EDGAR APAZA HUALLPA

EMISSÃO MAGNÉTICA ESPONTÂNEA (SME) NA TRANSFORMAÇÃO
MARTENSÍTICA

São Paulo
2016

EDGAR APAZA HUALLPA

EMISSÃO MAGNÉTICA ESPONTÂNEA (SME) NA TRANSFORMAÇÃO
MARTENSÍTICA

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de doutor em Ciências

São Paulo
2016

EDGAR APAZA HUALLPA

EMISSÃO MAGNÉTICA ESPONTÂNEA (SME) NA TRANSFORMAÇÃO
MARTENSÍTICA

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de doutor em Ciências

Área de concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:
Hélio Goldenstein

São Paulo
2016

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 22 de novembro de 2016

Assinatura do autor:

Assinatura do orientador:

Catálogo-na-publicação

Huallpa, Edgar Apaza

Emissão Magnética Espontânea (SME) na Transformação Martensítica / E.

A. Huallpa -- versão corr. -- São Paulo, 2016.

101 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Mudança de fase 2.Magnetismo 3.Ligas metálicas 4.Aço inoxidável
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de
Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

DEDICATÓRIA

DEDICO ESTE TRABAJO A MI FAMILIA
SIEMPRE PRESENTE EN TODO
MOMENTO, MIS PADRES EDUARDO Y
LORENZA, MIS HERMANOS EDWIN,
JOSE, MARTHA, GIOVANNA Y ELVIO
QUE ESTUVIERON SIEMPRE
PRESENTE PARA MÍ

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar quero agradecer ao Prof. Hélio Goldenstein pela paciente orientação, amizade, conselhos e apoio durante todo este tempo.

Aos amigos do Laboratório de Transformação de Fases “LTF” da USP, Eduardo Monlevade, Roberto Veiga, Alexandre Farina, Paula Fernanda, Issac Jamil, Paulo Ogata, Mario Ramirez, Viviam Serra, Ana Paula, Thaicia Stona, Andre Caetano, Dany Centeno, Diego Rocha, Arthur Nishikawa, Lucas Nishikawa, Dinecio dos Santos, Luiz Felipe, por seu constante apoio durante o doutorado.

Aos amigos do laboratório de LADIN em engenharia mecânica da USP, Freddy Franco, Manuel Alberteris, José Pérez, Linilson Padovese.

A Julio Capó pela co-orientação e discussões em assuntos de Barkhausen e outros temas.

Ao Professor José Roberto Costa Guimarães, pelo fornecimento da liga Invar Fe-Ni-C, e pelas discussões respeito à martensita.

Ao Professor Fernando José Gomes Landgraf pelas discussões respeito de magnetismo.

Ao Professor Mario Lozada por sua confiança na realização de alguns eventos científicos.

A ARMCO pelo fornecimento do aço inoxidável austenítico AISI 301 e 304.

A Ernesto, Ivan e Renato do laboratório do grupo de transições de fase e supercondutividade do IF-USP, pela ajuda e confiança.

Ao bibliotecário, técnicos e funcionários do PMT, especialmente a Rubens, Danilo, Rafael, Livio, Ivo pela amizade e colaboração.

Aos amigos peruanos pela convivência grata durante este período, Marvin Chambi, Juan Carlos Zuniga, Elmer Mamani, John Vilca, Diego Ferruso, Niko, Giancarlo, Erick, Dennis, JC, Janeth Aviles, Alfonso, Raul, Edu, etc.

Aos amigos em sua maioria da graduação, que conheci no final da conclusão da tese pelo apoio, ajuda e conversas diversas, João Argentin, Luciano Santos, Lucas Junqueira, Matheus, Parana, Lenine, Edmo, Valentina, Tati, Leila, Thais, etc.

A minha companheira, que esteve ao meu lado todo esse tempo, Cleu Fernandes.

A CAPES pela bolsa de estudos.

Finalmente agradecer pela dedicação e ajuda durante todos esses anos a MINHA FAMÍLIA, apesar da distância.

RESUMO

A presente tese de doutorado avalia a Emissão Magnética Espontânea (SME), fenômeno descrito recentemente no grupo de pesquisa do professor Hélio Goldenstein e que já demonstrou ser uma ferramenta promissora para monitorar a transformação martensítica nos aços. O SME é utilizado para monitorar a velocidade de propagação de plaquetas de martensita; identificar a temperatura em que ocorre o início da primeira transformação (M_s); observar martensita induzida por deformação ou tensões durante a deformação de aços contendo austenita metaestável e também estudar a transformação isotérmica da austenita em martensita. A duração dos picos individuais magnéticos emitidos no início (M_s) e no final (M_f) da transformação martensítica durante o resfriamento contínuo foram medidos e comparados com os tamanhos médios das placas de martensita, obtidos através da metalografia quantitativa. O SME, um fenômeno mais sensível do que outras medidas globais como a resistividade, dilatometria, Ruído Magnético de Barkhausen (MBN), etc., não exige um volume crítico de transformação para ser detectado, e é capaz de detectar sinais de placas individuais crescentes.

Palavras-chave: SME, MBN, Martensita, Austenita, Martensita induzida por deformação.

ABSTRACT

This PhD thesis evaluates the Spontaneous Magnetic Emission (SME), a phenomenon recently described in the research group of Professor Hélio Goldenstein that has proved to be a promising tool to monitor the Martensitic Transformation in steels. The SME is used to monitor the speed of propagation of martensite plates; to identify the temperature at which the first transformation occurs (M_s); to observe martensite strain-induced or stresses during deformation of steels containing metastable austenite and also study the isothermal transformation of austenite in martensite. The duration of individual magnetic peaks issued at the start (M_s) and in the end (M_f) of the martensitic transformation during the continuous cooling were measured and compared with the average size of the martensite plates obtained by quantitative metalography. The SME, a phenomenon more sensitive than other global measures such as resistivity, dilatometry, Magnetic Barkhausen Noise (MBN), etc., does not require a critical volume of transformation to be detected, and is able to detect signs of growing individual plates.

Keywords: SME, MBN, Martensite, Austenite, Strain-induced martensite.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Influência do tamanho de grão austenítico sobre a variação do volume médio e a relação comprimento / espessura das placas de martensita com o progresso da reação em uma liga Fe-31.9%Ni-0.02%C (GUIMARAES; GOMES, 1979)	25
Figura 2	Fe-31Ni, mudança do Ms (Mb) (quantidade mínima de martensita para identificar o início da transformação = Mb) com a temperatura de austenitização. Set 1 (□) um passo de tratamento simples. Set 2 (○) amostras austerizadas a 1473K por 1 hora seguido de tratamento de envelhecimento de 1 hora à temperatura indicada (UMEMOTO; OWEN, 1974)	26
Figura 3	Mudança da temperatura Ms (Mb) com o tamanho de grão no Fe-31Ni (a) e Fe-31Ni-0.28C (b) (UMEMOTO; OWEN, 1974)	27
Figura 4	Ms em função do tamanho de grão austenítico (L_γ), os círculos abaixo da linha apresentam os dados de Yang e Bhadeshia (YANG; BHADESHIA, 2009). Ms^0 é um parâmetro de ajuste que equivale ao valor extrapolado de Ms para um grão de tamanho infinitamente grande.	29
Figura 5	Dados experimentais de Yang e Badeshia (YANG; BHADESHIA, 2009) plotados no modelo de Guimarães (GUIMARAES; RIOS, 2010)	29
Figura 6	Valores Ms por emissão acústica (M_s^{AE}) e resistividade elétrica (M_s^{ER}), adaptado de Olson et al. (OLSON; TSUZAKI; COHEN, 1987); $\bar{D}$ = Diâmetro do grão, $\bar{l}$ = intersecção do contorno do grão meio	30
Figura 7	Austenita retida em função do conteúdo de carbono em ligas Fe-C (SPEICH; LESLIE, 1972)	31
Figura 8	Diminuição da quantidade de austenita retida em função da deformação, para vários teores de C (SAKUMA; MATSUMURA; AKISUE, 1991)	32
Figura 9	Fotografia da janela do osciloscópio de um pulso durante a transformação martensítica (BUNSHAH; MEHL, 1953).	33
Figura 10	Pulso magnético no Fe-Ni (OKAMURA; MIYAHARA; HIRONE, 1942)	34

Figura 11	Curvas TTT da Transformação Martensítica numa liga Fe-Ni-Mn (CECH; HOLLOMON, 1953)	36
Figura 12	Energia livre (G) em função da Temperatura para a transformação martensítica (a partir da austenita com e sem deformação) (MUKHERJEE; SINGH; MOHANTY, 2008)	37
Figura 13	Esquema da influência da temperatura e da tensão aplicada nos mecanismos da transformação martensítica adaptado de (MUKHERJEE; SINGH; MOHANTY, 2008; De Cooman, 2004).	38
Figura 14	Diagrama de Schaeffler-Delong (LEFFLER, 1996).	40
Figura 15	Martensita α' localizado na intersecção de duas bandas de deformação (LECROISEY; PINEAU, 1972).	43
Figura 16	Evolução da transformação martensítica α' induzida por deformação do aço AISI 304 em função da temperatura (ANGEL, 1954).	45
Figura 17	Curvas B x H observada nos três tipos materiais, adaptado de Callister (CALLISTER; RETHWISCH, 2007).	46
Figura 18	Esquema dos dipolos em um material diamagnético (CALLISTER; RETHWISCH, 2007).	47
Figura 19	Esquema dos dipolos em um material paramagnético (CALLISTER; RETHWISCH, 2007).	47
Figura 20	Esquema dos dipolos em um material ferromagnético, adaptado de Callister (CALLISTER; RETHWISCH, 2007).	48
Figura 21	Imagem dos domínios magnéticos observados em (a) um ferro fibroso (Iron whiskers), (b) filme fino de NiFe (espessura de 130nm) e (c) filme de um monocristal com estrutura granada (HUBERT; SCHÄFER, 2008).	48
Figura 22	Parede de domínio de 180° (CULLITY; GRAHAM, 2009).	49
Figura 23	Curva voltagem-tempo esquemática em um ensaio de MBN. (CULLITY; GRAHAM, 2009)	50
Figura 24	Efeito de Barkhausen (BOZORTH, 1993)	50
Figura 25	Ilustração esquemática da relação teórica entre o Ruído Magnético de Barkhausen (MBN) e curva de histerese (BLAOW; SHAW, 2014).	51

Figura 26	Possíveis transições da configuração dos domínios produzidas por tensão mecânica, (a) Reorientação dos domínios e (b) aumento do número das paredes de domínio de 180° (KRAUSE et al., 1996).	52
Figura 27	Sinais típicos de Barkhausen durante o resfriamento no aço AISI D2 (HUALLPA et al., 2013)	53
Figura 28	Diagrama do esquema de medição da Emissão Magnética Espontânea (SME)	55
Figura 29	Sinais da Emissão Magnética Espontânea (SME) capturado durante o resfriamento de amostra de uma liga Fe-Ni-C, (a) SME em função do tempo, (b) SME em função da temperatura (c) Contagem de picos de SME acima de 0,25V (486 picos).	56
Figura 30	Montagem experimental para os ensaios de transformação martensítica atômica. (a) Representação esquemática. (b) Fotografia da amostra posicionada junto ao sensores.	59
Figura 31	Sensor superficial SME para ensaios atômicos e por deformação, com (a) baquelite e (b) sem baquelite.	60
Figura 32	Montagem experimental para os ensaios de transformação martensítica por deformação.	61
Figura 33	Diagrama do esquema da medição de MBN	62
Figura 34	Desenho esquemático do corpo de prova utilizado na estação experimental XTMS (Dimensões em milímetros)	64
Figura 35	SME no AISI 301 como recebido	65
Figura 36	SME no AISI 304 encruado	66
Figura 37	SME no AISI 304 recozido	66
Figura 38	SME no Fe-Ni-C com o tempo e a temperatura.	67
Figura 39	SME no Fe-Ni-C e ampliação do primeiro pico.	68
Figura 40	(a) Metalografia de uma placa de martensita. (b) Desenho esquemático de uma placa de martensita em forma de elipse.	72
Figura 41	Metalografia das oito amostras de Fe-Ni-C com tamanhos de grão variados.	73
Figura 42	Ms em função do diâmetro do grão austenítico	74
Figura 43	Ms em função do tamanho de grão (YANG; BHADSHIA, 2009)	75

