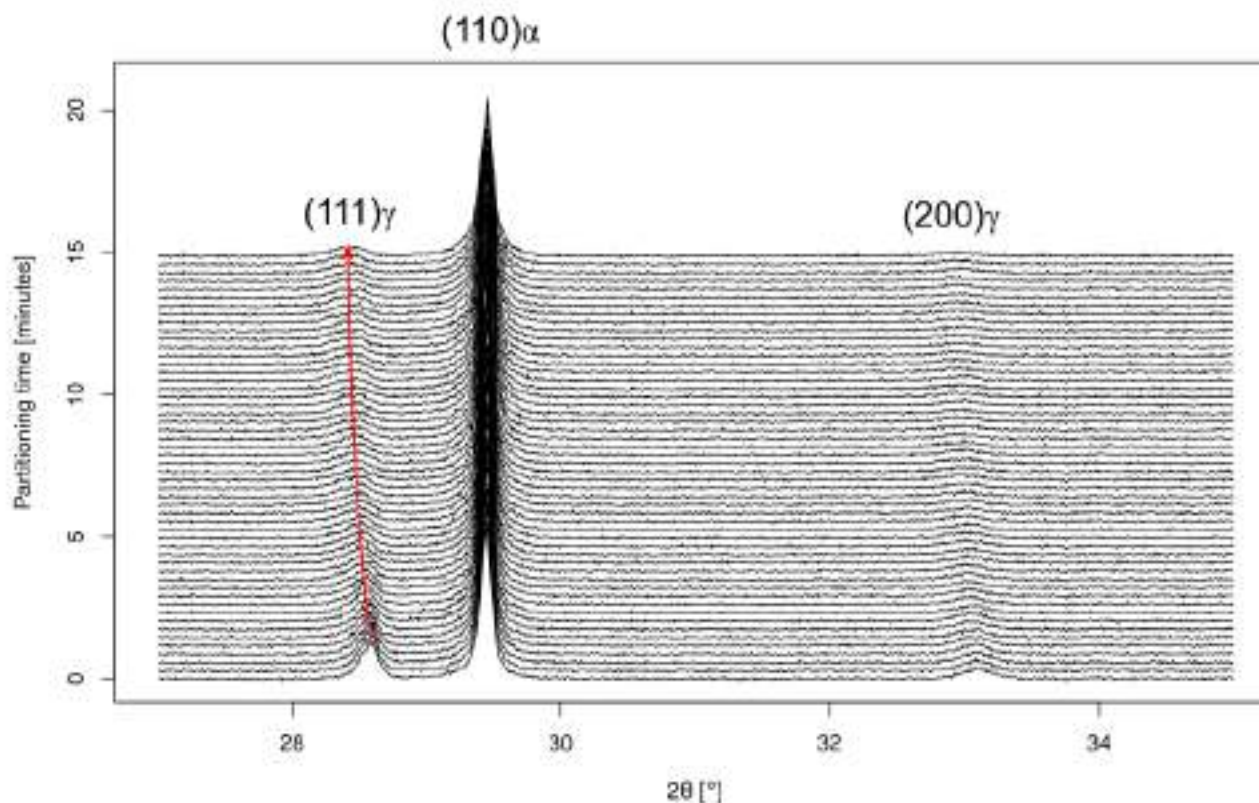
Estudos de caso

18

Tratamento térmico aplicado a um ferro fundido nodular

Eleito TRIP em um aço inoxidável austenítico metastável

- ▶ Picos de difração de α (ferrita + martensita) e γ (austenita).
- ▶ Picos de γ desviam para menores valores de 2θ e também tem suas intensidades diminuídas ($\gamma \rightarrow$ ferrita)
- ▶ Lei de Bragg: $\downarrow 2\theta \rightarrow \uparrow$ parâmetro de rede de γ
- ▶ Carbono intersticial distorce reticulado de γ !



Calculation of α and γ volumetric fractions

Peak integration:

$$A = \int_{-\infty}^{\infty} I_0 e^{-\left(\frac{2\theta - 2\theta_0}{w}\right)^2} d\theta = I_0 |w| \sqrt{\pi}$$

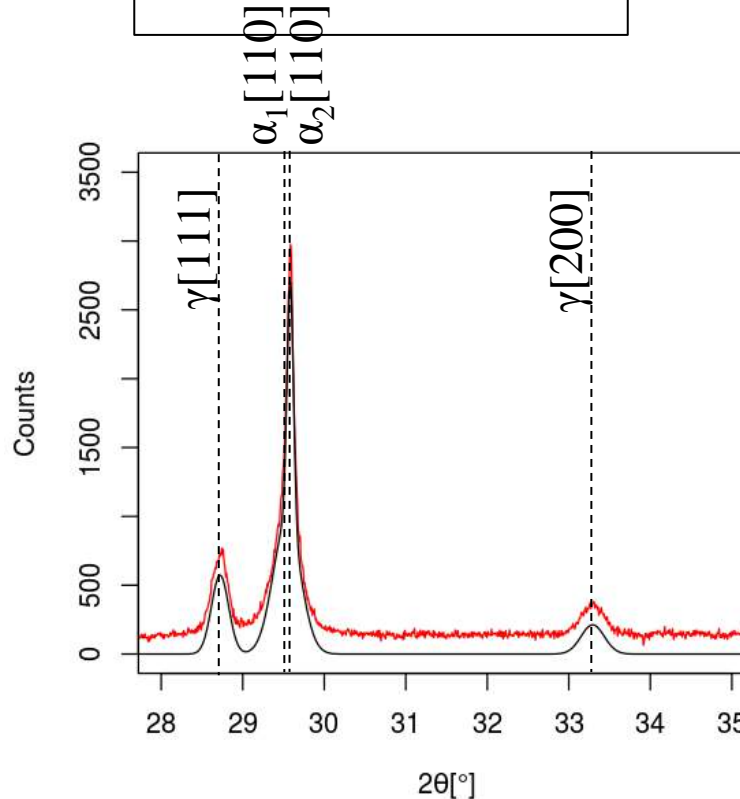
Comparison of integrated intensities with calculated peak intensities

$$f_\gamma = \frac{A_\gamma / R_\gamma}{A_\alpha / R_\alpha + A_\gamma / R_\gamma}$$

Raw data

Peak fitting using Gaussian function (i)

$$I = I_0 \exp\left[-\left(\frac{2\theta - 2\theta_0}{w}\right)^2\right]$$



Calculation of γ carbon content

Bragg's law \rightarrow convert $2\theta_0$ to lattice parameter of austenite (a_0).

In situ experiments were made at PT \rightarrow transform a_0^{PT} to $a_0^{300\text{K}}$ using lattice expansion equation. (ii)

$$\frac{\Delta L_\gamma}{L_0^\gamma} = B_\gamma T + B_\gamma \Theta_D^\gamma \left[\exp\left(\frac{-T}{\Theta_D^\gamma}\right) - 1 \right]$$

where $B_\gamma = 24.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ and $\Theta_D^\gamma = 280 \text{ K}$

Compute carbon content using lattice parameter--carbon content relationship (iii, iv)

$$a_\gamma = 3.5780 + 3.3 \times 10^{-2} \% \text{wt}_c + 9.5 \times 10^{-4} \% \text{wt}_{Mn} + 6 \times 10^{-4} \% \text{wt}_{Cr}$$

- (i) Babu SS, Specht ED, David SA, Karapetrova E, Zschack P, Peet M, Bhadeshia HKDH. Metall Mater Trans A 2005;36:3281.
- (ii) van Bohemen SMC. Scr Mater 2013;69:315.
- (iii) Bhadeshia HKDH, David SA, Vitek JM, Reed RW. Mater Sci Technol 1991;7:686.
- (iv) Dyson D, Holmes B. J Iron Steel Inst 1970;208:469.

Tratamento térmico aplicado a um ferro fundido nodular

TT = 170 °C ($f_{\alpha'} = 53\%$)



DRX in situ usando radiação síncrotron

Arthur Nishikawa

Introdução

Técnicas in situ

Radiação síncrotron

LNLB

Estudos de caso

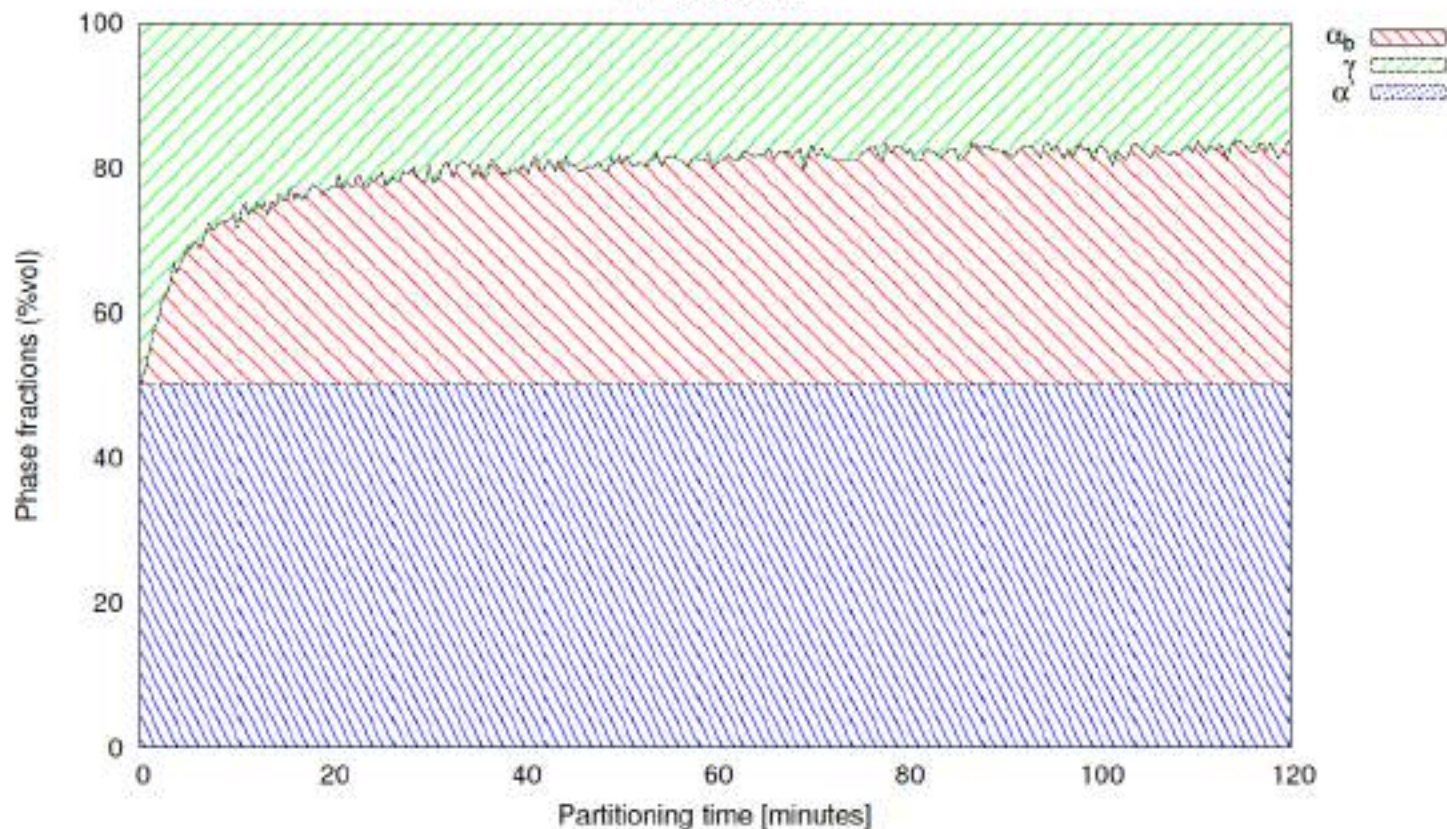
20

Tratamento térmico aplicado a um ferro fundido nodular

Eleito TRIP em um aço inoxidável austenítico metastável

- ▶ Fração de α aumenta (como quantidade de martensita é fixa, é devido à formação de ferrita).
- ▶ Carbono em γ também aumenta, seguindo curvas de fração α , sugerindo que o mecanismo de enriquecimento em C de γ é a formação de ferrita de baixo carbono.

