

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE – FURG
Escola de Engenharia
Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica - PPMec

Felipe Sette Grohs

**ANÁLISE DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E
MICROESTRUTURAIS DE UM AÇO ESTRUTURAL MICROLIGADO COM V-
Nb-Ti APÓS TRATAMENTO SUBZERO E TRATAMENTO CRIOGÊNICO
PROFUNDO**

Dissertação para Obtenção do Título de
Mestre em Engenharia Mecânica

Rio Grande
2019

FELIPE SETTE GROHS

**ANÁLISE DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E
MICROESTRUTURAIS DE UM AÇO ESTRUTURAL MICROLIGADO COM V-
Nb-Ti APÓS TRATAMENTO SUBZERO E TRATAMENTO CRIOGÊNICO
PROFUNDO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Rio Grande, como requisito para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Jorge Luis Braz Medeiros

Rio Grande
2019

FELIPE SETTE GROHS

**ANÁLISE DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E MICROESTRUTURAIS DE
UM AÇO ESTRUTURAL MICROLIGADO COM V-Nb-Ti APÓS TRATAMENTO
SUBZERO E TRATAMENTO CRIOGÊNICO PROFUNDO**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da
Universidade Federal do Rio Grande, como
requisito para obtenção do Título de Mestre
em Engenharia Mecânica.

Data: ____/____/____

Resultado: _____

Banca Examinadora:

Orientador: Professor Jorge Luis Braz Medeiros, Dr. (PPMec/FURG)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Paulo Sergio Grohs e Silvana Sette de Paula, por terem me apoiado em todos os momentos da minha vida e por terem acreditado em mim mesmo nas fases mais difíceis.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica – PPMec e à Universidade Federal do Rio Grande pelo apoio dado para a realização deste trabalho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Jorge Luis Braz Medeiros, por todo apoio, compreensão e pelos valiosos ensinamentos dados, tanto no âmbito profissional, quanto no pessoal.

Ao coordenador Prof. Dr. Luciano Volcanoglo Biehl pela dedicação dada ao programa e todo apoio dado aos alunos.

Aos colegas do programa, por toda troca de conhecimento que tivemos durante o período em que convivemos diariamente. Em especial aos colegas Hektor Borges, Matheus Martins, Ângelo Bonamigo e Maurício da Silva pela enorme contribuição.

Aos também colegas e amigos, Amanda Tavares e Eder Bicharra por todo companheirismo que tivemos para com o outro.

À técnica do LaPes, Thaís Passos, por toda disponibilidade e auxílio durante os ensaios realizados.

Aos técnicos da Oficina de Usinagem da FURG, Bruno e Cristiano, pela contribuição na confecção dos corpos de prova utilizados no trabalho.

Ao CEME-SUL da FURG, em especial aos seus integrantes Rudmar Krumreick, Caroline Ruas e Wiliane Francisco.

Ao CIA da FURG, em especial ao químico Diego Cabrera pela disponibilização e por toda ajuda durante os tratamentos com nitrogênio líquido.

Ao Laboratório de Microbiologia Celular da FURG, em especial à Luiza Medeiros pela contribuição nos tratamentos no Ultrafreezer.

Ao Laboratório de Fabricação Mecânica do IFSul-rio-grandense, em especial ao Professor Marcos Caçador pelo auxílio na confecção dos corpos de prova.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	IV
AGRADECIMENTOS	V
LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	X
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XI
RESUMO.....	XIII
ABSTRACT.....	XIV
1 INTRODUÇÃO	15
1.1 JUSTIFICATIVA	16
1.2 OBJETIVOS	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 AÇOS DE ALTA RESISTÊNCIA E BAIXA LIGA (ARBL).....	17
2.2 PROCESSO TMCP E SUA INFLUÊNCIA NOS ASPECTOS METALÚRGICOS	17
2.3 ELEMENTOS MICROLIGADOS E TRANSFORMAÇÕES ALOTRÓPICAS	24
2.4 TRATAMENTOS CRIOGÊNICOS.....	26
2.5 ALTERAÇÕES MICROESTRUTURAIS DECORRENTES DO TRATAMENTO CRIOGÊNICO	29
2.6 DETERMINAÇÃO DE FASES PRESENTES ATRAVÉS DE DIFRAÇÃO DE RAIO-X.....	33
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
3.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL	35
3.2 FABRICAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	37
3.3 TRATAMENTOS COM TEMPERATURA ABAIXO DE 0 °C.....	39
3.4 ENSAIO DE TRAÇÃO.....	43
3.5 MICROSCOPIA ÓTICA.....	44
3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	45
3.7 ENSAIO DE MICRODUREZA VICKERS	46
3.8 DIFRAÇÃO DE RAIO-X	47
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
4.1 CARACTERIZAÇÃO INICIAL.....	49
4.2 ANÁLISE DA MICROESTRUTURA	51
4.3 ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDS) ...	55

4.4	PERFIL DE MICRO DUREZA VICKERS	58
4.5	ENSAIO DE TRAÇÃO.....	59
4.6	ESPECTROS OBTIDOS POR DIFRAÇÃO DE RAIO-X.....	63
5	CONCLUSÕES	67
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	68
	REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO	69
	APÊNDICE.....	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mudanças microestruturais durante o processo TMCP.	21
Figura 2 - Diagrama de transformação da austenita durante os processos de laminação.	23
Figura 3 - Tamanho de grão do processo de (a) laminação convencional e do (b) TMCP	24
Figura 4 - Tratamento criogênico profundo	28
Figura 5 - Organograma deste trabalho	35
Figura 6 - Espectrômetro de emissão ótica	36
Figura 7 - Dimensões do corpo de prova para caracterização do aço	37
Figura 8 - Fresadora horizontal marca Heinz do IFSul Pelotas.	38
Figura 9 – CP para ensaio de tração.	39
Figura 10 - Ultrafreezer Thermoscientific TSX60086D do laboratório de biologia molecular da FURG.	40
Figura 11 - Corpo de prova adaptado para tratamento de criogenia por imersão em nitrogênio líquido.	42
Figura 12 - Amostras retornando à temperatura ambiente após o processo de criogenia.	43
Figura 13 - Equipamento marca Instron modelo EMIC 23-300 do LaPes da FURG.	44
Figura 14 - Microscópio ótico Olympus GX 51S.	45
Figura 15 - MEV JEOL JSM-6610LV	46
Figura 16 - Microdurômetro Shimatzu HMV-2T	46
Figura 17 - Difrátômetro de raio-X D8 Advance Bruker.	47
Figura 18 - Microscopia ótica da amostra sem tratamento.	52
Figura 19 - Comparação das micrografias óticas das amostras (a) sem tratamento, (b) com tratamento subzero e (c) com tratamento criogênico profundo.	53
Figura 20 - Imagens de MEV para as amostras (a) sem tratamento, (b) com tratamento subzero e (c) com tratamento criogênico profundo.	54
Figura 21 - Região analisada por EDS na amostra sem tratamento.	55
Figura 22 - Região analisada por EDS na amostra com tratamento subzero.	56
Figura 23 - Região analisada por EDS na amostra com tratamento criogênico profundo.	57

Figura 24 – Região com maior amplificação analisada por EDS na amostra com tratamento criogênico profundo.....	58
Figura 25 - Gráfico comparativo da microdureza das amostras nas condições sem tratamento, com tratamento subzero e com tratamento criogênico profundo.....	59
Figura 26 - Gráfico tensão x deformação das amostras sem tratamento.	60
Figura 27 - Gráfico tensão x deformação das amostras com tratamento subzero. ...	61
Figura 28 - Gráfico tensão x deformação das amostras com tratamento criogênico profundo.	61
Figura 29 - Comparativo do gráfico de tensão x deformação das amostras dos diferentes tratamentos.....	62
Figura 30 - DRX da amostra (a) sem tratamento, (b) com tratamento subzero e (c) com tratamento criogênico profundo.....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Evolução da laminação controlada.....	19
Tabela 2 - Condições para têmpera direta (DQ) e TMCP em diferentes aplicações e valores de resistência mecânica.	19
Tabela 3 - Redes Cristalinas Cúbicas.	33
Tabela 4 - Composição química pela norma ASTM	36
Tabela 5 - Carbono equivalente pela norma ASTM	37
Tabela 6 - Limites de resistência de acordo com a norma ASTM	37
Tabela 7 - Identificação dos corpos de prova de acordo com os seus tratamentos e respectivos ensaios.....	41
Tabela 8 – Resultado da análise química	49
Tabela 9 – Resultado do ensaio de tração da amostra inicial.	50
Tabela 10 - Tabela com resultados dos ensaios de tração em todas as amostras submetidas.....	63
Tabela 11 - Método dos senos quadrados para análise dos dados do DRX (a) sem tratamento (b) tratamento subzero (c) tratamento criogênico profundo.	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas.

Al – Alumínio.

ARBL – Alta resistência baixa liga.

ASTM – *American Society for Testing Materials*.

AWS – *American Welding Society*.

BISRA – *British Iron and Steel Research*.

CCC – Cúbica de Corpo Centrado

CEME-SUL – Centro de Microscopia da Zona Sul

Ceq – Carbono equivalente

CFC – Cúbica de Face Centrada

CIA – Centro Integrado de Análises da FURG

CP – Corpo de prova.

Cr – Cromo.

Cu – Cobre.

CS – Cúbica Simples

EDS - *Energy-Dispersive Spectroscopy*

EEMUA - *Engineering Equipment and Material Users Association*

FURG – Universidade Federal do Rio Grande.

GEFMat – Grupo de Estudos em Fabricação Mecânica.

HSLA – *High strength low alloy*.

LaPes – Laboratório de Pesquisa em Engenharia de Soldagem.

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura.

Mn – Manganês.

Mo – Molibdênio.

Nb – Nióbio.

NBR – Normas brasileiras

Ni – Níquel.

OLAC – Resfriamento acelerado on line

PIPA – *Photon Induced Positron Annihilation*

SEC – *Secondary Eletrons Conduction*

SHT - *Sumitomo High Toughness*

Ti – Titânio.

TMCP – *Thermo-mechanical control process.*

V – Vanádio.

RESUMO

Tem sido crescente o emprego de aços microligados conformados através de processos termomecânicos controlados (TMCP), pois conferem ao material uma microestrutura refinada que oferece alta resistência mecânica e tenacidade à fratura. O aço microligado com V-Nb-Ti, alvo deste estudo, é largamente utilizado na indústria naval e offshore na construção de cascos e estruturas de navios e plataformas. Tais aços permitem utilizar espessuras menores, tornando o projeto mais eficiente e reduzindo os custos envolvidos na construção. Essa pesquisa visa avaliar o efeito dos tratamentos térmicos criogênicos nas propriedades mecânicas dos aços microligados objetivando avaliar a utilização deles em todo tipo de ambiente enfrentado por embarcações offshore pelo mundo. Para a realização dessa pesquisa foram comparados dois tipos de tratamentos térmicos: o tratamento subzero, feito com utilização de um Ultrafreezer com temperatura de $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, e o tratamento criogênico profundo, através da submersão da amostra em nitrogênio líquido a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Posteriormente elas tiveram sua microestrutura analisada através de microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia por dispersão ótica (EDS) e difração de raio-X (DRX). Suas propriedades mecânicas foram testadas por meio de ensaio de tração e de microdureza Vickers. Os resultados mostraram que a microestrutura do material demonstrou um leve refinamento de grão resultante dos tratamentos, o que pode ter refletido no incremento de 3% na microdureza na amostra com tratamento subzero e 6% na amostra com tratamento criogênico profundo. O mesmo não foi observado no ensaio de tração, onde não foi observado aumento das tensões de escoamento e ruptura decorrentes dos tratamentos. Através da difração de raios-X foi possível observar a não presença de austenita retida no material, tanto nas amostras sem tratamento quanto nas amostras tratadas, fazendo com que não houvessem alterações ou precipitações de fases devido à criogenia. Visto isso, pode-se concluir que a exposição do aço estrutural microligado ao Nb-V-Ti descrito nesse trabalho não sofre alterações significantes quanto à sua microestrutura nem tão pouco quanto às suas propriedades mecânicas.

Palavras-chave: Aços estruturais navais; aços alta resistência baixa liga; tratamentos criogênicos.

ABSTRACT

The use of microalloyed steels conformed by thermo-mechanical control processes (TMCP) has been increasing because it gives the material a refined microstructure that offers high mechanical strength and fracture toughness. The microalloyed steel with V-Nb-Ti, the target of this study, is widely used in the naval and offshore industries, in the construction of hulls and structures of ships and platforms. Such steels allow to use smaller thicknesses, making the project more efficient and reducing the costs involved in the construction. This research aims to evaluate the effect of cryogenic treatments on the mechanical properties of microalloyed steels in order to evaluate their use in all types of environments faced by offshore vessels worldwide. In order to perform this research, two types of thermal treatments were compared: the subzero treatment, using an Ultrafreezer with a temperature of $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, and the deep cryogenic treatment, by submerging the sample in liquid nitrogen at $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Afterwards they had their microstructure analyzed through optical microscopy, scanning electron microscopy, optical dispersion spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD). Its mechanical properties were tested by traction test and Vickers microhardness test. The results showed that the microstructure of the material showed a slight grain refinement resulting from the treatments, which may have reflected in the 3% increase in microhardness in the sample with subzero treatment and 6% in the sample with deep cryogenic treatment. The same was not observed in the tensile test, where there was no increase in the stresses of flow and rupture due to the treatments. X-ray diffraction showed no presence of austenite retained in the material, both in the untreated samples and in the treated samples, so that there were no changes or precipitations of phases due to the cryogeny. Considering the exposed, it can be concluded that the exposure of the micro-alloyed structural steel to the Nb-V-Ti described in this work does not undergo significant alterations regarding its microstructure nor as much as its mechanical properties.

Keywords: Naval structural steels; high-strength low-alloy steels; cryogenic treatments.

1 INTRODUÇÃO

Tem sido crescente o emprego de aços microligados conformados através de processos termomecânicos controlados (TMCP). Tais processos conferem ao material uma microestrutura refinada que oferece alta resistência mecânica e tenacidade à fratura. A norma ASTM A131 (2004) aborda especialmente aços estruturais navais e offshore, no qual se encaixa o aço utilizado nesse trabalho. Apesar disso, os aços microligados também são utilizados em outras aplicações, como vasos de pressão para armazenamento de óleo e gás, tubulações e na indústria automobilística (ATTA-AGYEMANG et al., 2015; OKUMURA, 1982).

O crescente aumento na demanda por energia no setor industrial brasileiro trouxe a necessidade de desenvolvimento nas tecnologias no setor de óleo e gás. A utilização de aços alta resistência baixa liga (ARBL) tem sido cada vez mais requisitados devido à evolução tecnológica no setor offshore. Os aços ASTM A131 são os mais utilizados para construções de estruturas offshore, como módulos e cascos, devido a sua boa soldabilidade, boa tenacidade e alta resistência mecânica. A combinação desses fatores permite utilizar espessuras bem menores do que as fabricadas com aços carbono comum. Essa redução de espessura torna o projeto mais eficiente, reduzindo os custos de construção e operação das plataformas e navios. Essa pesquisa visa avaliar o efeito dos tratamentos térmicos criogênicos nas propriedades mecânicas dos aços ASTM A131 objetivando avaliar a utilização deles em todo tipo de ambiente enfrentado por embarcações offshore pelo mundo.

Os tratamentos com temperaturas subzero começaram a ser estudados em maior escala no começo da década de 70, quando foi possível atingir temperaturas de -196 °C com o uso de nitrogênio líquido. Uma das melhorias reportadas por esse tipo de tratamento foi o incremento na precisão em canos de armas de fogo.

As temperaturas abaixo de zero utilizadas são determinadas pelos meios que realizam a transferência de calor. Para -80 °C geralmente são utilizados gelo seco ou ultra freezers, já para temperaturas de até -196 °C é utilizada a exposição ao nitrogênio líquido, seja por imersão ou não.

1.1 JUSTIFICATIVA

O aquecimento global trouxe diversas mudanças ao planeta. O derretimento das camadas polares permitiu a navegação através da Rota do Mar do Norte (NSR, do inglês, *Northern Sea Routes*) e cada vez existem mais solicitações para navegar em regiões árticas e subárticas. Um número cada vez maior de embarcações e estruturas offshore estão operando em condições de temperaturas extremas durante sua operação em mares polares. Em outras situações, os materiais podem ficar expostos a temperaturas próximas às condições criogênicas quando operando na armazenagem de gás natural liquefeito (GNL).

Em consequência, um melhor entendimento das propriedades dos materiais expostos à baixas temperaturas é necessário. Uma série de estudos sobre as propriedades mecânicas de aços navais alta resistência baixa liga (ARBL) à temperatura ambiente foram realizados, entretanto, estudos à baixas temperaturas foram pouco exploradas nas bibliográficas (JONES, 1989; PAIK; WIERZBICKI, 2003).

1.2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar as propriedades mecânicas e características microestruturais em um aço TMCP microligado com Nióbio, Vanádio e Titânio, quando este passa pelos tratamentos subzero e criogênico profundo.

Tem por objetivo específico as seguintes metas:

- Identificar as alterações na microestrutura do material após os tratamentos;
- Avaliar a resistência a tração dos CP's após os processos;
- Avaliar o perfil de microdureza para as diferentes condições;
- Identificar as fases presentes nas amostras através de difração de raios X;
- Comparar os resultados das peças sem tratamento, com tratamento subzero e com tratamento criogênico.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 AÇOS DE ALTA RESISTÊNCIA E BAIXA LIGA (ARBL)

O avanço contínuo dos bens de consumo duráveis e infraestrutura no último século impôs um grande desenvolvimento na tecnologia dos materiais para atender às mais variadas demandas quanto aos requisitos mecânicos, químicos e físicos. Pode-se citar alguns casos como exemplo. Aços planos utilizados para tubos de grande diâmetro com costura precisam apresentar boa soldabilidade e boa tenacidade, a fim de minimizar os riscos de rompimentos. Na construção naval, os aços precisam apresentar alta resistência mecânica e ao mesmo tempo boa soldabilidade, devido a este ser o processo mais vantajoso economicamente e mais adequado ao projeto (GORNÍ, 2008).

A indústria automotiva foi a responsável pelos maiores avanços na metalurgia do último século. Durante a primeira crise do petróleo em 1973, foi imposta uma redução do consumo de combustíveis devido à enorme alta de preços. A forma mais eficaz que se viu de fazer isso foi através da redução de peso dos automóveis, substituindo materiais pesados, como o aço, por materiais mais leves como alumínio e plásticos. Diante desse cenário, a indústria siderúrgica viu a necessidade de reagir. Essa veio através da ciência metalúrgica, criando novas soluções que permitissem a fabricação de aços com os mesmos níveis de resistência dos antigos, porém com uma quantidade de material inferior. Dessa forma surgiram os aços de Alta Resistência e Baixa Liga – ARBL (*High Strength Low Alloy – HSLA*), que contém uma microestrutura ferrítica-perlítica mais refinada e capacidade de endurecimento por precipitação que lhes proporcionavam maior resistência mecânica. A formação dessa microestrutura se dá através de micro-adições de Nb, Ti e V. (GORNÍ, 2008).

2.2 PROCESSO TMCP E SUA INFLUÊNCIA NOS ASPECTOS METALÚRGICOS

Nas últimas três décadas do século XX diversas pesquisas sobre os processos de laminação de aços ARBL foram promovidas pela Associação Britânica de Pesquisa

em Aços e Ferros Fundidos (*British Iron and Steel Research - BISRA*) e por institutos de pesquisa de outros países da Europa, Ásia e América do Norte. Como resultado, foi consolidado o processo termomecânico controlado (TMCP, do inglês *Thermo-Mechanical Controlled Processing*), utilizado na fabricação de chapas, perfis e tubulações (NISHIOKA et al., 2012).

Em 1984, a utilização desse processo na obtenção de vasos de pressão foi regulamentada pela norma ASTM-A841M. No mesmo caminho, a *Engineering Equipment and Material Users Association* (EEMUA) regulamentou a utilização do TMC para produção naval (TSUKADA, WATANABE, 1993).

O TMCP combinado com os elementos microligantes geram uma estrutura de grãos mais refinados que a dos aços fabricados por outros tipos de laminação e composições químicas diferentes. Sendo assim, aços produzidos pelo processo TMCP demonstram ter menor temperatura de transição dúctil frágil e maior resistência mecânica. De outra parte, a combinação da composição química, dos mecanismos de endurecimento e do processamento TMCP permitiram reduzir o teor de carbono equivalente, assim melhorando a soldabilidade do aço.

O processo de laminação controlada teve início nas indústrias siderúrgicas japonesas nos anos 70. Desde esse momento, diversos avanços aconteceram no processo, como o controle da laminação à temperatura inferior à de transformação A_{r3} (região que contém as fases $\gamma + \alpha$ juntas). Em 1974, surgiu o processo *Sumitomo High Toughness* (SHT), que teve o objetivo de controlar a temperatura de reaquecimento do material para abaixo de 1000 °C. Isso contribuiu para que se pudesse obter grãos ferríticos mais finos. O primeiro equipamento de laminação com resfriamento acelerado veio no final de 1970, denominado de resfriamento acelerado online (OLAC). Na Tabela 1 é possível observar a evolução dos processos de laminação em conjunto com os mecanismos de endurecimento atuantes neles (OUCHI, 2001).

Tabela 1 - Evolução da laminação controlada.

Ano	1970	1980	1990	2000
Processo Termo-mecânico	Laminação controlada	Laminação na região $\gamma + \alpha$ SHT* Laminação a baixa temperatura de reaquecimento	OLAC** TMCP Resfriamento acelerado	Aços de grãos ultrafinos
Mecanismos de endurecimento	Refino de grão Endurecimento por precipitação	Endurecimento por encruamento Endurecimento devido as transformações da microestrutura	Endurecimento devido martensita ou bainita	Endurecimento devido aos grãos ultrafinos
Códigos e normas			ASTM A341 (aços TMCP)	JIS-SN***

*Sumitomo High Toughness.

**Resfriamento acelerado on line.

***JIS-SN - corresponde à nomenclatura de aços laminados para uso estrutural classificados pela Indústria Japonesa de Normas (JIS).

Fonte: Modificado de DEAN, GORNI, 2008

Na Tabela 2 estão apresentadas as principais aplicações e propriedades mecânicas para chapas produzidas pelo resfriamento controlado em diferentes espessuras. Esse tipo de fabricação atualmente é utilizada em 20% de todas as chapas produzidas no mundo, sendo que essa porcentagem chega a 40% quando se fala em aços ARBL com limite de resistência próximo a 490 MPa (OUCHI, 2001).

Tabela 2 - Condições para têmpera direta (DQ) e TMCP em diferentes aplicações e valores de resistência mecânica.

	Limite de Resistência (MPa)				
Aplicação	490	590	690	780	950
Fabricação naval	TMCP				
Plataformas Offshore	TMCP	TMCP			
Tubos API	TMCP	TMCP	TMCP		
Construção Civil	TMCP	DQ	DQ	DQ	
Pontes	TMCP	DQ	DQ	DQ	
Condutos reforçados	TMCP	DQ	DQ	DQ	DQ
Tanques para Baixa temperatura	TMCP	DQ			
Tanques Criogênicos	TMCP*		DQ**		
Maquinário pesados	TMCP	DQ	DQ	DQ	DQ

Legenda

*= Baixo Ni

**= 9% Ni (4)

Fonte: Modificado de DEAN, GORNI, 2008

Conforme explicitado anteriormente, aços ARBL fabricados por TMCP demonstram possuir alta tenacidade, alta resistência, boa resistência à corrosão, resistência à baixa temperatura e boa soldabilidade. Os principais mecanismos que contribuem para isso são o endurecimento por precipitação, o refino de grão e a solução sólida.