Figura 44	Valores M_s por emissão acústica (M_s^{AE}) e resistividade elétrica (M_s^{ER}), adaptado de Olson et al. (OLSON; TSUZAKI; COHEN, 1987); $\bar{D}$ = Diâmetro do grão, $\bar{l}$ = intersecção do contorno do grão médio	76
Figura 45	AISI 301-DL (direção de laminação) e AISI 301-DT (direção transversal)	78
Figura 46	Metalografia do AISI 301 (antes e depois do ensaio de tração) .	79
Figura 47	MBN do AISI 301 antes do ensaio de tração	80
Figura 48	MBN durante o ensaio de tração no AISI 301, de uma extremidade da amostra até a região do rompimento da amostra (a-d)	80
Figura 49	Difração de raios-X com radiação de $CuK\alpha$, mostra a presença das fases de martensita ϵ , α' e austenita (γ); A é amostra antes do ensaios de tração, B é condição após o ensaio de tração do AISI 301.	81
Figura 50	Ensaio de deformação à temperatura ambiente do AISI 301 (a) Mapa de cores representado a evolução dos picos de difração da austenita γ , martensita ϵ e martensita α' ao longo do ensaio de tração, (b) Ensaio de tensão-deformação, (c) Sinais SME, (a), (b) e (c) são feitos em um único ensaio	84
Figura 51	Mapa de cores representado a evolução dos picos de difração da austenita γ , martensita ϵ e martensita α' ao longo do ensaio de tração a uma temperatura de (a) 25 °C, e (b) 60 °C. No eixo das abscissas é representado o ângulo de difração 2θ , enquanto no eixo das ordenadas é representado o tempo durante a deformação, no AISI 301.	85
Figura 52	Mapa de cores representado a evolução dos picos de difração da austenita γ , e martensita α' ao longo do ensaio de tração a uma temperatura de (c) 100 °C e (d) 900 °C. No eixo das abscissas é representado o ângulo de difração 2θ , enquanto no eixo das ordenadas é representado o tempo durante a deformação, no AISI 301.	86
Figura 53	AISI 304 recozido. (a) MBN antes do ensaio de tração. (b) Ensaio de tensão-deformação e sinais de SME (Não apresentando nenhuma sinal SME). (c) MBN depois do ensaio de tração	87

Figura 54 AISI 304 encruado. (a) MBN antes do ensaio de tração. (b)
Ensaio de tensão-deformação e sinais de SME (Não apre-
sentando nenhuma sinal SME) (c) MBN depois do ensaio de
tração 88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Composição química de alguns aços inoxidáveis austeníticos (A240/A240M-16, 2016).	40
Tabela 2	Composição química de AISI 301 e 304 (A240/A240M-16, 2016)	57
Tabela 3	Composição química do Fe-Ni-C	58
Tabela 4	Dados utilizados para contabilizar o volume transformado, V_{trans} , no primeiro pico de emissão.	71
Tabela 5	Tamanho de grão austenítico no Ms no Fe-Ni-C	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MBN Ruído Magnético de Barkhausen

SME Emissão Magnética Espontânea

LISTA DE SÍMBOLOS

M_s	Início da transformação martensítica
M_f	Fim da transformação martensítica
M_b	Quantidade mínima de martensita para iniciar a transformação
M_d	Temperatura crítica da transformação martensítica por deformação
burst	Fenômeno de avalanche
T	Temperatura
V_v	Fração volumétrica transformada
$\bar{V}$	Volume médio
N_v	Número de cristais de martensita por unidade de volume de material
ΔG_v	Força motriz
S_v	Superfície específica do grão de austenita
T_o	Temperatura de equilíbrio termodinâmico
bcc	Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado
fcc	Estrutura cristalina cúbica de faces centradas
hcp	Estrutura cristalina hexagonal compacta
ρ	Densidade das discordâncias
D	Diâmetro do grão austenítico
f	Primeira fração detectável de martensita transformada
V_γ	Volume médio do grão de austenita

γ	Austenita
α'	Martensita ferromagnética
ε	Martensita paramagnética
μ	Permeabilidade magnética
B	Campo de indução magnética
H	campo magnético externo aplicado
χ_m	Susceptibilidade magnética
$\bar{M}$	Magnetização
M_{Sat}	Magnetização de saturação
E	Encruado
R	Recozido
DL	Direção de laminação
DT	Direção transversal
EFE	Energia de falhas de empilhamento
ε'	Força eletromotriz
Φ_m	Fluxo magnético
N	Número de voltas da bobina
B	Campo magnético
A	Área da seção da bobina
μ_0	Permeabilidade magnética no vácuo
n_{at}	Número de átomos

$m_{\text{Fe-Ni-C}}$ momento magnético do Fe-Ni-C

V_{sample} Volume total da amostra

ρ Densidade

M Massa molar média

N_{av} Número de Avogrado

m_{B} Magneton de Böhr

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
2 OBJETIVOS	20
2.1 PRINCIPAL	20
2.2 ESPECÍFICOS	20
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1 TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA	21
3.1.1 Martensita atérmica	23
3.1.1.1 <i>Efeito do tamanho de grão austenítico na temperatura Ms</i>	24
3.1.1.2 <i>Austenita retida</i>	30
3.1.1.3 <i>Velocidade de propagação da transformação martensítica</i>	31
3.1.2 Martensita isotérmica	35
3.1.3 Martensita assistida por tensão e induzida por deformação	36
3.1.3.1 <i>Metaestabilidade da austenita em aços inoxidáveis austeníticos</i>	39
3.1.3.2 <i>Martensita em aços inoxidáveis austeníticos</i>	41
3.2 MAGNETISMO EM MATERIAIS	45
3.2.1 Fenômeno de Ruído Magnético de Barkhausen (MBN)	49
3.2.1.1 <i>MBN nas tensões mecânicas</i>	52
3.2.1.2 <i>MBN na transformação martensítica</i>	52
3.2.2 Emissão Magnética Espontânea (SME)	54
4 MATERIAIS E MÉTODOS	57
4.1 MATERIAIS	57
4.1.1 Aços inoxidáveis austeníticos AISI 301 e 304	57
4.1.2 Liga Fe-Ni-C	58
4.2 METODOLOGIA	58
4.2.1 Determinação da transformação martensítica atérmica por SME	58
4.2.2 Determinação da transformação martensítica induzida por deformação por SME	60
4.2.3 Medições magnéticas de Ruído Magnético de Barkhausen (MBN)	62
4.2.4 Difração de raios-X in situ	63
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	65

5.1	DETERMINAÇÃO DA TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA ATÉRMICA POR SME	65
5.1.1	Em aços inoxidáveis austeníticos AISI 301 e 304	65
5.1.2	Na liga Fe-Ni-C	66
5.1.2.1	Determinação da velocidade de crescimento das placas de martensita	66
5.1.2.2	Descrição matemática do SME, baseada nas leis de Faraday	69
5.1.2.3	Estimativa do número de átomos envolvidos na transformação marten- sítica	71
5.1.2.4	Variação do Ms em função do tamanho de grão austenítico	73
5.2	DETERMINAÇÃO DA TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA INDUZIDA POR DEFORMAÇÃO POR SME	77
5.2.1	No aço inoxidável austenítico AISI 301	77
5.2.1.1	Caracterização microestrutural antes e após o ensaio de tração no AISI 301	77
5.2.1.2	Ruído Magnético de Barkhausen (MBN) antes e após o ensaio de tra- ção no AISI 301	78
5.2.1.3	Difração de raios X antes e após o ensaio de tração no AISI 301	81
5.2.2	No aço inoxidável austenítico AISI 301 por Difração de raios-X in situ	81
5.2.3	No aço inoxidável austenítico AISI 304	82
6	CONCLUSÕES	89
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	90
	Referências	91

1 INTRODUÇÃO

O estudo da transformação martensítica, mediante a reprodução do experimento de Okamura (OKAMURA; MIYAHARA; HIRONE, 1942) por meio da técnica de Ruído Magnético de Barkhausen (MBN) (HUALLPA, 2011), levou à descoberta de um fenômeno inédito (não descrito anteriormente na literatura) em ensaios sub zero, que foi denominado de Emissão Magnética Espontânea (SME). O fenômeno de SME foi descrito em artigos publicados na *Solid State Phenomena* (HUALLPA et al., 2011) e no *Journal of Applied Physics* (Capo Sanchez et al., 2011), descrevendo o fenômeno no aço ferramenta AISI D2, e em dois artigos publicados no *Journal of Alloys and Compounds*, o primeiro descrevendo o SME em uma liga típica de estudos da transformação martensítica (Fe-Ni-C) (GOLDENSTEIN et al., 2013) e o outro comparando o início da transformação (M_s) por MBN e resistividade elétrica (HUALLPA et al., 2013).

Este fenômeno foi identificado ao testar a hipótese de que poderia haver emissão de ruído magnético espontâneo durante a migração da interface de austenita/martensita sem nenhum campo magnético externo aplicado. A ideia era que o movimento das paredes de Bloch, poderia desencadear sinais magnéticos, espontaneamente, durante a nucleação e crescimento de domínios de Weiss, acompanhando o crescimento das placas de martensita.

2 OBJETIVOS

2.1 PRINCIPAL

Projetar, montar e depois validar com outras técnicas experimentais um aparato capaz de detectar o SME com suficiente precisão para identificar a emissão oriunda do crescimento das primeiras placas de martensita ferromagnética α' , ou de um único fenômeno de avalanche (*burst*), e com isso detectar o início da transformação martensítica (M_s) durante o resfriamento, assim como a martensita gerada pela deformação plástica de materiais contendo austenita metaestável.

2.2 ESPECÍFICOS

- Acompanhar e validar o SME por outras técnicas experimentais, principalmente com Ruído Magnético de Barkhausen (MBN);
- Utilizar a técnica de SME para estudar o efeito do tamanho de grão da austenita na transformação martensítica;
- Determinar a velocidade de crescimento das placas de martensita;
- Estimar o número de átomos que participam de um pico de emissão de SME.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão bibliográfica é dividida em duas seções principais. Na primeira delas é feita uma revisão sobre o fenômeno de transformação martensítica, com enfoque em especial nas martensitas ferrosas, estudadas nesta tese. Nesta seção também são abordados os diferentes tipos de transformação martensítica, segundo a classificação cinética comumente utilizada na literatura.

Na segunda parte do capítulo é feita uma revisão fundamental sobre fenômenos magnéticos, novamente com enfoque para ligas ferrosas, e das técnicas utilizadas neste trabalho, a citar, o Ruído Magnético de Barkhausen (MBN) e a Emissão Magnética Espontânea (SME).

3.1 TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA

A transformação martensítica foi definida historicamente como uma transição de fase de primeira ordem, em estado sólido, displaciva (sem difusão de átomos) e sua mudança de forma é efetuada por um mecanismo de cisalhamento (NISHIYAMA, 1978).

A transformação martensítica é nucleada heterogeneamente, preferencialmente em contornos de grão e/ou defeitos. O posterior crescimento da fase é extremamente rápido, com velocidades da ordem de grandeza de propagação do som no metal (em torno de 800-1100 m/s) (NISHIYAMA, 1978). As interfaces da martensita em relação à fase mãe são constituídas por um plano macroscopicamente invariante, denominado plano de hábito, no qual dois vetores quaisquer sobre ele mantêm seus módulos e orientação relativa constantes durante o avanço da transformação. Muitos elementos e sistemas (Fe, Cu-Al, ZrO₂, Ni-Ti, Fe-Ni-C, Au-Cd, etc.) apresentam transformações deste tipo, sendo classificadas de acordo com três diferentes tipos de *cinéticas*: atérmica, isotérmica e induzida por deformação (GUIMARAES, 1981).

Na martensita atérmica a fração transformada é função exclusiva da temperatura, de modo que a reação ocorre durante o resfriamento em temperaturas inferiores a uma temperatura de início da transformação martensítica (temperatura Ms). Na transformação martensítica isotérmica o crescimento do produto depende do tempo, além da própria temperatura. Por sua vez, na transformação martensítica induzida por deformação, a formação da martensita ocorre mesmo em temperaturas superiores à Ms

mediante a aplicação de alguma carga externa. Dentre estes três tipos de cinéticas a reação do tipo atérmica é a mais extensivamente estudada e que encontra ampla aplicação (ZHAO; NOTIS, 1995).

Em ligas ferrosas, admite-se que a transformação martensítica é obtida por meio de uma deformação homogênea do reticulado original de austenita (fase cúbica de faces centradas) em uma martensita de estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (no caso de ligas com baixo teor de intersticiais) ou tetragonal de corpo centrado no caso contrário. Em ambos, a formação da martensita é acompanhada de forte expansão volumétrica. Esta deformação global homogênea, combinada com uma não-homogênea em escala atômica (reticulado invariante), permite obter uma interface não distorcida com bom ajuste atômico (plano invariante). Admite-se ainda que a deformação não-homogênea do reticulado invariante resulta do movimento de discordâncias associado com a deformação por escorregamento ou por maclação. Qualquer um desses processos é capaz de acomodar o desajuste atômico que, de outro modo, teria que ocorrer na interface austenita/martensita por força da deformação, deixando de ser não distorcida e provocando a alteração macroscópica de forma (BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006).

A explicação da tetragonalidade das martensitas ferrosas dada por Zener (ZENER, 1946) é baseada na minimização da energia livre de origem elástica causada pela distorção do reticulado pelos átomos intersticiais (carbono e nitrogênio). O reticulado de ferrita com carbono dissolvido de maneira intersticial adquire, automaticamente, a estrutura com energia livre mínima, que por sua vez, é menor na estrutura tetragonal do que na estrutura cúbica. Isto é, a energia livre dos átomos de carbono ordenados é menor do que se eles tivessem uma distribuição ao acaso.