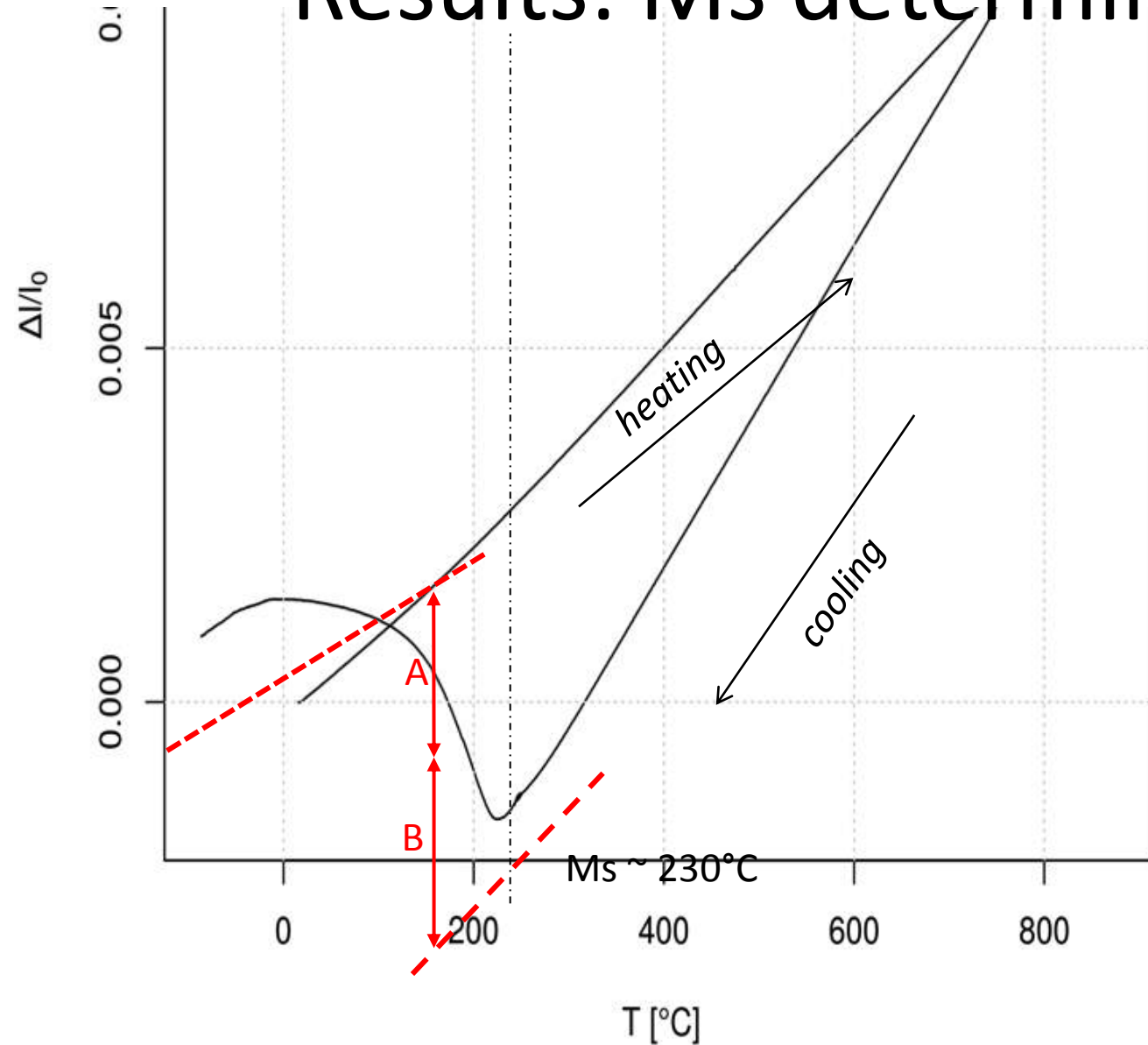
PT = 300°C/2h



30

PMT-EPUSP

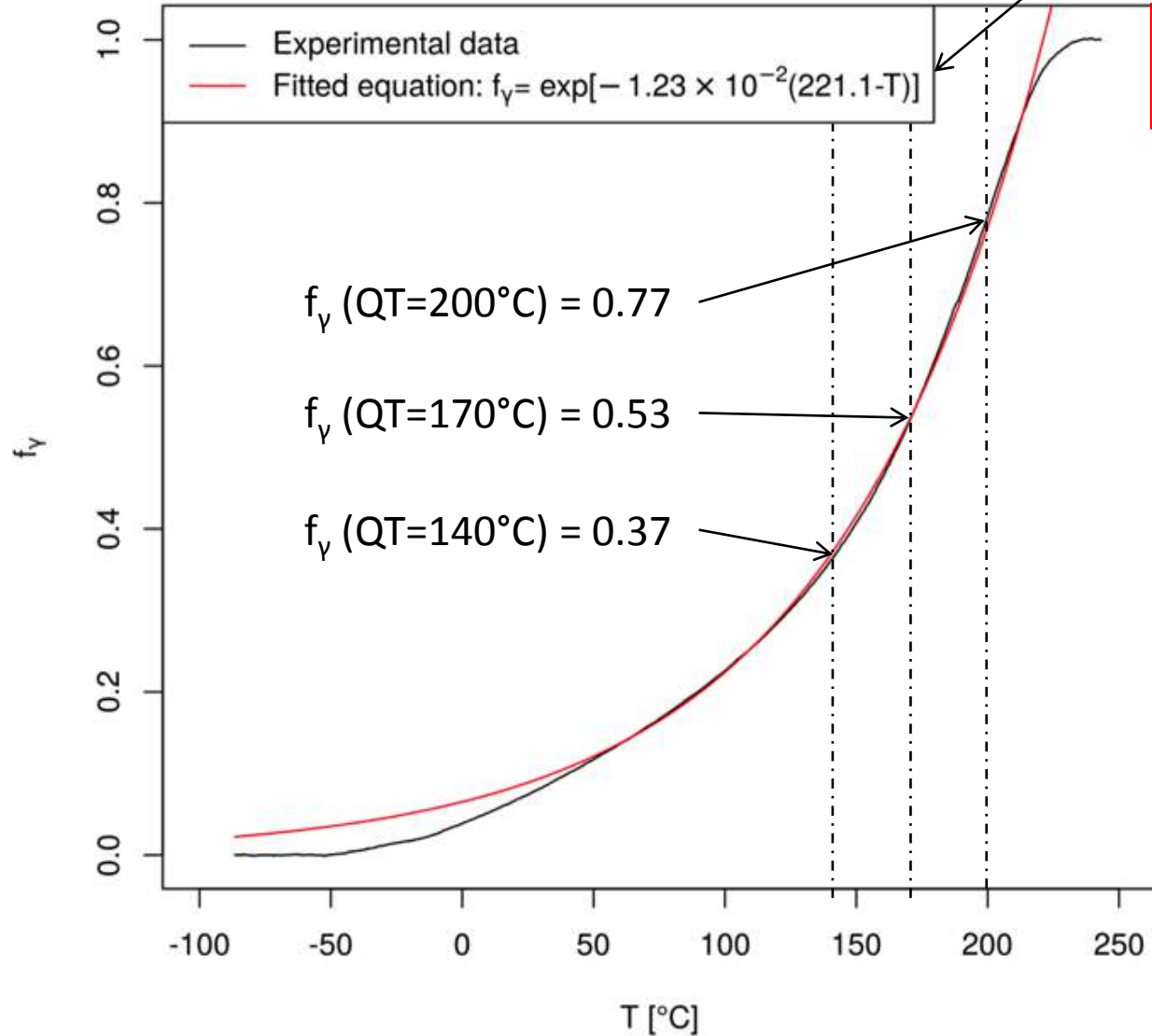
Results: Ms determination



Level rule:

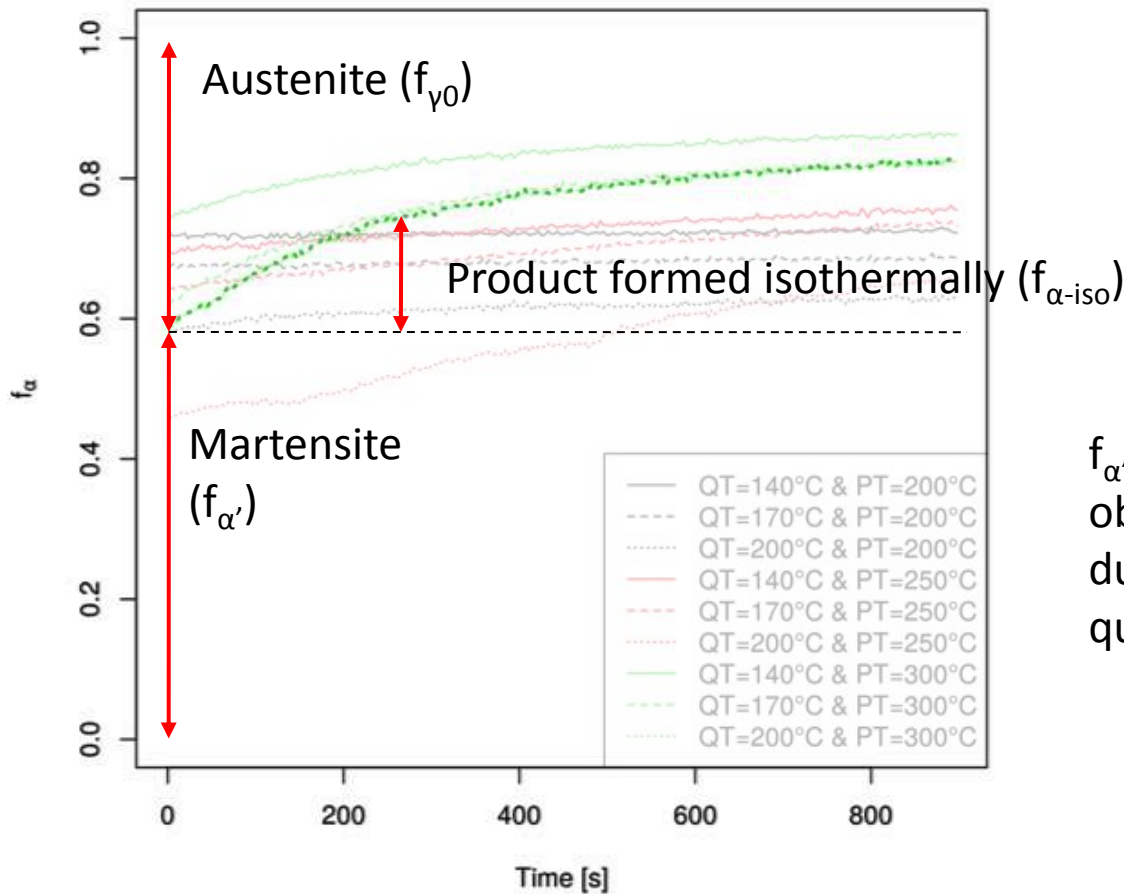
$$f_\gamma = \frac{A}{A+B}$$

Results: Ms determination



Kostinen-Marburger:
 $f_v = \exp[-1.1 \times 10^{-2}(M_s - T)]$

Results: Evolution of bcc phase fraction (f_α) during partitioning step

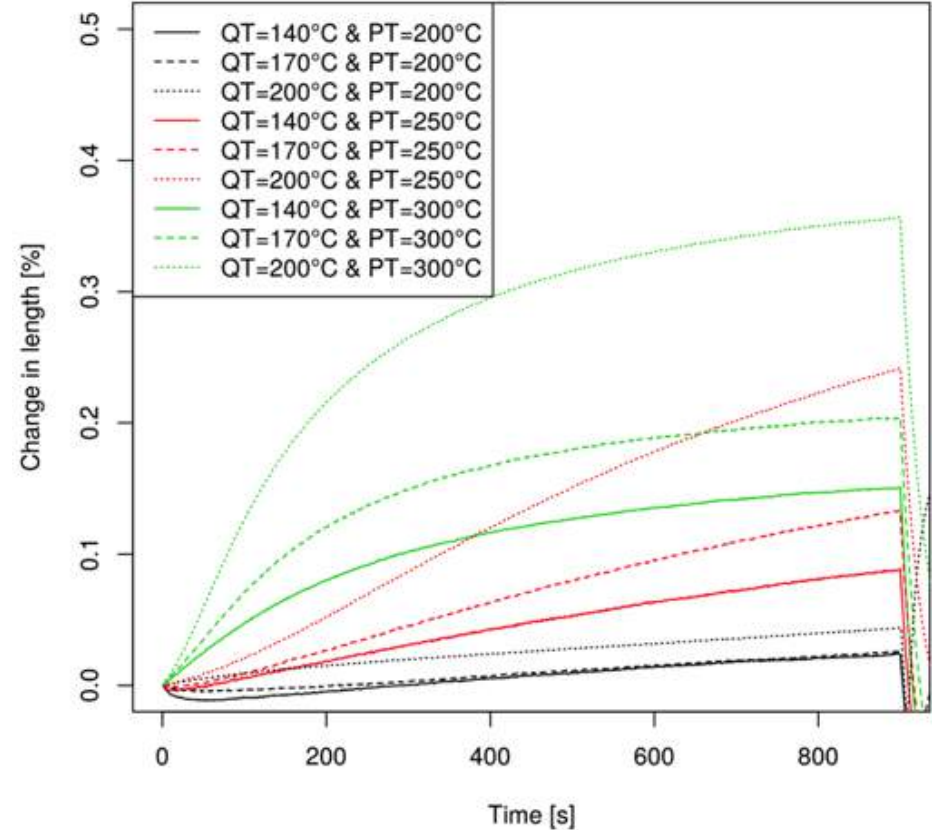
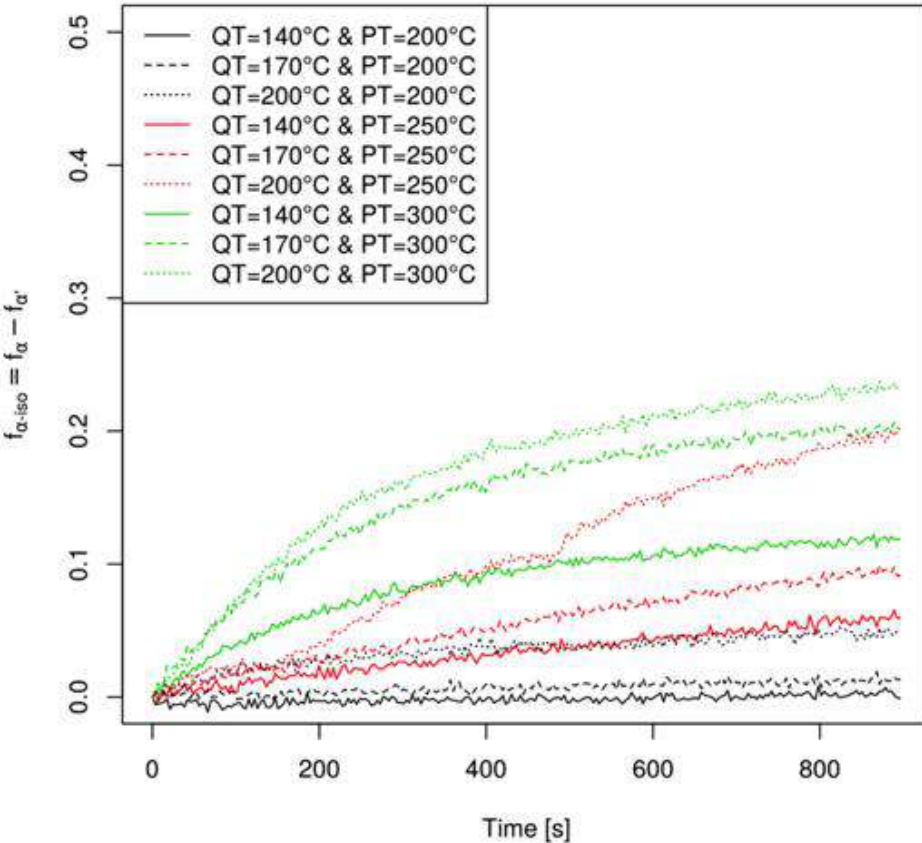


$f_{\alpha'}$ values are higher than values obtained by dilatometry probably due to ferrite formation during quenching

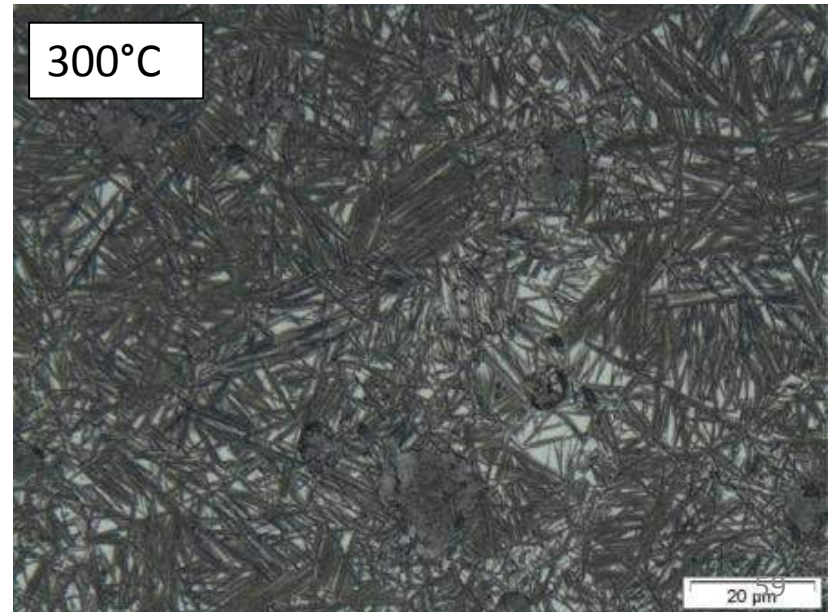
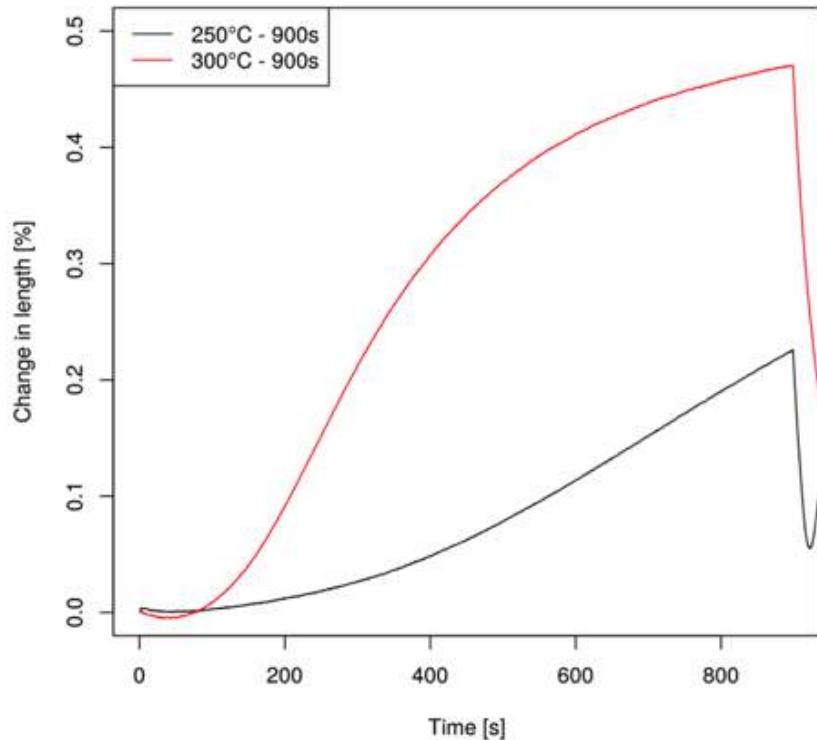
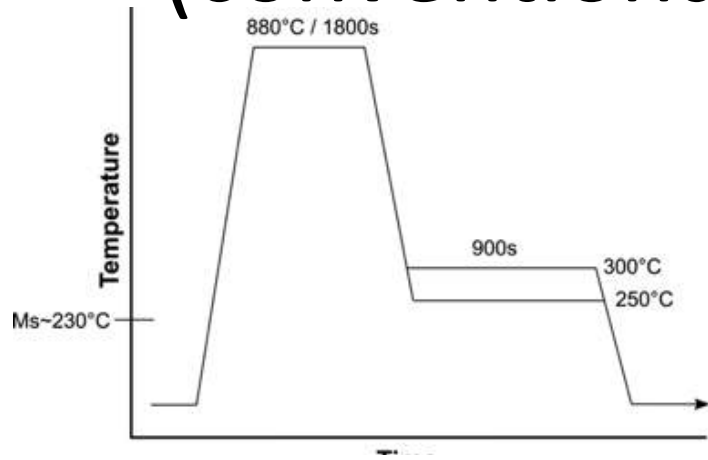
Results: formation of α -iso