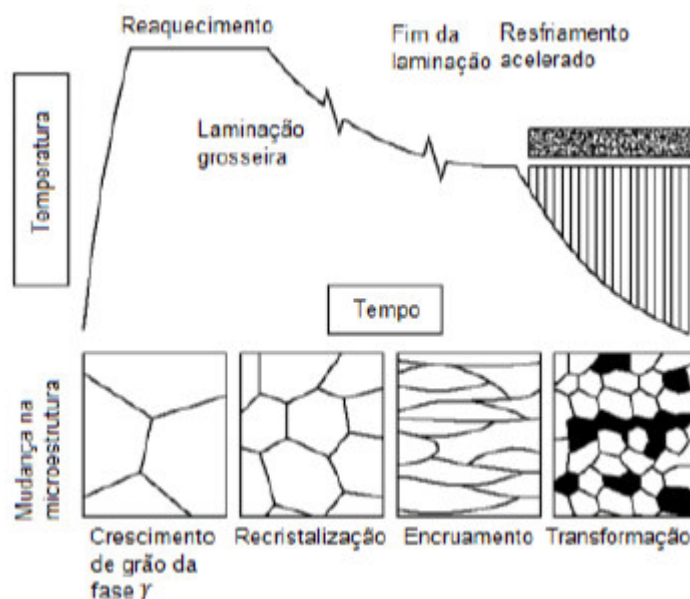
O endurecimento por precipitação e refino de grão sofrem influência da combinação entre temperatura final do processo e composição química, já o endurecimento por solução sólida se relaciona com a quantidade e o tipo de elemento de liga que está presente no material (ROSADO, WAELE, 2013).

O processo de laminação e posterior tratamento térmico de normalização era difundido no período anterior à década de 70, porém o resultado desse processo era uma microestrutura ferrítica-perlítica que não satisfazia as propriedades mecânicas desejadas para aços ARBL no que tange tenacidade, soldabilidade e resistência. A chegada da laminação controlada seguida de resfriamento acelerado gerou uma microestrutura ferrítica-perlítica com tamanhos de grão ainda mais refinados. Como exemplo os aços ASTM EH36 e AH36, utilizados na indústria naval, que apresentam microestrutura formada de finos grão perlíticos e ferríticos (TSAY; CHERN, 1990; RUI; SHENG-LI, 2012).

Segundo Yurioka (1996) e Ardo (1995), O TMCP envolve em seu processo primário laminação e resfriamento controlado, o objetivo é obter um refinamento da microestrutura austenítica antes da transformação em outras fases. A base para esse refino de grão é o controle da cinética ou recristalização seguida de crescimento de grão, que ocorre ao longo do tempo de interpasso entre as deformações nas várias fases para diminuição de espessura.

A Figura 1 relaciona a mudança da microestrutura de acordo com o ciclo térmico presente no TMCP.

Figura 1 - Mudanças microestruturais durante o processo TMCP.



Fonte: Modificado de YOSHIE; FUJIOKA; WATANABE, 1992

Dois estágios compõem o TMCP: laminação controlada e resfriamento acelerado. No primeiro, os grãos austeníticos sofrem deformação plástica, deixando eles com um formato alongado e introduzindo descontinuidades cristalográficas, como bandas de deformação e discordâncias. Essas descontinuidades permanecem no material até o início do resfriamento, quando a temperatura é menor que 800 °C. O resfriamento acelerado gera uma microestrutura bastante fina pois é realizada em temperatura menor que a de transformação da austenita em ferrita (NISHIOKA; ICHIKAWA, 2012; VANDERSCHUEREN; KESTENS, 1990).

O processo TMCP é iniciado com o reaquecimento das placas a fim de produzir uma distribuição de elementos mais regular e uma microestrutura uniforme. Inicialmente o reaquecimento passa por repetidas deformações e recristalizações, resultando em grãos mais grosseiros. Consequentemente ocorre a deformação acima da temperatura A_{r3} e abaixo de 950°C nas regiões não recristalizadas. Essa deformação favorece a formação de bandas de deformação dentro de grãos austeníticos alongados. Uma microestrutura muito fina resulta da nucleação da ferrita nos contornos de grãos austeníticos, assim como nas bandas deformadas (TANAKA, 1995).

Segundo Singh e Bhadeshia, 1998, nos aços carbono, a recristalização ocorre no momento em que a temperatura é superior a 900 °C, momento esse em que as bandas de deformação deixam de existir. Sítios de nucleação podem surgir em forma de defeitos, podendo contribuir para o refino de grão. A deformação heterogênea da austenita resulta no aumento do comprimento dos pontos de encontro de três grãos (pontos triplos) e da área superficial do grão. Para explicar a deformação do grão da austenita foi adotado o modelo fundamentado no tetracaedecahedro, que se trata de uma figura geométrica de 14 faces, sendo 6 quadrados e 8 hexágonos. Nessa modelamento, houve aumento da área superficial e comprimento de aresta no momento da deformação devido ao processo de laminação.

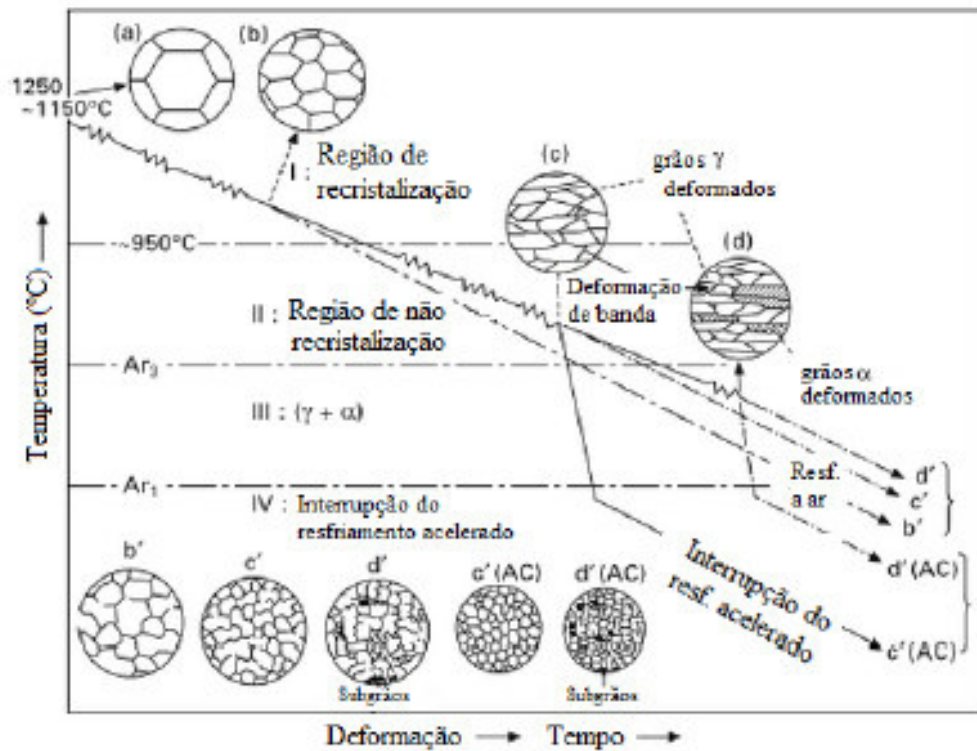
Os grãos austeníticos não transformados e alongados são resultado da laminação abaixo da temperatura Ar₃, onde está presente região de segunda fase (ferrita+austenita). São formados contornos de subgrãos no interior dos grãos de ferrita, gerando em densidade muito grande de discordâncias e, conseqüentemente, grande aumento na resistência mecânica e na tenacidade. Este mecanismo permite obter um aço com microestrutura ferrítica-perlítica (TAMEHIRO, 1996).

A Figura 2 representa um diagrama comparando as transformações ocasionadas nos grãos de austenita durante o TMCP, assim como a forma do grão final de ferrita após a laminação controlada. O diagrama demonstra a associação entre o tamanho de grão ferrítico com a rota de fabricação e suas características. Uma breve explicação das rotas mostradas no diagrama é dada a seguir:

- Rota b': na rota submetida ao resfriamento a ar, que corresponde ao processo tradicional de laminação controlada. É observado o aumento do tamanho de grão austenítico, gerando um tamanho de grão final entre 6 e 12 µm.
- Rota c': essa rota corresponde a um processo de laminação termomecânico controlado. A região de não recristalização da austenita sofre a laminação, gerando uma estrutura bandada formada por grãos deformados e alongados. Resulta em grão de tamanho 5-10 µm.
- Rota d': aplicação de etapa de laminação abaixo da temperatura Ar₃, região em que ocorre nucleação da ferrita nos contornos de grãos austeníticos.
- Rota c' (AC): representa as etapas do TMCP somados ao resfriamento controlado, que resulta em grãos de tamanhos que vão de 4 a 8 µm.

- Rota d' (AC): quando combinada a rota d' com o resfriamento acelerado, obtemos tamanhos de grão entre 4 a 6 μm e a formação de subgrãos (PARELOMA; EDMONDS, 2012).

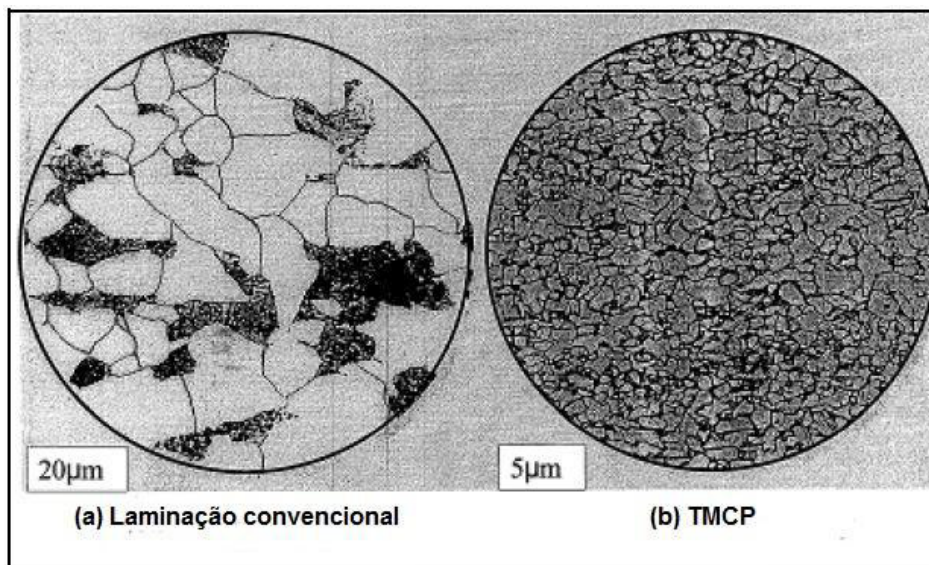
Figura 2 - Diagrama de transformação da austenita durante os processos de laminação.



Fonte: Modificado de PARELOMA; EDMONDS, 2012.

A Figura 3 mostra uma comparação entre a microestrutura resultante de um processo de laminação convencional e um TMCP, observando o tamanho de grão.

Figura 3 - Tamanho de grão do processo de (a) laminação convencional e do (b) TMCP



Fonte: Adaptado de HOSKINS, 2002.

2.3 ELEMENTOS MICROLIGADOS E TRANSFORMAÇÕES ALOTRÓPICAS

As propriedades mecânicas de um aço estão bastante ligadas com o processo de fabricação, porém também tem forte relação com a composição química do mesmo. A partir dessa linha de pensamento, ao se adicionar elementos de liga como Cr, Mn, Mo, ou Ni é possível auxiliar na obtenção de ferrita acircular, que quando comparada com a ferrita poligonal apresenta melhor resistência mecânica e tenacidade. Outra consequência é o retardamento da transformação da austenita, aumentando assim a temperabilidade do aço e gerando uma fração volumétrica de bainita (COSTA; BASTIAN, 1999).

Laurito et. al. (2010) e Al-Mansour et. al. (2009) em seus trabalhos explanaram que a adição de pequenas frações de Manganês (Mn), Alumínio (Al), Molibdênio (Mo), Nióbio (Nb), Titânio (Ti), e Vanádio (V), em combinação com laminação controlada e resfriamento acelerado, favorecem a confecção de um aço com baixo carbono, alta tensão de escoamento e alta tenacidade. Esses aços geralmente mantêm uma porcentagem de carbono entre 0,05% e 1,20%.

A variedade de microestruturas em aços microligados podem ser obtidas dependendo da temperatura de deformação, taxa de resfriamento e composição química. Elementos microligados são adicionados principalmente para controlar o

tamanho de grão da austenita no processo de recozimento, para retardar a recristalização da austenita e para provocar endurecimento por precipitação. Elementos como Nióbio e Titânio facilitam o refinamento de grão através da precipitação de soluto na austenita e contribuem com o aumento de resistência através da precipitação de ferrita durante e depois da transformação de austenita para ferrita. Em outras palavras, o melhoramento das propriedades mecânicas dos aços microligados são, primeiramente, consequência do refinamento dos grãos de ferrita produzido pela transformação da austenita (LAURITO et. al., 2010).

Os elementos microligantes interagem com o Nitrogênio e o Carbono e podem induzir a formação de nitretos e carbonitretos complexos mistos de Titânio, Nióbio e Vanádio. As contínuas melhorias nos processos de fabricação permitiram a obtenção de aços com teores de Enxofre e Fósforo cada vez mais baixos, reduzindo significativamente os seus efeitos negativos na tenacidade à fratura e na temperatura de transição dúctil frágil nos aços estruturais (ADRIAN, 1992).

Segundo Cota (2002), a presença de nióbio no aço microligado causa um aumento na faixa de tempo de transformação da austenita em ferrita alotriomórfica, fazendo com que a taxa efetiva de transformação reduza. Tal fato favorece a formação de bainita granular quando temperaturas de austenitização de 1100°C e resfriamento do ar são utilizadas.

A ASTM A 131 define uma porcentagem de peso de carbono máxima de 0,18 para aços de grau AH36, classificando-o como aço hipoeutetóide. Para esse tipo de aço, quando o material está sendo resfriado na região do diagrama Ferro-Carbono com presença das fases α e γ , a fase- α proeutetóide nucleia e cresce nos contornos de grão austeníticos. Visto esse fenômeno, a nomenclatura utilizada para essa fase é ferrita de contorno de grão. Para os casos em que a fase final dos grãos de ferritas é alongada e fina, posicionando-se nos contornos de grão de austenita do qual teve origem, esse grão é chamado de ferrita alotriomórfica. Esse grão não tem uma forma representativa do seu arranjo cristalino interno. O grão de ferrita pode também em um formato aproximadamente poligonal através de resfriamento lento, a forma é denominada como ferrita equiaxial ou poligonal (KRAUSS, 2015).

Uma grande diversidade de morfologias de ferrita foi ocasionada devido ao aperfeiçoamento do TMCP. Para muitos a ferrita acircular é considerada a mais

importante dessas morfologias, sendo utilizada para dois tipos de morfologia: I) ferrita bainítica, que pela composição livre de carbonetos se distingue da microestrutura da bainita; II) ferrita de Widmanstätten: se forma normalmente nos contornos de grão em forma de agulhas

2.4 TRATAMENTOS CRIOGÊNICOS

Este capítulo visa mostrar as principais teorias que envolvem o tratamento criogênico, assim como os resultados de alguns trabalhos já realizados com enfoque nas transformações metalúrgicas que ocorrem durante o tratamento criogênico. Pode-se observar que os resultados encontrados na literatura por muitas vezes geram dúvidas quanto às possibilidades de melhoria das propriedades mecânicas e das mudanças microestruturais presentes. O que gera tal dúvida é a grande variedade de técnicas de tratamentos criogênicos que são empregadas nos trabalhos, além de que a quantidade de variáveis que podem influenciar no efeito do tratamento é relativamente grande.

A utilização de processos criogênicos em aços para melhorar as propriedades não é recente. Os antigos fabricantes de relógios suíços já submetiam os componentes às severas temperaturas dos Alpes, visando melhorar suas propriedades (FREY, 1986). Gulyaev, 1937 foi um dos pioneiros na construção de uma célula de resfriamento que consistia em uma caixa revestida de cobre isolada termicamente por aço. O espaço entre esses dois materiais era preenchido com etano, freon, etileno ou dióxido de carbono sólido, conhecido como gelo seco, alcançando temperaturas entre -80 °C e -100 °C.

Os estudos na década de 70, demonstraram testes com a imersão de peças diretamente no nitrogênio líquido, alcançando temperaturas de -196 °C e obtiveram melhorias nas propriedades mecânicas dos aços (YUN, HONGSHEN e XIAOPING, 1998).

Na mesma época, percebeu-se que os recipientes que continham gases como oxigênio ou nitrogênio aumentavam as suas propriedades físicas em relação à temperatura ambiente. A NASA também verificou essas melhorias nos materiais das aeronaves espaciais que retornavam das missões (RUSINOL, 2004).

As temperaturas criogênicas têm relação direta com as propriedades dos materiais sendo empregadas no processamento eletrônico de dados, no campo dos materiais magnéticos, na propulsão de foguetes, na medicina (crio cirurgia e conservação de material humano), em processos industriais, na metalurgia, através do uso de oxigênio na aceleração da produção de aço, e no setor químico, com grande atuação na obtenção de nitrogênio utilizado na fabricação da amônia (PITA, 2006).

Os tratamentos criogênicos são divididos em dois tipos, de acordo com a temperatura negativa utilizada no processo, como se pode ver a seguir:

- Tratamento subzero ou criogênico raso: Quando as peças são submetidas a temperaturas de até $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, seguidamente expostas à temperatura ambiente. É o mais conhecido dos tratamentos a frio, sendo utilizado na indústria para obter maior estabilidade dimensional e remover tensões residuais resultantes de processos como os de extrusão, laminação, austenitização e forjamento. Tem o menor investimento inicial e é utilizado como complemento ao revenimento e remoção de alterações dimensionais da têmpera (ASHIUCHI, 2009);
- Tratamento criogênico profundo: Quando as peças são submetidas a temperaturas de cerca de $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, posteriormente aquecida gradualmente até chegar à temperatura ambiente. O ciclo pode ser realizado através da imersão direta no nitrogênio líquido ou em atmosfera gasosa. O resfriamento normalmente é mantido por 24 horas, ou mais, e depois retorna em baixas taxas para a temperatura ambiente a fim de evitar o aparecimento de trincas e tensões internas devido a mudanças bruscas de temperatura (YUN et al, 1998).

Para Rusinol (2004), o processo criogênico não é um substituto de outros tratamentos térmicos, mas sim uma complementação do ciclo térmico.

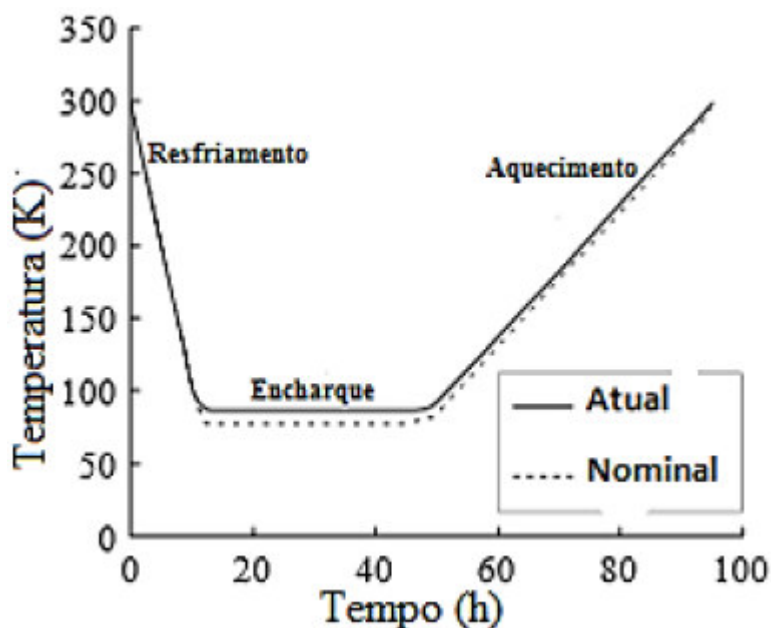
Diferentemente dos revestimentos, o tratamento criogênico tem efeito sobre todo o volume da peça, e não apenas na superfície, o que dependendo da aplicabilidade pode ser muito benéfico.

Segundo Darwin, 2008, dentre os parâmetros típicos dos processos de criogenia estão: tempo de imersão, temperatura mínima e taxas de resfriamento e aquecimento pós tratamento. Observa-se na literatura uma gama muito grande de

valores utilizados para esses parâmetros, em geral, cada novo material é tratado e testado de forma a definir quais as melhores condições especificadamente para aquele material. Indica-se que a taxa de resfriamento aplicada se mantenha em valores de 18 °C/h à 72 °C/h, de uma forma que o material não sofra choque térmico e quebre.

O tratamento térmico convencional, considerando todas as variantes, possui duração total de processos que por vezes supera 48 horas (DARWIN et al, 2008). Por outro lado, o tratamento criogênico em alguns tipos de aço consiste em resfriar a peça em uma taxa menor ou igual a 18 °C/h até -196 °C e manter nessa temperatura de 15 a 40 horas. O aquecimento até a temperatura ambiente deverá ser realizado à mesma taxa que o resfriamento (MARIANTE, 1999). Está exibido na Figura 4 gráfico experimental de Taguchi (DOE, do inglês *Design of Experiments*), que tem como propósito identificar e otimizar os parâmetros críticos do tratamento criogênico em um aço martensítico usado em anéis de pistão. O tempo de imersão de 24 horas e a temperatura de imersão de 72 K foram os fatores mais importantes nos testes de desgaste (DARWIN et al, 2008).

Figura 4 - Tratamento criogênico profundo



Fonte: DARWIN et al, 2008

Existem diversas possibilidades a se pensar para a etapa do resfriamento do material. Ele pode ser rápido, por meio da imersão direta em meio refrigerante, ou lenta, no qual a peça é exposta à uma atmosfera gasosa do refrigerante. O resfriamento rápido pode ser causador de choque térmico nas peças, gerando assim distorções e trincas (KAMODY, 1999).

Yun et al, 1997, atribui o aumento da resistência ao desgaste do material após a técnica de criogenia à obtenção de uma estrutura mais estável e à transformação da austenita retida em martensita. Em complemento, Collins, 1998, afirmou que o aumento da resistência ao desgaste não é afetado unicamente por essa transformação, mas também pelo efeito especial que o processo tem sobre a martensita. A técnica provoca aumento da tenacidade e resistência ao desgaste devido às mudanças na estrutura cristalina que trazem como resultado a precipitação de carbonetos finos.

Collins (1998), em seus estudos, mostrou que as propriedades mais afetadas no processo criogênicos são, tenacidade, dureza, resistência ao desgaste e estabilidade dimensional. Basicamente, a precipitação de carbonetos ultrafinos e a transformação da austenita retida são os dois principais mecanismos que levam a um aumento de resistência em aços tratados criogenicamente. As alterações proporcionadas no aço podem ser as seguintes:

- Aumento da Tenacidade: Foram evidenciadas em diversas pesquisas através de ensaio Charpy sem entalhe;
- Aumento da Dureza: Podem ocorrer aumentos entre 1 e 3 HRC, segundo alguns estudos;
- Estabilidade dimensional: O tratamento criogênico visa eliminar as ocorrências de transformação espontânea de austenita retida, obtida após o processo de têmpera;
- Resistência ao desgaste: Considerado um dos maiores ganhos que o tratamento criogênico gera ao material.