Sobre a transformação martensítica pode-se dizer:

1. Não ocorre difusão, ou seja, não é acompanhada da movimentação atômica a longo alcance.
2. A composição química do produto da transformação é a mesma da fase mãe (austenita);
3. A transformação é acompanhada de expansão do reticulado;
4. Existe relação de orientação cristalina semi-coerente entre as fases mãe e produto;
5. Existe um plano de interface comum entre as fases mãe e produto, dito plano de hábito, o qual é invariante durante a transformação.

6. No caso específico da martensita cúbica e a tetragonal, em ligas ferrosas com baixa liga, o produto da transformação é ferromagnético, ao passo que a fase matriz (austenita) é paramagnética, mas nas ligas Invar e ligas com composição próxima, como por exemplo na liga Fe-30Ni, a fase austenítica também é ferromagnética.

3.1.1 Martensita atérmica

A formação de martensita atérmica é típica de aços carbono e aços de baixa liga, ocorrendo quando o material é resfriado a temperaturas inferiores a uma temperatura de início da transformação, denominada M_s (abreviatura do inglês, *Martensite start*). Todavia, a temperatura M_s , além de outros fatores, depende acentuadamente da composição da austenita. Na literatura são reportadas várias equações empíricas que procuram avaliar o efeito da composição química na M_s de ligas ferrosas. A mais utilizada, sendo válida para uma grande quantidade de ligas, é a equação linear de Andrews (ANDREWS, 1965) (equação 1).

$$M_s(^{\circ}\text{C}) = 539 - 423\%C - 30.4Mn - 12.1\%Cr - 17.7\%Ni - 7.5\%Mo \quad (1)$$

A equação empírica de Andrews é limitada no sentido de que o efeito de outros elementos de liga sobre o M_s não são tomados em consideração. De forma geral, a grande maioria promove a queda da temperatura M_s , enquanto alguns poucos promovem sua elevação (o cobalto é o caso mais notável desta classe de elementos de liga).

Outro aspecto da reação martensítica atérmica é a caracterização da curva de transformação em função da temperatura ($V_v \times T$). Harris e Cohen (HARRIS; COHEN, 1949) e Koistinen e Marburger (KOISTINEN; MARBURGER, 1959) propuseram expressões empíricas para descrever a curva $V_v \times T$ da transformação martensítica nos aços. A equação proposta por Koistinen e Marburger é mostrada a seguir:

$$V_v = 1 - \exp[\alpha(M_s - T)] \quad (2)$$

em que α é um parâmetro de ajuste (determinado em $\alpha = -0.011^{\circ}\text{C}^{-1}$ no trabalho original de Koistinen e Marburger), M_s e T são, respectivamente, a temperatura de início da reação e a temperatura de resfriamento expressas em $^{\circ}\text{C}$ e V_v é a fração volumétrica transformada.

Esta equação empírica foi racionalizada por Magee (MAGEE, 1971) a partir das hipóteses de que o volume médio, $\bar{V}$, dos cristais de martensita permaneceria constante durante a transformação e que a variação do número de cristais de martensita por unidade de volume de material, N_v , cresceria linearmente com a força motriz, ΔG_v . Nestas condições pode-se mostrar que:

$$-\frac{dV_v}{dT} \propto -\bar{V} \left(\frac{d\Delta G_v}{dT} \right) = \bar{V} \Delta S_v \quad (3)$$

em que S_v é um parâmetro estereológico que denota a superfície específica de grãos de austenita.

Nestas avaliações não foram tomados em conta a microestrutura. De fato, além da composição, tanto a subestrutura quanto a microestrutura da austenita afetam a temperatura M_s do aço (GUIMARAES; GOMES, 1978). É conhecido também que as condições de tratamento térmico influenciam a transformação na medida em que a subestrutura da austenita é alterada. Guimarães e Gomes (GUIMARAES; GOMES, 1978) concluíram que uma redução no tamanho de grão da austenita restringe o número de grãos transformados durante o resfriamento, favorecendo a condição $\bar{V} = \text{constante}$. Em austenitas de granulação grosseira $\bar{V}$ decresce pronunciadamente com o aumento da fração volumétrica de martensita, V_v , como mostrado na figura 1.

3.1.1.1 Efeito do tamanho de grão austenítico na temperatura M_s

O início da Transformação Martensítica (M_s) é influenciado fortemente pela composição química, tamanho de grão austenítico, entre outros.

O contorno de grão austenítico pode ser considerado um local preferencial para a nucleação da martensita, devido a sua concentração de defeitos. Mas segundo Nishiyama (NISHIYAMA, 1978) os átomos no contorno do grão são relativamente estáveis e não favorecem à transformação martensítica, devido a serem parcialmente livres de restrição por átomos vizinhos e tenderem a não tomar parte nos movimentos de átomos coordenados para a transformação martensítica.

Além disso, os defeitos próximos do contorno do grão poderiam migrar para o contorno do mesmo e desaparecer, diminuindo o número de locais para a nucleação martensítica, e o crescimento de um cristal de martensita é interrompido no contorno do grão. Nishiyama conclui que para os grãos pequenos se estabiliza mais a fase matriz.

Já que o efeito do tamanho de grão austenítico na transformação martensítica é

Figura 1 - Influência do tamanho de grão austenítico sobre a variação do volume médio e a relação comprimento / espessura das placas de martensita com o progresso da reação em uma liga Fe-31.9%Ni-0.02%C (GUIMARAES; GOMES, 1979)

importante, muitas pesquisas foram feitas a respeito (NISHIYAMA, 1978; UMEMOTO; OWEN, 1974; HANAMURA et al., 2013; RONG, 2005; MENG et al., 2002; YANG; BHADESHIA, 2009; GUIMARAES; RIOS, 2010), seu crescimento é um processo que depende do tempo e da temperatura de austenitização, entre outros fatores.

Geralmente o tratamento de austenitização é um fator preponderantemente controlador do Ms (conceito original da nucleação atérmica da martensita (FISHER; HOLLOMON; TURNBULL, 1949)), mas no trabalho de Umemoto e Owen (UMEMOTO; OWEN, 1974), foi demonstrado que o fator importante não é o tratamento de austenitização mas sim o tamanho de grão austenítico, como é mostrado na figura 2, nesta pesquisa foram preparados 2 grupos de ensaios (set 1 e set 2), no primeiro grupo de ensaios (set 1), foi feito um simples passo de tratamento austenítico como é indicado na figura, e no segundo grupo de ensaios (set 2) as amostras sofreram 2 passos de austenitização, primeiro a 1473K por uma hora seguido por tratamento de 1 hora à temperatura indicada no gráfico (mantendo o mesmo tamanho de grão durante todo o processo de austenitização), não mostrando mudança do Ms. Demonstrando assim

uma dependência significativa do tamanho de grão no Ms.

Figura 2 - Fe-31Ni, mudança do Ms (Mb) (quantidade mínima de martensita para identificar o início da transformação = Mb) com a temperatura de austenitização. Set 1 (□) um passo de tratamento simples. Set 2 (○) amostras austenizadas a 1473K por 1 hora seguido de tratamento de envelhecimento de 1 hora à temperatura indicada (UMEMOTO; OWEN, 1974)

O tamanho de grão é importante na variação do Ms; a maioria dos resultados nas ligas Fe-Ni e Fe-Ni-C, (que apresentam o fenômeno burst), observa-se um comportamento similar onde a medida que o tamanho de grão aumenta, aumenta o Ms, como por exemplo na figura 3 (ensaio feito com ensaio de resistividade elétrica).

O resultado do incremento de Ms (Mb) com o incremento do tamanho do grão é grande para amostras de grão fino (com uma morfologia de placa fina), incremento baixo para amostras com tamanho de grão médio (com uma morfologia acicular), e incremento zero para amostras de grão grande, como é apresentado na figura 3, demonstrando uma mudança na morfologia da martensita devido à mudança do tamanho de grão austenítico (com o carbono ocorre comportamento similar para alterar a morfologia conhecida da martensita).

Provavelmente este comportamento do incremento do Ms com o incremento do tamanho do grão austenítico é causado pela redução da energia necessária para complementar o cisalhamento durante a transformação, que é originado na eliminação de imperfeições da rede cristalina por meio do aumento da temperatura de austenitização (NISHIYAMA, 1978). Portanto Ms deve aumentar à medida que a temperatura de austenitização aumenta (à medida que o tamanho de grão aumenta).

Figura 3 - Mudança da temperatura M_s (M_b) com o tamanho de grão no Fe-31Ni (a) e Fe-31Ni-0.28C (b) (UMEMOTO; OWEN, 1974)

Diversos trabalhos revelam haver um tamanho crítico de grão austenítico abaixo do qual não acontece a transformação martensítica: por exemplo, na pesquisa de Hanamura et. al (HANAMURA et al., 2013) foi mostrado que na liga 16Cr-10Ni a transformação martensítica é suprimida quando o tamanho do grão austenítico é menor a 1 μm.

Este comportamento de M_s e tamanho de grão decrescendo foi também observado em nanomateriais. Muitas pesquisas (RONG, 2005; MENG et al., 2002) revelam que a transformação martensítica em alguns materiais como nas ligas de Fe, Co, Fe-Ni e ZrO₂ é suprimida se o tamanho de grão é menor do que um valor crítico. Por exemplo in Co o $\beta(\text{fcc}) \rightarrow \alpha(\text{hcp})$, a transformação martensítica foi suprimida, sendo $\beta(\text{fcc})$ estável à temperatura ambiente quando seu tamanho de grão é inferior a 35 nm, como previsto pela teoria (RONG, 2005).

Foi estabelecido experimentalmente que a transformação martensítica em cristais micrométricos ou maiores requerem a presença de discordâncias além do superesfriamento em relação à temperatura de equilíbrio termodinâmico (T_0). Mas as discordâncias não pode existir em nanocristais e a transformação martensítica acontece com características bem diferentes daqueles de cristais micrométricos (SUZUKI; SHIMONO; WUTTIG, 2001).

Hirth (HIRTH, 1972) revisou várias teorias do endurecimento do tamanho do grão em metais e reportou algumas evidências experimentais para a relação $\rho \propto 1/D$, onde ρ é a densidade das discordâncias e D o diâmetro do grão austenítico. Assim

o incremento da densidade de discordâncias está relacionado com a diminuição do tamanho do grão austenítico, resultando no endurecimento da matriz austenítica pelo efeito de Hall-Petch, incrementando a resistência da austenita à deformação plástica tanto a nível local como macroscopicamente, o que significa um impedimento maior à transformação martensítica mediante o aumento da energia livre não-química que se opõe à transformação.

Trabalhos recentes já incluem a montagem de equações empíricas sobre a influência dos tamanhos do grão no M_s , como no trabalho de Yang e Bhadeshia (YANG; BHADESHIA, 2009) que ao aplicarem o modelo de Fisher et al. (FISHER; HOLLOMON; TURNBULL, 1949) desenvolveram uma equação empírica (equação 4) para determinar a temperatura M_s em função do tamanho do grão austenítico. Eles validaram seus resultados com os resultados experimentais mostrados na figura 4.

$$M_s^0 - T = \frac{1}{b} \ln \left\{ \frac{1}{aV_\gamma} \left[\exp \left(-\frac{\ln(1-f)}{m} \right) - 1 \right] + 1 \right\} \quad (4)$$

na qual o termo $M_s^0 - T$ se torna $M_s^0 - M_s$ quando a fração transformada f é definida como a primeira fração detectável de martensita transformada, f_{M_s} . $M_s \rightarrow M_s^0$ quando o volume médio do grão de austenita (V_γ) se comporta $V_\gamma \rightarrow \infty$. Os demais parâmetros da equação são termos de ajuste.

Mais recentemente, Guimarães e Rios (GUIMARAES; RIOS, 2010) desenvolveram uma equação linear para relacionar M_s com o tamanho do grão austenítico partindo de um clássico experimento de Cech e Turnbull (CECH, 1956) aliado ao trabalho de Cohen e Olson:

$$S_v = \Gamma_2 \cdot \left(\frac{T^* - M_s}{M_s} \right) \quad (5)$$

em que S_v é a superfície específica do grão austenítico (inversamente proporcional ao diâmetro médio do grão) e Γ_2 é um coeficiente que engloba o volume mínimo de detecção e outros parâmetros de ajuste.

Guimarães e Rios compararam o ajuste de seu modelo com os dados experimentais de Yang e Bhadeshia (YANG; BHADESHIA, 2009), obtendo bom ajuste com os dados experimentais (figura 5).

No trabalho de Olson et. al (OLSON; TSUZAKI; COHEN, 1987), são comparados 2 arranjos experimentais para detectar o início da transformação martensítica M_s com distintos tamanhos de grãos, um arranjo experimental de Resistividade Elétrica (meio clássico de medição de M_s similar a ensaios de dilatométrica onde o M_s é similar ao M_b) e por outro lado um arranjo experimental de Emissão Acústica (sistemas mais sensível

Figura 4 - M_s em função do tamanho de grão austenítico (L_γ), os círculos abaixo da linha apresentam os dados de Yang e Bhadeshia (YANG; BHADESHIA, 2009). M_s^0 é um parâmetro de ajuste que equivale ao valor extrapolado de M_s para um grão de tamanho infinitamente grande.