$$f_{\alpha\text{-iso}} = f_{\alpha} - f_{\alpha'}$$

Expansion is also observed accompanying formation of α -iso



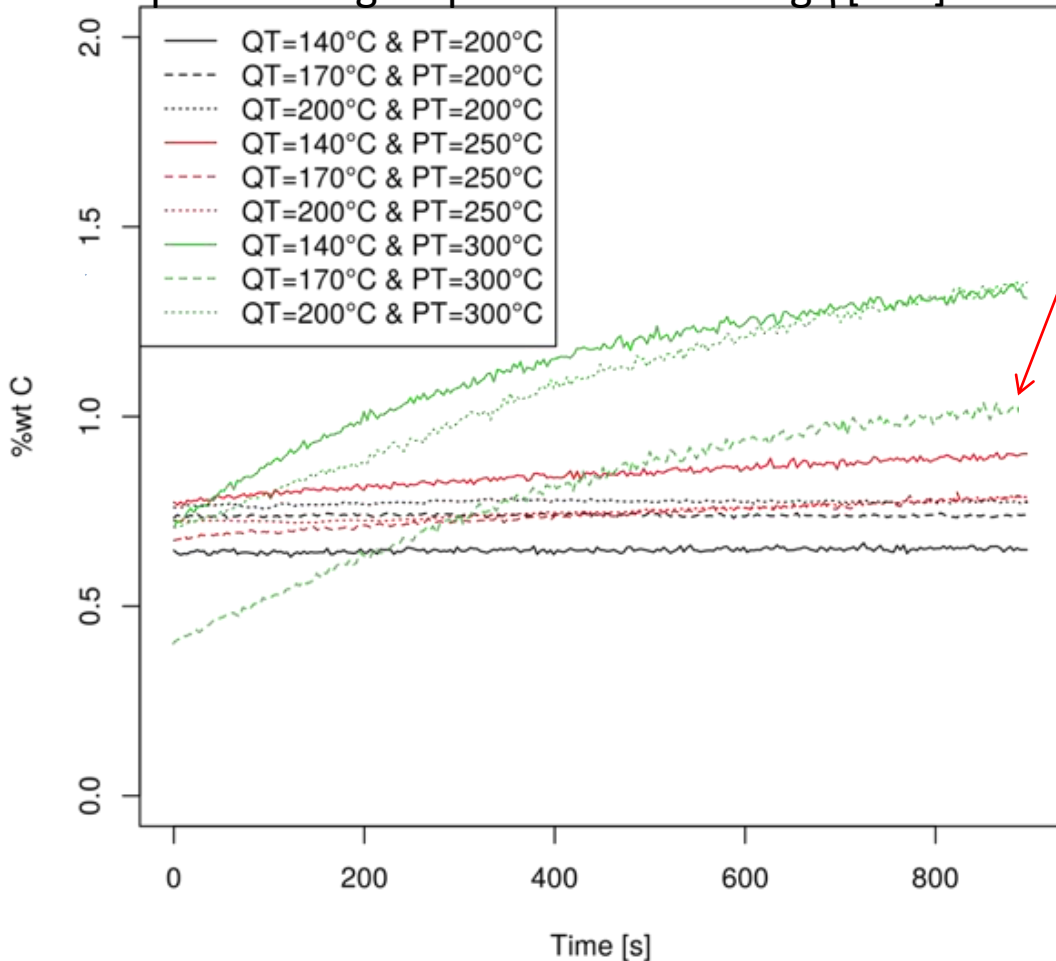
Results: formation of α -iso (conventional austempering)



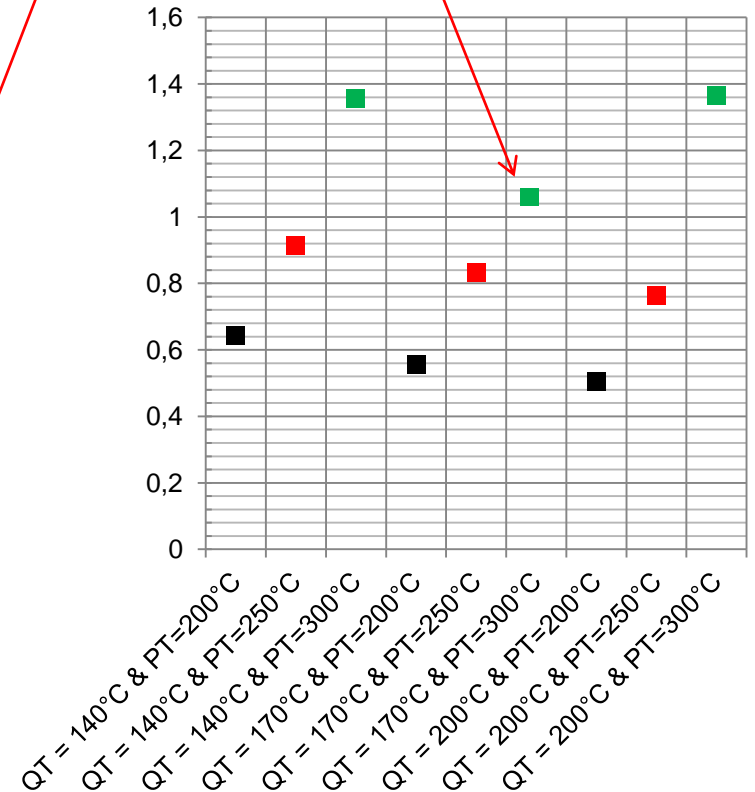
Results: Austenite carbon content

Evolution of austenite carbon content during partitioning step. Calculated using $\gamma[111]$

Problem during beam alignment step!



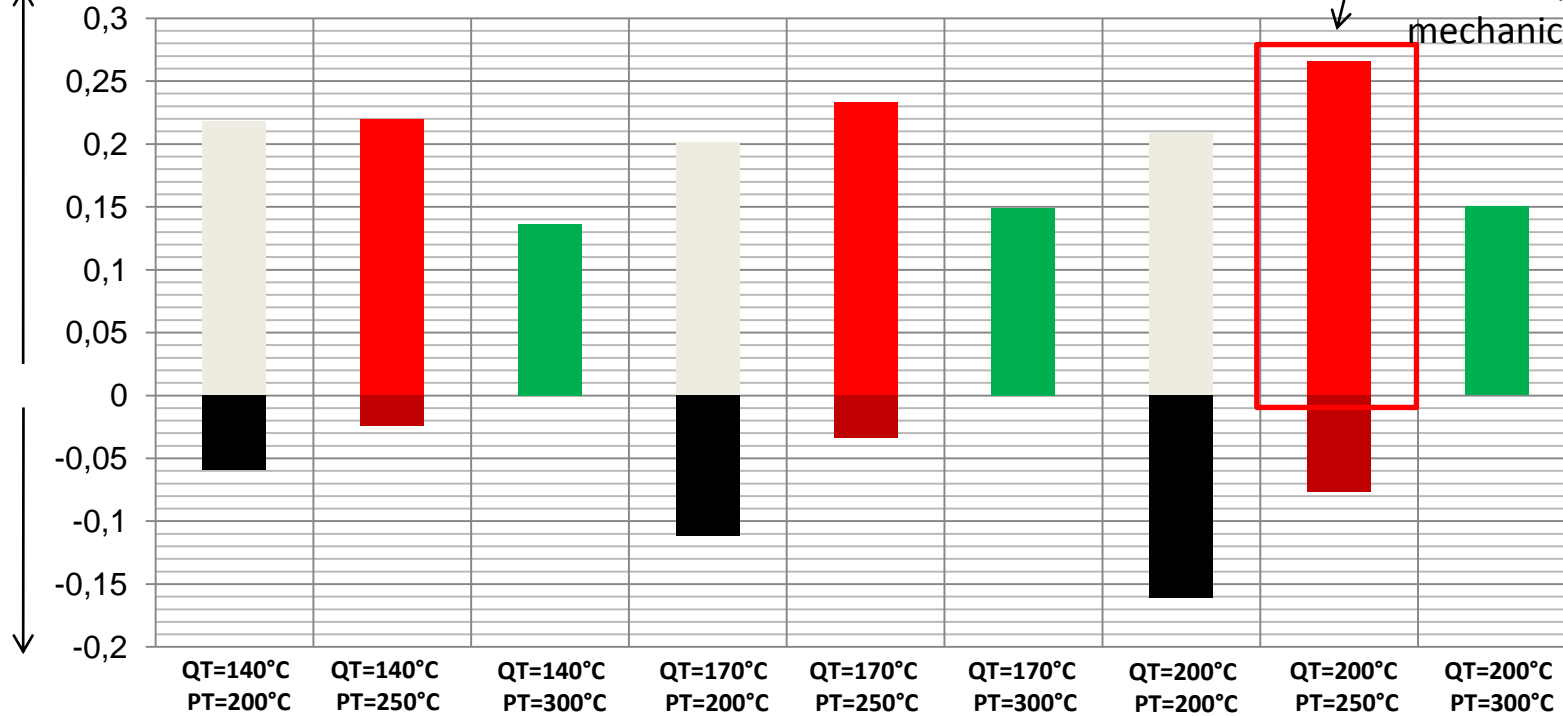
Final austenite carbon content



Results: Austenite chemical stability –

XRD

Amount of retained austenite after final cooling

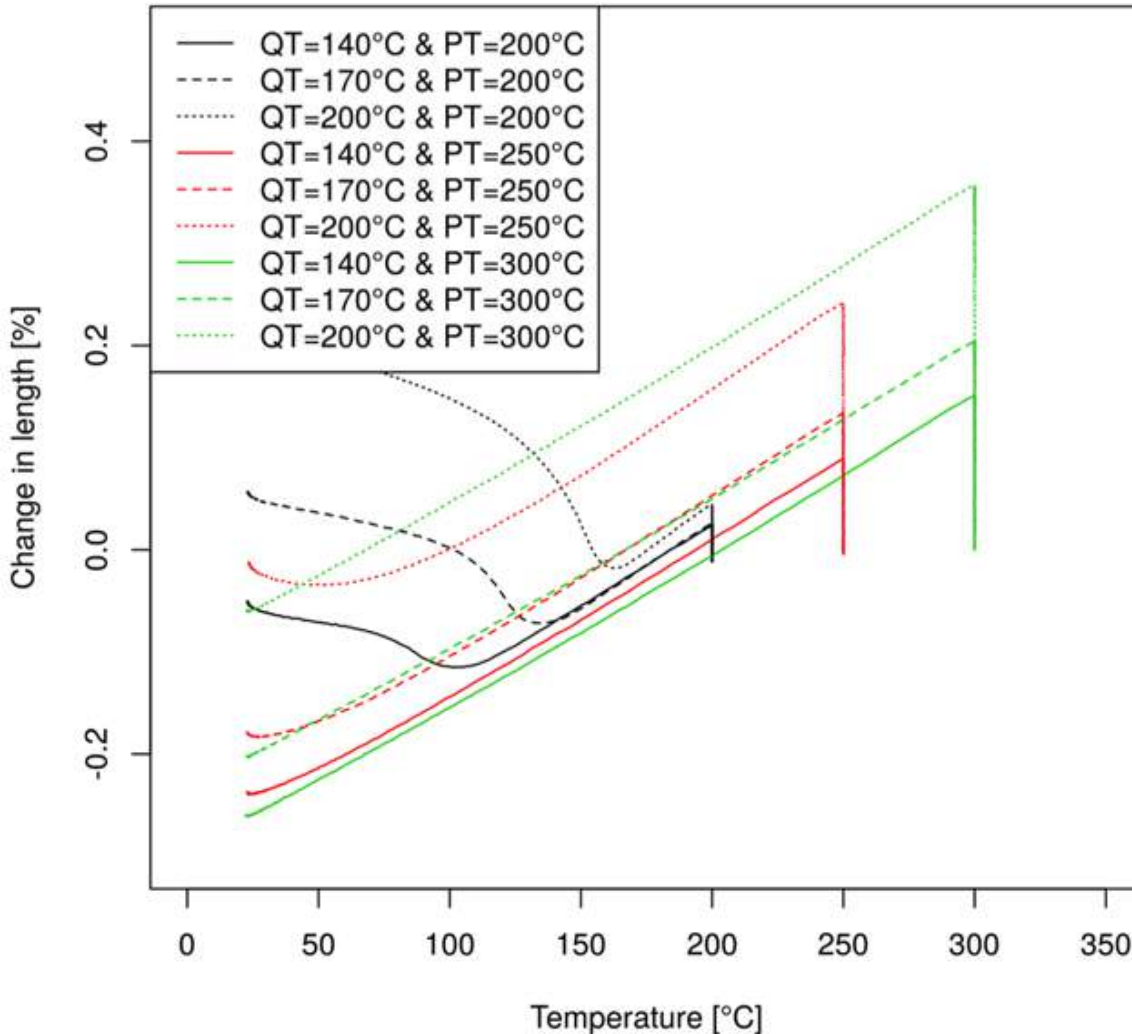


Despite the highest fraction of austenite, it might be mechanically unstable

Amount of austenite transformed during final cooling

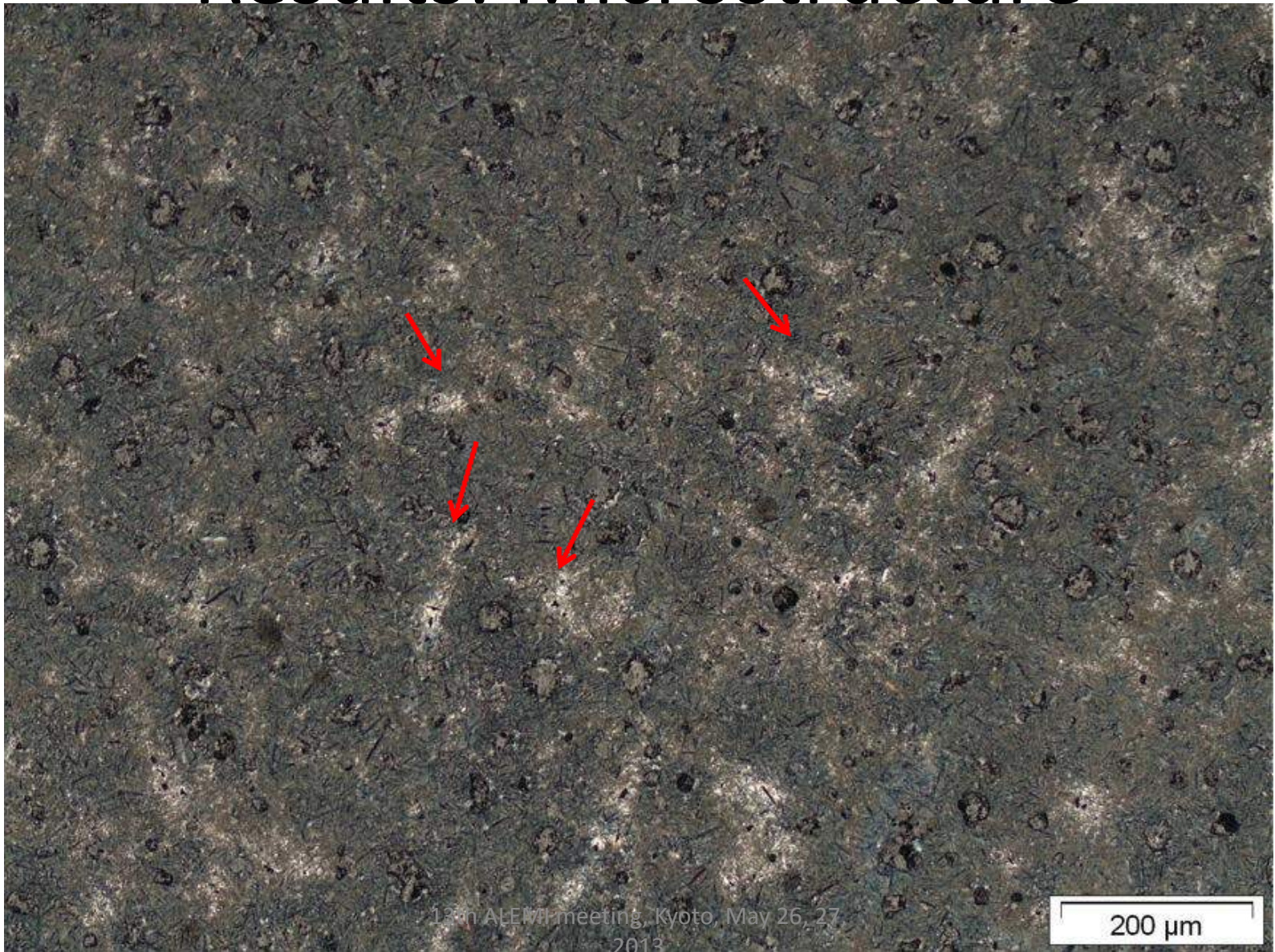
Samples partitioned at 300°C all converge to approximately the same amount of austenite. The amount of isothermal ferrite and athermal martensite formed during the initial quench is different though.