2.5 ALTERAÇÕES MICROESTRUTURAIS DECORRENTES DO TRATAMENTO CRIOGÊNICO

A maioria dos aços tem a temperatura de transformação da austenita retida entre $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Entretanto, não é correto dizer que a eliminação da austenita retida é a única responsável pela melhoria das propriedades mecânicas, isso porque conforme a temperatura diminui constantemente, são observadas melhoras nas propriedades. O fato é explicado pela precipitação dos chamados carbonetos η , ou carbonetos ultrafinos, causada pela exposição do material a temperaturas muito baixas, próximas a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante longos períodos de resfriamento (YUN; XIAOPING; HONGSHEN, 1998).

Alguns dos fatores que levam o mecanismo de precipitação de carbonetos a ser pouco conhecido estão ligados ao complexo fenômeno adifusional de transformação de fase e à baixa mobilidade dos átomos. As mudanças microestruturais que ocorrem na martensita causam a precipitação de carbonetos finos na estrutura cristalina, fenômeno chamado de condicionamento da martensita a baixas temperaturas. O resfriamento contínuo resulta no aumento da energia de deformação, o que afeta a estrutura de discordâncias devido ao aumento da instabilidade da martensita (COLLINS, 1998).

Quando o material é exposto à baixas temperaturas durante um tempo prolongado, os átomos de carbono deixam de ocupar as posições intersticiais, nas quais normalmente estão presentes, e se deslocam de forma a formar uma estrutura formada por carbonetos de transição com dimensões microscópicas. Para que essa migração ocorra, é indicado que o tempo de permanência em baixa temperatura deva ser de 24 a 72 horas. Ao retornar à temperatura ambiente, essa estrutura que foi formada na matriz martensítica atua na forma de um núcleo que contribui para a formação de carbonetos estáveis.

Os núcleos de carbonetos ultrafinos formados na martensita demandam uma baixa energia de ativação quando o princípio de formação das mesmas é a precipitação de carbono em baixas temperaturas.

O tratamento criogênico pode ter seu resultado comparado com um revenimento convencional, pois a precipitação de carbonetos finos decorrentes da decomposição da martensita são bastante semelhantes. A maior diferença é que os precipitados resultantes do processo criogênico são extremamente menores do que

os revenidos devido às transformações ocorrerem em baixas temperaturas (YUN et al, 1998).

A técnica PIPA (*Photon Induced Positron Annihilation*) é utilizada para identificar a densidade de defeitos no material. Através desse estudo foi possível verificar um crescimento na densidade de discordâncias, resultantes do potencial termodinâmico para migração de átomos, gerado na transformação da austenita residual em martensita. Também foi possível identificar a aglomeração de átomos de carbono e a precipitação de carbonetos (KELKAR; NASH; ZHU, 2003).

Huang et. al., 2003, em seu estudo mostrou através da técnica de difração de nêutrons que os parâmetros *a* e *c* da martensita modificam o seu comportamento durante os processos de resfriamento e aquecimento, como descrito a seguir:

- Parâmetro *a*: Apresenta um efeito termo-elástico puro. As mudanças ocorridas no parâmetro acontecem de forma direta e linear em relação às mudanças de temperatura, não demonstrando grandes diferenças entre as curvas de resfriamento e aquecimento;
- Parâmetro *c*: Durante o resfriamento criogênico o parâmetro apresenta comportamento decrescente, porém o mesmo não é percebido durante o aquecimento, quando o parâmetro aumenta ligeiramente o seu valor.

Esse estudo reforça a teoria da segregação de átomos de carbono durante a criogenia, o que termina por supersaturar o reticulando. Isso ocorre porque os interstícios octaédricos são ocupados pelos átomos de carbono, o que afeta o parâmetro *c* do material. Obviamente, esse fenômeno é mais visto em estruturas com menor presença de austenita retida, visto que esse é um mecanismo somente observado na estrutura martensítica (HUANG et. al., 2003).

O tratamento criogênico, além de transformar austenita retida em martensita, tem efeito sobre a morfologia da martensita, que deixa de ser tetragonal e vira octaedral. Durante o processo, boa parte da austenita retida se transforma em martensita e é decomposta posteriormente. Caso essa estrutura martensítica seja revenida posteriormente, finos carbonetos são precipitados e a martensita apresenta uma distribuição mais homogênea. Tais fatos levam a um aumento de resistência e tenacidade da martensita, o que resulta em aumento da resistência ao desgaste (YUN et. al., 1998).

A exposição a temperaturas negativas por volta de -80 a -110 °C tem potencial para eliminar quase toda austenita retida presente nos materiais, porém esse fenômeno só é observado quando essa austenita não está estabilizada. Isso pode ocorrer caso a austenita retida seja mantida por um longo período à temperatura ambiente após sua formação e pode fazer com que o tratamento criogênico não surta efeito na transformação da austenita em martensita (COLLINS, 1996)

Através das técnicas de microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios-X, Meng et. al., 1994, constataram a presença de microcarbonetos com dimensões entre 5 e 10 nm de largura e 20 e 40 nm de comprimento. Ao contrário de muitas pesquisas, foi dito que a maior parcela do incremento de resistência ao desgaste seria relacionada a esse fato e não à transformação da austenita retida em martensita. Yun et al., 1998, identificaram tamanhos de carbonetos cerca de 10 vezes menores, na faixa de diâmetro de 26 a 60 Å.

A martensita formada a partir da transformação da austenita retida tem maior relação c/a quando comparada com um grão de martensita original. Conforme ela for sendo aquecida, os parâmetros de rede vão se aproximando aos da martensita original, porém mesmo à temperatura ambiente eles não chegam a ser os mesmos.

No tratamento criogênico por imersão em nitrogênio líquido, é possível observar uma redução de volume da amostra em temperaturas entre -90 e 20 °C. Esse fato foi atribuído à decomposição da martensita e à precipitação e formação de carbonetos submicroscópicos nas discordâncias (POPANDOPULO; ZHUKOVA, 1980).

Segundo Paulin, 1992, a precipitação do carbono reduz as tensões internas no grão de martensita, reduzindo a susceptibilidade ao surgimento de microtrincas. O estudo também reforça que a distribuição de carbonetos muito duros e finas melhoram a resistência ao desgaste.

Conforme visto nesse capítulo, as explicações para a melhoria das propriedades mecânicas após o tratamento criogênico mais comumente citadas pelos autores se referem à precipitação de microcarbonetos e à transformação da austenita retida. Porém Reasbeck, 1989, citou que outros mecanismos devem estar presentes, vez que resultados benéficos já foram identificados em metais duros, alumínio e ligas de cobre.

Para Wurzbach e DeFelice, 2003, a precipitação de carbonetos e a transformação austenítica não são a única explicação satisfatória para os resultados da exposição de metais à baixas temperaturas, pois há uma ampla variedade de materiais que obtiveram boa resposta ao tratamento. Algumas teorias apontam para eliminação de pequenos defeitos na estrutura cristalina e alívio de tensões internas, proporcionando assim estruturas mais contínuas e homogêneas.

2.6 DETERMINAÇÃO DE FASES PRESENTES ATRAVÉS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Para entender fenômenos como os de transformação de fases, efeitos dos materiais de liga e deformação plástica, é necessário ter conhecimento sobre estruturas cristalinas. O tamanho e formato da célula unitária determinam a posição em que estarão os picos de difração, já o arranjo dos átomos com a célula unitária determina a intensidade dos picos. Visto isso, é correto afirmar que é possível obter o tamanho e posição a partir da posição angular e a posição dos átomos na célula unitária a partir da intensidade dos picos (SURYANARAYANA; GRANT NORTON, 1998).

Segundo Suryanarayana e Grant Norton, 1998, as redes de Bravais podem ser identificadas pela presença, ou ausência, de reflexos no padrão de difração. A Tabela 3 demonstra as condições conhecidas das redes cristalinas cúbicas, apresentando os valores de $h^2+k^2+l^2$ para cada uma delas, como se segue:

Tabela 3 - Redes Cristalinas Cúbicas.

Rede Cristalina	$h^2+k^2+l^2$
Cúbica Simples	1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 16, ...
Cúbica de Corpo Centrado (CCC)	2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, ...
Cúbica de Face Centrada (CFC)	3, 4, 8, 11, 12, 16, 19, 20, 24, 27, 32, ...

Fonte: Modificado de Suryanarayana e Grant Norton, 1998.

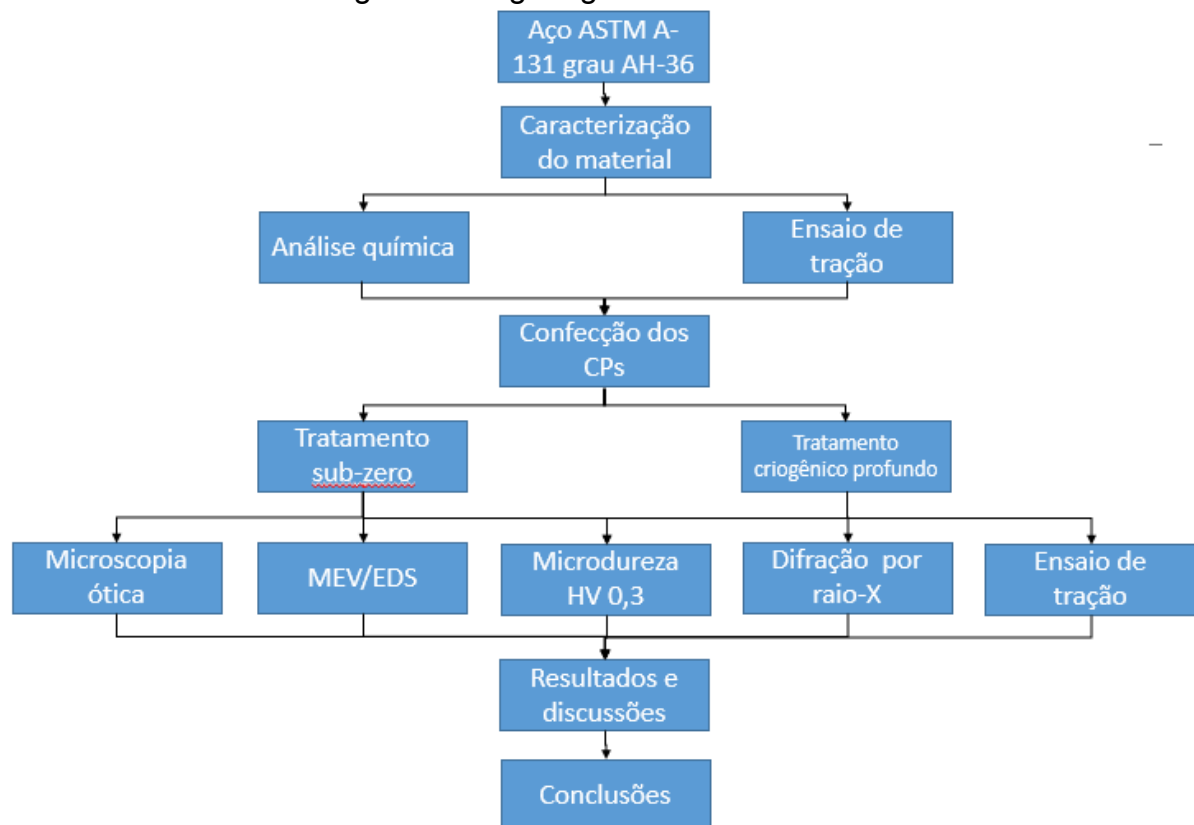
3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão descritas as atividades planejadas e executadas nesta pesquisa. A grande maioria das operações e ensaios foram realizadas nos laboratórios do Grupo de Estudos em Fabricação Mecânica (GEFMat) da Universidade Federal do Rio Grande (FURG). O único processo realizado fora das dependências da universidade foi a fabricação dos corpos de prova, que foram realizadas no Laboratório de Fabricação Mecânica do Instituto Federal Sul-rio-grandense Câmpus Pelotas (IFSul Pelotas). Além disso, todos os procedimentos experimentais aqui presentes foram baseados na literatura científica atual e nas normas vigentes, como ABNT, AWS e ASTM.

O organograma apresentado na Figura 5 descreve todas as etapas executadas durante o trabalho e que serão discutidas detalhadamente nos capítulos subsequentes. Ele tem o objetivo de facilitar o entendimento da metodologia aplicada na pesquisa.

O material escolhido neste estudo foi um aço estrutural microligado, proveniente de um dos estaleiros da cidade de Rio Grande, onde era utilizado na construção de plataformas marítimas de exploração de petróleo. O material foi fornecido em forma de chapa e possuía as dimensões de 1587 x 581 x 12,7 mm.

Figura 5 - Organograma deste trabalho



Fonte: O próprio autor

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

A caracterização do material recebido foi realizada de acordo com a norma ASTM A131 (2014), para aços estruturais navais. Foram examinadas sua composição química e tensões máximas de ruptura e escoamento.

A composição química do material foi extraída através do espectrômetro de emissão ótica de marca Oxford, modelo Foundry-Master Pro, mostrado na Figura 6. O resultado desse teste foi comparado com a composição referente aos aços ASTM A131 referente às grades AH, DH e EH, apresentada na Tabela 4.

Figura 6 - Espectrômetro de emissão ótica



Fonte: O próprio autor

Tabela 4 - Composição química pela norma ASTM

Elementos	Símbolo	ASTM A131 grau AH/DH/EH (% do peso)
Carbono, máx	C	0,18
Manganês	Mn	0,90 - 1,60
Silício	Si	0,10 - 0,50
Fósforo, máx	P	0,04
Enxofre, máx	S	0,04
Alumínio, min	Al	0,02
Nióbio	Nb	0,02 - 0,05
Vanádio	V	0,05 - 0,10
Titânio, máx	Ti	0,02
Cobre, máx	Cu	0,35
Cromo, máx	Cr	0,20
Níquel, máx	Ni	0,40
Molibdênio, máx	Mo	0,08

Fonte: Adaptado de ASTM A131/131M – Standard Specification for Structural Steel for Ships, 2014

Além da composição, outro critério químico estabelecido pela norma é quanto ao cálculo de carbono equivalente, cujo valor pode ser obtido com a utilização da Equação 1. Os valores de referência podem ser encontrados na

Tabela 5.

$$C_{eq} = C + \frac{Mn}{6} + \frac{Cr+Mo+V}{5} + \frac{Ni+Cu}{15} \quad (1)$$

Tabela 5 - Carbono equivalente pela norma ASTM

Grau	Carbono equivalente, máx
AH/DH/EH 32	0,36
AH/DH/EH 36	0,38
AH/DH/EH 40	0,40

Fonte: Adaptado de ASTM A131/131M – Standard Specification for Structural Steel for Ships, 2014

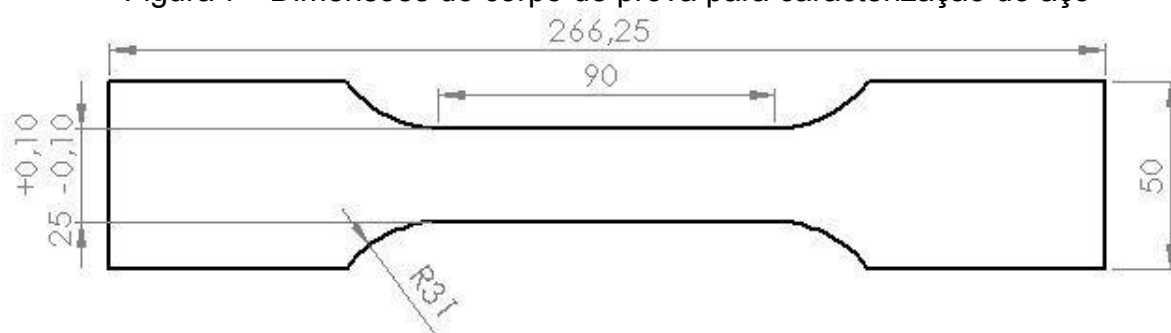
O material também foi caracterizado quanto à sua resistência ao escoamento e à ruptura, cujos limites normalizados estão indicados na Tabela 6. Para o dimensionamento dos corpos de prova, foi seguida a norma ABNT NBR 6892.1, 2013. Os CPs foram enquadrados como de tamanho não proporcional e usinados nas duas faces laterais, suas dimensões podem ser observadas na Figura 7.

Tabela 6 - Limites de resistência de acordo com a norma ASTM

Grau	Tensão de Ruptura (Mpa)	Tensão de Escoamento, min (Mpa)	Alongamento em 50 mm, min, %
AH/DH/EH/FH 36	490 a 620	355	22
AH/DH/EH/FH 40	510 a 650	390	22

Fonte: Adaptado de ASTM A131/131M – Standard Specification for Structural Steel for Ships, 2014

Figura 7 - Dimensões do corpo de prova para caracterização do aço



Fonte: O próprio autor

3.2 FABRICAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Para a fabricação dos CPs, o material teve que passar por uma série de processos. Primeiramente, a chapa foi cortada em tiras através de um equipamento de corte a plasma modelo Powermax1650, seguido de corte transversal na serra fita

marca Manrod, ambos presentes na estrutura do GEFMat da FURG. O produto desses dois processos foi a peça em seu estado bruto, restando usinar o rebaixo a fim de deixar a peça dentro da especificação dimensional indicada na Figura 7. Para deixar criar uma referência para a fabricação dos rebaixas, as faces laterais da peça foram aplainada em uma plaina de mesa marca ZOCCA modelo HES 800, no laboratório de usinagem da FURG, deixando-as paralelas entre si. Os rebaixas que darão a dimensão útil do ensaio foram fabricados em uma fresadora horizontal marca Heinz, no laboratório de fabricação mecânica do IFSul Pelotas, conforme mostrado na Figura 8.

Figura 8 - Fresadora horizontal marca Heinz do IFSul Pelotas.



Fonte: O próprio autor.

O CP, após todos os processos de fabricação, está representado na Figura 9. Pode-se observar as marcações de comprimento útil realizadas na peça. Esses dados são de extrema importância na análise dos resultados dos ensaios de tração.

Figura 9 – CP para ensaio de tração.



Fonte: O próprio autor.

3.3 TRATAMENTOS COM TEMPERATURA ABAIXO DE 0 °C

A fim de cumprir com os objetivos desse trabalho, as amostras tiveram de ser submetidas a duas temperaturas criogênicas: -80 °C e -196°C. Para a temperatura de -80 °C o meio de resfriamento foi através de um ultrafreezer Thermoscientific TSX60086D, localizado no laboratório de biologia molecular da FURG, Figura 10. Já a temperatura de -196 °C foi obtida através da imersão em um recipiente MVE Millenium 2000 XC 20, contendo nitrogênio líquido, pertencente ao Centro Integrado de Análises (CIA), também na FURG. O equipamento pode ser visto ao fundo na Figura 11.

Figura 10 - Ultrafreezer Thermoscientific TSX60086D do laboratório de biologia molecular da FURG.



Fonte: O próprio autor

Os corpos de prova a serem processados pelos tratamentos foram separados e identificados conforme as condições de processo e ensaio que passariam. A Tabela 7 demonstra essa identificação.

No tratamento em ultra freezer, as amostras foram colocadas dentro de um reservatório plástico e inseridas no Ultrafreezer à temperatura padrão de -80 °C. Ao abrir a porta ocorre uma ligeira diminuição de temperatura, que chega a aproximadamente -75 °C, porém em poucos minutos já retorna à temperatura programada. As amostras foram mantidas em tratamento no equipamento durante o tempo de 24 horas, sem nenhuma interrupção intermediária. O aquecimento das amostras foi feito com as mesmas suspensas por um arame em uma sala à temperatura ambiente, de forma a evitar o contato com superfícies e consequentemente trocas de calor muito elevadas. O aquecimento lento tem a intenção de evitar o surgimento de trincas e tensões internas no material (YUN et al, 1998).

Tabela 7 - Identificação dos corpos de prova de acordo com os seus tratamentos e respectivos ensaios.

Amostra	Tratamentos	Ensaio			
		Microscopia ótica	MEV	Microdureza	Tração
T1	Sem tratamento				X
T2					X
T3					X
T4		X	X	X	
T5		X	X	X	
T6		X	X	X	
S1	Tratamento a -80 °C				X
S2					X
S3					X
S4		X	X	X	
S5		X	X	X	
S6		X	X	X	
C1	Tratamento a -196 °C				X
C2					X
C3					X
C4		X	X	X	
C5		X	X	X	
C6		X	X	X	

Fonte: O próprio autor.

Para o tratamento por imersão em nitrogênio líquido, viu-se a necessidade de fazer uma adaptação nos corpos de prova de tração, visto que o CIA não possuía nenhum suporte para o tamanho das peças. Durante o ensaio de tração as extremidades, que possuem largura maior, são utilizadas somente para serem seguradas pela garra do equipamento, não sofrendo esforços mecânicos de tensão. Visto isso, viu-se a possibilidade de fazer uma furação transversal passante nessa localização de forma com que um suporte feito de arame pudesse segurar o CP pelo furo. O CP adaptado e o suporte podem ser observados na Figura 11.

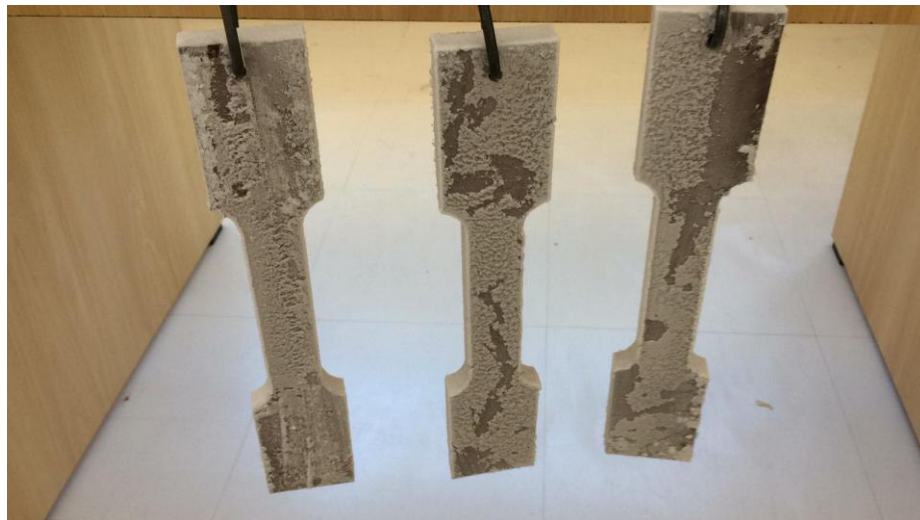
Figura 11 - Corpo de prova adaptado para tratamento de criogenia por imersão em nitrogênio líquido.



Fonte: O próprio autor.

No tratamento as amostras foram inseridas no recipiente contendo nitrogênio líquido à -196°C e submersas pelo período de 24 horas. A transferência de calor se deu de forma homogênea pois o corpo foi completamente imerso no líquido. Após esse tempo as amostras foram retiradas do recipiente e aquecidas, também suspensas por um arame, até a temperatura ambiente de forma a retornarem suavemente à sua temperatura inicial. A Figura 12 mostra as amostras durante o aquecimento ao ar.

Figura 12 - Amostras retornando à temperatura ambiente após o processo de criogenia.



Fonte: O próprio autor.