Figura 5 - Dados experimentais de Yang e Badeshia (YANG; BHADESHIA, 2009) plotados no modelo de Guimarães (GUIMARAES; RIOS, 2010)

utilizado no ensaio para determinar o M_s), encontrando comportamento opostos de M_s na resistividade elétrica com a emissão acústica, como é mostrado na figura 6.

Figura 6 - Valores M_s por emissão acústica (M_s^{AE}) e resistividade elétrica (M_s^{ER}), adaptado de Olson et al. (OLSON; TSUZAKI; COHEN, 1987); $\bar{D}$ = Diâmetro do grão, $\bar{l}$ = intersecção do contorno do grão meio

3.1.1.2 Austenita retida

Como é estimado pela equação de Andrews (equação 1), a temperatura M_s possui forte dependência do teor de carbono do material, de modo que em ligas contendo mais do que 0,3 %C é possível encontrar quantidades significativas de austenita sem transformar na temperatura ambiente (figura 7), pois não atingiram o M_f (Temperatura final da transformação martensítica). O teor de austenita retida medida por técnicas de difração de raios X à temperatura ambiente em aços com carbono na faixa de 1,2–1,4 %C é superior a 30%. Em ligas contendo apenas 0,3–0,4 %C são retidas pequenas quantidades de austenita. Os demais elementos de liga que diminuem a temperatura M_s também aumentam a quantidade de austenita retida à temperatura ambiente, independentemente do teor de carbono na liga.

A austenita retida é resultado de uma inibição da reação de equilíbrio da decomposição da austenita original, e sua quantidade depende do tratamento térmico exe-

Figura 7 - Austenita retida em função do conteúdo de carbono em ligas Fe-C (SPEICH; LESLIE, 1972)

cutado e do efeito de elementos de liga (carbono é o principal). Sua eliminação se dá por tratamentos térmicos como revenimento ou subzero, ou mesmo por deformação mecânica, quando a austenita for metaestável.

A respeito do efeito da deformação na transformação martensítica em aços, Sakuma (SAKUMA; MATSUMURA; AKISUE, 1991) observaram que a quantidade de austenita retida, detectada por difração de raios X, aumenta com o teor de C e varia com a deformação. A figura 8 mostra que a austenita retida se transforma conforme a deformação prossegue. Nota-se que mesmo sendo pequena a quantidade de austenita retida para o aço com menor teor de C, ela ainda está presente na máxima deformação verdadeira, da ordem de 0,26. Para mais detalhes sobre a transformação martensítica induzida por deformação, o leitor deve consultar a seção 3.1.3, dedicada a este assunto.

3.1.1.3 Velocidade de propagação da transformação martensítica

O processo de crescimento da martensita produz um efeito na morfologia da própria martensita então é provável também que tenha impactos sobre as propriedades

Figura 8 - Diminuição da quantidade de austenita retida em função da deformação, para vários teores de C (SAKUMA; MATSUMURA; AKISUE, 1991)

mecânicas do aço justificando a necessidade do estudo da velocidade de crescimento da martensita.

A velocidade de crescimento da interface é afetada por várias forças (motrizes e de resistência), que são influenciadas por condições de temperatura ou deformações na proximidade da interface.

Nishiyama (NISHIYAMA, 1978) classificou a taxa de crescimento em 3 grupos (devido a sua velocidade de crescimento): rápido (“Umklapp”), intermediário (“Schiebung”) e lenta.

Umklapp É rápido, da ordem de velocidades de maclação mecânica e também frequentemente associado com transformações martensíticas atérmicas ($v \approx 10^3 \text{ m/s}$)

Schiebung É intermediário, da ordem de velocidades de discordâncias na deformação por escorregamento e proporcional ao grau de sub-resfriamento ($v \approx 10^{-3}$ a 10^{-1} m/s).

Lenta Presumida (o termo não consta no trabalho acima citado), está associado como o crescimento termoelástico e é proporcional à velocidade de resfriamento ($v \approx 5 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ a uma velocidade de resfriamento de $20 \text{ }^\circ\text{C/s}$ (BASINSKI; CHRISTIAN, 1954)).

Devido à necessidade de instrumentação de aquisição rápida de sinais, as pri-

meiras pesquisas nos anos 1930 – 1940 que utilizaram microscópios ópticos equipados com câmara de filme ou usando cardiógrafos, não foram capazes de medir o período de tempo extremadamente curto de eventos de crescimento martensítico.

A primeira medição significativa foi feita por Bunshah and Mehl em 1953, usando o método de resistividade elétrica. (BUNSHAH; MEHL, 1953), utilizaram a liga Fe-29.5Ni: uma vez que nesta liga a resistência elétrica diminui aproximadamente 50% durante a transformação martensítica ($\gamma \rightarrow \alpha'$) e portanto a detecção pode ser realizada de forma clara. No arranjo experimental utilizado por Bunshah e Mehl, circuitos eletrônicos e osciloscópio foram capazes de responder a sinais tão curtos como 10^{-8} segundos. Eles encontraram pulsos elétricos de resistência de $0.5 \times 10^{-7} - 5.0 \times 10^{-7}$ segundos com grãos variando entre 0.001 – 0.01 polegadas.

Para determinar a velocidade de crescimento usaram os comprimentos estimados aproximadamente das placas de martensita dividido pelo tempo da sua formação (medido a partir dos sinais de resistividade), como é mostrado na figura 9.

Figura 9 - Fotografia da janela do osciloscópio de um pulso durante a transformação martensítica (BUNSHAH; MEHL, 1953).

Com isto obtiveram uma estimativa muito grosseira da velocidade de propagação da transformação, na ordem de 1100m/s, que é aproximadamente um terço da velocidade da propagação do som no metal (similar à propagação das ondas de choque em metais) e mostrou-se constante $\pm 20\%$ (na gama de temperaturas -20 até -195°C). É óbvio que a precisão das conclusões de Bunshah e Mehl é questionável, pois eles não foram capazes de relacionar o tempo com o tamanho de formação em um mesmo evento onde acontecia a transformação martensítica.

Pesquisadores como Beisswenger e Scheil; Kimmich e Wachtel; e Mukherjee, ci-

tados por Yu e Clapp (YU; CLAPP, 1989), ampliaram e melhoraram o mesmo arranjo experimental de resistividade elétrica, mas obtiveram essencialmente os mesmos resultados de Bunshah e Mehl (BUNSHAH; MEHL, 1953).

Devido à alteração (mudança devido à transformação) drástica da magnetização durante a transformação martensítica em ligas de Fe-Ni, Fe-Ni-C, diversas técnicas experimentais podem ser utilizadas, entre elas, a indução magnética, magnetização, ruído magnético de Barkhausen, etc., para medir a velocidade de crescimento de interfaces de rápido movimento.

Em 1942 Okamura et al. (OKAMURA; MIYAHARA; HIRONE, 1942) estudaram a mudança de magnetização mediante a técnica de ruído magnético de Barkhausen (o qual será explicado no capítulo seguinte) durante a transformação martensítica (transformação de uma fase paramagnética γ para uma fase ferromagnética α') numa amostra de aço ao Ni. Por causa da velocidade lenta do osciloscópio utilizado, eles só foram capazes de gravar avalanche de sinais (burst) com um pulso de duração cerca de 10^{-4} s, mostrado na figura 10. Suzuki e Saito (1972) fizeram medições magnéticas da velocidade de transformação num Fe-31Ni utilizando um circuito de resposta mais rápido e reportaram que uma única placa de martensita formava em 0.5×10^{-7} s, velocidade de propagação de 800m/s, mas existe pouca informação sobre os detalhes da medição (YU; CLAPP, 1989).

(- 127,5 °C)

1cm = $3,1 \times 10^{-4}$ seg

Figura 10 - Pulso magnético no Fe-Ni (OKAMURA; MIYAHARA; HIRONE, 1942)

Resumindo as medições anteriores da velocidade de crescimento, nota-se uma deficiência comum em todas as medições provadas até agora, nenhuma delas é capaz de fazer uma estimativa direta da velocidade de crescimento, ou em outras palavras,

relacionar o tempo de formação de uma placa particular à sua dimensão correspondente.

Até agora o trabalho de Bunshah e Mehl (BUNSHAH; MEHL, 1953), tem sido reconhecido como uma prova conclusiva da velocidade de crescimento na transformação martensítica Unklapp.

No entanto, os resultados que mostram a velocidade de crescimento como sendo um terço da velocidade do som e constante ao longo de uma vasta gama de temperaturas ainda são questionáveis devido à natureza indireta e qualitativa das suas medições, também há dificuldades envolvidas como medição direta e precisa, já que o movimento da interface é extremadamente rápido, e os ensaios clássicos, como por exemplo, resistividade elétrica e dilatometria são pouco precisos para medir eventos individuais.

As pesquisas anteriores mediram apenas velocidades medias, mas não velocidades de eventos individuais.

Uns dos objetivos do presente trabalho foi medir as velocidades de crescimento individual Umklapp, na transformação martensítica atômica, numa liga Fe-Ni-C

3.1.2 Martensita isotérmica

Kurdjumov e Maksimova foram os primeiros a identificar a existência da transformação isotérmica da martensita experimentalmente, em um número de aços e ligas com alto teor de manganês e carbono (THADHANI; MEYERS, 1986). Eles descobriram que em um aço de 1,6%C a transformação isotérmica começa em temperaturas inferiores a $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, sendo a taxa de formação mais lenta quanto mais baixa a temperatura. À temperaturas acima de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a transformação cessou depois de apenas uma pequena fração de martensita formada, apresentando um comportamento de uma curva em C (Como por exemplo na figura 11, reproduzida de Cech e Hollomon (CECH; HOLLOMON, 1953)).

Nestas transformações, a fração volumétrica aumenta com o tempo de permanência à temperatura da reação, podendo em alguns casos preceder ou suceder a um *burst*. Reações isotérmicas parecem ser sensivelmente catalizadas por superfícies livres. Uma análise comparativa dos sistemas que exibem transformações tipo *bursts* com aqueles em que são observadas transformações isotérmicas, indicam que pequenas adições de Mn e Cr efetivamente suprimem o comportamento *bursts* da reação em ligas Fe-Ni, e alteram sua cristalografia, onde o plano de hábito passa de

Figura 11 - Curvas TTT da Transformação Martensítica numa liga Fe-Ni-Mn (CECH; HOLLOMON, 1953)

$\{259\}\gamma$ para $\{225\}\gamma$.

O possível relacionamento das cinéticas atéricas e isotérmicas também foram investigados (THADHANI; MEYERS, 1986).

3.1.3 Martensita assistida por tensão e induzida por deformação

Apesar da austenita ser termicamente estável acima da temperatura M_s ela ainda pode se transformar em martensita com a aplicação de tensão ou deformação em temperaturas inferiores a uma temperatura crítica, denominada M_d . Como mostrado na figura 12, a deformação aplicada em uma temperatura inferior à M_d fornece a energia necessária para que a austenita se transforme em martensita mesmo acima da temperatura M_s .

Como representado na figura 13, na temperatura M_s a força motriz é suficiente para nuclear a martensita sem aplicação de tensão externa. Em temperaturas entre M_s e M_s^σ , ocorre nucleação de martensita, mediante a aplicação de tensão elástica (note-se que a aplicação da tensão neste caso não leva a deformação plástica). Neste caso tem-se a transformação assistida por tensão (*stress assisted*) (MAXWELL; GOLDBERG; SHYNE, 1974b; MAXWELL; GOLDBERG; SHYNE, 1974a; SNELL; SHYNE; GOLDBERG, 1977), na qual a tensão requerida para iniciar a trans-

Figura 12 - Energia livre (G) em função da Temperatura para a transformação martensítica (a partir da austenita com e sem deformação) (MUKHERJEE; SINGH; MOHANTY, 2008)

formação martensítica está na região elástica, mas aumenta com o aumento da temperatura devido à diminuição da força motriz. Na temperatura M_s^σ a tensão crítica para formar martensita é igual ao limite de escoamento da austenita. Assim, a tensão na qual a transformação é iniciada tende a seguir o limite de escoamento da austenita logo acima de M_s^σ .

Em temperaturas intermediárias a M_s^σ e M_d , uma deformação plástica adicional faz com que a tensão para deformar plasticamente a austenita aumente devido ao encruamento. Ao mesmo tempo, os arranjos de discordâncias formados pela deformação auxiliam a nucleação e o disparo de avalanches de martensita. Em certo ponto o trabalho de deformação se torna igual ao necessário para compensar força matriz da transformação martensítica. Devido ao caráter plástico da deformação necessária para assistir a formação de martensita nesta faixa de temperatura, a transformação martensítica é dita induzida por deformação (*strain induced*) (MAXWELL; GOLDBERG; SHYNE, 1974b; MAXWELL; GOLDBERG; SHYNE, 1974a; SNELL; SHYNE; GOLDBERG, 1977).

Para temperaturas superiores a M_d , o aumento da tensão para deformar plas-

Figura 13 - Esquema da influência da temperatura e da tensão aplicada nos mecanismos da transformação martensítica adaptado de (MUKHERJEE; SINGH; MOHANTY, 2008; De Cooman, 2004).

ticamente a austenita não é suficiente para gerar transformação martensítica antes da ruptura do material, tornando impossível a formação de martensita induzida por deformação plástica. Em suma, no intervalo de temperaturas entre M_s e M_s^σ tem-se martensita assistida por tensão, enquanto que entre M_s^σ e M_d tem-se a transformação induzida por deformação.