Results: Austenite chemical stability – dilatometry

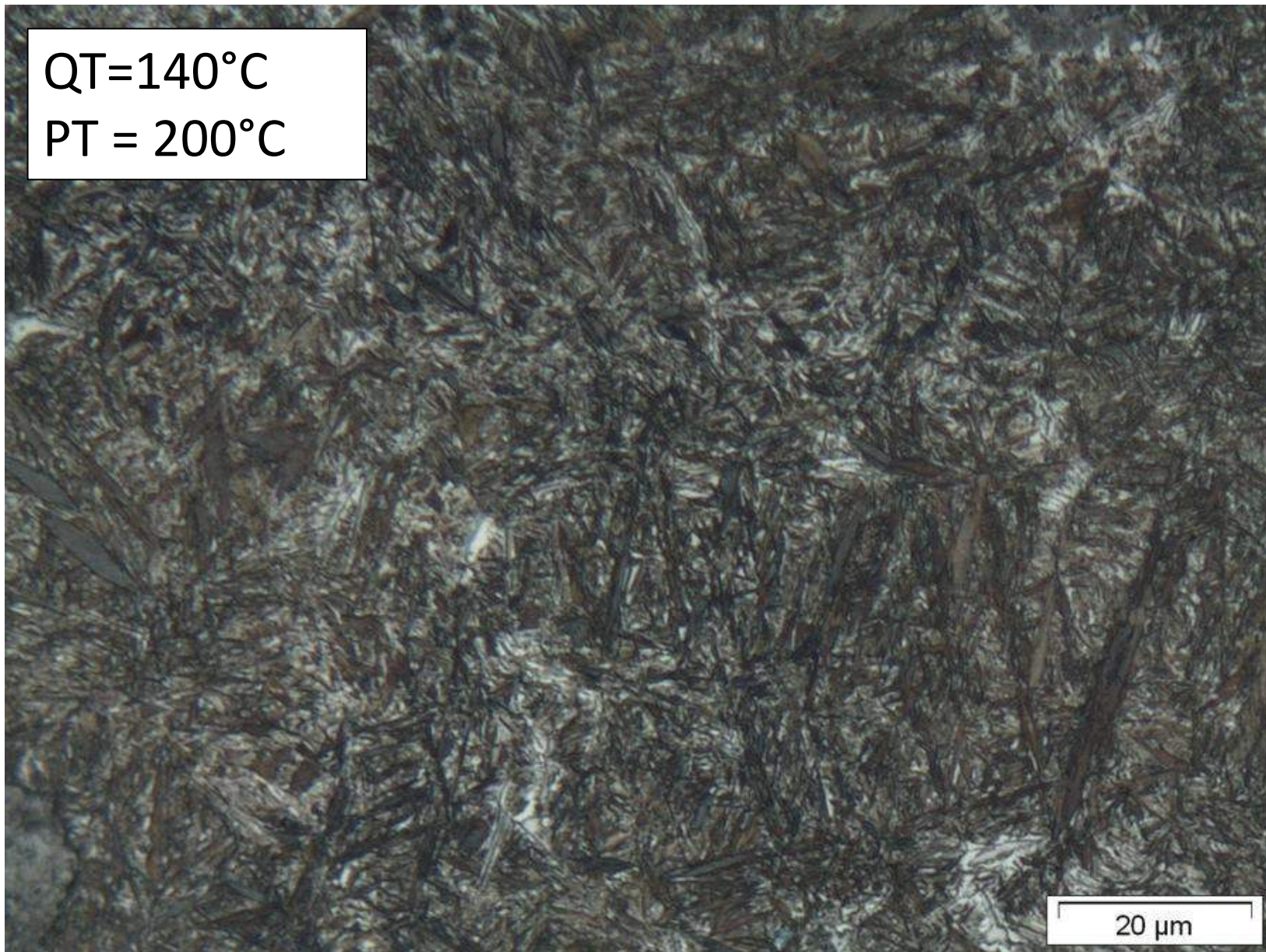


QT [°C]	PT [°C]	Ms [°C]
140	200	119
170	200	148
200	200	168
140	250	35
170	250	77
200	250	109
140	300	below RT
170	300	below RT
200	300	below RT