3.4 ENSAIO DE TRAÇÃO

Os ensaios de tração foram realizados em uma máquina de marca Instron, modelo EMIC 23-300, representada pela Figura 13, com capacidade de tração de 300 kN localizada no Laboratório de Pesquisa em Engenharia de Soldagem (LaPes) da FURG. O objetivo foi avaliar se houveram alterações nas propriedades mecânicas antes e após cada um dos tratamentos.

Figura 13 - Equipamento marca Instron modelo EMIC 23-300 do LaPes da FURG.



Fonte: O próprio autor.

Os corpos de prova testados foram usinados de acordo com a norma ABNT NBR 6892.1, 2013, conforme citado no capítulo 3.2.

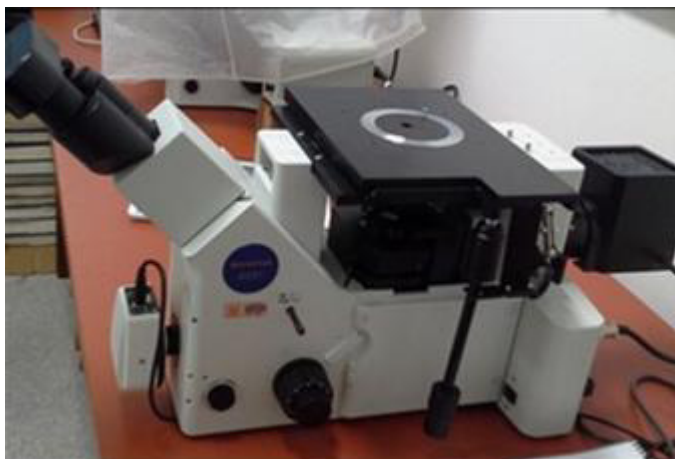
3.5 MICROSCOPIA ÓTICA

Uma das técnicas mais utilizadas e mais práticas nas análises microestruturais de materiais metálicos é a microscopia ótica reflexiva. Para se ter uma análise com resultados satisfatórios, a amostra precisa passar por uma rotina, que consiste em lixamento, polimento e ataque químico.

A amostra primeiramente foi cortada em uma cortadeira metalográfica para que chegasse ao tamanho ideal para o lixamento. O último foi realizado utilizando-se lixas de granulometria 80, 120, 220, 400, 500, 600, 1000 e 2000, respectivamente, seguido de polimento com alumina 0,05 μ e ataque químico com o reagente Nital 3%. Esse reagente é um dos mais utilizados quando se deseja ver a microestrutura em aços carbono como o alvo desse estudo. Depois de prontas, as amostras foram observadas

através de um microscópio óptico de luz refletiva, marca Olympus modelo GX 51S, conforme mostrado na Figura 14. As imagens foram obtidas através de um sistema de aquisição de imagens digitais acoplado ao equipamento.

Figura 14 - Microscópio óptico Olympus GX 51S.



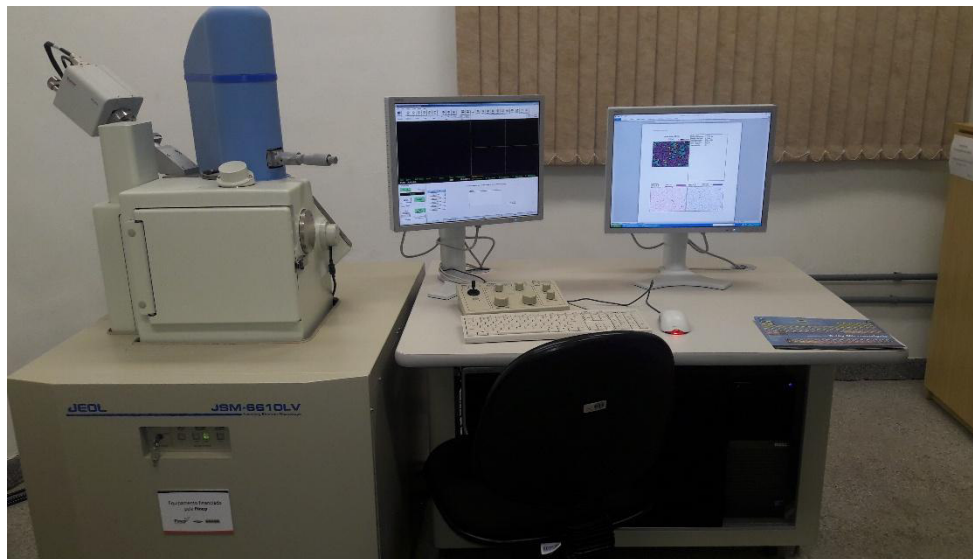
Fonte: O próprio autor.

As amostras obtidas para realizar essa etapa também foram utilizadas posteriormente na microscopia eletrônica de varredura e no ensaio de microdureza Vickers.

3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura busca obter imagens que não são possíveis através da microscopia ótica, pois consegue atingir uma ampliação de até 20.000 vezes para materiais metálicos, contra apenas 1.000 vezes do microscópio ótico. No ensaio, tensões que podem chegar a 40 kV são responsáveis por acelerar os elétrons por uma coluna através de lentes magnéticas até atingir a superfície da amostra. Esses feixes de elétrons interagem com o material e os sinais dessa interação são obtidos e analisados por detectores do próprio equipamento. Para a análise foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo JSM-6610LV, instalado no Centro de Microscopia da Zona Sul (CEME-SUL) da FURG. O equipamento está mostrado na Figura 15.

Figura 15 - MEV JEOL JSM-6610LV



Fonte: Site do CEME-SUL da FURG¹.

3.7 ENSAIO DE MICRODUREZA VICKERS

A fim de avaliar a variação de dureza com os tratamentos ao longo da espessura da amostra, a mesma passou pelo ensaio de microdureza Vickers, utilizando um equipamento Shimatzu, modelo HMV-2T, conforme mostrado na Figura 16.

Figura 16 - Microdurômetro Shimatzu HMV-2T



Fonte: O próprio autor.

¹ Disponível em: <https://cemesul.furg.br/o-ceme-sul/infraestrutura.html>. Acesso em junho de 2019.

Conforme dito no capítulo anterior, a amostra estava polida, limpa e atacada quimicamente, e teve aplicada nela uma carga de 300 g. Foi gerado um perfil de dureza ao longo da espessura do material com um total de 10 medições em cada amostra, sendo aplicado intervalo de 0,5 mm até a espessura de 3,5 mm e intervalo de 1 mm a partir da espessura de 3,5 mm até 6,5 mm.

3.8 DIFRAÇÃO DE RAIO-X

O espectro de difração de raio-X foi obtido em teste realizado no CEME-SUL da FURG com auxílio de um difratômetro de raios-X modelo D8 Advance Bruker, Figura 17. O ensaio tem como objetivo a definição das fases presentes e identificação de precipitados no material. Para tal foi utilizada um tubo de cobre de comprimento de onda 1,5418 Å. A faixa de ângulos ideal para a difratometria seria de 38 a 150 graus, porém o limite superior do equipamento limitou o ensaio na faixa de 38 a 120 graus. Os gráficos foram gerados com o auxílio do software HighScore Plus.

Figura 17 - Difratômetro de raio-X D8 Advance Bruker.



Fonte: Site do CEME-SUL da FURG².

² Disponível em: <https://cemesul.furg.br/o-ceme-sul/infraestrutura.html>. Acesso em junho de 2019.

Para entender fenômenos como os de transformação de fases, efeitos dos materiais de liga e deformação plástica, é necessário ter conhecimento sobre estruturas cristalinas. O tamanho e formato da célula unitária determinam a posição em que estarão os picos de difração, já o arranjo dos átomos com a célula unitária determina a intensidade dos picos. Visto isso, é correto afirmar que é possível obter o tamanho e posição a partir da posição angular e a posição dos átomos na célula unitária a partir da intensidade dos picos.

Para chegar ao resultado, é necessário relacionar o correto índice de Miller de cada pico no padrão de difração. É importante destacar que para obtenção de um resultado correto, todos os picos de difração devem estar dentro do padrão para a rede cristalina do material, nenhum pico da rede pode deixar de estar presente.

O espaço interplanar d , distância entre os planos adjacentes ao plano (hkl) de um material com estrutura cúbica e parâmetro de rede a , pode ser obtido através da Equação 2:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2)$$

Combinando a lei de Bragg's ($\lambda = 2d \sin \Theta$) com a Equação 2, obtém-se a Equação 3:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (3)$$

Rearranjando forma-se a Equação 4:

$$\sin^2 \theta = \left(\frac{\lambda^2}{4a} \right) (h^2 + k^2 + l^2) \quad (4)$$

Considerando que $\lambda^2/4a$ é uma constante, é possível notar que $\sin^2 \theta$ é proporcional a $h^2 + k^2 + l^2$, quanto mais o valor de θ aumenta, planos com maior índice de Miller irão difratar. Escrevendo a Equação 4 para dois planos diferentes e dividindo, obtém-se a Equação 5:

$$\frac{\sin^2 \theta_1}{\sin^2 \theta_2} = \frac{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2} \quad (5)$$

O parâmetro de rede, Equação 6, também pode ser calculado ao se rearranjar a Equação 4.

$$a = \left(\frac{\lambda}{4 \sin \theta} \right) \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (6)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na caracterização microestrutural e nos ensaios mecânicos realizados nessa pesquisa, com o objetivo de correlacionar as propriedades mecânicas com a microestrutura em um aço microligado com Nb, V e Ti expostos a temperaturas subzero e criogênicas.

4.1 CARACTERIZAÇÃO INICIAL

Para reconhecimento do material utilizado foram realizados testes para mensurar sua composição química e suas tensões limite quanto à tração, conforme descrito no tópico 3.1 deste trabalho. O resultado para a composição química está disposto na Tabela 8.

Tabela 8 – Resultado da análise química

Norma ASTM A131 AH36			
Elementos	Símbolo	Composição norma	Material ensaiado
Carbono, máx	C	0,18	0,16
Manganês	Mn	0,90 - 1,60	1,43
Silício	Si	0,10 - 0,50	0,28
Fósforo, máx	P	0,04	0,01
Enxofre, máx	S	0,04	0,01
Alumínio, min	Al	0,02	0,02
Nióbio	Nb	0,02 - 0,05	0,03
Vanádio	V	0,05 - 0,10	0,00
Titânio, máx	Ti	0,02	0,01
Cobre, máx	Cu	0,35	0,01
Cromo, máx	Cr	0,20	0,01
Níquel, máx	Ni	0,40	0,01
Molibdênio, máx	Mo	0,08	0,00

Fonte: Adaptado de ASTM A131/131M – Standard Specification for Structural Steel for Ships, 2014

De posse da composição química do material, foi possível realizar o cálculo do carbono equivalente, apresentado na Equação 7 e demonstrado abaixo.

$$Ceq = C + \frac{Mn}{6} + \frac{Cr+Mo+V}{5} + \frac{Ni+Cu}{15} = 0,16 + \frac{1,43}{6} + \frac{0,01}{5} + \frac{0,01+0,01}{15} = 0,3977 \quad (7)$$

Observando a Tabela 8, é possível verificar que existem divergência de composição química entre o que diz a norma ASTM A131 para o aço AH-36 e o aço que foi realizada espectrometria. Foi notada uma quantidade de Vanádio tendendo a zero, vez que a norma exige que a mesma esteja entre 0,05 e 0,1%.

Em observância à Equação 7, é possível perceber que o carbono equivalente apresentou um valor de 0,397, que se encontra acima do limite superior permitido por norma, conforme apresentado na

Tabela 5. Esse valor foi puxado para cima devido ao alto valor de carbono na composição, que apesar de estar dentro da faixa especificada pela ASTM, que ao se combinar com os outros componentes da fórmula acabam por ultrapassar o limite máximo.

Posteriormente, os corpos de prova ilustrados na Figura 7 foram submetidos ao ensaio de tração, cujos resultados estão exibidos na Tabela 9.

Tabela 9 – Resultado do ensaio de tração da amostra inicial.

Corpo de prova	Tensão de escoamento (MPa)	Tensão de ruptura (MPa)	Alongamento (%)
T1	361,65	495,47	40,16
T2	354,99	488,42	41,64
T3	344,99	496,38	42,09
Média	349,99	492,40	41,87
Desv. Padrão	7,07	5,63	0,32
Mínimo	344,99	488,42	40,16
Máximo	361,65	496,38	42,09

Fonte: O próprio autor

Analisando somente a média dos resultados obtidos chegaríamos a valores que estão dentro da norma, porém individualmente é possível observar valores fora do especificado. Nos resultados da tensão de escoamento foi identificada na amostra T3 uma defasagem de praticamente 10 Mpa em relação à norma apresentada na Tabela 6. A amostra T2 apresenta um valor praticamente igual ao mínimo cobrado pela norma, enquanto a amostra T1 se apresenta acima do mínimo exigido. A tensão de ruptura se mostra dentro do especificado para as amostras T1 e T3, enquanto a

amostra T2 apresenta um valor ligeiramente inferior. O alongamento está conforme para todas as 3 amostras.

As divergências acima citadas, principalmente a baixa quantidade de Vanádio encontrada na espectrometria, fazem com que o aço deste trabalho não se enquadre dentro das especificações do aço ASTM A-131 grau AH-36.

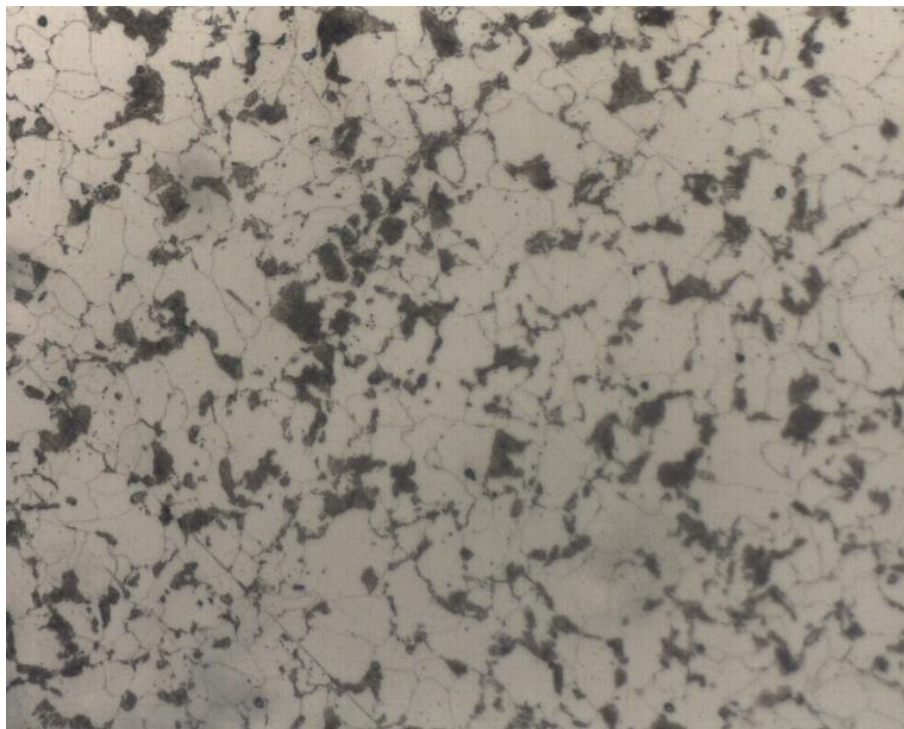
4.2 ANÁLISE DA MICROESTRUTURA

Serão analisados e discutidos aspectos quantitativos e qualitativos da microestrutura resultante das duas condições de tratamento térmico realizados nesse trabalho. Para tal análise, a primeira técnica utilizada foi a microscopia por emissão ótica, feita no laboratório de metalografia da FURG.

Foram extraídas amostras das condições com tratamento criogênico profundo, com tratamento subzero e sem tratamento com o objetivo de as analisar e comparar. Em todas as amostras o corte para análise foi feito na região transversal ao sentido de laminação da chapa, de forma a não observar o bandeamento decorrente do processo de fabricação. O reagente químico utilizado foi o Nital 3%, que torna possível delinear os contornos de grão da estrutura, facilitando o entendimento quanto a formação de microestrutura constituinte do material.

A Figura 18 mostra a imagem sem tratamento térmico na direção de laminação, revelando uma microestrutura de matriz ferrítica (grãos claros) e, em menor proporção, perlita (grãos escuros). A baixa quantidade de carbono comprovada na caracterização do material explica a predominância de ferrita na microestrutura.

Figura 18 - Microscopia ótica da amostra sem tratamento

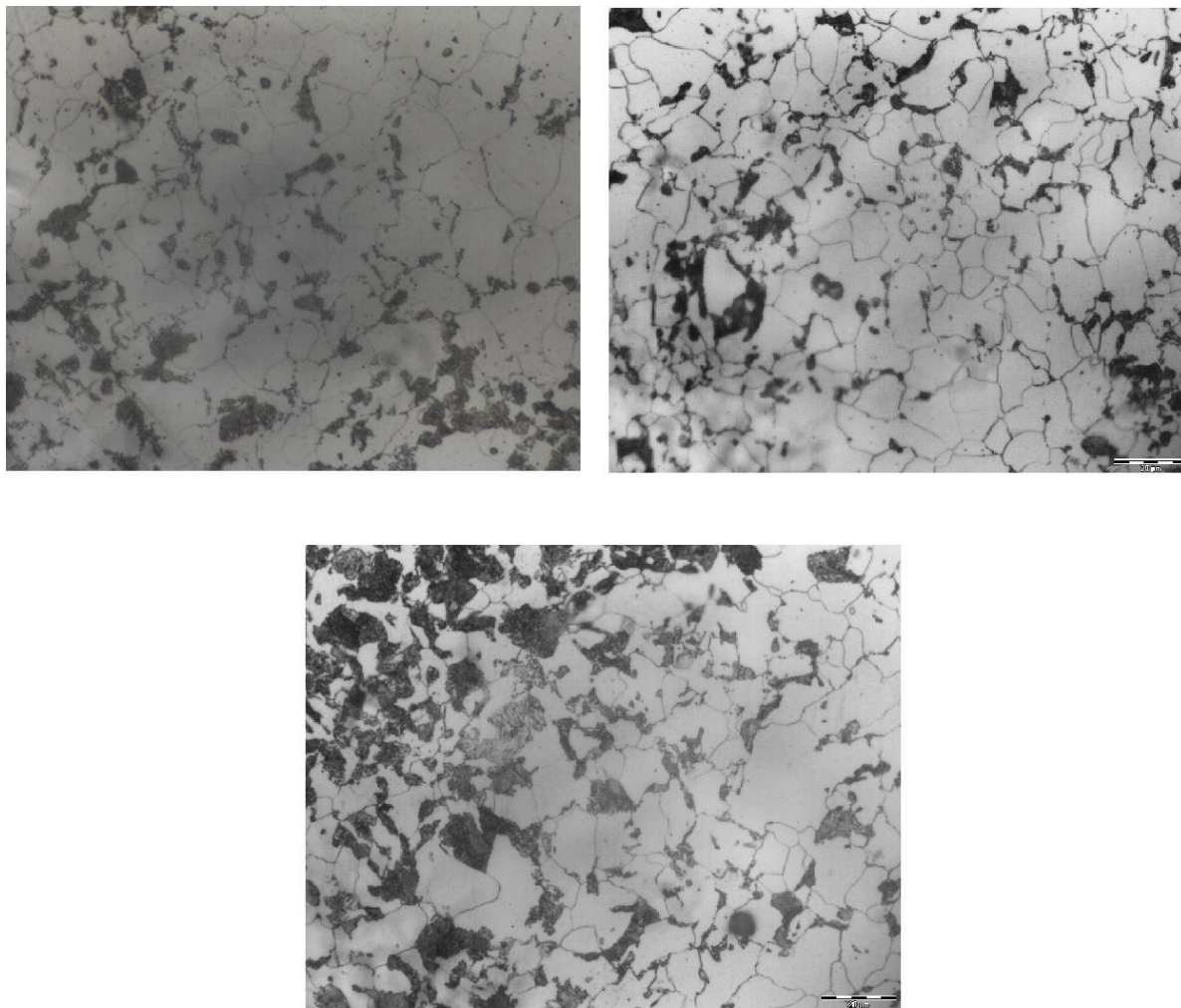


Fonte: O próprio autor.

De acordo com os critérios do *The Iron and Steel Institute of Japan* (ISIJ), é possível dizer que a ferrita se encontra em dois tipos de morfologia, poligonal e quase poligonal. Não foi registrada a presença de ferrita acircular, também chamada de ferrita widmanstatten e ferrita bainítica. Isso comprova que a laminação foi feita de forma convencional a quente.

A Figura 19 compara lado a lado as micrografias das amostras sem tratamento, com tratamento criogênico subzero e com tratamento criogênico profundo.

Figura 19 - Comparação das micrografias óticas das amostras (a) sem tratamento, (b) com tratamento subzero e (c) com tratamento criogênico profundo.



Fonte: O próprio autor.

A Figura 19 sugere uma estrutura ligeiramente mais refinada nas imagens com tratamento criogênico subzero e criogênico profundo.

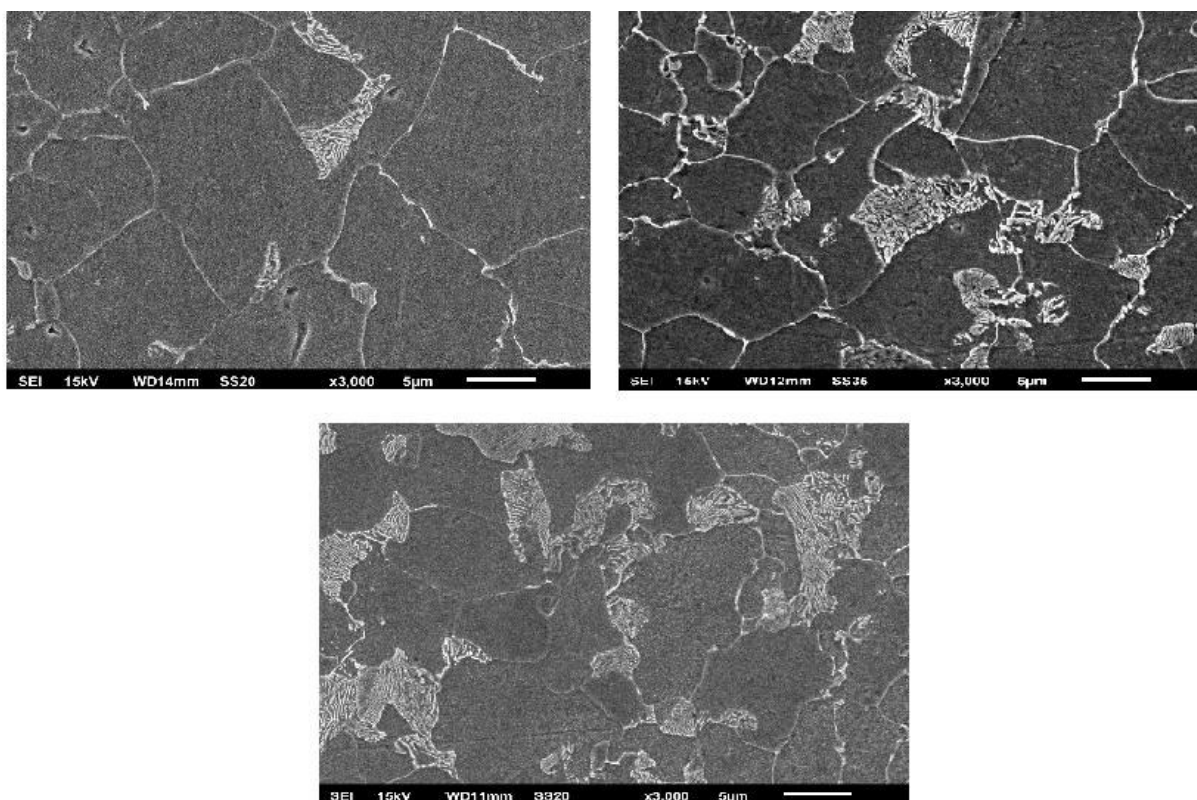
A microscopia eletrônica de varredura objetiva comparar e complementar os resultados obtidos na análise metalográfica realizada por microscopia ótica. Trata-se de uma técnica bastante complexa que permite uma melhor visualização da microestrutura.