A estabilidade da austenita em relação à transformação martensita induzida por deformação é maior quanto menor for o valor de M_d . Portanto, conhecer o efeito da composição química na temperatura M_d é importante. A estabilidade da austenita em relação à transformação martensítica induzida por deformação é geralmente medida através do parâmetro M_{d30} , temperatura na qual se forma 50% de martensita para uma deformação verdadeira de 30%. A primeira fórmula empírica para o cálculo de M_{d30} foi determinada por Angel em 1954 (ANGEL, 1954):

$$Md_{30}(\text{°C}) = 413 - 462(\%C + \%N) - 9.2\%Si - 8.1\%Mn - 13.7\%Cr - 9.5\%Ni - 18.5\%Mo \quad (6)$$

Nohara et al. (NOHARA; ONO; OHASHI, 1977) modificou a equação de Angel e incluiu o tamanho de grão:

$$Md_{30}(\text{°C}) = 551 - 462(\%C + \%N) - 9.2\%Si - 8.1\%Mn - 13.7\%Cr - 29(\%Ni + \%Cu) - 18.5\%Mo - 68\%Nb - 1.42(GS - 8) \quad (7)$$

em que GS é tamanho de grão ASTM.

Outros fatores também determinam a estabilidade da austenita submetida a deformação. Podem ser enumerados:

1. Composição química;
2. Tamanho de grão austenítico;
3. Temperatura;
4. Taxa de deformação;
5. Estado de tensão (compressão, tração, flexão, etc.).

3.1.3.1 *Metaestabilidade da austenita em aços inoxidáveis austeníticos*

Os aços inoxidáveis austeníticos têm uma faixa de composição química ampla, sendo seus principais elementos de liga o Cromo (Cr), o Níquel (Ni) e o Molibdênio (Mo) (vide tabela 1). Os elementos de liga são divididos entre os estabilizadores austeníticos e ferríticos, onde o Cromo é um estabilizador ferrítico e o Níquel, austenítico. O diagrama Schaeffler-Delong (figura 14) permite conhecer a estrutura da austenita à temperatura ambiente, a partir da composição química. Pode-se ver que no diagrama de Schaeffler que os aços inoxidáveis austeníticos estão perto da zona da martensita e são suscetíveis à transformação martensítica mediante a aplicação de um trabalho de deformação. Por este motivo, são por vezes chamados de aços inoxidáveis austeníticos metaestáveis (LEFFLER, 1996).

Tabela 1 - Composição química de alguns aços inoxidáveis austeníticos (A240/A240M-16, 2016).

Tipo	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Ni	%Mo
301	< 0,15	< 1	< 2	< 0,045	< 0,03	16–18	6–8	-
304	< 0,07	< 0,75	< 2	< 0,045	< 0,03	17,5–19,5	8–10,5	-
304L	< 0,03	< 0,75	< 2	< 0,045	< 0,03	17,5–19,5	8–12	-
316	< 0,08	< 0,75	< 2	< 0,045	< 0,03	16–18	10–14	2–3
316L	< 0,03	< 0,75	< 2	< 0,045	< 0,03	16–18	10–14	2–3

Figura 14 - Diagrama de Schaeffler-Delong (LEFFLER, 1996).

Os aços inoxidáveis metaestáveis possuem boa resistência à corrosão e boas características mecânicas. Porém, suas propriedades mecânicas podem ser afetadas pela transformação martensítica induzida por deformação. Estas ligas têm uma estrutura austenítica na condição solubilizadas, mas transformam-se parcialmente em martensita durante a deformação. A transformação de austenita em martensita cria uma estrutura de material composto que provoca um efeito de endurecimento pela transformação.

Estes aços metaestáveis são utilizados principalmente nas aplicações que necessitam operações de conformação, devido a sua boa ductilidade. Também estão ganhando muito interesse devido a combinação de sua grande deformabilidade e sua alta resistência depois do conformado. A principal desvantagem é que as características mecânicas são imprevisíveis. Para prever as características depois do conformado e em serviço, é necessário, conhecer a quantidade de martensita formada durante certas condições.

3.1.3.2 Martensita em aços inoxidáveis austeníticos

Nos aços inoxidáveis austeníticos, os processos de deformação podem induzir dois tipos de martensita, ϵ (HCP, Paramagnética) e α' (BCC, Ferromagnética). A formação de martensita ϵ pode explicar-se cristalograficamente por uma superposição regular de defeitos de empilhamento na austenita e esta nova fase tem uma morfologia de placas.

Avaliando os valores de parâmetro de rede das fases martensíticas ϵ e α' , pode ter mudança volumétrica se comparado ao da austenita. A transformação $\gamma \rightarrow \alpha'$ induz uma expansão volumétrica de 1-4%, enquanto na transformação $\gamma \rightarrow \epsilon$ haverá contração (MARSHALL, 1984). As fases ϵ e α' são metaestáveis e podem ser revertidas em austenita se aquecidas à temperatura abaixo da temperatura de recristalização.

Em essência, as teorias atuais que explicam a nucleação e crescimento da martensita induzida por deformação foram propostas no século passado durante as décadas dos anos 60, 70 e 80 (OLSON; COHEN, 1975; BOGERS; BURGERS, 1964; OLSON; COHEN, 1972; KELLY, 1965; VENABLES, 1962; SUZUKI et al., 1976; LE-CROISEY; PINEAU, 1972; OLSON; COHEN, 1976; BROOKS; LORETTO; SMALLMAN, 1979b; MURR; STAUDHAMMER; HECKER, 1982; NARUTANI, 1989), ainda o estudo e o desenvolvimento de novos métodos experimentais e refinamentos analíticos (BEESE; MOHR, 2011; KROMM et al., 2011; KOBAYASHI et al., 2008; SHEN et

al., 2012; GEY; PETIT; HUMBERT, 2005), como o emprego de novas técnicas de processamento cujas bases encontra-se nos princípios dos aços TRIP (MIAO et al., 2013; SHIDING; ZHEFENG, 2009; XU et al., 2011; AKITA et al., 2012; EMADODDIN et al., 2013; ZIKETEK; MRÓZ, 2011; TORRALBA; NAVARRO; CAMPOS, 2013), tem determinado que esta área ainda é um campo de pesquisa ativo.

Uma recopilação dos principais aspectos relacionados com a formação da martensita induzida por deformação e sua relação com as propriedades mecânicas nos aços metaestáveis austeníticos AISI 301LN e AISI 304, foi apresentada por Talonen (TALONEN et al., 2007).

Foi observado que a martensita ϵ , pode ser um lugar favorável para a nucleação da martensita α' (VENABLES, 1962). Lagneborgj (LAGNEBORGJ, 1964), tem reportado que a intersecção de uma placa de martensita ϵ com um sistema de deslizamento ativo, igualmente pode ser um lugar apto para formação de martensita α' . Manganon et al. (MANGONON; THOMAS, 1970a) mencionam esta possibilidade também quando uma placa de martensita ϵ intercepta uma macla ou um limite de grão na austenita. Não obstante, a martensita α' não necessariamente nucleia a partir da martensita ϵ , como foi reportado por Breedis et al. (BREEDIS; KAUFMAN, 1971), particularmente naqueles casos nos quais a martensita ϵ não é termodinamicamente estável comparando-se à martensita α' ou austenita γ .

Frequentemente a martensita α' é localizada na intersecção de 2 bandas de deformação na fase austenítica (LECROISEY; PINEAU, 1972). Nestas bandas, a deformação pode produzir-se pela formação de placas de ϵ , por maclado da austenita, ou através do deslizamento mediante a dissociação de discordâncias. Em qualquer dos 3 casos, a martensita α' tende a uma relação de orientação com a austenita parecida à relação Kurdjumov-Sachs K-S ($\pm 2^\circ$), tal e como é mostrado na figura 15. Dado que regularmente as bandas de deformação estão formadas por ϵ , esta foi considerada, as vezes, como uma fase média na formação de α' (TALONEN et al., 2007). Por sua parte, Narutani (NARUTANI, 1989) e Lichtenfeld et al. (LICHTENFELD; Van Tyne; MATAYA, 2006), reportaram que a formação de α' acontece mesmo sem a presença de ϵ .

Os mecanismos de deformação que são ativados na fase austenítica dependem criticamente da energia de falhas de empilhamento (EFE). Um incremento do valor da EFE impede a formação de embriões de martensita devido à formação e crescimento de bandas de deslizamento (TALONEN; HÄNNINEN, 2007). No caso dos aços austeníticos inoxidáveis AISI 304 a EFE é 21 mJ/m^2 (DEHGHAN-MANSHADI; BARNETT; HODGSON, 2008), no AISI 310 é 40 mJ/m^2 (RHODES; THOMPSON, 1977a) e para

Figura 15 - Martensita α' localizado na intersecção de dois bandas de deformação (LECROISEY; PINEAU, 1972).

AISI 316L é $50,8 \text{ mJ/m}^2$ (ABREU et al., 2007). A transformação martensítica acontece para valores inferiores de $\approx 18 \text{ mJ/m}^2$ (LO; SHEK; LAI, 2009), (ALLAIN et al., 2004). O aço inoxidável metaestável AISI 301LN atinge valores de $6,14 \text{ mJ/m}^2$, o qual indica a baixa estabilidade da fase austenítica neste aço (ABREU et al., 2007).

Na literatura são reportadas várias equações empíricas para determinar a energia de falhas de empilhamento (EFE), os desenvolvidos por Schramm e Reed (SCHRAMM; REED, 1975), Rhodes e Thompson (RHODES; THOMPSON, 1977b), e Brofman e Ansell (BROFMAN; ANSELL, 1978) são os mais frequentemente citados para aços inoxidáveis. Recentemente, Vitos et al. (VITOS; ABRKOSOV; JOHANSSON, 2001) (VITOS; KORZHAVYI; JOHANSSON, 2006) utilizando métodos computacionais demonstraram que pode ocorrer um efeito totalmente oposto de um certo elemento de liga em soluto na EFE.

$$\text{EFE}(\text{mJ/m}^2) = -53 + 6,2\% \text{Ni} + 0,7\% \text{Cr} + 3,2\% \text{Mn} + 9,3\% \text{Mo} (\text{Schramm}) \quad (8)$$

$$\text{EFE}(\text{mJ/m}^2) = 1,2 + 1,4\% \text{Ni} + 0,6\% \text{Cr} + 7,7\% \text{Mn} - 44,7\% \text{Si} (\text{Rhodes}) \quad (9)$$

$$\text{EFE}(\text{mJ/m}^2) = 16,7 + 2,1\% \text{Ni} - 0,9\% \text{Cr} + 26\% \text{C} (\text{Brofman}) \quad (10)$$

Mangonon e Thomas (MANGONON; THOMAS, 1970b) estabeleceram que a transformação martensítica induzida por deformação em aços inoxidáveis austeníticos, por exemplo no AISI 304 (18Cr-8Ni) ocorre pela sequência $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$ e não pela $\gamma \rightarrow \alpha'$. Esta afirmação é baseada em evidências que a fase ε se forma independente e anteriormente à fase α' , e também por ter sido observada dentro de α' . A fase α' nucleia preferencialmente na intersecção de duas bandas na fase ε ou onde há junção de fase ε com um contorno de grão ou macla que representa regiões de compressão unilaterais. A fase ε é termodinamicamente mais estável quando comparada às fases γ e α' (MANGONON; THOMAS, 1970b). O tamanho de α' é limitado pelo fase ε .

Seetharaman e Krishnan (SEETHARAMAN; KRISHNAN, 1981) também verificaram que, durante a deformação do AISI 316 em temperaturas baixas, a formação de martensita ε precedia a formação de martensita α' . Em seu trabalho (SEETHARAMAN; KRISHNAN, 1981) sugeriram a mesma sequência de transformação que Mangonon e Thomas (MANGONON; THOMAS, 1970b): $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$. A martensita ε é gerada a partir da austenita e em seguida transformada em martensita α' . Segundo Seetharaman e Krishnan (SEETHARAMAN; KRISHNAN, 1981), a martensita α' também pode ser formada diretamente a partir da austenita.

Brooks, Loreto e Smallman (BROOKS; LORETTO; SMALLMAN, 1979a) constataram, por meio de experiências em microscópio eletrônico de alta voltagem, que o núcleo de martensita ε se forma a partir do acúmulo de defeitos de empilhamento causado pela deformação, enquanto a martensita α' nucleia a partir do empilhamento de discordâncias de regiões com defeito cristalino. A nucleação inicia-se nos defeitos cristalinos cujas estruturas atômicas apresentam-se mais próximas da martensita. Este mecanismo de nucleação é adequado aos aços inoxidáveis austeníticos metaestáveis de baixa EFE que apresentam a sequência de transformação $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$. Não se sabe se este mecanismo pode ser aplicado aos aços de elevada EFE, cujo produto da transformação induzida por deformação é apenas a martensita α' .