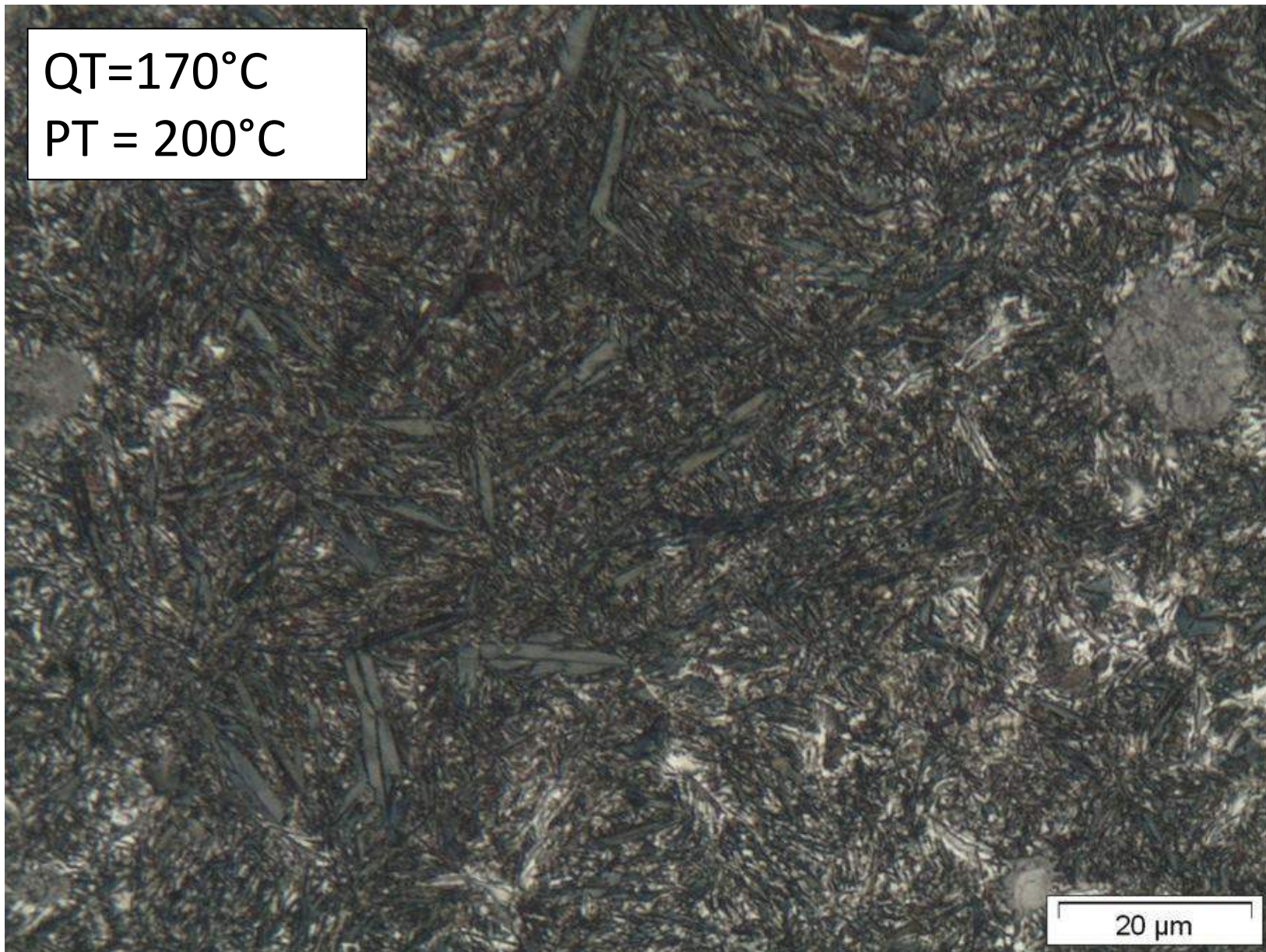
Results: Microstructure



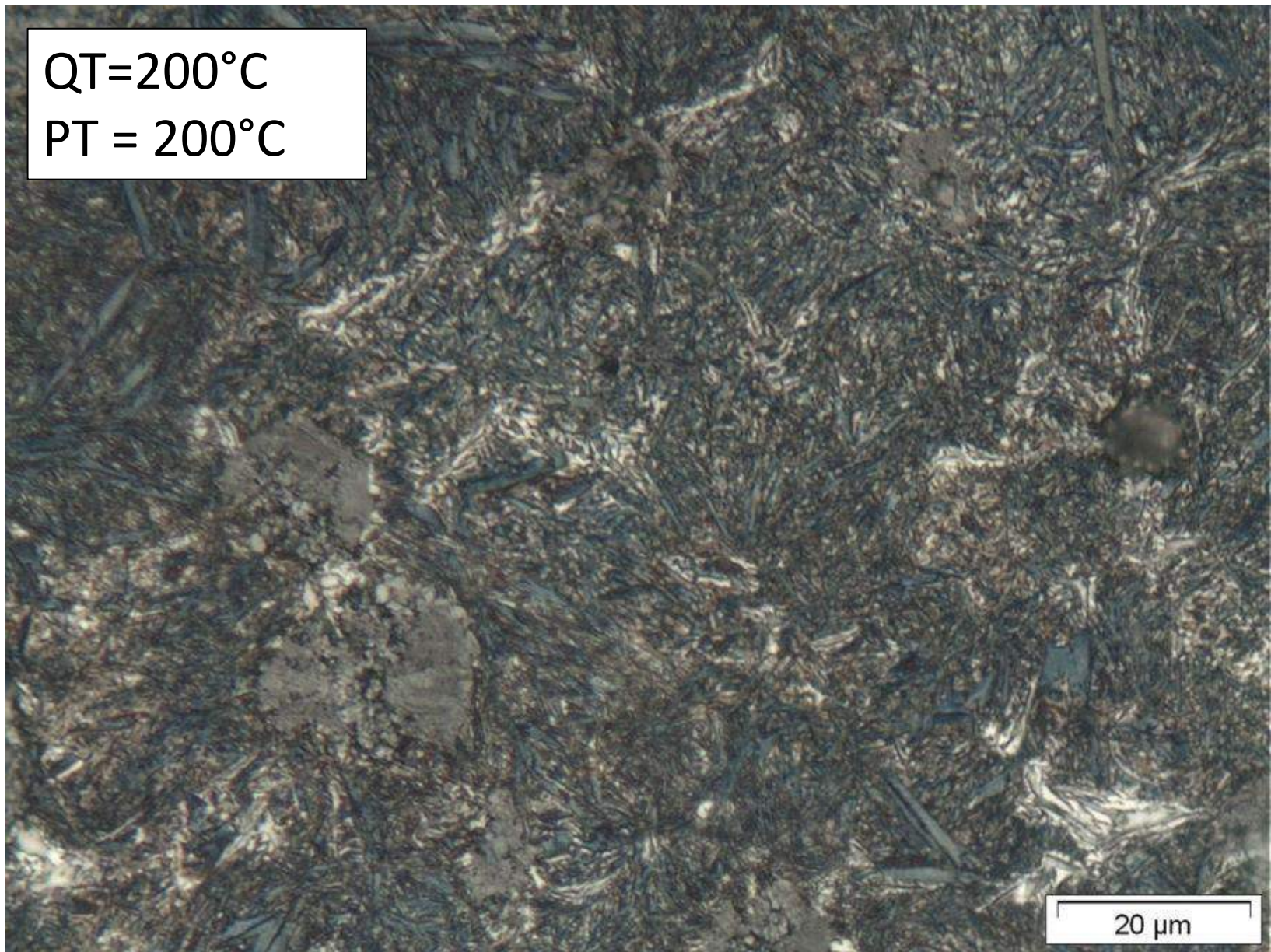
QT=140°C
PT = 200°C



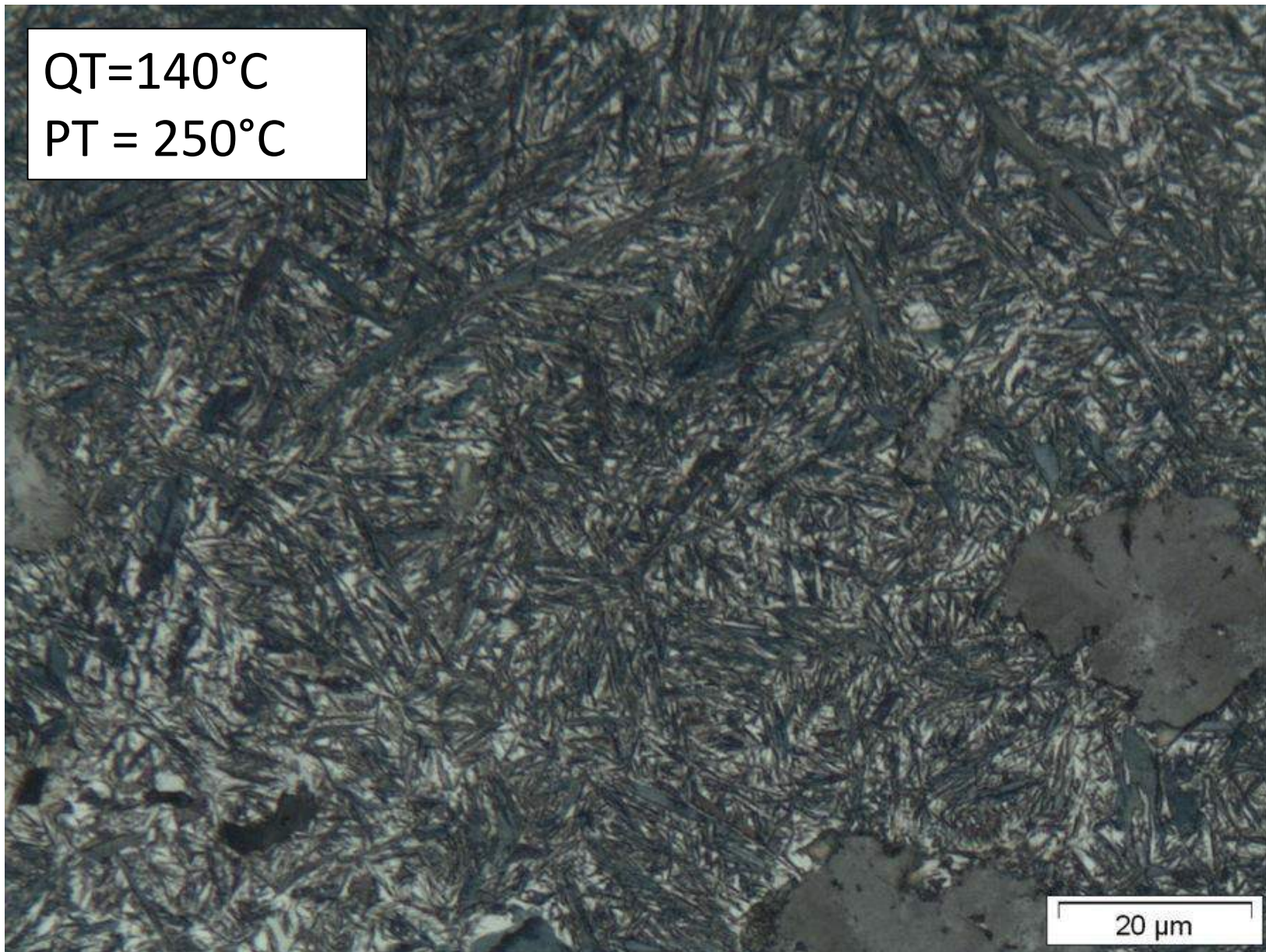
QT=170°C
PT = 200°C



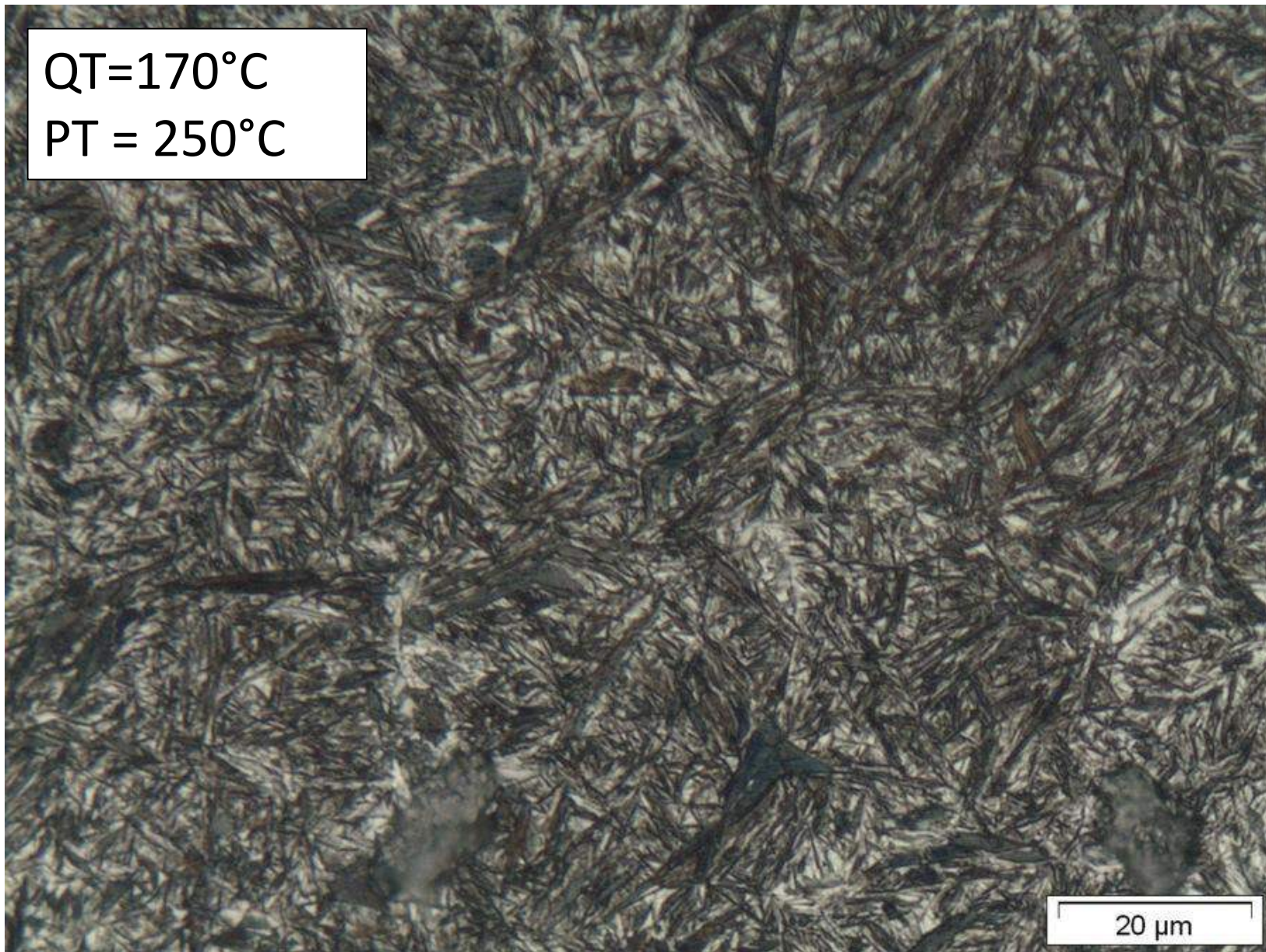
QT=200°C
PT = 200°C



QT=140°C
PT = 250°C

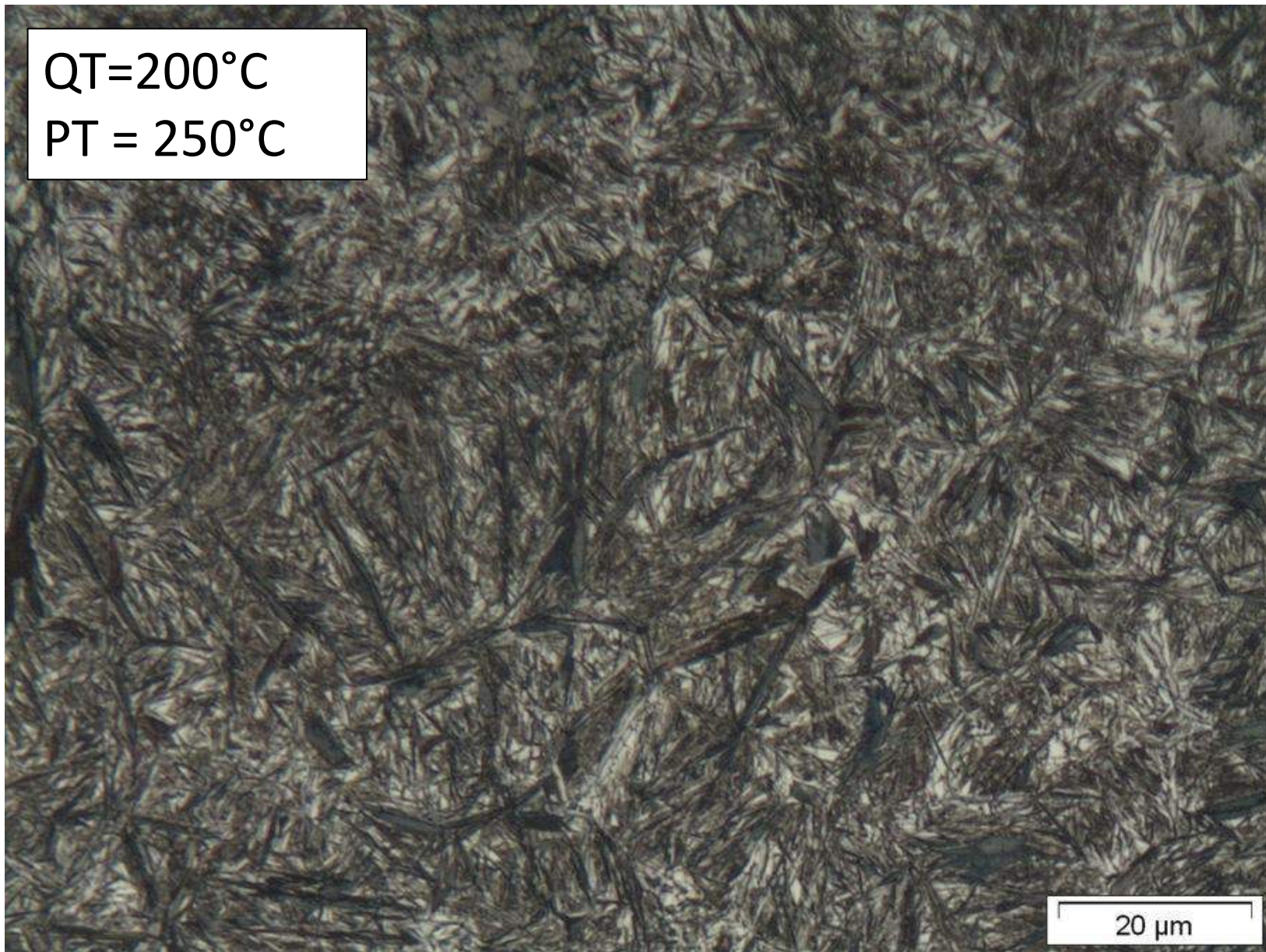


QT=170°C
PT = 250°C

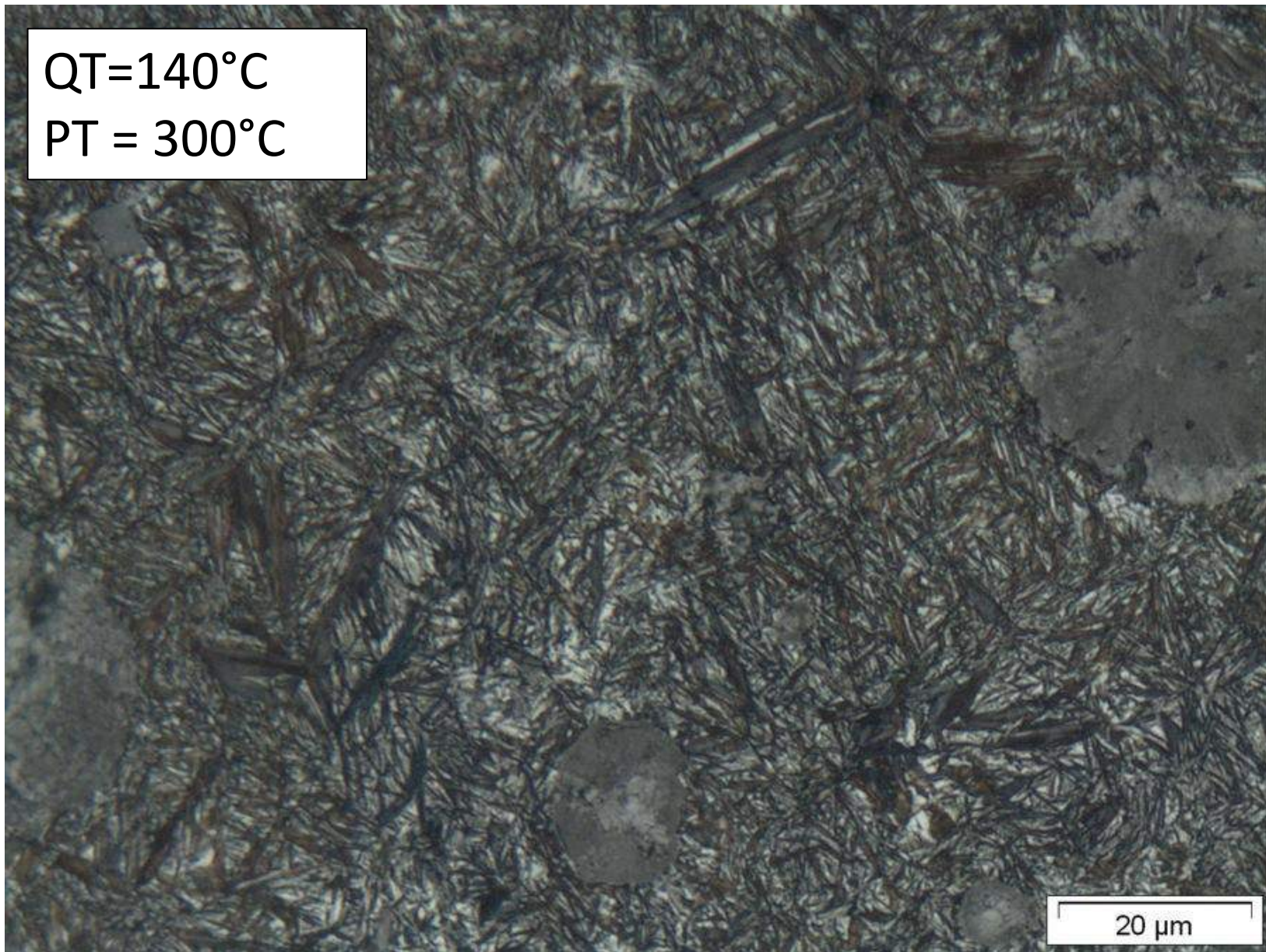


20 μm

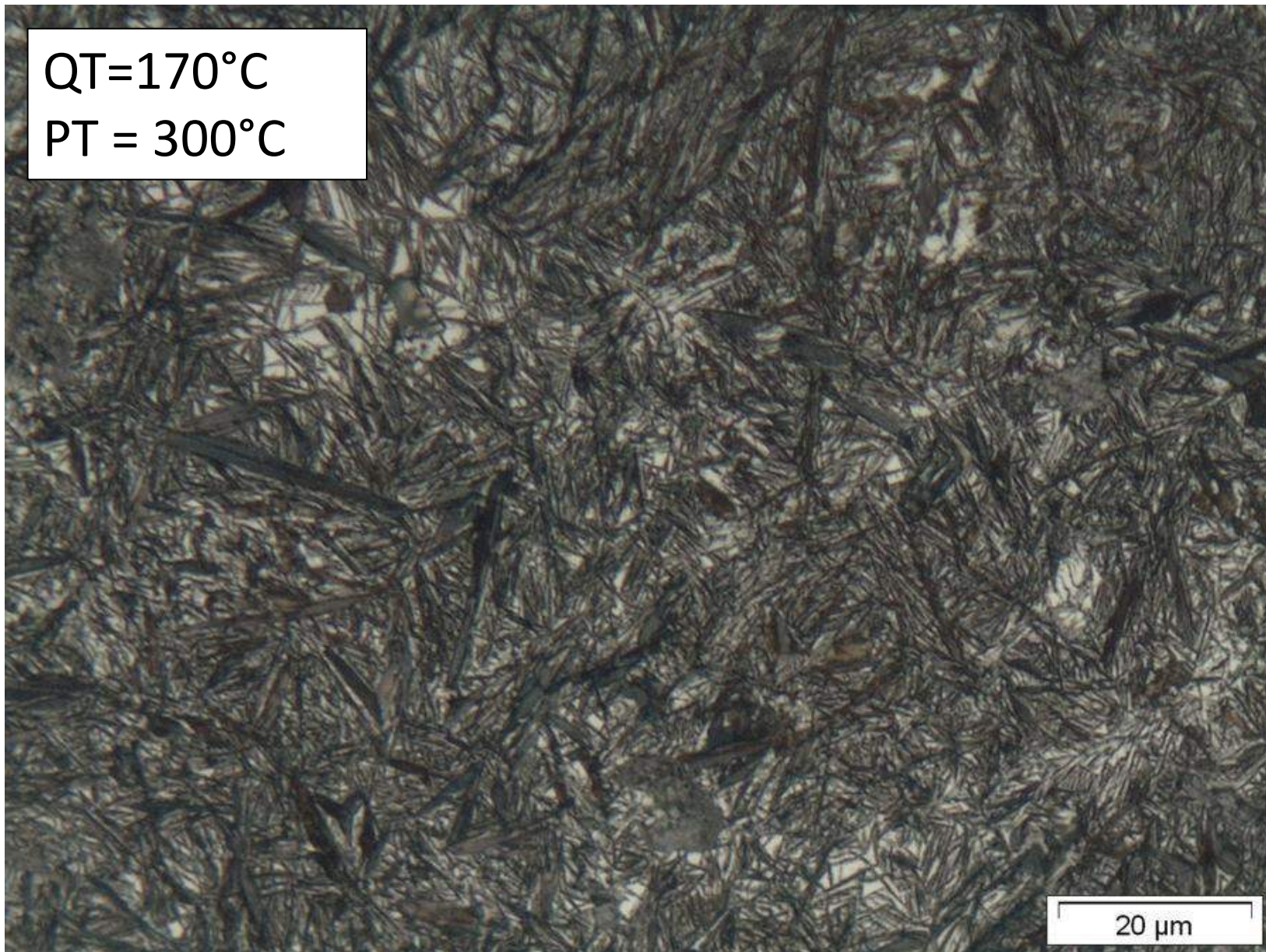
QT=200°C
PT = 250°C



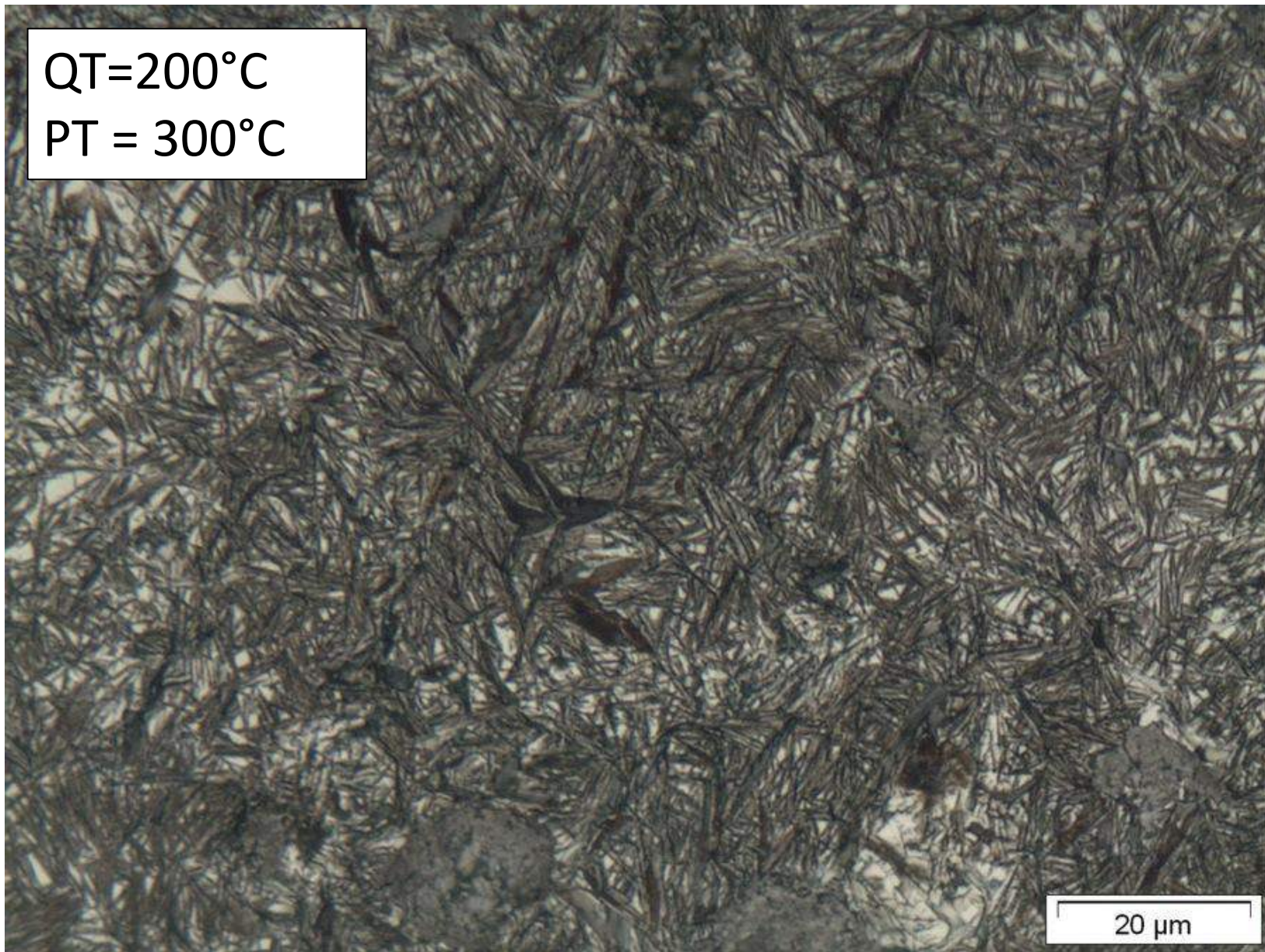
QT=140°C
PT = 300°C



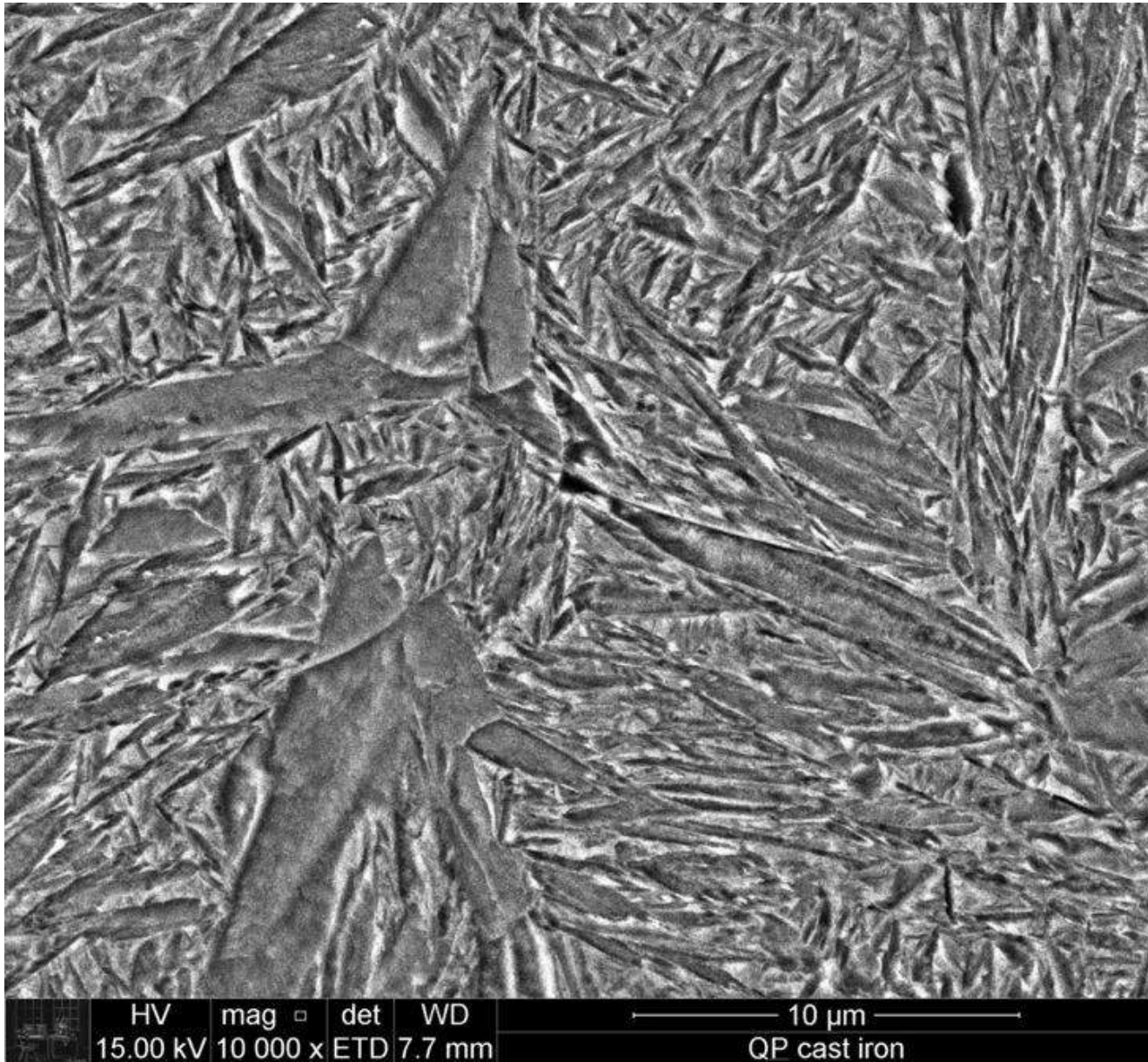
QT=170°C
PT = 300°C



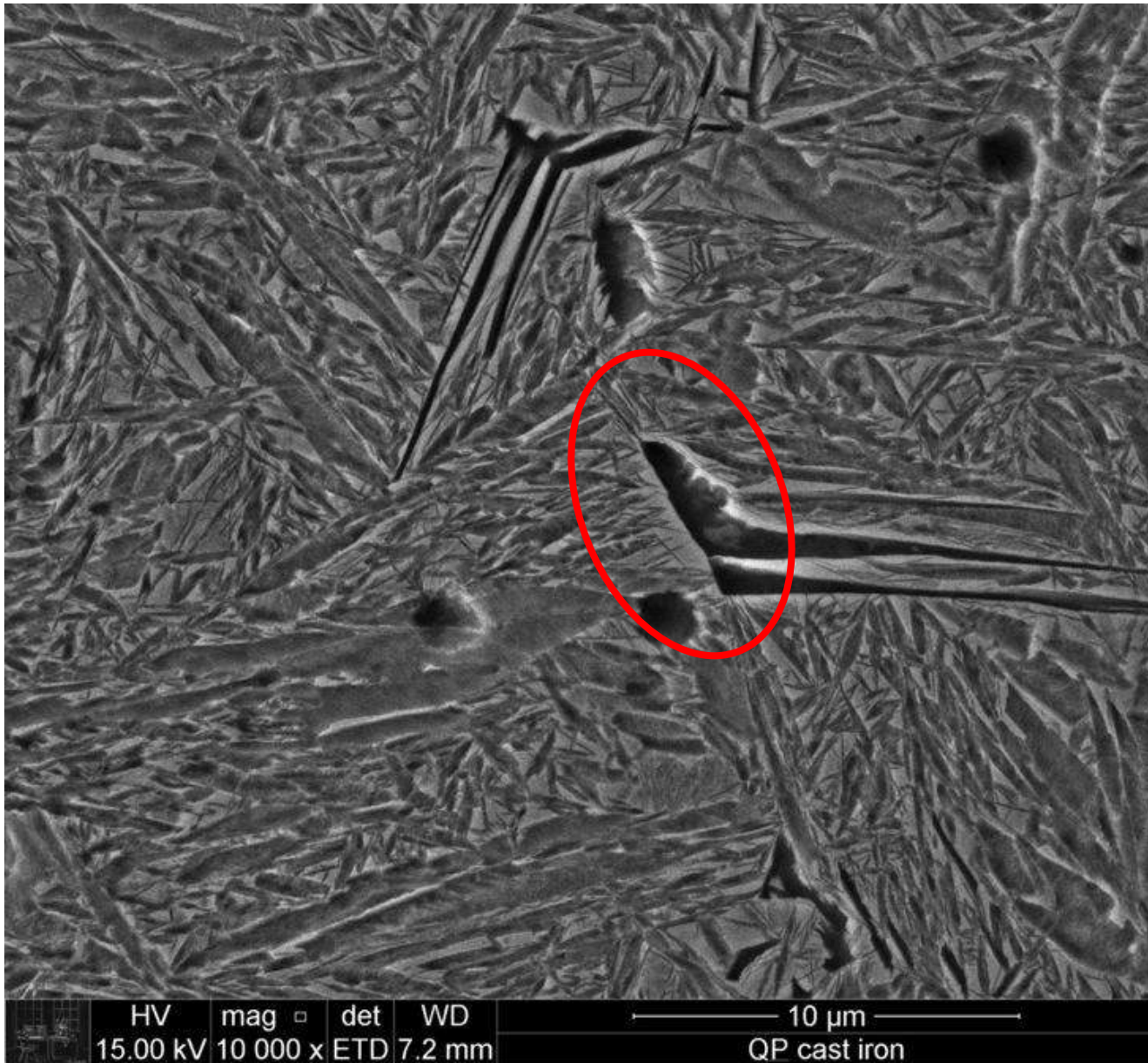
QT=200°C
PT = 300°C



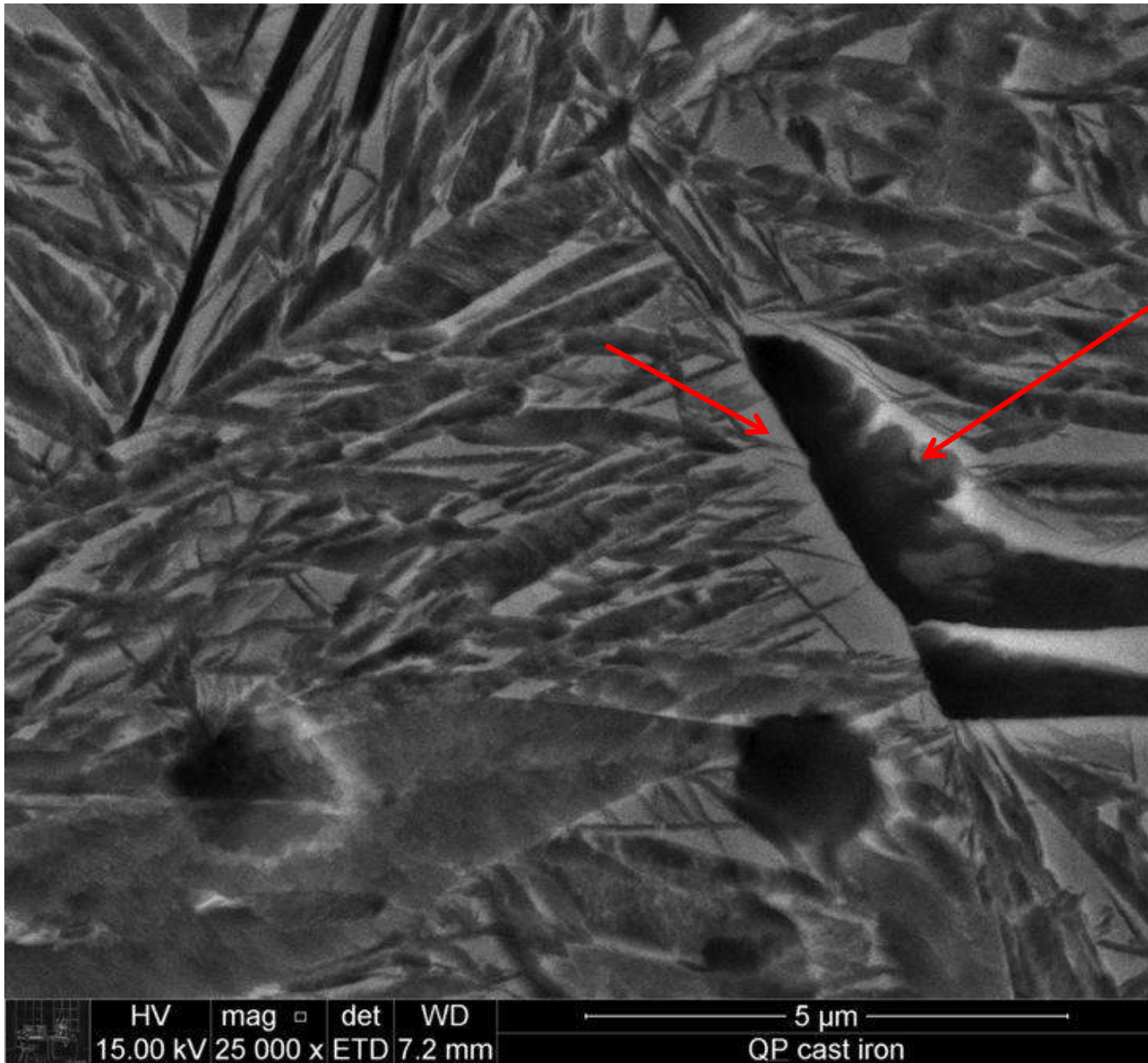
QT=140°C & PT=200°C



QT=140°C & PT=250°C

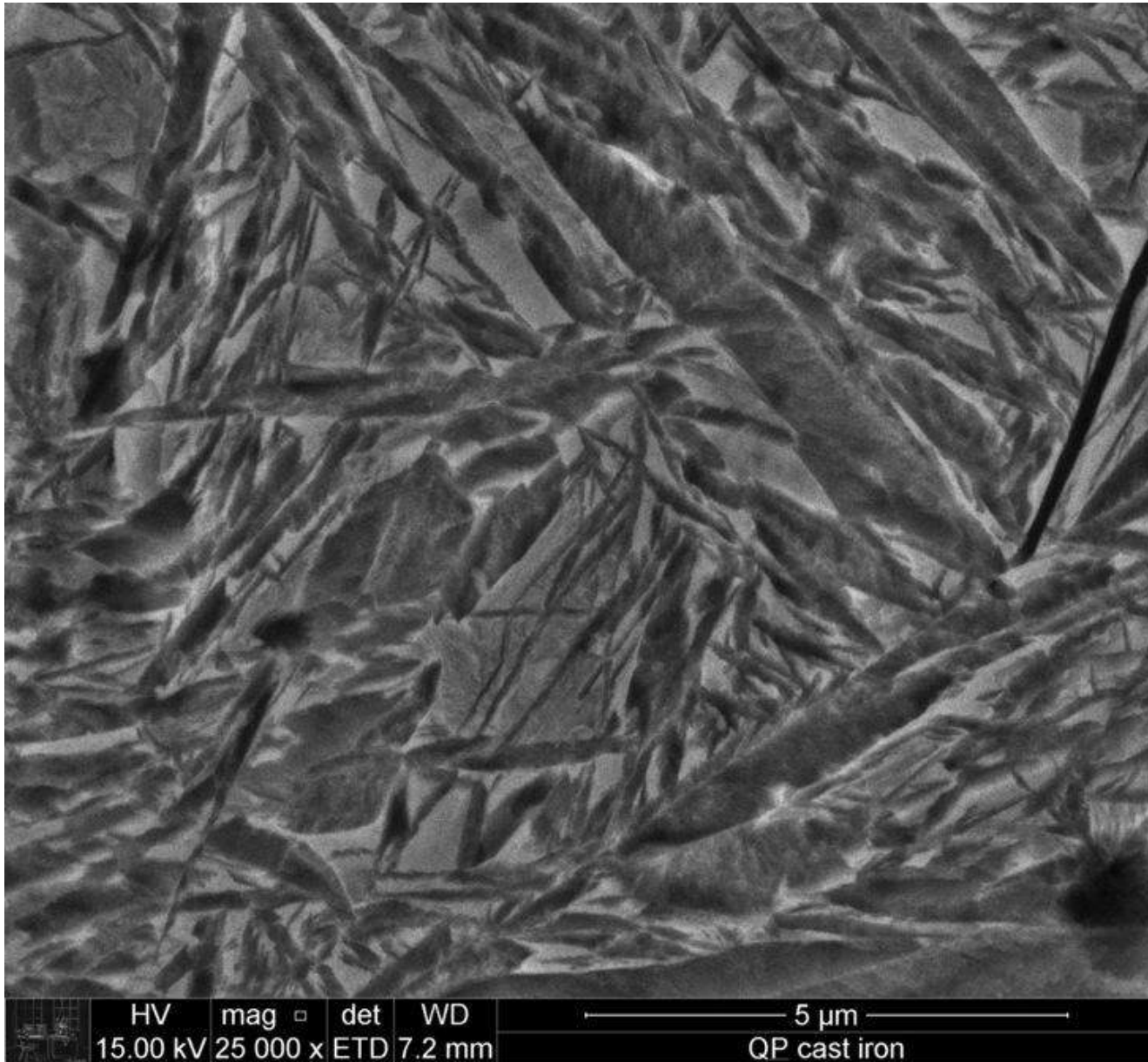


QT=140°C & PT=250°C

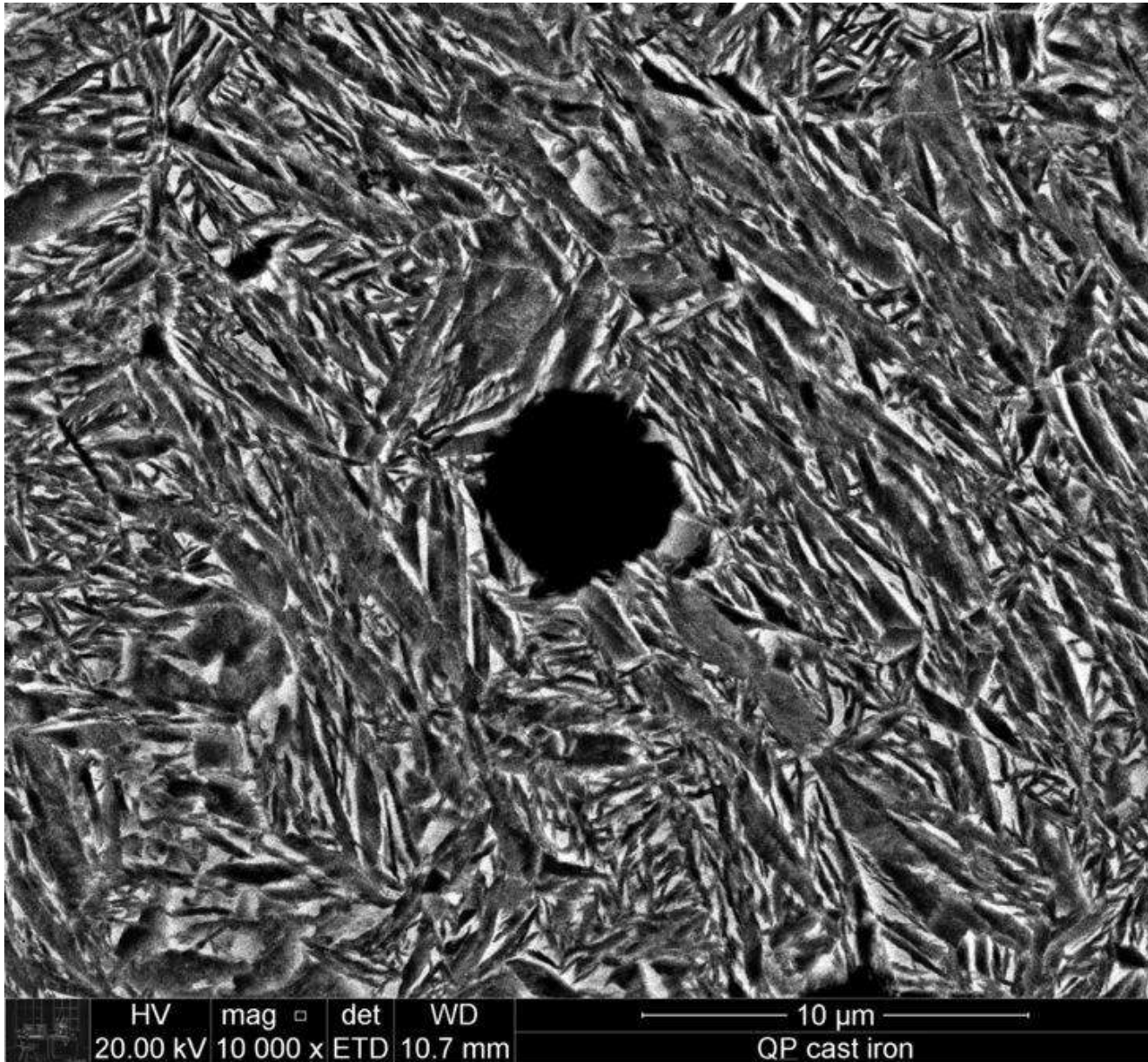


Ferrite formed during quenching

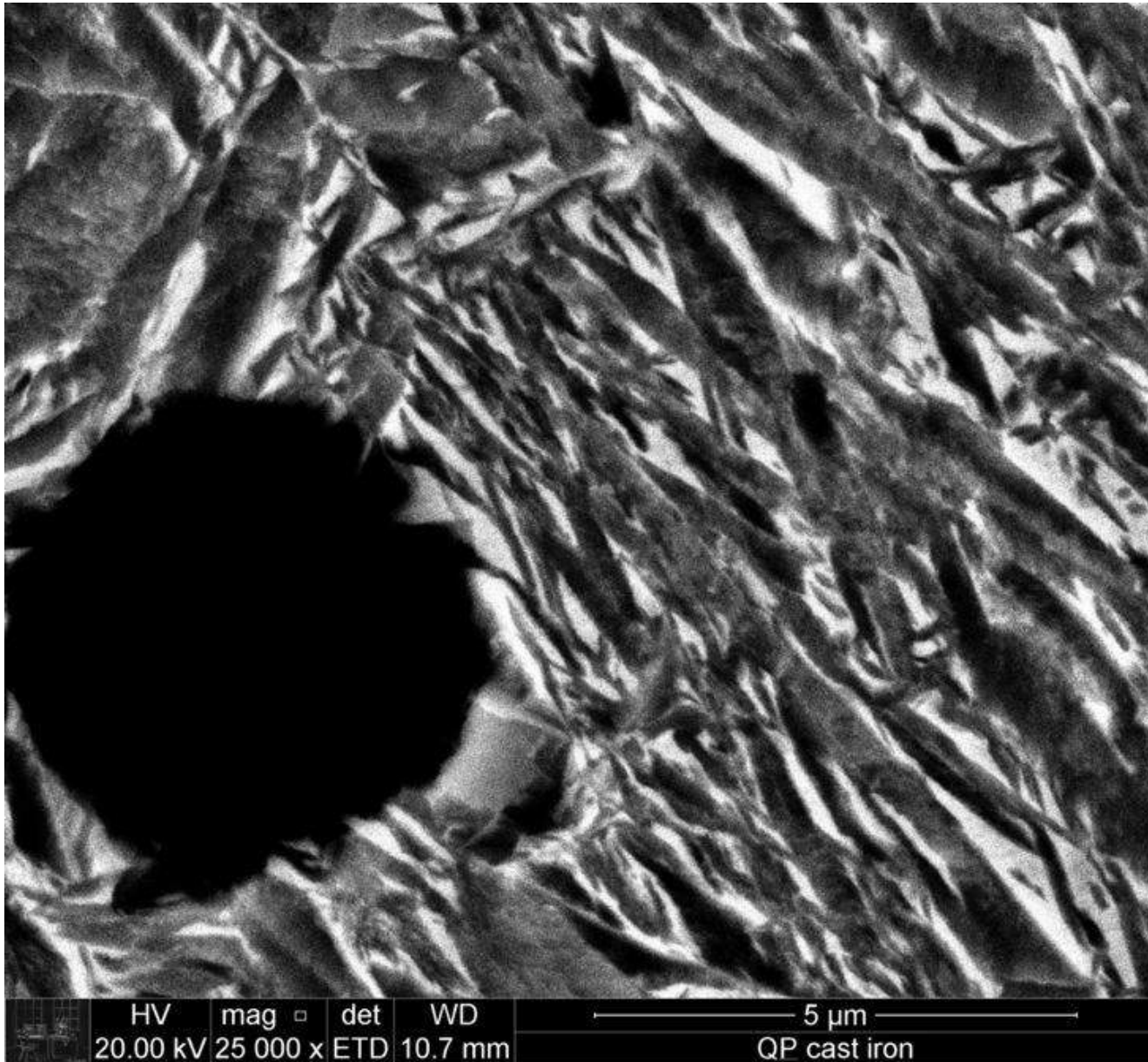
QT=140°C & PT=250°C