As amostras utilizadas nessa etapa foram as mesmas que haviam sido utilizadas na análise por microscopia ótica, atacada com o reagente Nital 3%, que permite obter o contraste entre as diferentes fases da microestrutura. Para a melhor

visualização da microestrutura foram obtidas imagens através da detecção por elétrons secundários (SEC, do inglês *Secondary Eletrons Conduction*).

A Figura 20 faz a comparação das imagens obtidas na detecção por elétrons secundários do MEV entre as amostras sem tratamento, com tratamento subzero e com tratamento criogênico profundo.

Figura 20 - Imagens de MEV para as amostras (a) sem tratamento, (b) com tratamento subzero e (c) com tratamento criogênico profundo.



Fonte: O próprio autor

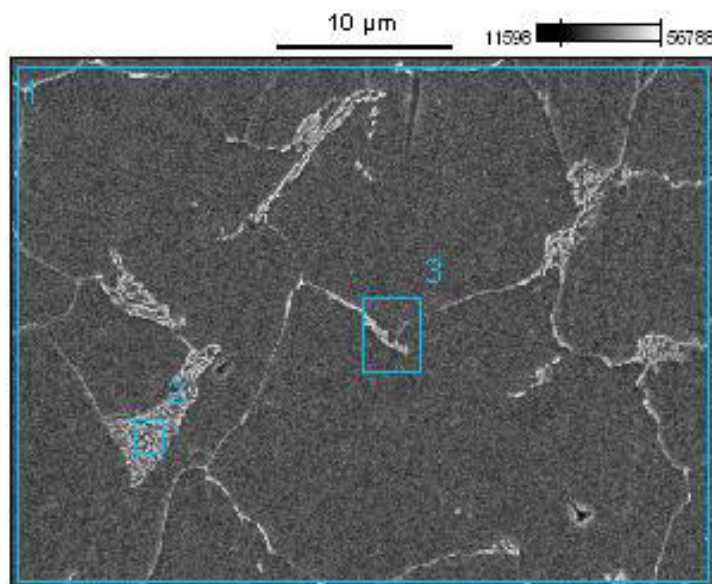
Através da análise da Figura 20 é pode-se notar que a estrutura presente nas três amostras é predominantemente formada por ferrita poligonal e quase poligonal (fase mais escura) e perlita (fase mais clara). É também possível observar que os tratamentos térmicos não influenciaram a transformação de fases nem tampouco a precipitação de carbonetos. Assim como pôde ser observado na Figura 19, é possível notar que a microestrutura das amostras que passaram pelos tratamentos criogênicos apresentam grãos um pouco mais refinados do que a amostra que não passou por nenhum tratamento.

4.3 ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDS)

Em complemento à seção anterior, foram realizadas no MEV análises de espectrometria por energia dispersiva de raio-X. O intuito é identificar pontualmente a possível presença de alguns elementos antes e após os tratamentos criogênicos. Os corpos de prova são os mesmos que foram analisados no ensaio por elétrons secundários na seção anterior. As análises completas estão no apêndice desse trabalho, o atual capítulo se resumirá à análises dos resultados de forma sucinta com o intuito de facilitar o entendimento. Além disso, é importante salientar que o EDS é uma análise qualitativa, portanto não é possível dizer qual a composição química do material através desse estudo. Isso se deve pelo fato da análise estudar uma área muito pequena do material.

A Figura 21 mostra o resultado da análise por EDS na amostra que não recebeu nenhum tratamento. Nessa imagem foram analisadas 3 áreas específicas, sendo a área 1 mais abrangente e as áreas 2 e 3 mais concentradas com o objetivo de identificar algumas estruturas específicas.

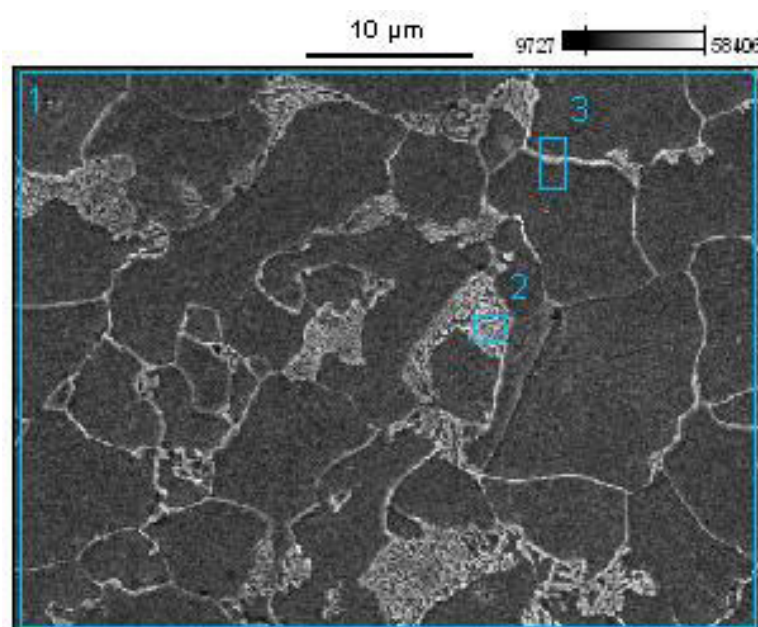
Figura 21 - Região analisada por EDS na amostra sem tratamento.



Fonte: O próprio autor

Na Figura 21, o resultado da área 1 aponta uma quantidade de 0,65% de carbono, a presença de 0,21% de vanádio, 0,11% de titânio e 0,36% de alumínio, que são elementos característicos do tipo de aço alvo do estudo. A fim de estudar a composição de um grão específico, a área 2 detectou uma presença de 0,44% de silício e não detectou a presença de titânio e vanádio. A área 3 mostra a presença de nióbio no contorno de grão, demonstrando sua forte participação em retardar o crescimento de grão austenítico e contribuindo para o refinamento do grão, que é o mecanismo que mais colabora para as boas propriedades mecânicas dos aços microligados (LAURITO et. al., 2010).

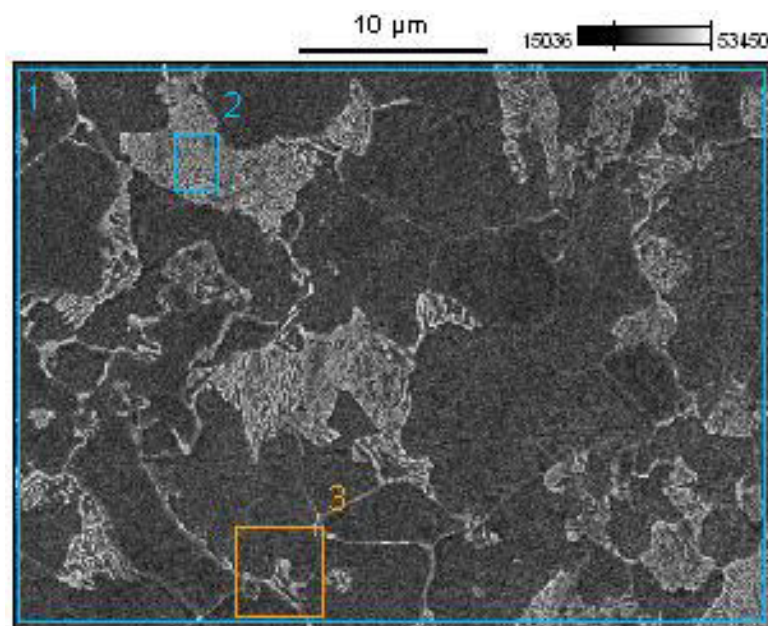
Figura 22 - Região analisada por EDS na amostra com tratamento subzero.



Fonte: O próprio autor.

A Figura 22 tem como alvo o estudo da amostra que passou pelo tratamento subzero. Na espectroscopia realizada na área completa da imagem (área 1) foi apontada presença de 0,46% de carbono, 0,17% de alumínio, 0,33% de silício e 0,09% de nióbio. A área 2, além desses elementos, também identificou uma pequena presença de titânio e vanádio, 0,02% e 0,04%, respectivamente. O contorno de grão observado na área 3 apontou, naquela região, a existência de vanádio, elemento esse que também causa aumento da resistência mecânica através da redução do tamanho de grão.

Figura 23 - Região analisada por EDS na amostra com tratamento criogênico profundo.

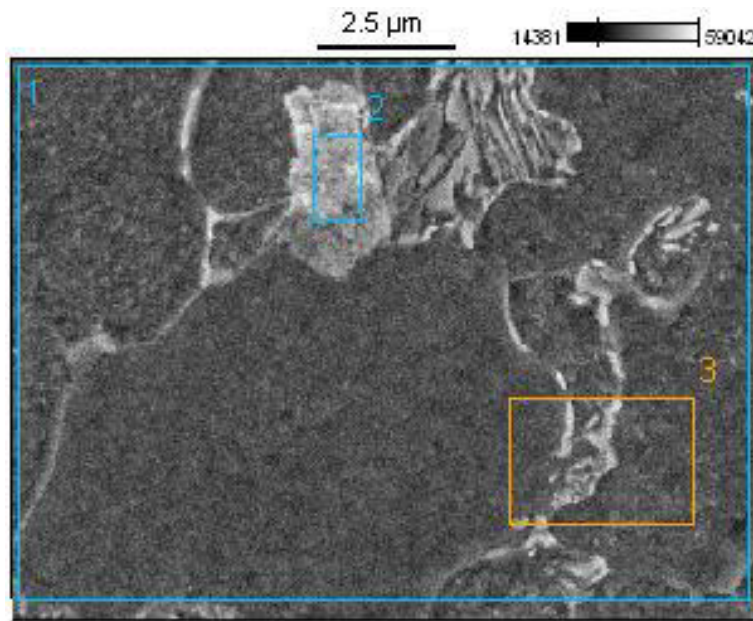


Fonte: O próprio autor.

A amostra que passou por tratamento criogênico profundo está representada na Figura 23. A região da imagem possuía uma concentração maior de carbono, algo que foi mais observado nas amostras com esse tratamento e que é comprovado no ensaio por EDS. A área 1 apontou uma quantidade de carbono de 0,72%, 0,1% de alumínio, 0,54% de silício, 0,1% de titânio e 0,03% de vanádio, além de uma quantidade mais alta que o comum de Manganês, cerca de 2,3%. Na área 2 foi registrada ausência de silício e a presença de vanádio e nióbio. A área 3 apresentou uma quantidade ligeiramente maior de alumínio do que as outras duas analisadas.

Objetivando observar um pouco melhor o comportamento da amostra que passou por tratamento criogênico profundo, foi feito um novo espectro utilizando uma maior amplificação, Figura 24.

Figura 24 – Região com maior amplificação analisada por EDS na amostra com tratamento criogênico profundo.



Fonte: O próprio autor

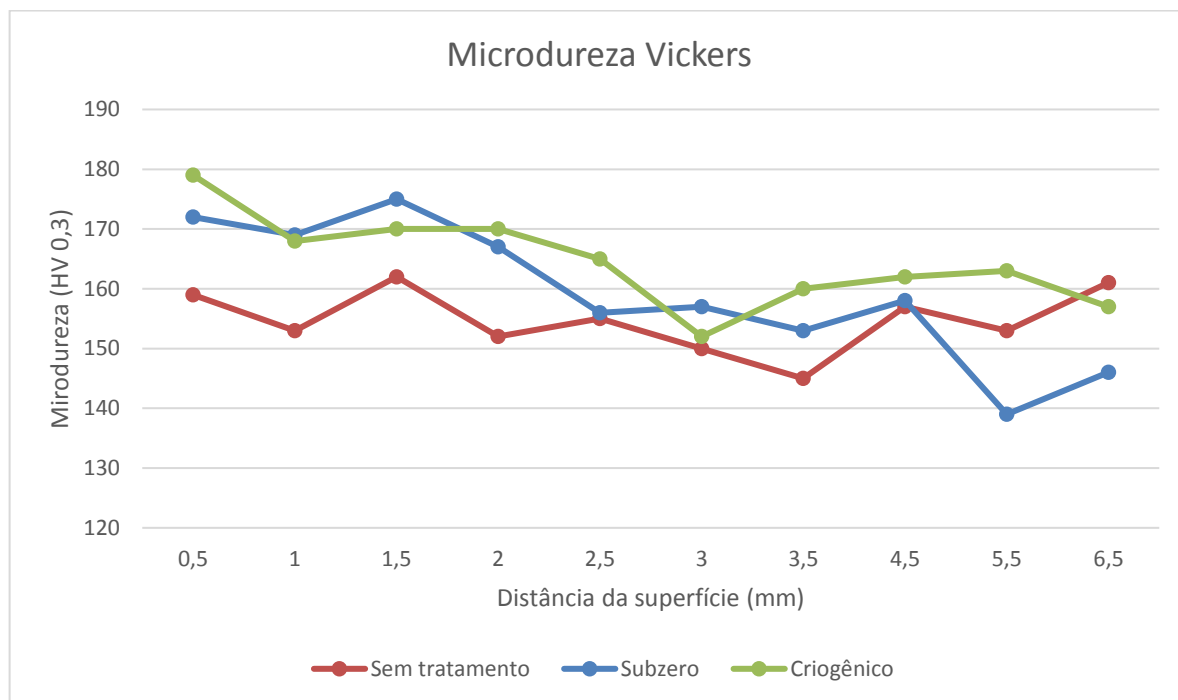
Vale destacar a alta presença de vanádio na área 2 (0,22%) e a alta presença de nióbio (0,31%) na área 3, região de contorno de grão. Além do nióbio, a área 3 registra silício e carbono em altas quantidades, 0,48% e 0,91%, respectivamente.

4.4 PERFIL DE MICRO DUREZA VICKERS

Foi realizado o perfil de microdureza Vickers com o objetivo de avaliar as consequências dos tratamentos criogênicos aplicados no estudo. O ensaio consiste em fazer a medição da microdureza da amostra ao longo da espessura da mesma, iniciando da superfície em direção ao núcleo da peça. As amostras utilizadas foram as mesmas que foram estudadas quanto à microestrutura do material.

A Figura 25 faz a comparação do perfil de microdureza entre as amostras sem tratamento, com tratamento subzero e com tratamento criogênico profundo.

Figura 25 - Gráfico comparativo da microdureza das amostras nas condições sem tratamento, com tratamento subzero e com tratamento criogênico profundo.



Fonte: O próprio autor.

É possível observar na Figura 25 que após os dois tratamentos há uma ligeira queda de dureza ao longo da espessura do material, algo que não é observado na amostra sem tratamento. A média de microdureza da amostra sem tratamento foi de 154,7 HV 0,3, já a amostra com tratamento subzero apresentou um incremento de microdureza de 3% em relação à primeira amostra, apresentando o valor de 159,2 HV 0,3. O tratamento criogênico profundo teve como média 164,6 HV 0,3, representando um incremento de 6% em relação à amostra não tratada. Esse incremento pode ser explicado pelo ligeiro refino de grão observado na microestrutura na Figura 19 e na Figura 20.

4.5 ENSAIO DE TRAÇÃO

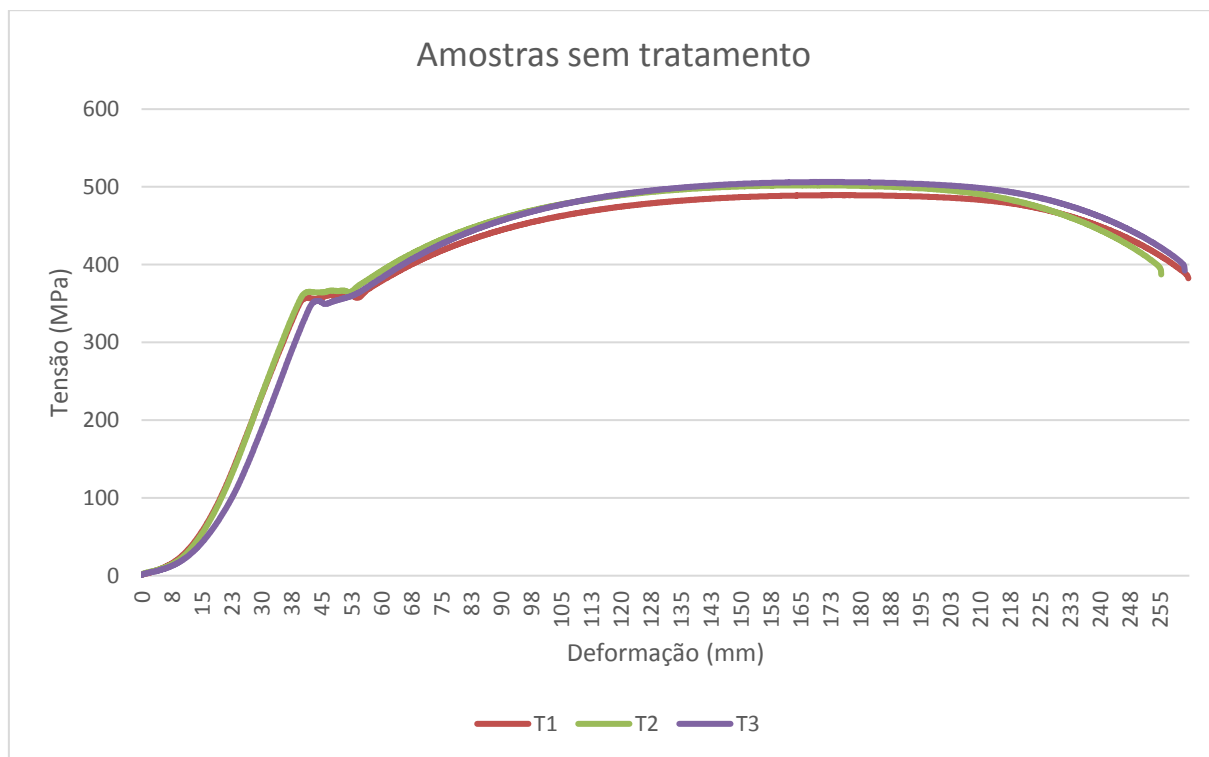
Foram submetidos a ensaio de tração três corpos de prova em cada uma das condições de tratamento térmico (sem tratamento, tratamento subzero e tratamento

criogênico profundo). Os ensaios foram feitos sem a medição real do deslocamento do corpo de prova, pois o equipamento utilizado não permite a interrupção na metade do teste para que sejam retirados extensômetros fixados na região de teste. A seção efetiva dos corpos de prova são mostradas na Figura 9 e estão dentro dos limites estipulados pela norma ABNT NBR 6892.1, 2013.

A Figura 26, a Figura 27 e a Figura 28 mostram os gráficos de tensão x deformação para as amostras sem tratamento, com tratamento subzero e com tratamento criogênico profundo, respectivamente. Cada um dos gráficos exibe três curvas, cada uma representando uma amostra testada. No tratamento subzero, os dados de um dos corpos de prova ficaram muito fora do desvio padrão dos demais, indicando um comportamento anormal. Devido a isso, essa amostra foi considerada inválida e não foi incluída nesse estudo.

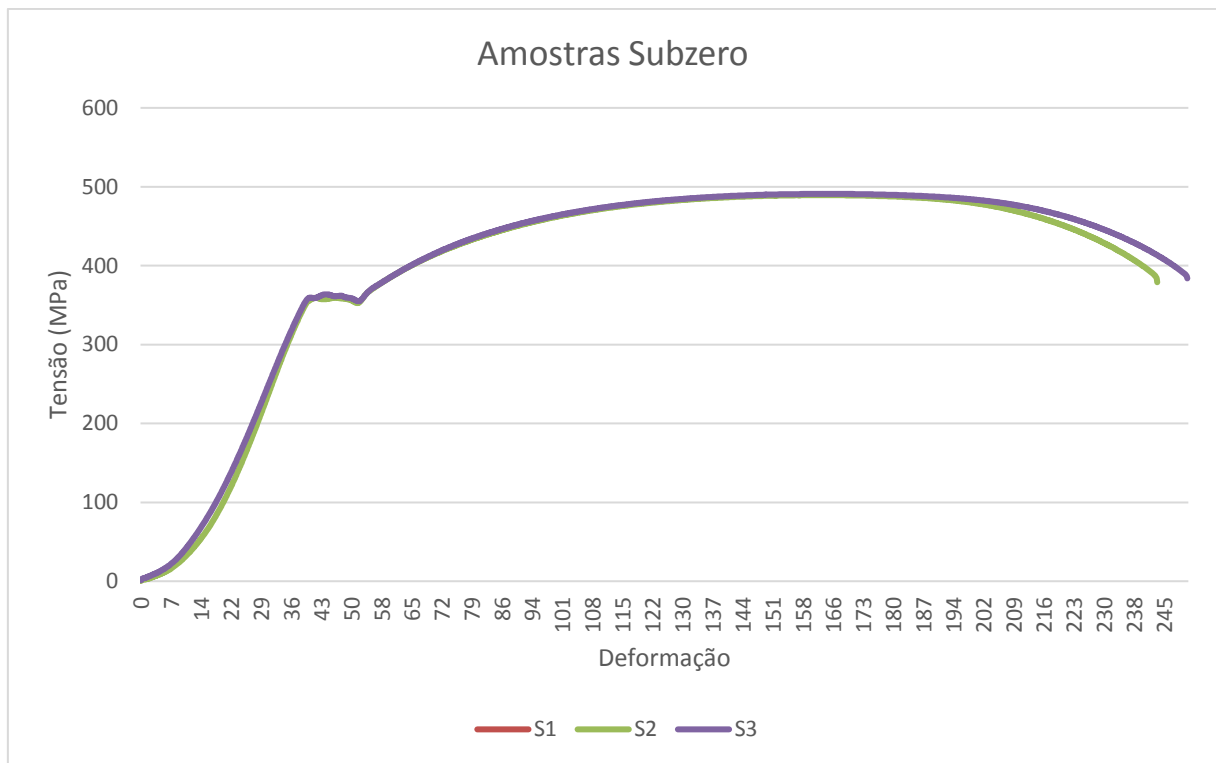
Através da análise dos três gráficos é possível observar a validade do ensaio, pois as amostras de mesmo material e tratamento apresentaram comportamentos muito próximos uma da outra.

Figura 26 - Gráfico tensão x deformação das amostras sem tratamento.