Na formação da martensita α' há estudos que mostram que a quantidade de martensita ε formada é mais elevada no começo da deformação, e que diminui a medida que a deformação aumenta, enquanto que a quantidade de martensita α' formada cresce de maneira progressiva. Este fenômeno parece sugerir que a fase ε não é uma fase intermediária e que a transformação $\gamma \rightarrow \alpha'$ pode ser desenvolvida de duas maneiras (ALLAIN et al., 2004).

O início da transformação martensítica por deformação no ensaio de tração pode começar tanto na zona elástica como na zona plástica, como é mostrado por Angel (ANGEL, 1954), na figura 16, na faixa de -188 até 10 °C a transformação martensítica

α' começa na zona elástica e na faixa de 22 °C até 80 °C começa na zona plástica. Em nossos resultados o início da transformação da martensita α' começou na zona plástica, como será mostrado posteriormente.

Figura 16 - Evolução da transformação martensítica α' induzida por deformação do aço AISI 304 em função da temperatura (ANGEL, 1954).

3.2 MAGNETISMO EM MATERIAIS

O magnetismo é um fenômeno físico pelo qual os objetos exercem forças de atração ou repulsão sobre outros materiais. Existem alguns materiais conhecidos que apresentam propriedades magnéticas detectáveis facilmente como o níquel, ferro, cobalto e suas ligas que comumente são chamados de ímãs. No entanto, todos os materiais são influenciados de uma ou de outra forma, pela presença de um campo magnético externo.

Os materiais são caracterizados, do ponto de vista magnético, pela sua permeabilidade magnética (μ), que consiste na relação entre o campo de indução magnética (B) e o campo magnético externo aplicado (H) ao material. Ou seja:

$$B = \mu \cdot H \quad (11)$$

A magnetização de um material magnético é proporcional ao campo aplicado se-

gundo o fator de proporcionalidade chamado de susceptibilidade magnética, χ_m , definido como:

$$\chi_m = \frac{\bar{M}}{H} \quad (12)$$

em que $\bar{M}$ é a magnetização (densidade de momento magnético por unidade de volume).

De acordo com sua permeabilidade podem-se distinguir três tipos principais de materiais, ferromagnéticos, paramagnéticos e diamagnéticos, cujos comportamentos mediante a aplicação de um campo magnético externo são representados pelas curvas apresentadas na figura 17.

Figura 17 - Curvas B x H observada nos três tipos materiais, adaptado de Callister (CALLISTER; RETHWISCH, 2007).

Os materiais diamagnéticos se magnetizam debilmente no sentido oposto ao campo magnético aplicado (figura 18), devido às correntes elétricas induzidas nos átomos. Estas correntes geram momentos magnéticos opostos ao campo aplicado. A sua suscetibilidade magnética é negativa e pequena, e sua permeabilidade magnética é menor que 1.

Figura 18 - Esquema dos dipolos em um material diamagnético (CALLISTER; RETHWISCH, 2007).

Os materiais paramagnéticos se caracterizam por ter uma distribuição de momentos magnéticos atômicos nulo — ou seja, a soma de todos os momentos magnéticos é zero — que tendem a se alinhar no sentido do campo aplicado (figura 19). A sua suscetibilidade magnética é positiva e pequena, o que gera uma permeabilidade magnética ligeiramente maior que 1. A intensidade da resposta é muito pequena e os efeitos são difíceis de detectar.

Figura 19 - Esquema dos dipolos em um material paramagnético (CALLISTER; RETHWISCH, 2007).

Nos materiais ferromagnéticos os momentos magnéticos individuais de grandes grupos de átomos ou moléculas são mantidos alinhados devido a um acoplamento forte, mesmo na ausência do campo externo. Esses grupos são chamados de domínios magnéticos e agem como pequenos ímãs permanentes no interior do material. Na ausência de campo aplicado, os domínios tem seus momentos magnéticos distribuídos aleatoriamente, de modo que a soma de todos os momentos magnéticos é zero. Este comportamento é mostrado na figura 20.

Ao aplicar um campo magnético externo, os domínios tendem a se alinhar com o campo. A susceptibilidade magnética é positiva e grande, e a permeabilidade magnética é, conseqüentemente, muito maior que 1. Além disso, a intensidade da resposta

Figura 20 - Esquema dos dipolos em um material ferromagnético, adaptado de Callister (CALLISTER; RETHWISCH, 2007).

é relativamente alta, e permite que os efeitos sejam detectáveis. Dessa forma, nos materiais ferromagnéticos (na maioria dos aços) existem grandes volumes de átomos nos quais os momentos magnéticos estão alinhados segundo uma direção de magnetização espontânea ou de fácil magnetização.

Figura 21 - Imagem dos domínios magnéticos observados em (a) um ferro fibroso (Iron whiskers), (b) filme fino de NiFe (espessura de 130nm) e (c) filme de um monocristal com estrutura granada (HUBERT; SCHÄFER, 2008).

A região de interface entre dois domínios adjacentes é denominada parede de domínio magnético, ou parede de Bloch, e trata-se de uma região em que ocorre a rotação da direção e do sentido de magnetização naquela porção do material. Na figura 22 é representada esquematicamente uma parede de domínio magnético.

Figura 22 - Parede de domínio de 180° (CULLITY; GRAHAM, 2009).

3.2.1 Fenômeno de Ruído Magnético de Barkhausen (MBN)

A técnica de Ruído Magnético de Barkhausen (do inglês, *Magnetic Barkhausen Noise*, ou MBN) baseia-se na detecção por indução de um sinal gerado em materiais ferromagnéticos submetidos a um campo magnético externo oscilante. A mudança no campo magnético sofre resistência devido a barreiras dissipativas no movimento das paredes de Bloch. Assim, quando um grupo de paredes de domínio finalmente muda, é de forma abrupta e irreversível. A energia interna do sistema atinge um nível alto, causando a emissão de picos repentinos ou pulsos de campo magnético, gerando pulsos de voltagem numa bobina de sensor colocado na superfície da amostra, o sinal deve ser amplificado e filtrado (figura 23).

Estes pulsos são chamados de Ruídos magnéticos de Barkhausen (MBN) em honra a Heinrich Barkhausen, que descobriu este fenômeno em 1919. A figura 24 apresenta como foi descoberto o efeito de Barkhausen, que durante a magnetização de uma barra de ferro, pulsos de tensão elétrica de curta duração são induzidos em uma bobina enrolada em torno da barra. Esses pulsos foram detectados como cliques audíveis em um alto falante.

Figura 23 - Curva voltagem-tempo esquemática em um ensaio de MBN. (CULLITY; GRAHAM, 2009)

Figura 24 - Efeito de Barkhausen (BOZORTH, 1993)

A maioria dos eventos de Barkhausen é produzida pelo movimento irreversível de paredes de domínio de 180° , e acontece na região de maior inclinação da curva de magnetização. No avanço do processo de magnetização, outros fatores começam contribuir, incluindo o movimento de parede de 90° , rotação de domínios e aniquilação de paredes. Assim que o processo se aproxima da saturação magnética, o movimento de paredes desaparece. A figura 25 mostra a evolução do Ruído Magnético de Barkhausen durante um ciclo de histerese.

Precipitados, contornos de grão, discordâncias e campos de tensão atuam como barreiras efetivas para o movimento da parede de domínio. Dessa forma, a técnica de MBN é sensível à microestrutura e deformação elástica e plástica em materiais ferromagnéticos (BLAOW; EVANS; SHAW, 2005; Alberteris Campos et al., 2008). Também é fortemente influenciada pelos defeitos da estrutura, tais como poros, segundas in-

Figura 25 - Ilustração esquemática da relação teórica entre o Ruído Magnético de Barkhausen (MBN) e curva de histerese (BLAOW; SHAW, 2014).

clusões de fases, discordâncias, ancoramento de imperfeições pontuais e tensões no material (JILES, 2000). Recentemente, técnicas de MBN se tornaram mais disponíveis devido ao avanço em instrumentação eletrônica e pela propagação do uso destas técnicas como ferramenta de ensaios não destrutivos, em inspeção de materiais, estruturas de engenharia, etc.

Artigos recentes começaram a usar MBN para a avaliação da proporção de fases em materiais (KLEBER; HUG-AMALRIC; MERLIN, 2008), sendo ela utilizada para: caracterizar a quantidade de martensita formada durante a deformação (da austenita metaestável em materiais TRIP), a formação de martensita α' devido à aplicação de deformação plástica na temperatura ambiente e os efeitos do trabalho a frio e tratamentos térmicos de recozimento dos aços.

Nos trabalhos de Mészáros et al. (MÉSZÁROS et al., 1996) e Vincent et al. (VINCENT et al., 2005) foram usadas MBN para investigar a martensita α' induzida por deformação durante a fadiga de baixo ciclo de aços inoxidáveis. Blachnio (BLACHNIO, 2008) demonstrou que qualquer mudança na distribuição de discordâncias, aumento da desorientação de sub-grãos, assim como precipitados da austenita retida afetam consideravelmente a intensidade de MBN. A possibilidade de detectar a formação de martensita induzida por tensão em ligas ferromagnéticas com memória de forma foi investigada por Okazaki et al. (OKAZAKI et al., 2004). Ruído de Barkhausen também foi usado para detectar transformação martensítica induzida por deformação

por jateamento (*shot peening*) num aço 304L (KLEBER; BARROSO, 2010). Todos esses trabalhos foram realizados à temperatura ambiente.

3.2.1.1 MBN nas tensões mecânicas

Diferentes estudos (JILES, 1989; ANGLADA-RIVERA; PADOVESE; CAPÓ-SÁNCHEZ, 2001; PÉREZ-BENITEZ; CAPÓ-SÁNCHEZ; PADOVESE, 2007; CAPÓ-SÁNCHEZ; PÉREZ-BENITEZ; PADOVESE, 2007) têm analisado o efeito de tensão uniaxial mecânica no Ruído Magnético de Barkhausen, mostrando que tensões de tração alinham os domínios magnéticos no sentido da tensão, e favorecendo o aumento dos sinais do MBN, enquanto que tensões de compressão alinham os domínios magnéticos em direção perpendicular à tensão aplicada, gerando níveis de MBN menores. Este processo é conhecido como efeito magnetoelástico. A figura 26 mostra esquematicamente a rotação dos domínios sobre efeito das tensões de tração.

Figura 26 - Possíveis transições da configuração dos domínios produzidas por tensão mecânica, (a) Reorientação dos domínios e (b) aumento do número das paredes de domínio de 180° (KRAUSE et al., 1996).

3.2.1.2 MBN na transformação martensítica

Devido à alteração drástica da magnetização durante a transformação martensítica em ligas Fe-Ni também podem ser utilizados métodos de indução magnéticos para medir a taxa de crescimento da interface em movimento.

Magneticamente, a transformação martensítica apresenta geralmente duas configurações: ferromagnética na formação de martensita α' (tetragonal) e paramagnética na formação de martensita ϵ (hexagonal). A revisão foi feita com enfoque apenas na formação de martensita α' .

Em 1942, Okamura et al. estudou a mudança de magnetização durante a transformação martensítica atérmica $\gamma \rightarrow \alpha'$ (transição paramagnética para ferromagnética) de uma liga Fe-Ni (OKAMURA; MIYAHARA; HIRONE, 1942). Devido à baixa velocidade do osciloscópio utilizado eles só foram capazes de gravar sinais de *burst* com uma duração de pulso perto de 10^{-4} segundos (figura 10).

Em 2013 Huallpa et al. (HUALLPA et al., 2013), acompanharam por Ruído Magnético de Barkhausen (MBN) a Transformação Martensítica num aço AISI D2 durante o resfriamento, as amostras do aço AISI D2 foram encapsulados sob vácuo, e solubilizadas a 1200 °C (por um tempo de 1 hora), seguido por tempera em óleo. Depois foi feito o ensaio de Ruido Magnético de Barkhausen (MBN) na temperatura ambiente (onde o aço apresenta uma matriz austenítica contendo carbonetos), até a temperatura do nitrogênio líquido (−196 °C). A Figura 27 mostra sinais típicos de MBN para o aço ferramenta AISI D2, medidos em quatro diferentes temperaturas durante o resfriamento.

Figura 27 - Sinais típicos de Barkhausen durante o resfriamento no aço AISI D2 (HUALLPA et al., 2013)

O aumento no sinal de MBN é causado pelo surgimento da fase martensita α' ferromagnética (M_s neste ensaio ≈ -40 °C). Resultados similares durante a transformação martensítica, em que aparece um aumento apreciável de MBN durante a transformação martensítica foram também estudados em diferentes aços (HUALLPA, 2011; HUALLPA et al., 2011; GOLDENSTEIN et al., 2013).

3.2.2 Emissão Magnética Espontânea (SME)

A Emissão Magnética Espontânea (do inglês, *Spontaneous Magnetic Emission*, ou SME) é um fenômeno no qual é observado a emissão de um ruído magnético espontâneo durante a migração da interface de martensita/austenita, sem a aplicação de nenhum campo magnético externo. A ausência do campo magnético externo diferencia esta técnica de outros vários ensaios magnéticos, como, por exemplo, o Ruído Magnético de Barkhausen, permeabilidade magnética, etc. Durante a transformação de fase $\gamma \rightarrow \alpha'$, a geração da martensita ferromagnética, promove o movimento de paredes domínio. Por sua vez, esta movimentação de paredes desencadeia espontaneamente sinais magnéticos durante a nucleação e crescimento de uma fase ferromagnética (martensita), acompanhando o crescimento das placas de martensita.