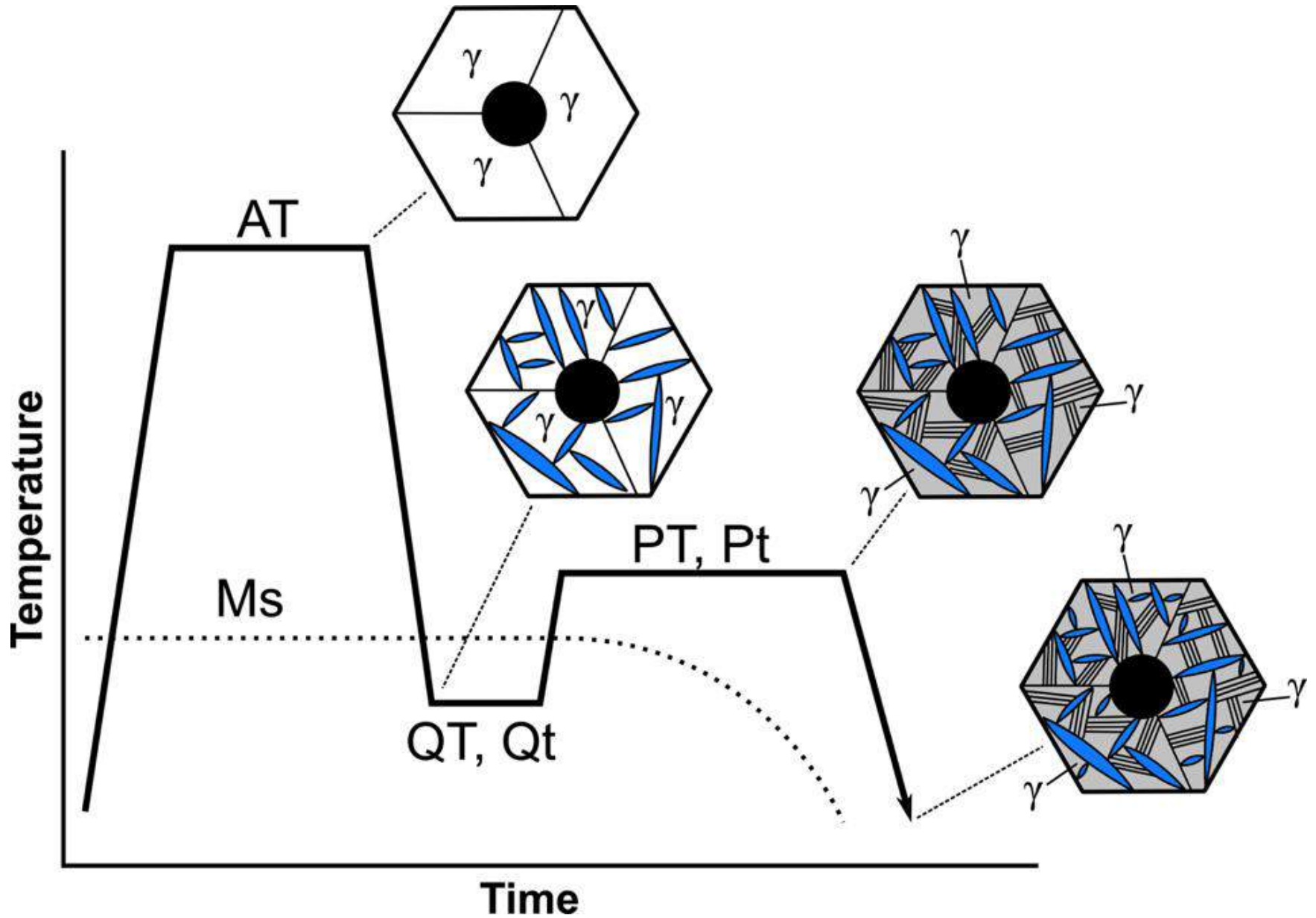


QT=140°C & PT=300°C



QT=140°C & PT=300°C





Concluding remarks

- The in situ DRX of the samples during Q&P, using synchrotron radiation was able to follow in real time the C enrichment of austenite.
- Surprisingly a large amount of α (or α') bcc Fe precipitation was also detected during partition at 250 and 300°C. The large increase in γ C-content is actually due to this α precipitation.
- Samples partitioned at 300°C all converge to approximately the same amount of austenite, even though the amount of isothermal ferrite and athermal martensite formed during the initial quench is different for different quenching temperatures.
- The morphology of the α formed is very similar to the martensite plates, unlike bainite usually found in ADI. More careful characterization work is needed to determine if we have isothermal martensite, thin plate martensite or just conventional carbide free bainite.