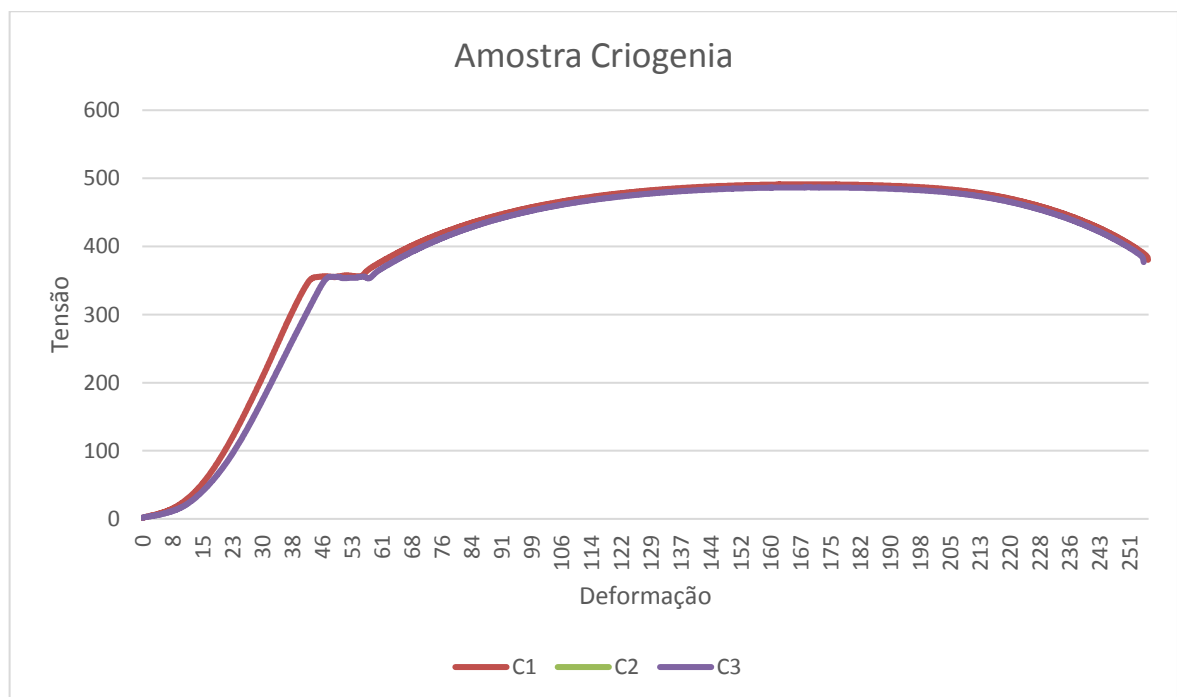
Fonte: O próprio autor

Figura 27 - Gráfico tensão x deformação das amostras com tratamento subzero.



Fonte: O próprio autor.

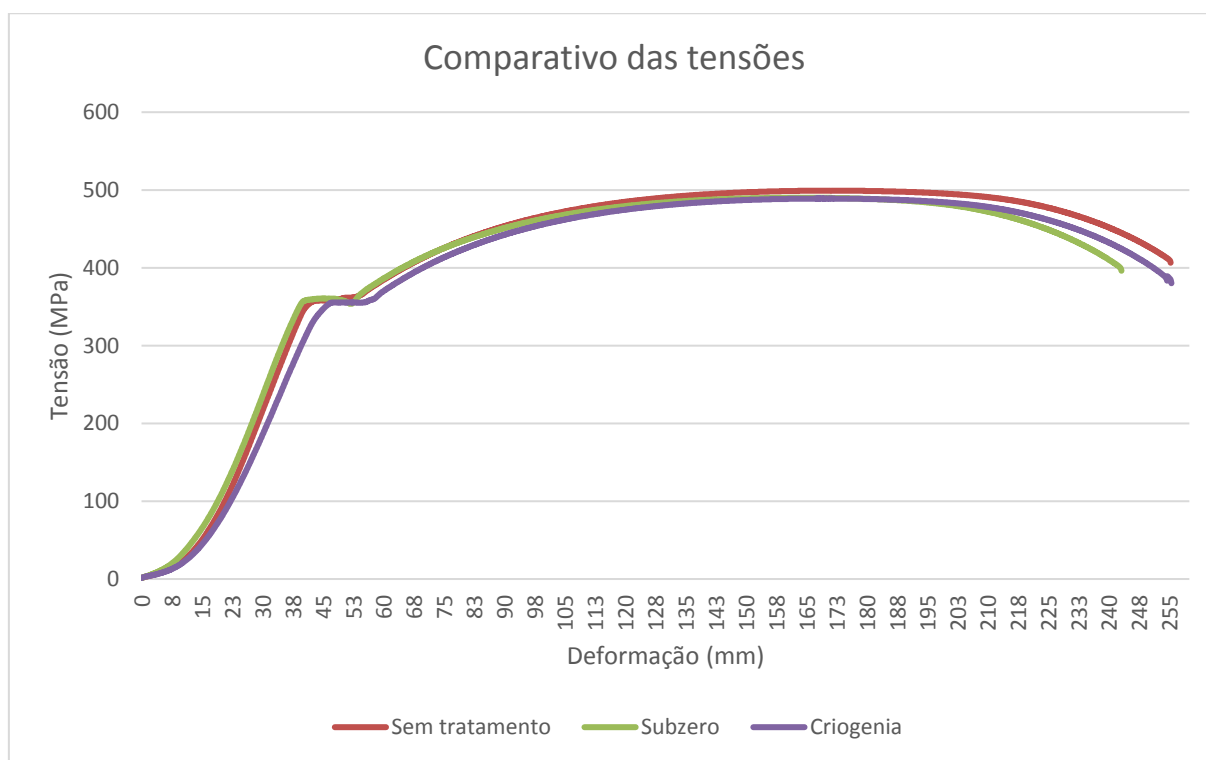
Figura 28 - Gráfico tensão x deformação das amostras com tratamento criogênico profundo.



Fonte: O próprio autor.

A Figura 29 apresenta um gráfico comparativo entre as amostras sem tratamento, com tratamento subzero e com tratamento criogênico profundo. Nele é possível observar que, entre os três processos, não houveram modificações significativas em nenhum dos aspectos trazidos pelo gráfico de tensão x deformação. Na região de regime elástico a amostra com tratamento criogênico profundo teve um comportamento mais elástico que as outras duas, que se comportaram de forma muito semelhante entre si.

Figura 29 - Comparativo do gráfico de tensão x deformação das amostras dos diferentes tratamentos.



Fonte: O próprio autor.

A Tabela 10 apresenta os dados que são gerados pelo programa original do equipamento Instron EMIC 23-300 e tem o intuito de complementar os dados apresentados no gráfico da Figura 29. As amostras sem tratamento tiveram os melhores resultados em tensão de escoamento e tensão máxima dentre as que foram estudadas nesse trabalho, porém não se pode afirmar que os tratamentos são prejudiciais aos aços microligados A131 devido à pequena diferença de valores para as amostras com tratamento, que não chegaram a caracterizar como uma perda expressiva de propriedades.

Tabela 10 - Tabela com resultados dos ensaios de tração em todas as amostras submetidas.

Amostras	Módulo (Mpa)	Tensão no escoamento (0,2%) (Mpa)	Tensão Máxima (Mpa)	Alongamento na Ruptura (%)	Deformação à tração (mm)	Deslocamento à tração em ruptura (padrão) (mm)
T1	7446,9	361,65	495,47	40,16	90	43,72
T2	6661,77	354,99	488,42	41,64	90	42,57
T3	3113,78	344,99	496,38	42,09	90	43,55
Média	5740,82	353,88	493,42	41,30	90,00	43,28
S1	-	-	-	-	-	-
S2	6407,43	350,93	478,09	51,61	90	51,64
S3	5990,43	350,78	478,69	73,02	90	70,32
Média	6198,93	350,86	478,39	62,32	90,00	60,98
C1	5900,45	347,07	479,97	74,44	90	72,66
C2	6020,02	344,17	475,08	37,87	90	38,87
C3	5503,57	347,23	475,56	40,44	90	42,42
Média	5808,01	346,16	476,87	50,92	90,00	51,32

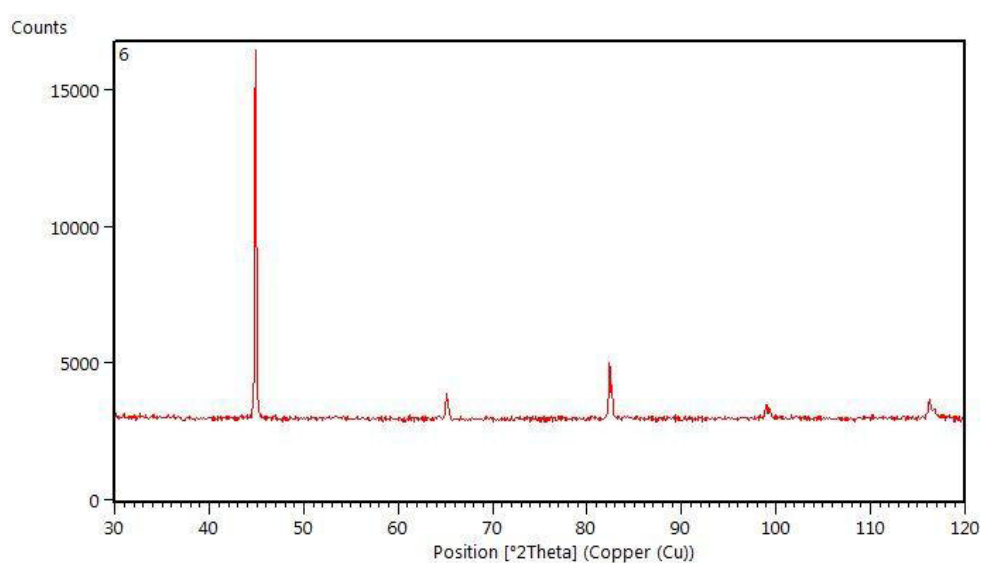
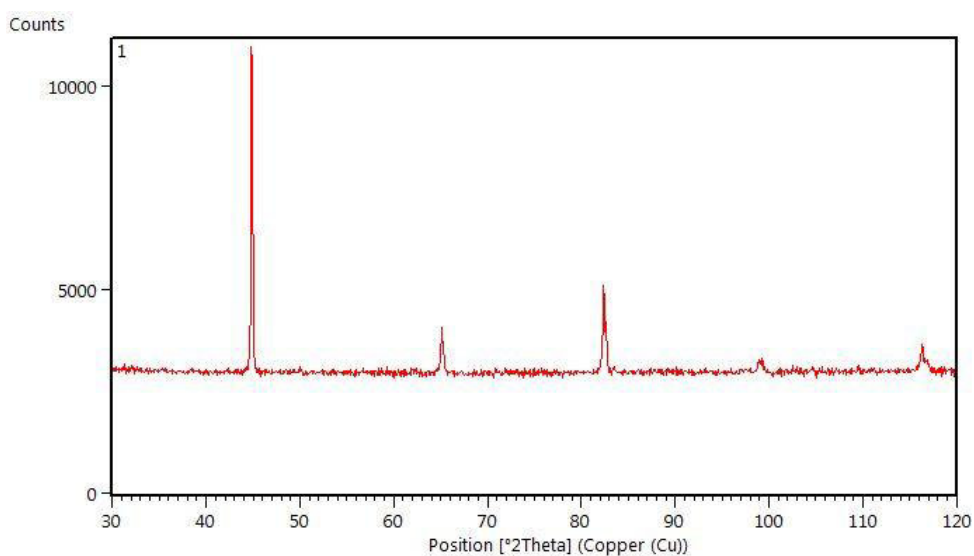
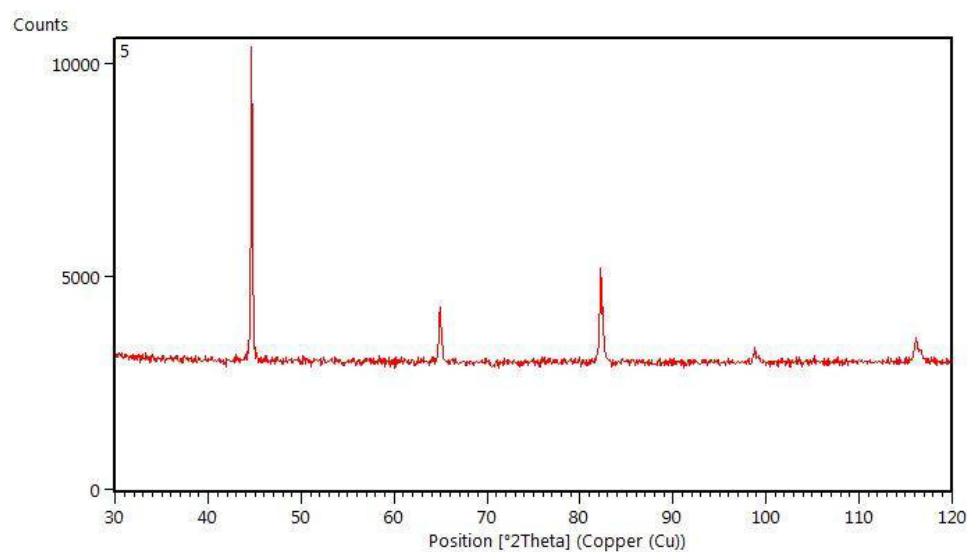
Fonte: O próprio autor.

Foi observado que, em valores médios, o tratamento subzero teve um maior alongamento na ruptura, seguido pelo tratamento criogênico profundo. Porém, ao analisar individualmente os valores de todas as amostras é possível observar que as faixas são basicamente as mesmas e que as médias das amostras com tratamento foi puxada para cima devido a alguns valores isolados.

4.6 ESPECTROS OBTIDOS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A fim de analisar a presença e transformação de fases nos materiais estudados, além de identificar precipitados na estrutura, foi realizado ensaio de Difração de raios-X no CEME-SUL da FURG. Através da detecção dos parâmetros de rede, o ensaio é capaz de relatar quais as fases presentes no material e se houve alguma alteração decorrente dos tratamentos térmicos aplicados. Os espectros obtidos para as três amostras estão demonstrados na Figura 30.

Figura 30 - DRX da amostra (a) sem tratamento, (b) com tratamento subzero e (c) com tratamento criogênico profundo.



Fonte: O próprio autor.

Com base nos espectros obtidos no DRX e mostrados na Figura 30, é possível observar a presença de 5 picos em pontos em comum para as três amostras, o que leva a crer que não houve mudança de fases ou precipitação decorrente do tratamento térmico. Para confirmar essa suposição e descobrir quais as fases predominantes no aço, as amostras foram indexadas através do método dos senos quadrados, descrito no capítulo 2.6 deste trabalho e apresentado na Tabela 11.

Tabela 11 - Método dos senos quadrados para análise dos dados do DRX
(a) sem tratamento (b) tratamento subzero (c) tratamento criogênico profundo.

(a)								
Material: Aço				Radiation: Cu Ka		Comp. Onda	0,154056	
Peak	2θ (°)	sin θ	sin² θ	sin² θ/sin² θmin	(sin² θ/sin² θmin)*3	h² + k² + l²	hkl	a (nm)
1	44,6483	0,3798	0,1443	1,0000	3,0000	2	110	0,28678
2	64,8997	0,5366	0,2879	1,9954	5,9861	4	200	0,28712
3	82,2292	0,6576	0,4324	2,9968	8,9905	6	211	0,28694
4	98,755	0,7590	0,5761	3,9929	11,9786	8	220	0,28704
5	116,1552	0,8488	0,7204	4,9930	14,9789	10	310	0,28699
(b)								
Material: Aço				Radiation: Cu Ka		Comp. Onda	0,154056	
Peak	2θ (°)	sin θ	sin² θ	sin² θ/sin² θmin	(sin² θ/sin² θmin)*3	h² + k² + l²	hkl	a (nm)
1	44,8499	0,3815	0,1455	1,0086	3,0258	2	110	0,28556
2	65,0945	0,5380	0,2894	2,0060	6,0181	4	200	0,28635
3	82,3881	0,6586	0,4338	3,0064	9,0191	6	211	0,28648
4	98,9377	0,7601	0,5777	4,0038	12,0114	8	220	0,28665
5	116,3486	0,8497	0,7219	5,0035	15,0104	10	310	0,28669
(c)								
Material: Aço				Radiation: Cu Ka		Comp. Onda	0,154056	
Peak	2θ (°)	sin θ	sin² θ	sin² θ/sin² θmin	(sin² θ/sin² θmin)*3	h² + k² + l²	hkl	a (nm)
1	44,8639	0,3816	0,1456	1,0092	3,0275	2	110	0,28548
2	65,0973	0,5380	0,2895	2,0062	6,0186	4	200	0,28634
3	82,3988	0,6587	0,4339	3,0070	9,0210	6	211	0,28645
4	99,0015	0,7604	0,5782	4,0076	12,0228	8	220	0,28651
5	116,2644	0,8493	0,7213	4,9989	14,9967	10	310	0,28682

Fonte: O próprio autor.

Ao analisar a Tabela 11 é possível observar que, nas três amostras, o parâmetro de rede a é válido quando os valores de $(h^2 + k^2 + l^2)$ são 2, 4, 6, 8 e 10. Voltando na Tabela 3, pode-se afirmar que a amostra possui, predominantemente,

uma estrutura formada por uma rede cristalina CCC. Esse tipo de rede é típico do ferro alfa, o que leva a conclusão de que a amostra não continha austenita retida em sua estrutura, tanto antes do tratamento, quanto depois dos tratamentos criogênicos. Importante destacar também que no DRX não foi observado nenhuma alteração ou precipitação de fases decorrentes dos tratamentos realizados no trabalho.

5 CONCLUSÕES

Este trabalho investigou o comportamento dos aços microligados ao Nb-V-Ti quando submetidos a tratamento criogênico subzero, com o resfriamento em ultrafreezer a $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, e tratamento criogênico profundo, utilizando resfriamento por submersão em nitrogênio líquido a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sobre Após realizados todos os experimentos e análises é possível concluir que:

- A microestrutura do material apresentou um ligeiro refinamento de grão nas amostras com tratamento subzero e criogênico profundo em relação à amostra sem tratamento;
- A exposição a temperaturas abaixo de zero não teve efeito na resistência à tração do aço, que manteve os mesmos níveis de tensão de escoamento e tensão de ruptura que apresentava antes dos tratamentos;
- O material apresentou um ligeiro incremento de dureza após os tratamentos, representando um aumento de 3% na amostra que passou pelo tratamento subzero e de 6% para a amostra com tratamento criogênico profundo. Além disso, pôde-se notar o surgimento de um perfil de dureza decorrente dos tratamentos criogênicos;
- Nenhuma alteração de fases ou precipitação ocorreu em decorrência dos tratamentos criogênicos. O DRX também apontou a não ocorrência de austenita retina no aço estudado;

De uma forma geral, pode-se concluir que a exposição do aço estrutural microligado ao Nb-V-Ti descrito nesse trabalho não sofre alterações significantes quanto à sua microestrutura nem tão pouco quanto às suas propriedades mecânicas.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros, é possível destacar os seguintes pontos:

- Realização de ensaios Charpy para medição da tenacidade do material após os tratamentos;
- Realização de ensaios de fadiga para investigar possíveis alterações no ciclo de vida do material;
- Realização de ensaios de desgaste abrasivo;
- Aplicação de algum método de medição de tensões residuais;

REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR ISO 6892-1: Materiais metálicos – Ensaio de tração**. Rio de Janeiro, 2013.

ADRIAN, H. **Thermodynamic model for precipitation of carbonitrides in high strength low alloy steels containing up to three microalloying elements with or without additions of aluminium**. Materials Science and technology, v. 8, n. 5, p. 406-420, 1992.

AL-MANSOUR, M.; ALFANTAZI, A. M.; EL-BOUJDAINI, M. **Sulfide stress cracking resistance of API-X100 high strength low alloy steel**. Materials and Design 30, p. 4088-4094, 2009.

ARDO, A. J. **Modern thermomechanical processing of microalloyed steel: A physical metallurgy perspective**. ISS Proceeding of the International Conference Microalloying 95, p. 15-13. Pittsburg, Pennsylvania, 1995.

ASHIUCHI, E. S. **Influência do tratamento criogênico na fadiga sob condições de fretting no AL 7050-T7451**. Dissertação de Mestrado em Ciências Mecânicas. Universidade de Brasília. Brasília, 2009.

ASTM – American Society for Testing Materials. **ASTM A131 / A131M – 14, Standard Specification for Structural Steel for Ships**. In: Anual Book of ASTM, 2014.

ATTA-AGYEMANG, S-A.; KESSE, M. A.; KAH, P.; MARTIKAINEN, J. **Improvement of strength and toughness: The effect on the weldability of high-strength steels used in offshore structures**. Engineering Manufacture, 2015.

CEME-SUL FURG. Disponível em: <https://cemesul.furg.br/o-cemesul/infraestrutura.html>. Acesso em junho de 2019.

COLLINS, D. N. **Cryogenic Treatment of Tools Steels**. Advanced Materials and Processes. P 23-29, 1998.

COLLINS, D. N. **Deep cryogenic treatment of tool steels: a review**. Heat Treatment of Metals, v. 23, n. 2, p. 40-42. 1996.

COSTA, C. A. BASTIAN, F. L. **Fracture control assessment in the base metal and welded joint of a pipeline steel**. Blackwell Science Ltd. p. 1095-1101, 1999.

COTA, André Barros et al. **Influência da temperatura de austenitização sobre a cinética de formação da ferrita em um aço microligado com Nb.** Rem: Revista Escola de Minas, v. 55, n. 4, p. 273-277, 2002.

DARWIN, J. D.; MOHAN LAL, D.; NAGARAJAN, G. **Optimization of cryogenic treatment to maximize the wear resistance of 18% Cr martensitic stainless steel by Taguchi method.** Journal of Materials Processing Technology, v. 95, p. 241-247. 2008.

EEMUA 158: **Construction specification for fixed offshore structures in the North Sea**, 1994.

FREY, R. **Cryogenic Treatment Improves Properties of Drills and P/M Parts.** The Heat Treating, Source Book – ASM. p. 432-434, 1986.

GORNI, Antônio A. **Aços Avançados de Alta Resistência: Microestrutura e Propriedades Mecânicas.** Corte e Conformação de Metais, v. 4, n. 44, p. 26-27, São Paulo, 2018.

GULYAEV, A. P. **Improved Methods of Heat Treating High Speed Steels to Improve Cutting Properties.** Metallurg, nº12, p.65, 1937.

HOSKINS, S. J. **The weldability of TMCP microalloyed structural steel.** Tese (mestrado), University of Alberta, Canadá, 2002.

JONES, N. **Structural impact.** Cambridge University Press. Cambridge, 1989.

KAMODY, D. J. **Cryogenic Process Update.** Advanced Material & Processes, p. 67-69. 1999.

KELKAR, R.; NASH, P.; ZHU, Y. **The mechanism of property enhancement in M2 tool steel by cryogenic treatment.** Informativo técnica do Thermal Processing Technology Center, IIT, 2003.

KRAUSS, G. **Microstructures, processing and properties of steels.** ASM International, Metals Handbook. 10° ed, v. 1, p. 126-139, 1990.

LAURITO, D. F.; BAPTISTA, C. A. R. P.; TORRES, M. A. S.; ABDALLA, A. J. **Microstructural effects on fatigue crack growth behavior of microalloyed steel.** Procedia Engineering 2, p. 1915-1925, 2010.

MENG, F.; TAGASHIRA, K.; AZUMA, R.; SOHMA, H. **Role of eta-carbide precipitations in the wear resistance improvements of Fe-12Cr-Mo-V-1.4C tool steel by cryogenic treatment**, ISIJ International, Vol.34 Num.2, pp. 205-210. 1994.

NISHIOKA, Kiyoshi; ISHIKAWA, Kazutoshi. **Process in thermomechanical control of steel plates and their commercialization**. Science and Technology of Advanced Materials,13: Tokyo, 2012.

OKUMURA, T.; TANIGUCHI C. **Engenharia de Soldagem e Aplicações**. LTC Editora. S.A, p. 296-304, Rio de Janeiro – RJ, 1982.