Este fenômeno foi descoberto e reportado originalmente no trabalho de mestrado do presente autor, tendo sido utilizado numa primeira etapa para determinar a temperatura M_s de uma liga Fe-Ni-C. Estes resultados foram comparados com resultados de resistividade elétrica, obtido paralelamente aos dados de SME, e se mostrou muito sensível à formação das primeiras placas de martensita. A figura 28 mostra o arranjo experimental utilizado no primeiro conjunto de ensaios.

Na figura 29a são mostradas as curvas características de emissão espontânea em função do tempo de ensaio e os valores de temperatura adquiridos por um termopar. Alternativamente, os dados podem ser representados em função da temperatura para identificação da temperatura M_s (figura 29b), assim como também pode ser feita a contagem de picos para determinação da fração transformada em função da temperatura (figura 29c), esta contagem de picos é similar à contagem feita por Speich e Fisher (SPEICH; FISHER, 1972), num ensaio por emissão acústica acompanhando a transformação martensítica.

Figura 28 - Diagrama do esquema de medição da Emissão Magnética Espontânea (SME)

Figura 29 - Sinais da Emissão Magnética Espontânea (SME) capturado durante o resfriamento de amostra de uma liga Fe-Ni-C, (a) SME em função do tempo, (b) SME em função da temperatura (c) Contagem de picos de SME acima de 0,25V (486 picos).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Até a presente etapa deste trabalho a transformação martensítica atérmica e induzida por deformação foram estudadas pela técnica de Emissão Espontânea Magnética (SME). Dentro dos ensaios atérmicos para os experimentos de cinética de formação de martensita atérmica foi utilizada uma liga pura Fe-Ni-C, semelhante às ligas utilizadas em trabalhos clássicos sobre transformação martensítica, assim como a influência do tamanho de grão austenítico no Ms, além de estudos atérmicos em aços inoxidáveis austeníticos comerciais AISI 301 e AISI 304. Nos experimentos para determinação da transformação martensítica induzida por deformação foram estudados apenas aços inoxidáveis austeníticos comerciais AISI 301 e 304.

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Aços inoxidáveis austeníticos AISI 301 e 304

As ligas AISI 301 e 304 foram fornecidos pela empresa ARMCO na forma de chapas laminadas recozidas e encruadas. As chapas de AISI 301 foram fornecidas com dimensões de 300 x 300 mm² com espessura de 0,25 mm. As chapas do AISI 304 foram fornecidas em duas condições diferentes de processamento: chapas diferentes, recozidas, com dimensões de 300 x 300 mm² e espessura de 0,25 mm; e encruadas, com dimensões de 300 x 300 mm² e espessura de 0,35 mm. A composição química das duas ligas comerciais é apresentada na tabela 2.

Tabela 2 - Composição química de AISI 301 e 304 (A240/A240M-16, 2016)

Tipo	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Ni	%Mo
301	< 0,15	< 1	< 2	< 0,045	< 0,03	16–18	6–8	-
304	< 0,07	< 0,75	< 2	< 0,045	< 0,03	17,5–19,5	8–10,5	-

4.1.2 Liga Fe-Ni-C

Este material foi fornecido por cortesia do Professor José Costa Guimarães na forma de chapa de dimensões de 100 x 100 mm² e 40 mm de espessura. O material foi previamente recozido e homogeneizado em forno a vácuo a 1100 °C por 24 horas seguido de tempera. A composição química da liga é apresentada na tabela 3

Tabela 3 - Composição química do Fe-Ni-C

%Ni	%C	%Fe
32,27	0,035	balanço

4.2 METODOLOGIA

4.2.1 Determinação da transformação martensítica atérmica por SME

A figura 30 demonstra o arranjo experimental utilizado para medir a transformação martensítica por SME. Neste experimento o sensor foi do tipo «volumétrico», constituído por uma bobina que envolve a amostra e obtém sinais correspondentes ao volume do material. Em outros ensaios utilizou-se sensores do tipo superficiais, bobinas planas encostadas em uma das superfícies da amostra; neste caso o sinal captado se origina predominantemente na região próxima à superfície da amostra. Durante os ensaios, a amostra acoplada aos sensores de SME e de temperatura foi mergulhada em nitrogênio líquido (temperatura de -196 °C), enquanto a aquisição dos sinais de SME e do sensor de temperatura foram coletados. A bobina de captação de SME foi construída com 1000 voltas de fio de cobre AWG 44 e o sinal coletado na faixa de 1–200 kHz sem distorção. O sinal foi amplificado por um amplificador operacional de baixo ruído NE5534N para a obtenção de um alto ganho no sinal de SME (1000x). A coleta do sinal de SME e de temperatura foi feita por meio de uma placa National Instruments (NI) USB-6216 com frequência de amostragem de 200 kHz. Devido à elevada taxa de amostragem utilizada, para processar e apresentar os resultados foi utilizado o programa NI DIAdem, específico para este propósito.

Os corpos de prova dos aços inoxidáveis foram ensaiados na forma de paralelepípedos com dimensões de 10 x 30 mm² com suas respectivas espessuras de

(a)

(b)

Figura 30 - Montagem experimental para os ensaios de transformação martensítica atérmica. (a) Representação esquemática. (b) Fotografia da amostra posicionada junto aos sensores.

recebimento sem tratamento térmico prévio, e com um sensor SME superficial, como é mostrado na figura 31.

Por sua vez, amostras da liga Fe-Ni-C foram previamente recozidas em oito diferentes condições para modificação do tamanho de grão austenítico:

- Laminado a 80 % de redução e tratado a 750 °C por uma hora;
- Como recebido e tratado a 750 °C por 45 minutos;
- Como recebido e tratado a 800 °C por 45 minutos;
- Como recebido e tratado a 900 °C por 45 minutos;

Figura 31 - Sensor superficial SME para ensaios atérmicos e por deformação, com (a) baquelite e (b) sem baquelite.

- Como recebido e tratado a 1000 °C por 45 minutos;
- Como recebido e tratado a 1200 °C por 45 minutos;
- Como recebido e tratado a 1200 °C por duas horas;
- Como recebido e tratado a 1350 °C por 45 minutos;

Todos os tratamentos foram seguidos de têmpera em água. Para os ensaios, o material foi usinado na forma de paralelepípedos com dimensões 7 x 5 x 30 mm³.

Antes e após os experimentos, as amostras foram preparadas metalograficamente por lixamento, polimento e ataque metalográfico para análise microestrutural, feita por microscopia óptica.

4.2.2 Determinação da transformação martensítica induzida por deformação por SME

O arranjo experimental desta etapa é mostrado na figura 32. Nestes ensaios, assim como no estudo da transformação martensítica atérmica, foi utilizado um amplificador operacional de baixo ruído NE5534N para a obtenção de um alto ganho de sinal (1000x), captado por uma banda 1-200 kHz sem distorção. O sinal de SME

foi adquirido por meio de uma placa National Instruments (NI) USB-6216 e os dados tratados pelo programa NI DIAdem.

Figura 32 - Montagem experimental para os ensaios de transformação martensítica por deformação.

Para realização das deformações, foi utilizada uma máquina de tração com capacidade de carregamento máxima de 10 kN sob taxa de deformação fixa de 5mm/min, as garras da máquina de tração foram aterradas para eliminar o ruído devido ao ensaio. O sensor SME foi colocado no meio das amostras, previamente cortadas nas dimensões de 265 x 30 mm² com suas respectivas espessuras. Tanto o AISI 301

quanto o 304, recozidos e encruados, foram testados em suas respectivas condições de recebimento.

Novamente, antes e após os experimentos, as amostras foram preparadas metalograficamente por lixamento, polimento e ataque metalográfico para análise microestrutural, feita por microscopia óptica.

Adicionalmente, os resultados de SME foram acompanhados por medições de Ruído Magnético Barkhausen, difração de raios X, antes e após os testes de deformação. As medidas de difração de raios X foram feitas em um difratômetro Philips X'Pert com radiação de Cu K α , localizado no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo (PMI-USP).

4.2.3 Medições magnéticas de Ruído Magnético de Barkhausen (MBN)

Para as medições de MBN foi utilizada uma excitação de onda senoidal magnética com frequência de 10Hz e campo magnético oscilante de $\pm 1,2 \times 10^4$ A/m. A detecção do sinal de MBN foi feita por uma bobina de captação posicionada perpendicularmente à amostra, como esquematizado na figura 33. A saída foi amplificada e a banda passante filtrada na faixa 1–100 kHz. A frequência de amostragem utilizada foi de 400kHz.

Figura 33 - Diagrama do esquema da medição de MBN

A resposta de MBN geralmente é representada na forma do valor médio quadrático (RMS) do ruído e é referido como voltagem RMS, cujo valor é calculado pela

seguinte equação:

$$\text{RMS} = \sqrt{\frac{\sum V_i^2}{n}} \quad (13)$$

em que V_i é a voltagem de cada salto do sinal e n é número total dos eventos em uma só medição.

4.2.4 Difração de raios-X in situ

Ensaio para determinar a transformação martensítica induzida por deformação do aço inoxidável AISI 301 com acompanhamento em tempo real (in situ) da evolução de fases por difração de raios-X gerados por fonte de luz síncrotron foram realizados na estação experimental X-ray Scattering and Thermo-Mechanical Simulation (XTMS), operada pelo Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) com suporte do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) na cidade de Campinas. A instalação da linha XTMS consiste de um simulador termomecânico especialmente construído para ser usado em experimentos de difração de raios-X. O simulador chamado de Gleeble® 3S50, foi desenvolvido em cooperação da empresa estadunidense Dynamic Systems Inc. (DSI) e de corpo técnico-científico do LNLS e do LNNano para o propósito de efetuar testes termomecânicos com controle de temperatura e solicitação mecânica em amostras macroscópicas, enquanto aquisições simuladas de difração de raios-X são efetuadas.

No interior da câmara do simulador Gleeble os corpos de prova são presos por garras de cobre, por meio das quais é conduzida corrente elétrica para aquecimento das amostras por efeito Joule. O controle da potência é feito por algoritmo proporcional integral derivado (PID), sendo que a resposta de temperatura é obtida por meio de termopares (tipo K) soldados às amostras.

A instalação consta com um goniômetro de alta resolução montado ao redor do simulador. O goniômetro é montado sobre uma mesa de alinhamento que permite o posicionamento do plano de difração sobre a superfície da amostra. Os detetores para contagem de fótons ficam localizados no goniômetro e podem ser posicionados em ângulos entre 0 e 150° e a uma distância mínima da superfície da amostra de 361 mm. Neste trabalho, foram utilizados dois detetores Mythen 1K, cada um possuindo 1280 canais de aquisição (pixels) de 50 µm de largura. Na distância mínima de trabalho, cada detetor cobre uma faixa de ângulos de aproximadamente 10°, totalizando um

ângulo de cobertura de cerca de 20°.

Para os experimentos, os corpos de prova do aço inoxidável AISI 301 e 304 foram usinados na geometria esquematizada na figura 34. Durante o posicionamento das amostras no interior da câmara do simulador procurou-se estabelecer o ângulo ω de 15° entre a superfície da amostra e o feixe incidente de raios-X. Em sequência, as amostras foram deformadas por ensaio de tração com uma taxa de amostragem fixa, a uma temperatura fixa de 25, 60, 100 e 900 °C, dependendo do ensaio.

Figura 34 - Desenho esquemático do corpo de prova utilizado na estação experimental XTMS (Dimensões em milímetros)

Paralelamente à realização dos ensaios de tração foram feitas aquisições de difração de raios-X. A energia do feixe foi estabelecida em 12 keV, equivalente ao comprimento de onda $\lambda = 1,033 \text{ \AA}$, utilizando monocromador de Si (111). As fendas de limitação de fluxo de fótons foram ajustadas para permitirem que apenas uma região de $2 \times 0,5 \text{ mm}^2$ do feixe incidisse sobre a superfície da amostra. Durante as aquisições em tempo real, o goniômetro foi fixado no ângulo 2θ de 31° e os detectores Mythen foram aproximados até a distância mínima de trabalho de 361 mm. Nesta configuração, os detectores cobriram a faixa de ângulos de difração de 26 a 47°, na qual foi possível monitorar a evolução dos picos de difração da austenita (γ) e martensita (α' e ϵ).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DETERMINAÇÃO DA TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA ATÉRMICA POR SME

5.1.1 Em aços inoxidáveis austeníticos AISI 301 e 304

Os aços inoxidáveis austeníticos como recebidos (à temperatura ambiente) foram resfriados até a temperatura do Nitrogênio líquido ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) e foram determinados o início da transformação martensítica M_s (transformação martensítica atérmica) por meio do ensaio de SME, mostradas nas figuras 35, 36 e 37 com os aços AISI 301, 304-E (encruado) e 304-R (recozido), que apresentaram transformação martensítica em temperaturas abaixo da temperatura ambiente. À esquerda é mostrado a dependência temporal do resfriamento das amostras e a emissão magnética espontânea aparecendo (SME). As curvas à direita mostram a dependência do SME com a temperatura. Nos três aços inoxidáveis austeníticos, o M_s é basicamente o mesmo, a diferença entre eles é que o AISI 304-E apresenta mais picos de SME (consequentemente mais transformação martensítica) que os demais, devido aos defeitos gerados pelo encruamento (que se comportam como pontos de nucleação de martensita).