Aços microligados ARBL



www.tbg.com.br

Efeito da austenita retida na
fragilização por hidrogênio

Trabalho apoiado pela CBMM, FAPESP, e CNPq

Aços microligados ARBL

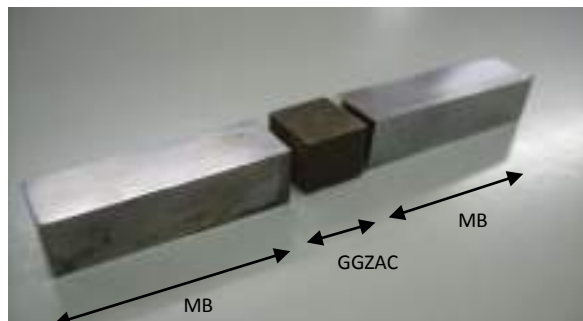
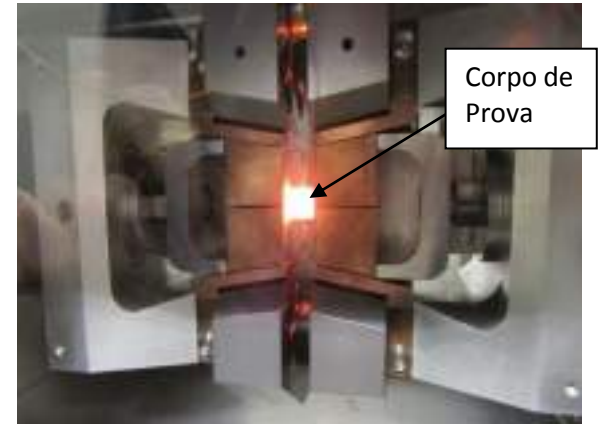
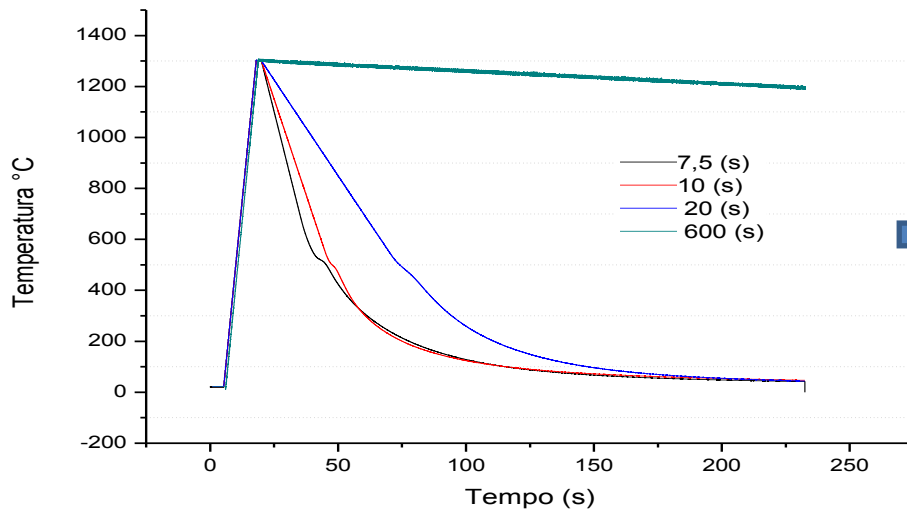
Até agora a austenita retida apareceu sempre como benéfica às propriedades mecânicas. Mas no caso da austenita retida nas zonas afetadas pelo calor da solda de aços para tubulações API X há indícios de que o microconstituente MA (martensita + austenita) tenha participação negativa na fragilização por hidrogênio



www.tbg.com.br

Efeito da austenita retida na fragilização por hidrogênio – Aços ARBL

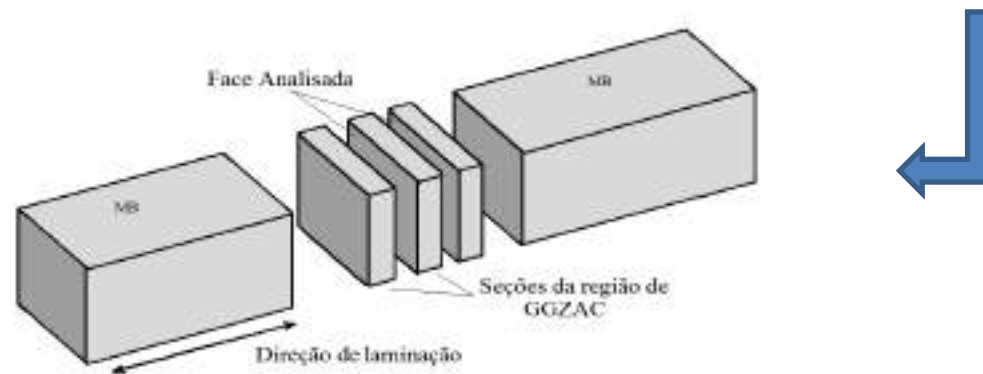
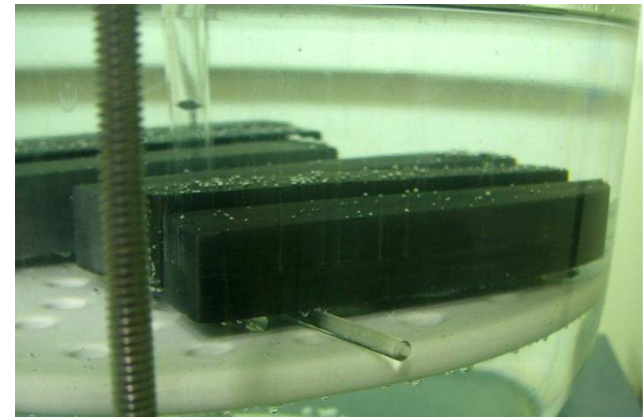
- Simulação de ciclos térmicos da região de Grão Grosseiro da Zona Afetada pelo Calor (GGZAC) para diferentes $\Delta t_{8/5}$ em dilatômetro Termomecânico Gleeble (LNLS).