OUCHI, C. **Development of steel plates by intensive use of TMCP and direct quenching processes**. ISIJ, v. 41, p. 542-553, 2001.

PAIK, J. K.; THAYAMBALLI, A. K. **Ultimate limit state design of steel-plated structure**. Wiley. Chichester, 2003.

PAULIN, P. **The effect of retained austenite on the fracture toughness of high-speed steels**. Steel Research, n° 2, p 87-92. 1987.

PARELOMA, E.; EDMONDS, D. V. **Phase transformations in steels**. Woodhead Publishin Limited, p 191-205. Cambridge, UK, 2012.

PITA, G. **Introduction al GNL**, 2006.

POPANDOPULO, A. N.; ZHUKOVA, L. T. **Transformations in high speed stells during cold treatment**. Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka, Metallov, n°. 10, p. 9-11. 1980.

REASBECK, R. B. **Improved tool life by the cryotough treatment**. Metallurgia, n°. 4, p. 178-179. 1989.

ROSADO, D. B.; WAELE, W. **Latest developments in mechanical properties and metallurgical features of high strength line pipe steels**. International Conference on Sustainable Construction and Design, v. 4, n° 1, Gent University, Belgium, 20013.

RUI, F., SHENG-LI, L. **Study on forming mechanism of lamination defect of AH36 shipbuilding plate steel**. Scientific.Net Materials-Science and Engineering, v. 562-564, p. 106-110, 2012.

RUSIÑOL, D. M. **Efecto del tratamiento criogênico em las propiedades mecânicas de los aceros de herramienta de trabajo em frio**. Escola Técnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona, 2004.

SINGH, S. B.; BHADSHIA, H. H. **Topology of grain deformation**. Materials Science and Technology. v. 14, p. 832-835, 1998.

SURAYANARAYANA, C.; GRANT NORTON, M. **X-Ray Diffraction: A Pratical Approach**. Springer Science+Business Media. New York, 1998.

TAMEHIRO, H. **High strength X80 and X100 line pipe steels**. Pipelines: The Energy Link. P 26-31, Austrália, 1996.

TANAKA, T. **Science and technology of hot rolling process of steel**. Proceeding of the International Conference Microalloying 95, p. 165-181. Pennsylvania, p. 165-181, 1995.

TSAY, L. W.; CHERN, T. S. **Microstructures and fatigue crack growth of EH36 TMCP steel weldments**. International Journal of Fatigue, v. 21, p. 857-864, 1990.

TSUKADA, K.; WATANABE, I. **The progress of thermos-mechanical control process for HSLA plate in Japan**. Key Engineering Materials, v. 84-85, p. 22-26, 1993.

VANDERSCHUEREN, D. KESTENS, L. **Influence of transformation recrystalisation on hot rolling textures of carbon steel sheet**. Materials Science and Technology. v.6, p 1247-1250, 1990.

WURZBACH, R. N.; DEFELICE, W. **Improving component wear performance through cryogenic treatment**. Maintenance Reliability Group. Pennsylvania, 2003.

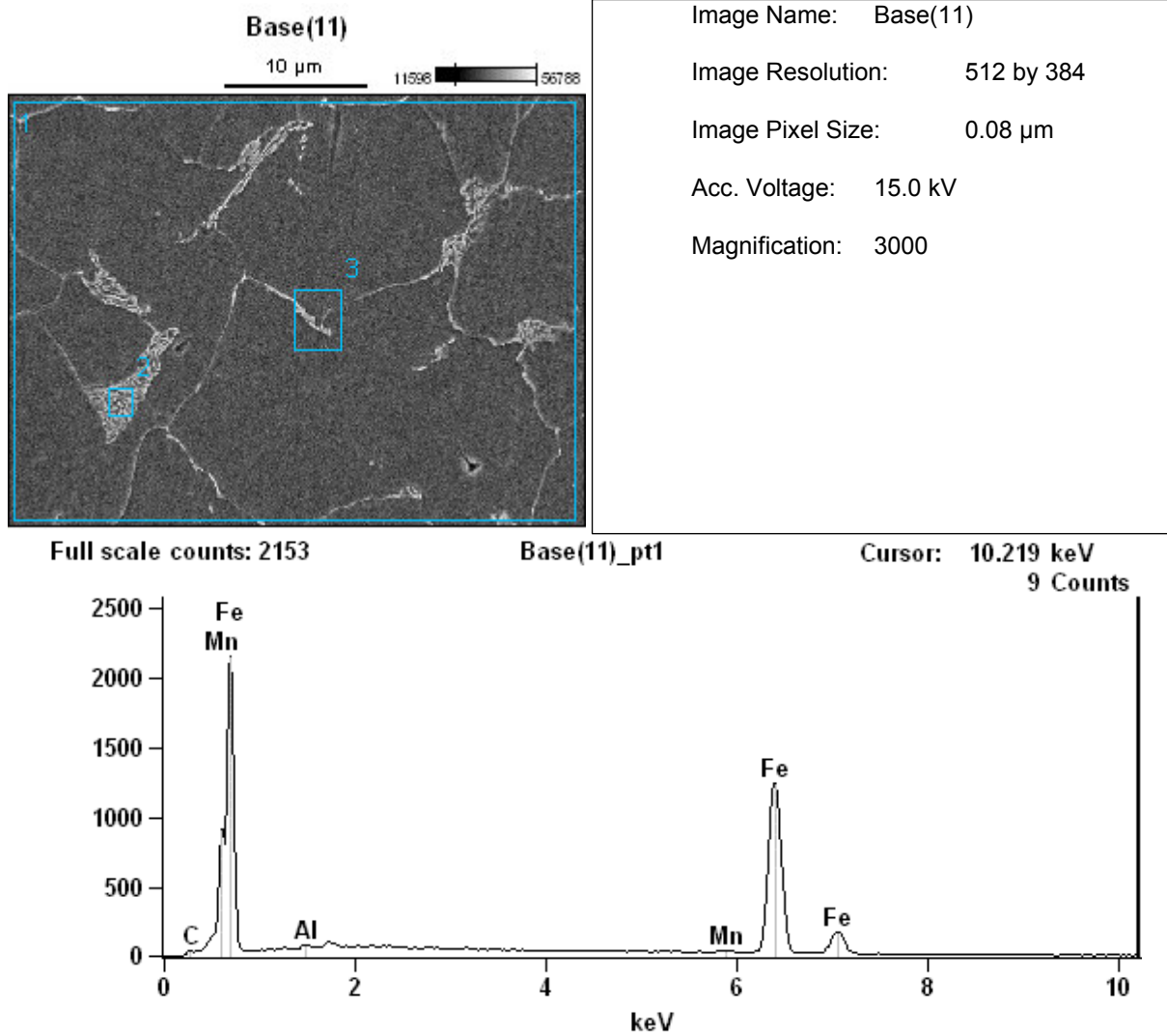
YOSHIE, A.; FUJIOKA, M.; WATANABE, Y. **Modelling of microstructural evolution and mechanical properties of steel plates produced by thermos-mechanical control process**. Iron and Steel Institute of Japan. V. 32, nº 3, p. 395-404, 1992.

YUN, D., XIAOPING, L., HONGSHEN, X. **Deep cryogenic treatment of high-speed steel and its mechanism**. Heat Treatment of Metals, v. 3, pp. 55-59, 1998.

YURIOKA, N. **TMCP steels and their welding**. Weld in the World, v. 35 (6), p. 375-390: 1996.

APÊNDICE

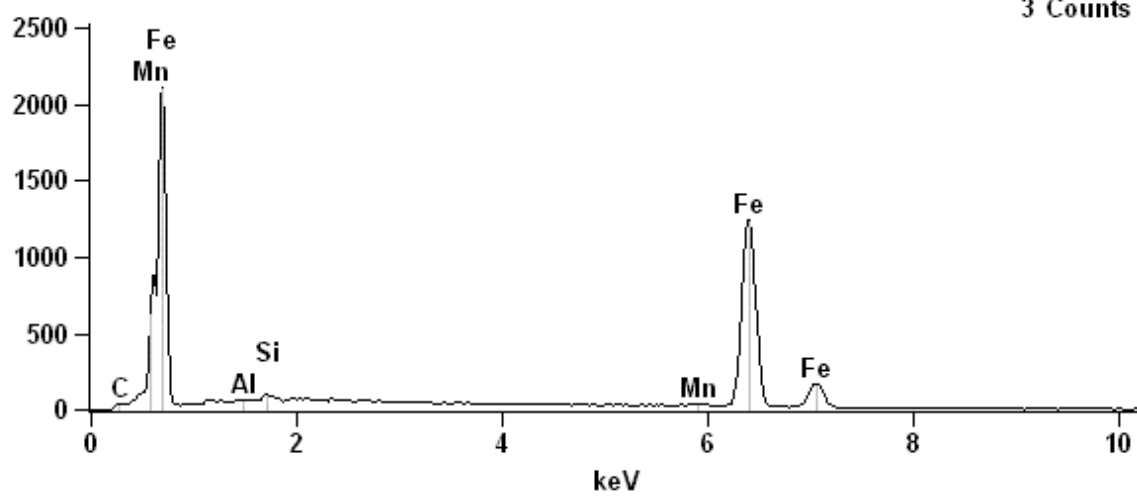
EDS amostra sem tratamento



Full scale counts: 2104

Base(11)_pt2

Cursor: 10.219 keV
3 Counts



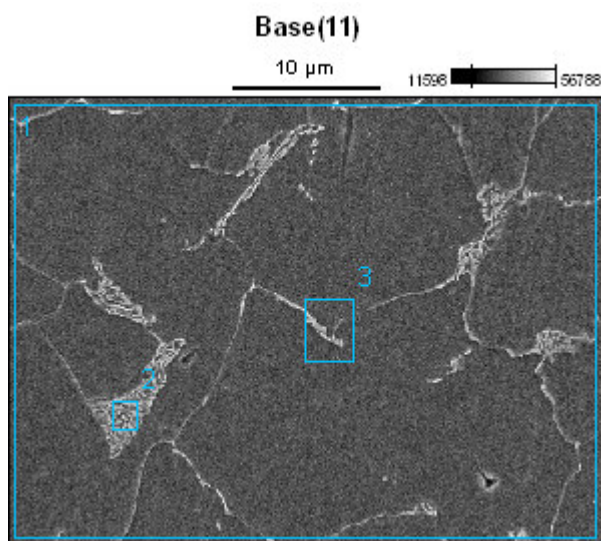


Image Name: Base(11)

Image Resolution: 512 by 384

Image Pixel Size: 0.08 μm

Acc. Voltage: 15.0 kV

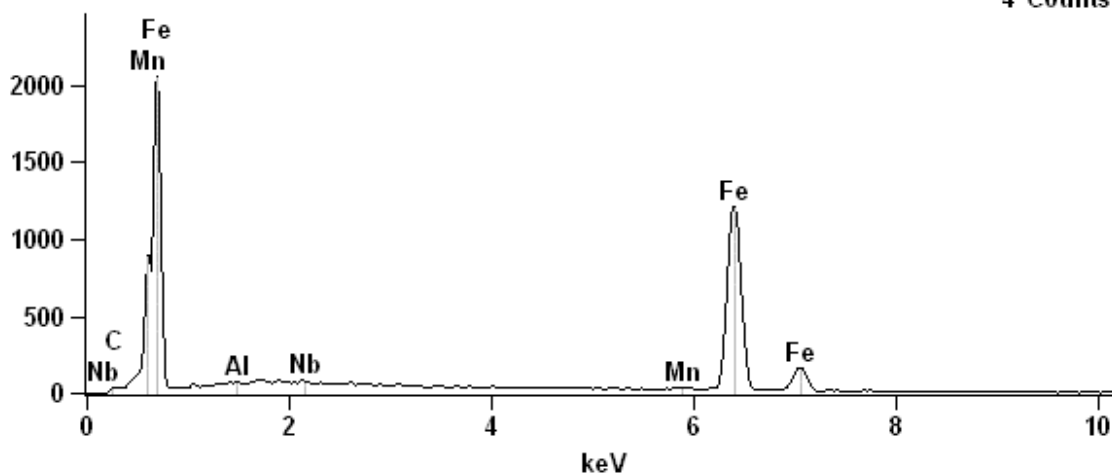
Magnification: 3000

Full scale counts: 2052

Base(11)_pt3

Cursor: 10.219 keV

4 Counts



Weight %

	C-K	Al-K	Si-K	Ti-K	V-K	Mn-K	Fe-K	Nb-L
Base(11)_pt1	0.65	0.36		0.11	0.21	1.86	96.80	
Base(11)_pt2	0.42	0.10	0.44			1.90	97.15	
Base(11)_pt3	0.35	0.13				1.83	97.49	0.21

Weight % Error (+/- 2 Sigma)

	C-K	Al-K	Si-K	Ti-K	V-K	Mn-K	Fe-K	Nb-L
Base(11)_pt1	+/-0.13	+/-0.11		+/-0.18	+/-0.20	+/-0.45	+/-2.26	
Base(11)_pt2	+/-0.10	+/-0.11	+/-0.11			+/-0.46	+/-2.29	
Base(11)_pt3	+/-0.09	+/-0.12				+/-0.46	+/-2.30	+/-0.31

Normalized Wt. %

	C-K	Al-K	Si-K	Ti-K	V-K	Mn-K	Fe-K	Nb-L
Base(11)_pt1	0.65	0.36		0.11	0.21	1.86	96.80	
Base(11)_pt2	0.42	0.10	0.44			1.90	97.15	
Base(11)_pt3	0.35	0.13				1.83	97.49	0.21

Norm. Wt. % Error (+/- 2 Sigma)

	<i>C-K</i>	<i>Al-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>Ti-K</i>	<i>V-K</i>	<i>Mn-K</i>	<i>Fe-K</i>	<i>Nb-L</i>
Base(11)_pt1	+/-0.13	+/-0.11		+/-0.18	+/-0.20	+/-0.45	+/-2.26	
Base(11)_pt2	+/-0.10	+/-0.11	+/-0.11			+/-0.46	+/-2.29	
Base(11)_pt3	+/-0.09	+/-0.12				+/-0.46	+/-2.30	+/-0.31

Atom %

	<i>C-K</i>	<i>Al-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>Ti-K</i>	<i>V-K</i>	<i>Mn-K</i>	<i>Fe-K</i>	<i>Nb-L</i>
Base(11)_pt1	2.95	0.72		0.13	0.23	1.84	94.14	
Base(11)_pt2	1.90	0.20	0.85			1.89	95.15	
Base(11)_pt3	1.59	0.26				1.84	96.18	0.12

Atom % Error (+/- 2 Sigma)

	<i>C-K</i>	<i>Al-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>Ti-K</i>	<i>V-K</i>	<i>Mn-K</i>	<i>Fe-K</i>	<i>Nb-L</i>
Base(11)_pt1	+/-0.57	+/-0.23		+/-0.21	+/-0.22	+/-0.45	+/-2.20	
Base(11)_pt2	+/-0.44	+/-0.23	+/-0.22			+/-0.45	+/-2.24	
Base(11)_pt3	+/-0.39	+/-0.24				+/-0.46	+/-2.27	+/-0.19

Formula

	<i>C-K</i>	<i>Al-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>Ti-K</i>	<i>V-K</i>	<i>Mn-K</i>	<i>Fe-K</i>	<i>Nb-L</i>
Base(11)_pt1	C	Al		Ti	V	Mn	Fe	
Base(11)_pt2	C	Al	Si			Mn	Fe	
Base(11)_pt3	C	Al				Mn	Fe	Nb

EDS amostra com tratamento subzero

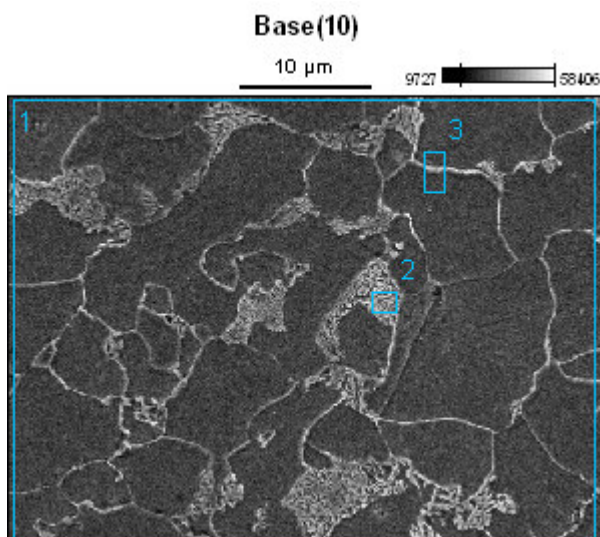


Image Name: Base(10)

Image Resolution: 512 by 384

Image Pixel Size: 0.09 µm

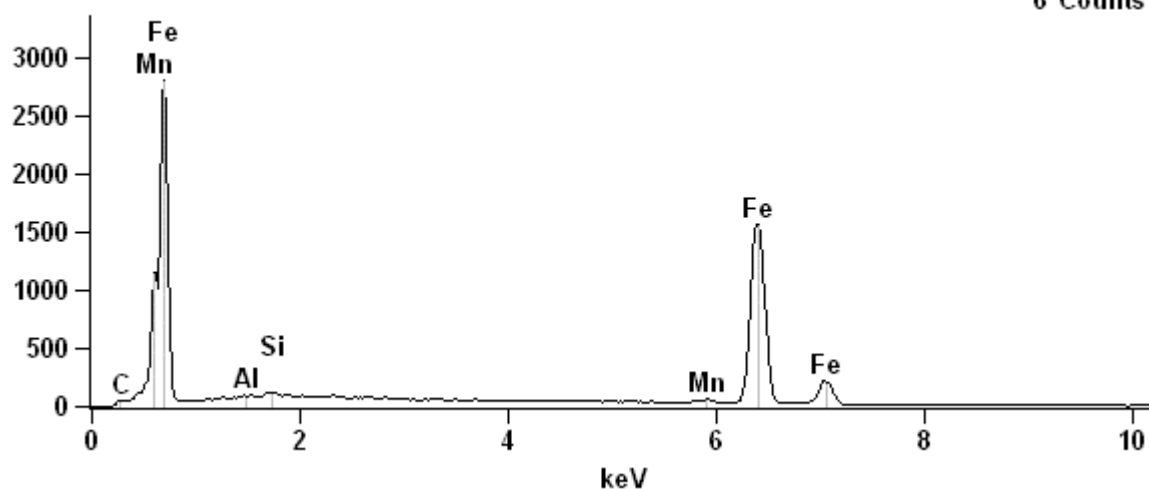
Acc. Voltage: 15.0 kV

Magnification: 2700

Full scale counts: 2803

Base(10)_pt1

Cursor: 10.219 keV
6 Counts



Full scale counts: 2249

Base(10)_pt2

Cursor: 10.219 keV
5 Counts

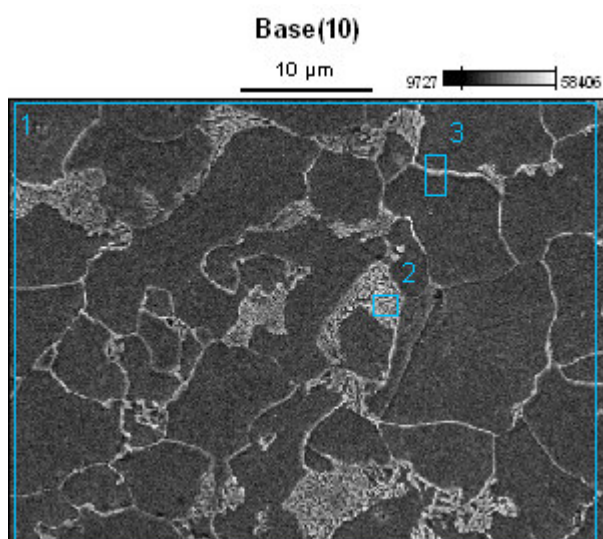
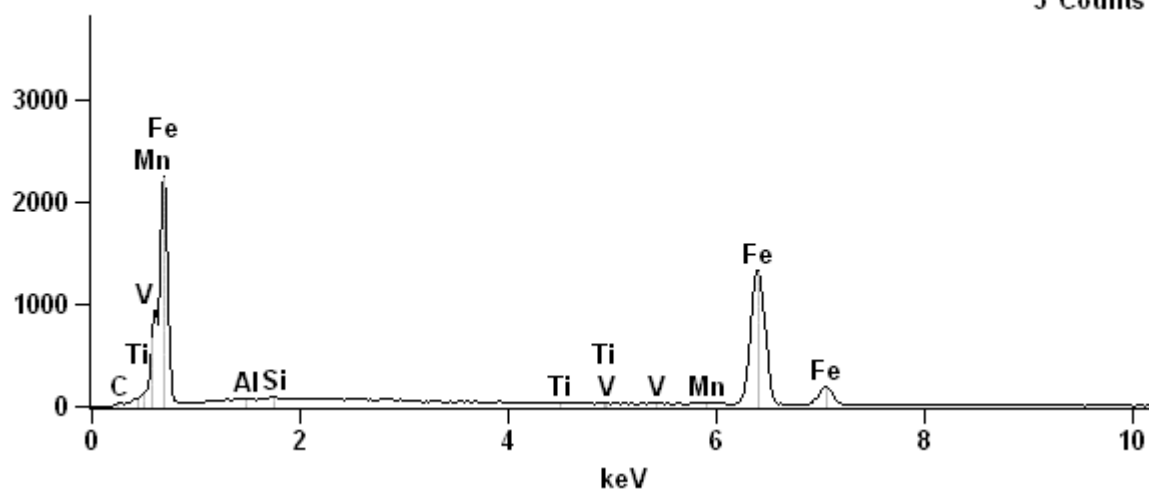


Image Name: Base(10)

Image Resolution: 512 by 384

Image Pixel Size: 0.09 µm

Acc. Voltage: 15.0 kV

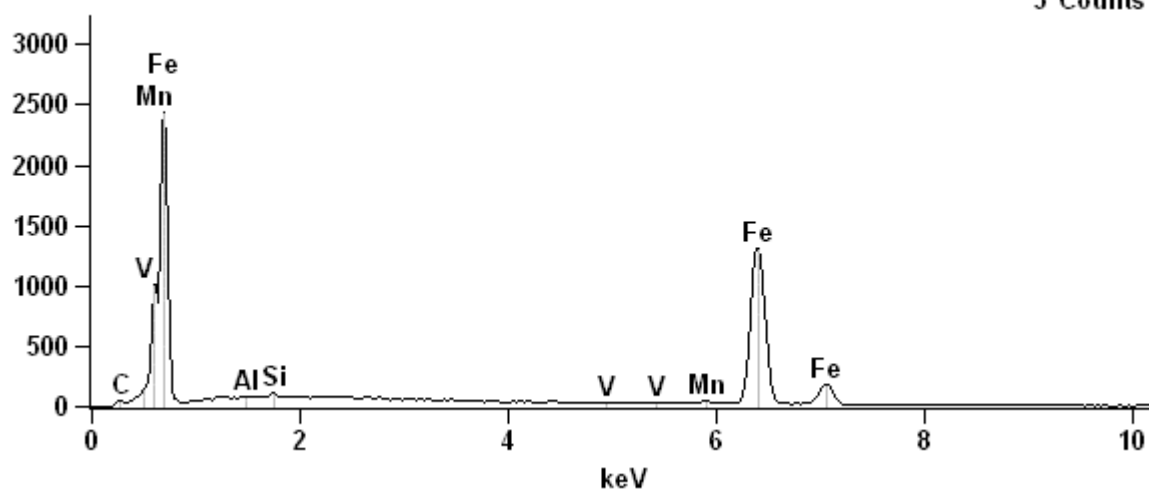
Magnification: 2700

Full scale counts: 2433

Base(10)_pt3

Cursor: 10.219 keV

5 Counts



Weight %

	C-K	Al-K	Si-K	Ti-K	V-K	Mn-K	Fe-K	Nb-L
Base(10)_pt1	0.46	0.17	0.33			2.18	96.76	0.09
Base(10)_pt2	0.58	0.15	0.32	0.02	0.04	2.42	96.47	
Base(10)_pt3	0.61	0.11	0.37		0.16	1.86	96.89	