Corpo de Prova Tratado termicamente.

Efeito da austenita retida na fragilização por hidrogênio – Aços ARBL

- Testes de HIC segundo a norma **NACE TM 0284** no material como recebido (Material Base) e nas regiões de GGZAC para diferentes $\Delta t_{8/5}$.



Efeito da austenita retida na fragilização por hidrogênio – Aços ARBL

- Microestruturas das regiões de GGZAC a diferentes tempos $\Delta t_{8/5}$. MO e MEV. Nital 2%.



MO e MEV. $\Delta t_{8/5}=600s$



MO e MEV. $\Delta t_{8/5}=10s$



MO e MEV. $\Delta t_{8/5}=20s$

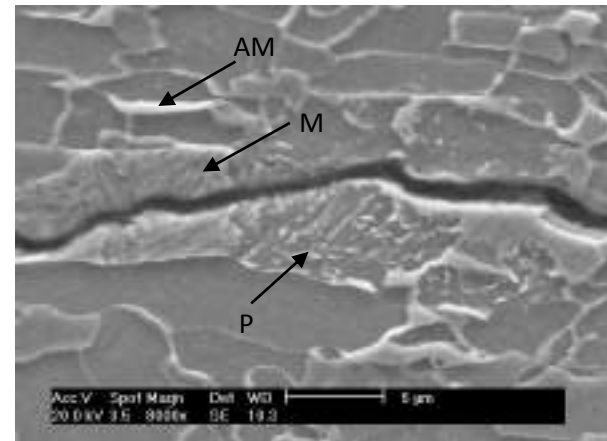
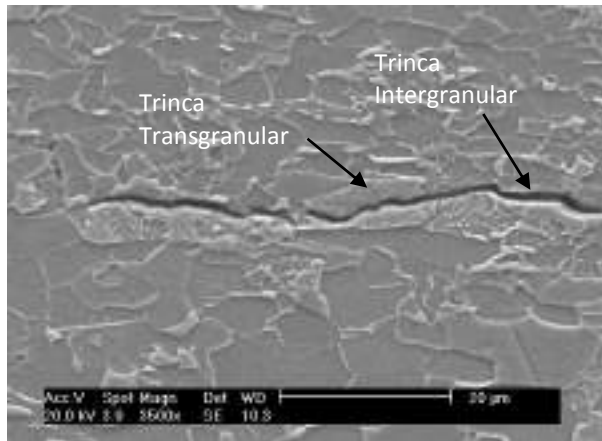


MO e MEV. $\Delta t_{8/5}=7,5s$

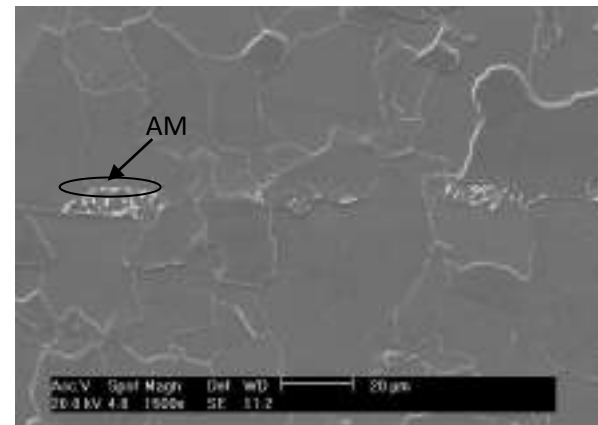
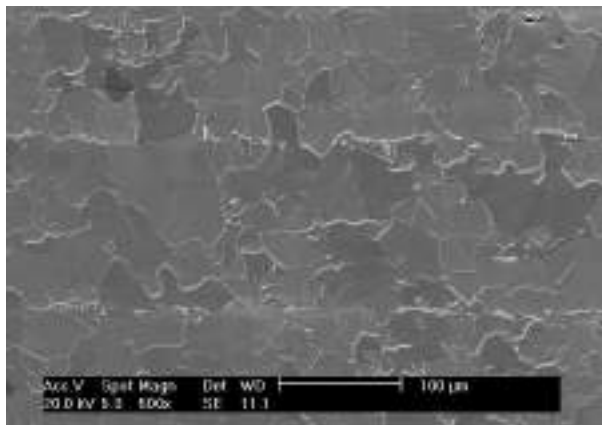
Efeito da austenita retida na fragilização por hidrogênio – Aços ARBL

Microestrutura após testes de HIC segundo a norma NACE TM0287. MEV. Nital 2%

MB



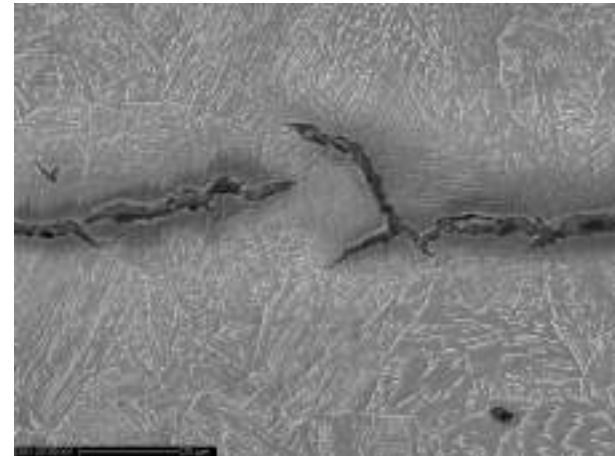
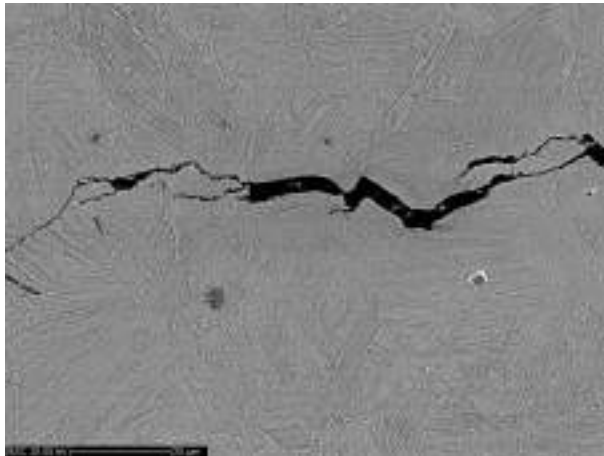
GGZAC
 $\Delta t_{8/5} = 600s$



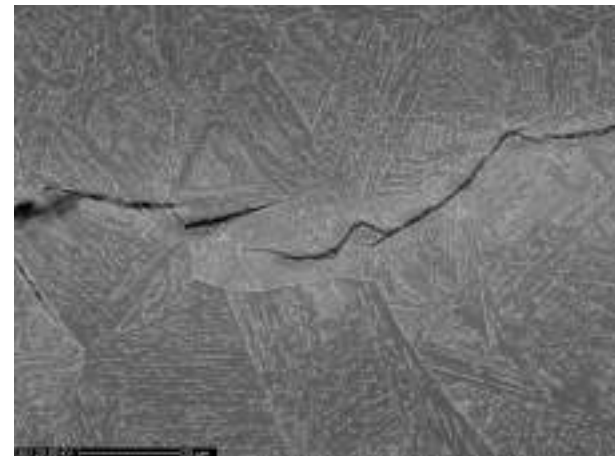
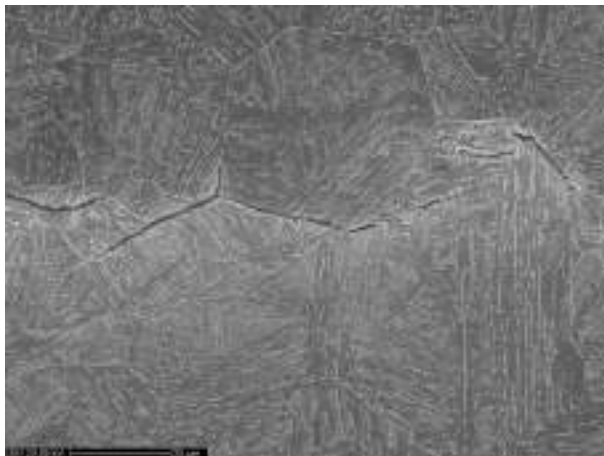
Efeito da austenita retida na fragilização por hidrogênio – Aços ARBL

Microestruturas após testes de HIC segundo a norma NACE TM0287. MEV. Nital 2%

GGZAC
 $\Delta t_{8/5} = 20s$



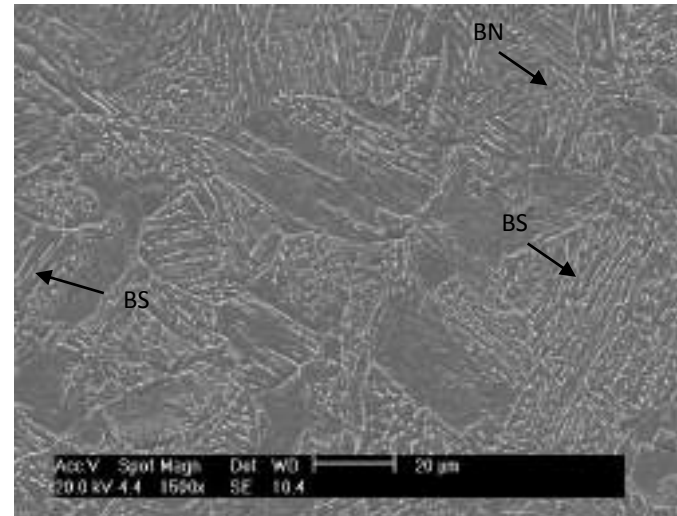
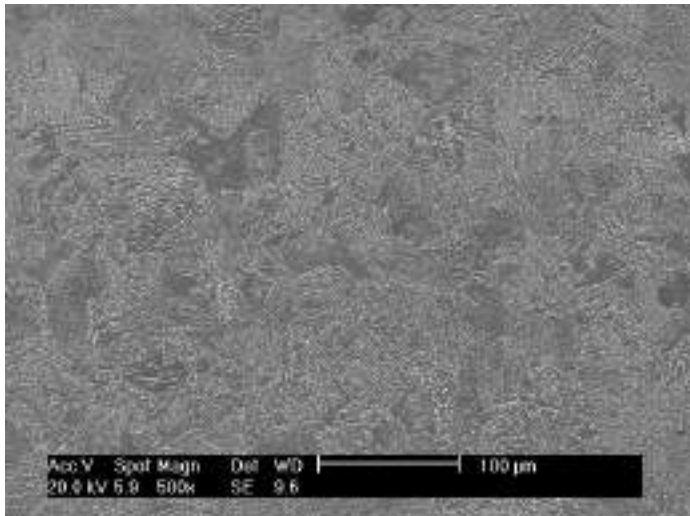
GGZAC
 $\Delta t_{8/5} = 10s$



Efeito da austenita retida na fragilização por hidrogênio – Aços ARBL

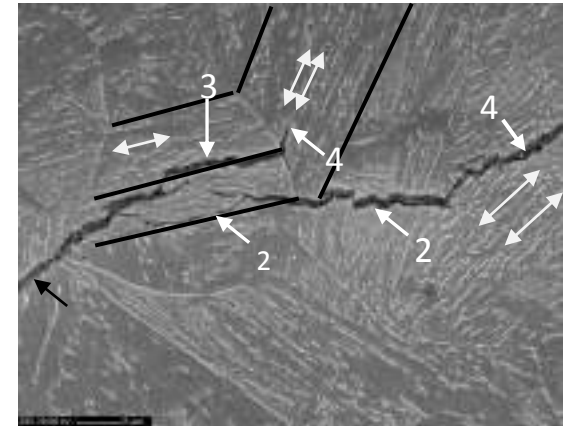
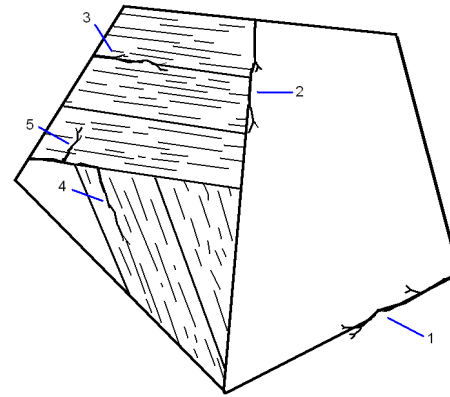
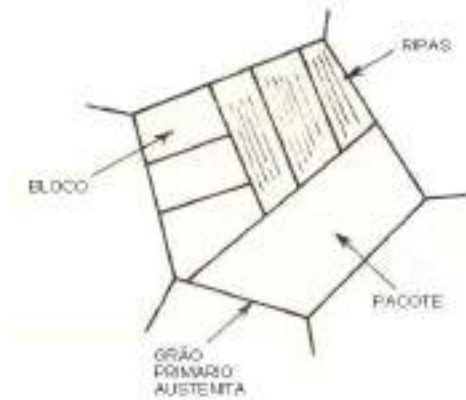
Resultados Testes de HIC segundo a norma NACE TM0287. MEV. Nital 2%

GGZAC
 $\Delta t_{8/5} = 7,5s$

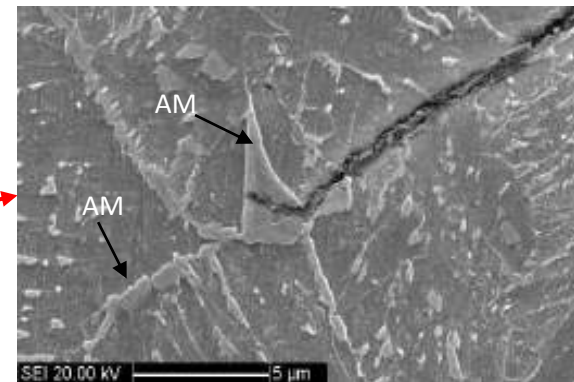
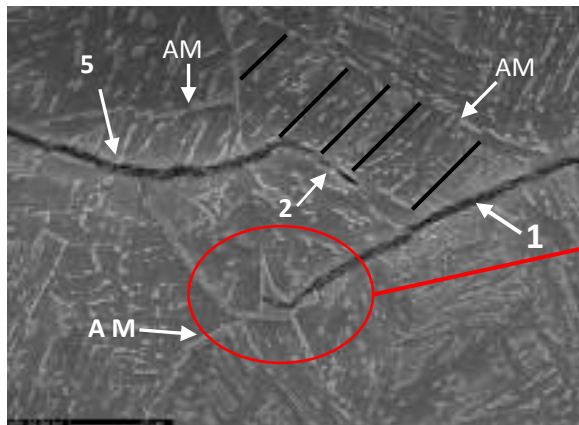


Efeito da austenita retida na fragilização por hidrogênio – Aços ARBL

Discussão



GGZAC
 $\Delta t_{8/5} = 10s$



Efeito da austenita retida na fragilização por hidrogênio – Aços ARBL

Resultados

- A diminuição do tempo $\Delta t_{8/5}$ para 7,5s após austenitização, aumenta a quantidade de austenita retida (Dif raios X) entre as placas de ferrita bainítica. Para menores tempos a austenita fica instável podendo transformar em martensita, ao passo que para maiores tempos pode se decompor precipitando cementita(?) Necessita confirmação usando MET!

-A presença de AM nos contornos de grão primário de austenita e em sub-contornos na forma de lamina finas entre as placas de ferrita bainítica "interlath austenite" é visivelmente maior na linha central, resultado da segregação de elementos durante o lingotamento. Também estudado por Li [1].

- A segregação de elementos como o Mn na região central da espessura ajudou a baixar a temperatura A_{r3} permitindo a formação de bainita isenta de carboneto e martensita.

[1] Y. Li and T. N. Baker, "Effect of morphology of martensite–austenite phase on fracture of weld heat affected zone in vanadium and niobium microalloyed steels," *Materials Science and Technology*, vol. 26, no. 9, pp. 1029–1040, Sep. 2010.

Efeito da austenita retida na fragilização por hidrogênio – Aços ARBL

Incertezas (afirmações contraditórias encontradas na literatura)

- A presença de fase gama estável nos contornos de grão e sub-grão pode ajudar a aumentar a tenacidade dos aços ARBL.
ou

-A austenita retida instável pode transformar parcialmente para martensita fresca diminuindo a tenacidade dos contornos e fragilizando o material.

-Durante o crescimento de um pacote ou bloco de bainita dentro de um grão primário de austenita, o C se particiona à frente da interface saturando a austenita e incentivando à retenção da mesma.

- O AM realmente para o crescimento de trincas?. Também discutido por Y. Li and T. N. Baker [78].

FUTURO

-O futuro da pesquisa foca-se no entendimento da difusão de carbono durante o revenido dos aços microligados para a obtenção de placas de austenita estável “inter-laths” em estruturas bainíticas.