Weight % Error (+/- 2 Sigma)

	C-K	Al-K	Si-K	Ti-K	V-K	Mn-K	Fe-K	Nb-L
Base(10)_pt1	+/-0.09	+/-0.11	+/-0.11			+/-0.42	+/-2.01	+/-0.28
Base(10)_pt2	+/-0.11	+/-0.11	+/-0.11	+/-0.17	+/-0.18	+/-0.89	+/-2.23	
Base(10)_pt3	+/-0.10	+/-0.11	+/-0.11		+/-0.19	+/-0.45	+/-2.21	

Normalized Wt. %

	C-K	Al-K	Si-K	Ti-K	V-K	Mn-K	Fe-K	Nb-L
Base(10)_pt1	0.46	0.17	0.33			2.18	96.76	0.09
Base(10)_pt2	0.58	0.15	0.32	0.02	0.04	2.42	96.47	
Base(10)_pt3	0.61	0.11	0.37		0.16	1.86	96.89	

Norm. Wt. % Error (+/- 2 Sigma)

	C-K	Al-K	Si-K	Ti-K	V-K	Mn-K	Fe-K	Nb-L
Base(10)_pt1	+/-0.09	+/-0.11	+/-0.11			+/-0.42	+/-2.01	+/-0.28
Base(10)_pt2	+/-0.11	+/-0.11	+/-0.11	+/-0.17	+/-0.18	+/-0.89	+/-2.23	
Base(10)_pt3	+/-0.10	+/-0.11	+/-0.11		+/-0.19	+/-0.45	+/-2.21	

Atom %

	C-K	Al-K	Si-K	Ti-K	V-K	Mn-K	Fe-K	Nb-L
Base(10)_pt1	2.09	0.35	0.64			2.17	94.69	0.06
Base(10)_pt2	2.64	0.29	0.62	0.02	0.04	2.39	93.98	
Base(10)_pt3	2.75	0.22	0.72		0.17	1.84	94.29	

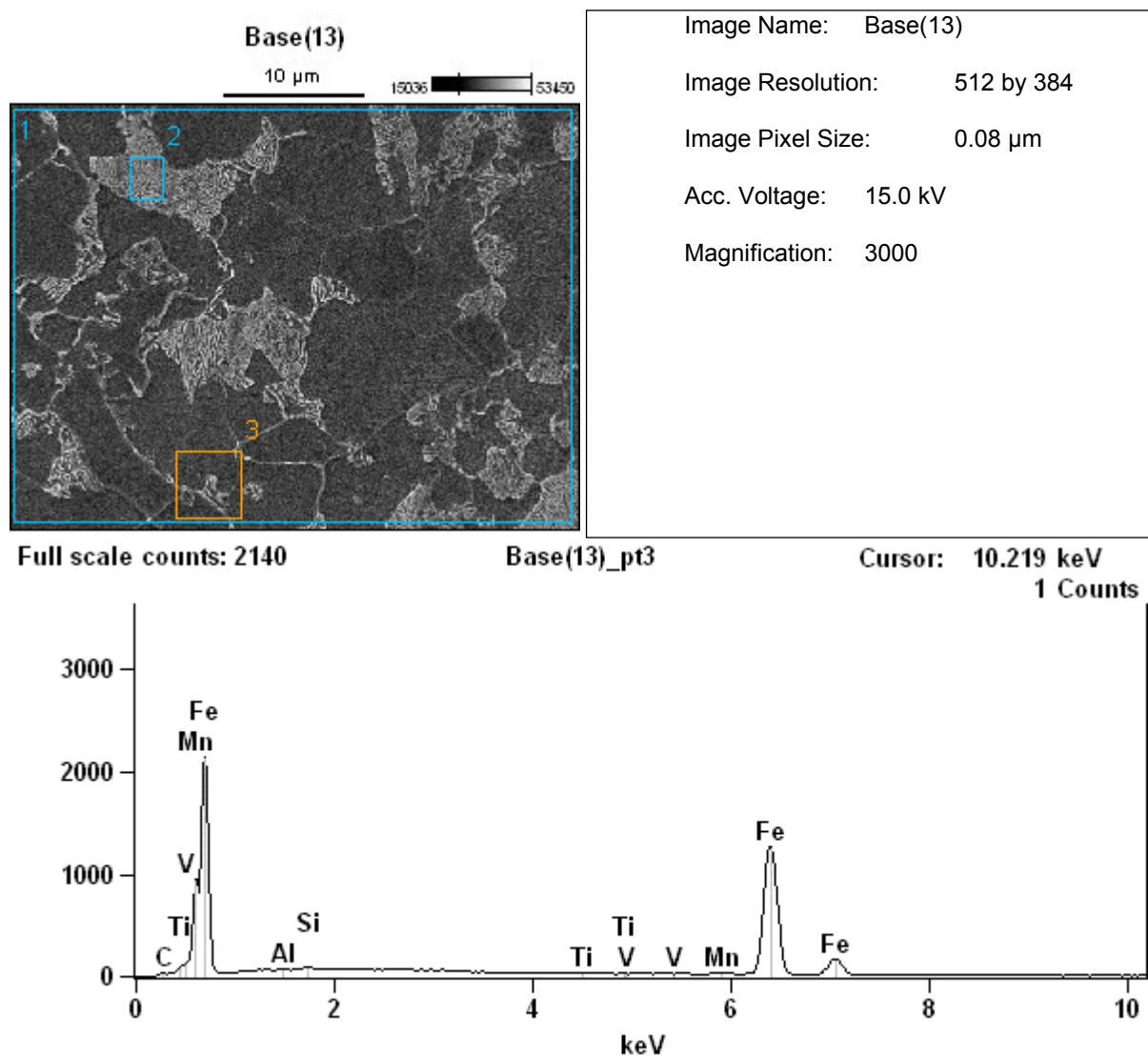
Atom % Error (+/- 2 Sigma)

	C-K	Al-K	Si-K	Ti-K	V-K	Mn-K	Fe-K	Nb-L
Base(10)_pt1	+/-0.40	+/-0.22	+/-0.20			+/-0.42	+/-1.97	+/-0.16
Base(10)_pt2	+/-0.49	+/-0.22	+/-0.21	+/-0.20	+/-0.20	+/-0.88	+/-2.17	
Base(10)_pt3	+/-0.47	+/-0.23	+/-0.22		+/-0.21	+/-0.44	+/-2.15	

Formula

	C-K	Al-K	Si-K	Ti-K	V-K	Mn-K	Fe-K	Nb-L
Base(10)_pt1	C	Al	Si			Mn	Fe	Nb
Base(10)_pt2	C	Al	Si	Ti	V	Mn	Fe	
Base(10)_pt3	C	Al	Si		V	Mn	Fe	

EDS amostra com tratamento criogênico profundo – magnificação 3000x



Weight %

	<i>C-K</i>	<i>Al-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>Ti-K</i>	<i>V-K</i>	<i>Mn-K</i>	<i>Fe-K</i>	<i>Nb-L</i>
<i>Base(13)_pt1</i>	0.72	0.10	0.54	0.10	0.03	2.32	96.18	
<i>Base(13)_pt2</i>	0.92	0.10		0.05	0.09	2.58	96.12	0.14
<i>Base(13)_pt3</i>	0.66	0.15	0.34	0.01	0.04	2.67	96.13	

Weight % Error (+/- 2 Sigma)

	<i>C-K</i>	<i>Al-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>Ti-K</i>	<i>V-K</i>	<i>Mn-K</i>	<i>Fe-K</i>	<i>Nb-L</i>
<i>Base(13)_pt1</i>	+/-0.13	+/-0.11	+/-0.11	+/-0.17	+/-0.20	+/-0.44	+/-2.15	
<i>Base(13)_pt2</i>	+/-0.15	+/-0.12		+/-0.19	+/-0.21	+/-0.48	+/-2.26	+/-0.31
<i>Base(13)_pt3</i>	+/-0.13	+/-0.11	+/-0.11	+/-0.17	+/-0.20	+/-0.89	+/-2.25	

Normalized Wt. %

	<i>C-K</i>	<i>Al-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>Ti-K</i>	<i>V-K</i>	<i>Mn-K</i>	<i>Fe-K</i>	<i>Nb-L</i>
<i>Base(13)_pt1</i>	0.72	0.10	0.54	0.10	0.03	2.32	96.18	
<i>Base(13)_pt2</i>	0.92	0.10		0.05	0.09	2.58	96.12	0.14
<i>Base(13)_pt3</i>	0.66	0.15	0.34	0.01	0.04	2.67	96.13	

Norm. Wt. % Error (+/- 2 Sigma)

	<i>C-K</i>	<i>Al-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>Ti-K</i>	<i>V-K</i>	<i>Mn-K</i>	<i>Fe-K</i>	<i>Nb-L</i>
<i>Base(13)_pt1</i>	+/-0.13	+/-0.11	+/-0.11	+/-0.17	+/-0.20	+/-0.44	+/-2.15	
<i>Base(13)_pt2</i>	+/-0.15	+/-0.12		+/-0.19	+/-0.21	+/-0.48	+/-2.26	+/-0.31
<i>Base(13)_pt3</i>	+/-0.13	+/-0.11	+/-0.11	+/-0.17	+/-0.20	+/-0.89	+/-2.25	

Atom %

	<i>C-K</i>	<i>Al-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>Ti-K</i>	<i>V-K</i>	<i>Mn-K</i>	<i>Fe-K</i>	<i>Nb-L</i>
<i>Base(13)_pt1</i>	3.26	0.20	1.04	0.12	0.03	2.29	93.07	
<i>Base(13)_pt2</i>	4.14	0.20		0.06	0.09	2.53	92.89	0.08
<i>Base(13)_pt3</i>	3.00	0.31	0.66	0.01	0.04	2.64	93.35	

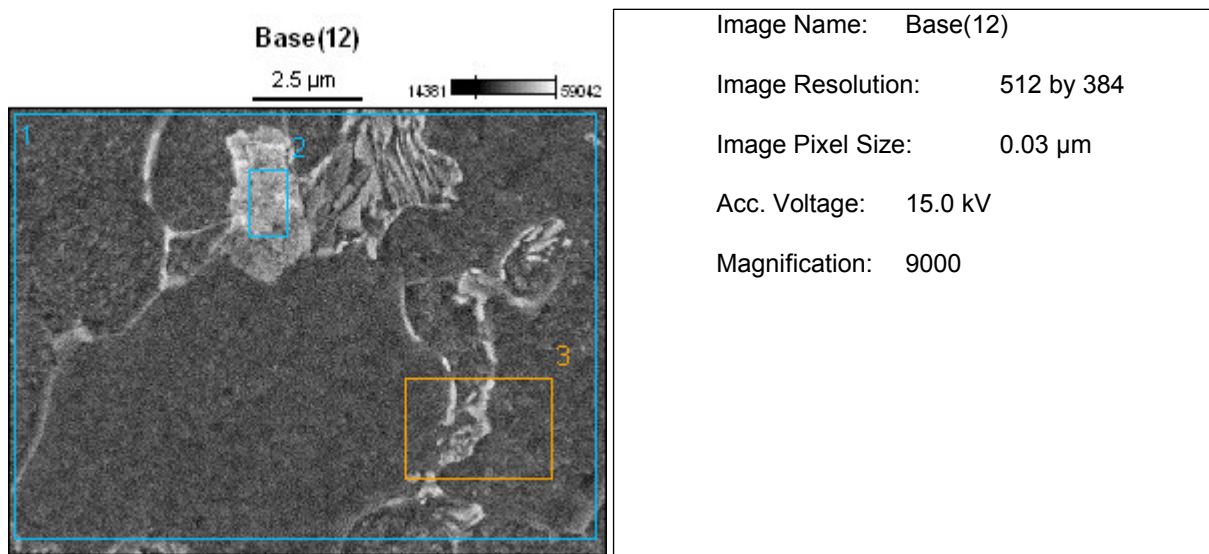
Atom % Error (+/- 2 Sigma)

	<i>C-K</i>	<i>Al-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>Ti-K</i>	<i>V-K</i>	<i>Mn-K</i>	<i>Fe-K</i>	<i>Nb-L</i>
<i>Base(13)_pt1</i>	+/-0.60	+/-0.22	+/-0.22	+/-0.19	+/-0.21	+/-0.44	+/-2.08	
<i>Base(13)_pt2</i>	+/-0.67	+/-0.24		+/-0.21	+/-0.22	+/-0.47	+/-2.19	+/-0.18
<i>Base(13)_pt3</i>	+/-0.58	+/-0.23	+/-0.22	+/-0.20	+/-0.21	+/-0.88	+/-2.18	

Formula

	<i>C-K</i>	<i>Al-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>Ti-K</i>	<i>V-K</i>	<i>Mn-K</i>	<i>Fe-K</i>	<i>Nb-L</i>
<i>Base(13)_pt1</i>	C	Al	Si	Ti	V	Mn	Fe	
<i>Base(13)_pt2</i>	C	Al		Ti	V	Mn	Fe	Nb
<i>Base(13)_pt3</i>	C	Al	Si	Ti	V	Mn	Fe	

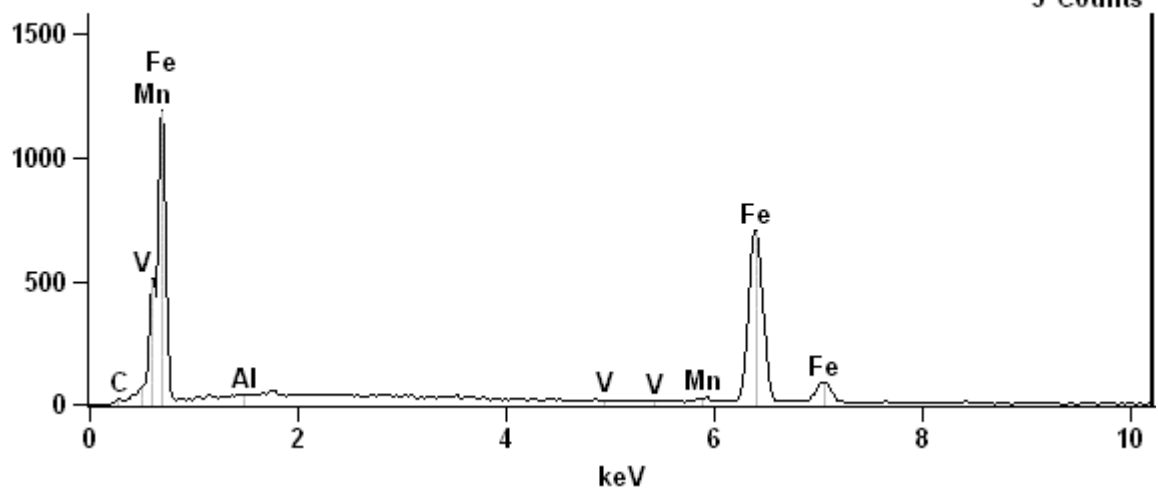
EDS amostra com tratamento criogênico profundo – magnificação 9000x



Full scale counts: 1191

Base(12)_pt1

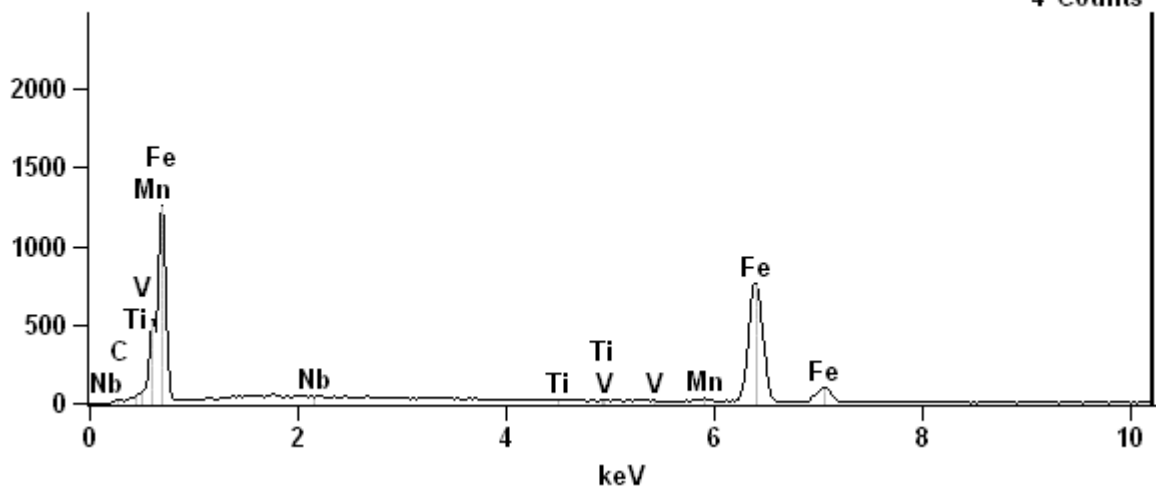
Cursor: 10.219 keV
3 Counts



Full scale counts: 1257

Base(12)_pt2

Cursor: 10.219 keV
4 Counts



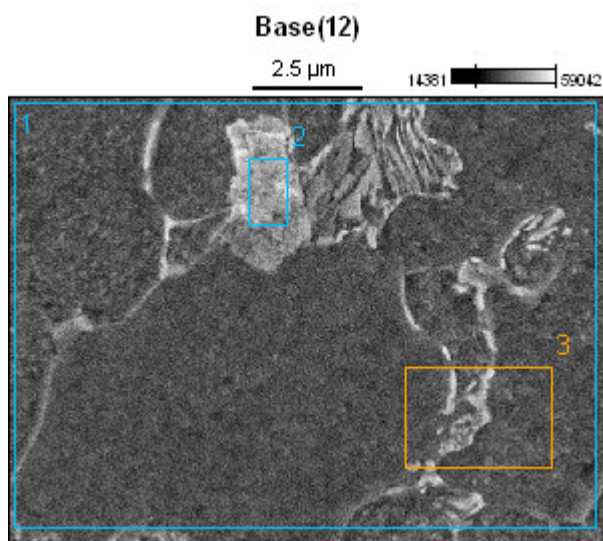


Image Name: Base(12)

Image Resolution: 512 by 384

Image Pixel Size: 0.03 μm

Acc. Voltage: 15.0 kV

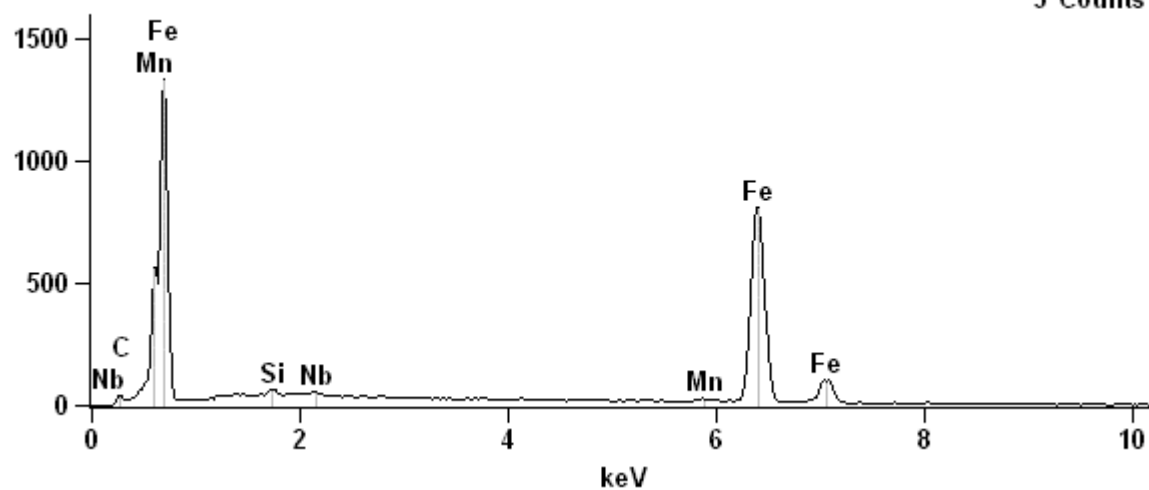
Magnification: 9000

Full scale counts: 1334

Base(12)_pt3

Cursor: 10.219 keV

5 Counts



Weight %

	C-K	Al-K	Si-K	Ti-K	V-K	Mn-K	Fe-K	Nb-L
Base(12)_pt1	0.48	0.14			0.03	3.31	96.04	
Base(12)_pt2	0.66			0.05	0.22	2.01	97.00	0.06
Base(12)_pt3	0.91		0.48			2.15	96.16	0.31

Weight % Error (+/- 2 Sigma)

	C-K	Al-K	Si-K	Ti-K	V-K	Mn-K	Fe-K	Nb-L
Base(12)_pt1	+/-0.13	+/-0.16			+/-0.24	+/-1.24	+/-3.05	
Base(12)_pt2	+/-0.16			+/-0.23	+/-0.26	+/-0.60	+/-2.93	+/-0.41
Base(12)_pt3	+/-0.15		+/-0.15			+/-0.59	+/-2.88	+/-0.41

Normalized Wt. %

	C-K	Al-K	Si-K	Ti-K	V-K	Mn-K	Fe-K	Nb-L
Base(12)_pt1	0.48	0.14			0.03	3.31	96.04	
Base(12)_pt2	0.66			0.05	0.22	2.01	97.00	0.06
Base(12)_pt3	0.91		0.48			2.15	96.16	0.31

Norm. Wt. % Error (+/- 2 Sigma)

	C-K	Al-K	Si-K	Ti-K	V-K	Mn-K	Fe-K	Nb-L
Base(12)_pt1	+/-0.13	+/-0.16			+/-0.24	+/-1.24	+/-3.05	
Base(12)_pt2	+/-0.16			+/-0.23	+/-0.26	+/-0.60	+/-2.93	+/-0.41
Base(12)_pt3	+/-0.15		+/-0.15			+/-0.59	+/-2.88	+/-0.41

Atom %

	C-K	Al-K	Si-K	Ti-K	V-K	Mn-K	Fe-K	Nb-L
Base(12)_pt1	2.20	0.28			0.03	3.30	94.18	
Base(12)_pt2	3.00			0.06	0.24	1.99	94.67	0.04
Base(12)_pt3	4.09		0.92			2.10	92.71	0.18

Atom % Error (+/- 2 Sigma)

	C-K	Al-K	Si-K	Ti-K	V-K	Mn-K	Fe-K	Nb-L
Base(12)_pt1	+/-0.61	+/-0.31			+/-0.26	+/-1.24	+/-2.99	
Base(12)_pt2	+/-0.70			+/-0.26	+/-0.28	+/-0.60	+/-2.86	+/-0.24
Base(12)_pt3	+/-0.69		+/-0.28			+/-0.58	+/-2.78	+/-0.24

Formula

	C-K	Al-K	Si-K	Ti-K	V-K	Mn-K	Fe-K	Nb-L
Base(12)_pt1	C	Al			V	Mn	Fe	
Base(12)_pt2	C			Ti	V	Mn	Fe	Nb
Base(12)_pt3	C		Si			Mn	Fe	Nb