Figura 35 - SME no AISI 301 como recebido

Figura 36 - SME no AISI 304 encruado

Figura 37 - SME no AISI 304 recozido

5.1.2 Na liga Fe-Ni-C

5.1.2.1 Determinação da velocidade de crescimento das placas de martensita

As amostras da liga Fe-Ni-C foram austenitizadas à temperatura de 750 °C por 45 minutos, seguido de têmpera em água na temperatura ambiente, antes de serem submetidas ao experimento de SME.

A figura 38 mostra os picos da emissão magnética espontânea (SME) capturados durante o resfriamento da amostra até a temperatura de -196 °C (nitrogênio líquido) durante o ensaio de SME. O SME acompanha as avalanches magnéticas individuais causadas pelo movimento das paredes de Bloch, sendo cada evento relacionado com o crescimento de uma única placa, ou fenômeno de *burst*, ou seja, uma avalanche de placas nucleadas autocataliticamente. Como pode ser observado, a atividade magnética (avalanche) começou na temperatura de -23 °C (250 K) e cessou em torno de -150 °C (123 K) (figura 38)

Figura 38 - SME no Fe-Ni-C com o tempo e a temperatura.

Para determinar a velocidade de crescimento de uma placa individual de martenita, foram avaliadas os primeiros *bursts* de transformação na liga Fe-Ni-C mergulhada em nitrogênio líquido (figura 39), que correspondem ao início da transformação (temperatura M_s). A origem destes picos de emissão é descrita semi-quantitativamente a partir da aplicação da primeira lei de Faraday, obtendo-se de uma estimativa da velocidade de propagação da avalanche e da ordem de grandeza do número de átomos de Fe envolvidos em uma avalanche, num volume avaliado de $7 \times 5 \times 7 \text{ mm}^3$ (coberto pelo sensor SME).

Figura 39 - SME no Fe-Ni-C e ampliação do primeiro pico.

5.1.2.2 Descrição matemática do SME, baseada nas leis de Faraday

A primeira lei de Faraday para indução fornece:

$$\varepsilon' = -N \left(\frac{d\varphi_m}{dt} \right) \quad (14a)$$

em que ε' é a força eletromotriz e φ_m é o fluxo magnético, N é o número de voltas da bobina.

A equação 14a pode ser reescrita para isolar o fluxo magnético φ_m :

$$|\varphi_m| = \frac{1}{N} \int \varepsilon dt \quad (14b)$$

Por sua vez, φ_m se relaciona com a intensidade do campo magnético, B , e com a área da seção da bobina A pela equação:

$$|\varphi_m| = B \cdot A \quad (15a)$$

Isolando B na equação 15a e substituindo φ_m da equação 14b leva a:

$$B = \frac{1}{N \cdot A} \int \varepsilon dt \quad (15b)$$

B pode ser expresso pela equação:

$$B = \mu_0 \cdot M_{\text{Sat}} \quad (16a)$$

em que M_{Sat} é a magnetização de saturação e μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo, equivalente a $4\pi \times 10^{-7} \text{N/A}^2$.

Isolando M_{Sat} na equação 16a e substituindo B calculado na equação 15b se obtém:

$$M_{\text{Sat}} = \frac{1}{N \cdot A \cdot \mu_0} \int \varepsilon dt \quad (16b)$$

A magnetização de saturação pode ser contabilizada pela somatória dos momentos magnéticos individuais dos átomos no material. Levando em conta o número

de átomos, n_{at} , que se transformaram em martensita na liga, o momento magnético $m_{Fe-Ni-C}$ dos átomos da liga e o volume total da amostra V_{sample} , tem-se:

$$M_{Sat} = \frac{\sum m}{V_{sample}} = \frac{n_{at} \cdot m_{Fe-Ni-C}}{V_{sample}} \quad (17a)$$

Isolando n_{at} na equação 17a e substituindo o valor de M_{Sat} obtido na equação 16b obtém-se:

$$n_{at} = \frac{V_{sample}}{N \cdot A \cdot \mu_0 \cdot m_{Fe-Ni-C}} \int \varepsilon dt \quad (17b)$$

n_{at} pode ser relacionado com o volume de martensita transformado, V_{trans} , e as propriedades físicas do material (densidade, ρ , e massa molar média, M) pela equação:

$$n_{at} = \frac{\rho \cdot V_{trans} \cdot N_{av}}{M} \quad (18)$$

em que N_{av} é o número de Avogrado, equivalente a $6,023 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$.

Isolando V_{trans} na equação 18 e substituindo n_{at} calculado na equação 17b, obtém-se:

$$V_{trans} = \frac{M \cdot V_{sample}}{N \cdot A \cdot \mu_0 \cdot m_{Fe-Ni-C} \cdot \rho \cdot N_{av}} \int \varepsilon dt \quad (19)$$

Realizando uma série de aproximações, é possível colocar valores na equação 19. Assim, levando em conta as propriedades do material e os dados do primeiro pico de transformação fornecidas na tabela 4, pode-se finalmente estimar o volume transformado de martensita durante o primeiro *burst* da transformação enquanto ocorria o resfriamento. Assim:

$$\begin{aligned} V_{trans} &= \frac{56,8 \times 10^{-3} \cdot 245 \times 10^{-9} \cdot 2.75 \times 10^{-8}}{1000 \cdot 35 \times 10^{-6} \cdot 4\pi \times 10^{-7} \cdot 18,54 \times 10^{-24} \cdot 8.2 \times 10^3 \cdot 6.023 \times 10^{23}} \\ &= 9.4 \times 10^{-13} \text{m}^3 \end{aligned}$$

Portanto, o primeiro pico de emissão espontânea magnética ocorrido durante o resfriamento da amostra de Fe-Ni-C corresponde a um valor aproximado transformado de $9,4 \times 10^{-13} \text{m}^3$. Em relação ao volume total da amostra ($245 \times 10^{-9} \text{m}^3$), este volume corresponde à fração transformada de 0,00038%.

Tabela 4 - Dados utilizados para contabilizar o volume transformado, V_{trans} , no primeiro pico de emissão.

Variável	Valor
$\int \epsilon dt$	$2,75 \times 10^{-8} \text{V} \cdot \text{s}$ (experimental)
N	1000
A	$35 \times 10^{-6} \text{m}^2$
$m_{\text{Fe-Ni-C}}$	$2m_B = 18,54 \times 10^{-24} \text{A} \cdot \text{m}^2$ *
ρ	$8,2 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ †
V_{sample}	$245 \times 10^{-9} \text{m}^3$
M	$56,8 \times 10^{-3} \text{kg/mol}$

5.1.2.3 Estimativa do número de átomos envolvidos na transformação martensítica

Utilizando a equação 18 também é possível estimar o número de átomos envolvidos na transformação martensítica associada ao primeiro pico de SME. Logo:

$$n_{\text{at}} = \frac{8,2 \times 10^3 \cdot 9,4 \times 10^{-13} \cdot 6,023 \times 10^{23}}{56,8 \cdot 10^{-3}}$$

$$= 8,17 \times 10^{16} \text{átomos}$$

A figura 40a mostra a metalografia de uma placa de martensita formada durante o resfriamento do material. Na figura 40b é mostrado o desenho esquemático, simplificado na forma de uma elipse, da mesma placa com suas respectivas dimensões.

Dada a simplificação, é possível determinar a área da seção elíptica pela equação 20:

$$A = \pi \cdot a \cdot b \quad (20)$$

$$= \pi \cdot 77 \cdot 13,5$$

$$= 3265,7 \mu\text{m}^2$$

em que a e b são os semi-eixos maior e menor da elipse, respectivamente.

Supondo que a placa de martensita tenha uma profundidade h de $10 \mu\text{m}$, também é possível estimar seu volume:

*Zwell, Carnahan e Speich (1970). m_B é o magneton de Böhr, equivalente a $9,27 \times 10^{-24} \text{A} \cdot \text{m}^2$.

†Bozorth (1993)

(a)

(b)

Figura 40 - (a) Metalografia de uma placa de martensita. (b) Desenho esquemático de uma placa de martensita em forma de elipse.

$$\begin{aligned}
 V &= A \cdot h \\
 &= 3265,7 \cdot 10 \\
 &= 32657 \mu\text{m}^3 \\
 &= 3,26 \times 10^{-14} \text{m}^3
 \end{aligned}
 \tag{21}$$

O volume $V = 3,26 \times 10^{-14} \text{m}^3$ corresponde ao volume de uma única placa de

martensita (determinado metalograficamente). Assim, a avaliação do volume transformado no primeiro pico de SME ($9,4 \times 10^{-13} \text{m}^3$) corresponderia à formação aproximada de 29 placas de martensita.

Em princípio seria possível determinar a velocidade de crescimento de placas de martensita através do quociente da distância percorrida por 29 placas de martensita ($3 \cdot a$) pelo intervalo de tempo Δt de formação das respectivas placas. Ou seja:

$$\begin{aligned} v_{\text{trans}} &= \frac{29 \times a}{\Delta t} \\ &= \frac{29 \times 77 \times 10^{-6}}{2,75 \times 10^{-6}} \\ &= 812 \text{m/s} \end{aligned} \quad (22)$$

A velocidade de 812m/s, obtida com uma taxa de amostragem de 200 kHz, é semelhante a resultados da literatura (NISHIYAMA, 1978).

5.1.2.4 Variação do M_s em função do tamanho de grão austenítico

A figura 41 mostra as metalografias das amostras submetidas à ataque químico com reagente Nital de 2%. É possível observar que houve sensível variação dos tamanhos de grão, como objetivado.

Figura 41 - Metalografia das oito amostras de Fe-Ni-C com tamanhos de grão variados.

Os tamanhos de grão obtidos nas oito amostras e as temperaturas de início dos primeiros *bursts* da transformação martensítica, detectada por SME, são mostradas na tabela 5 e representadas no gráfico da figura 42. De forma geral, é possível observar que o aumento do tamanho de grão austenítico provocou a diminuição da temperatura

Ms. O resultado obtido para o tamanho de grão de 38,2 μm foi obtido em amostra laminada a frio e recristalizada, diferentemente dos outros.

Tabela 5 - Tamanho de grão austenítico no Ms no Fe-Ni-C

Diâmetro médio (μm)	Temperatura (Ms $^{\circ}\text{C}$)
38,2	9,9
92,0	-18,0
96,0	-28,0
103,7	-10,0
118,0	-33,0
175,9	-45,0
198,0	-46,0
354,8	-63,0

Figura 42 - Ms em função do diâmetro do grão austenítico

A temperatura M_s e os fatores que afetam seu valor tem sido amplamente investigado na literatura. É bem sabido que o M_s é fortemente dependente da composição química da austenita, havendo diversas equações empíricas que descrevem o comportamento da temperatura M_s em função da adição de elementos de liga. Todas estas investigações apontaram que o carbono é o elemento de liga com a maior influência sobre a diminuição dos valores de M_s . No entanto, o efeito do tamanho de grão da austenita não tem sido incluído em tais equações. Como foi bem documentado

por Nishiyama (NISHIYAMA, 1978), a temperatura de início e o progresso da transformação martensítica são controlados pelas energias livres químicas e não químicas do sistema. A diferença de energia livre química é a força motriz e esta é convertida em energia livre não-química. A última parte destina-se para a energia das imperfeições cristalinas, inevitáveis durante a ocorrência da transformação.

Nos últimos anos, há trabalhos muito pontuais sobre a influência dos tamanhos de grão no Ms, como o trabalho de Yang e Bhadeshia (YANG; BHADESHIA, 2009) que, em seu estudo experimental, utilizaram um dilatômetro de alta resolução para determinar o início da transformação numa liga Fe-5%Ni-2.3%Mn-0.13%C. Esses resultados estão mostrados na figura 43, que indica que a medida que o tamanho de grão austenítico aumenta, aumenta o Ms.

Figura 43 - Ms em função do tamanho de grão (YANG; BHADESHIA, 2009)

Guimarães e Rios (GUIMARAES; RIOS, 2010) desenvolveram uma equação linear para relacionar Ms com o tamanho de grão austenítico, encontrando o mesmo comportamento.

O comportamento dos valores de Ms determinados por SME no presente trabalho foram contraditórios aos resultados obtidos por ensaios feitos por medições clássicas (resistividade elétrica, dilatômetro, etc.). Porém, os resultados apresentados mostram um comportamento similar aos valores de Ms determinados por emissão acústica (AE) descritos no trabalho de Olson et al. (OLSON; TSUZAKI; COHEN, 1987) (figura 44). Este resultado reflete o fato de tanto o SME como a emissão acústica estarem relacionadas à nucleação, e não ao volume transformado como a dilatometria e a resistividade. Olson et al. mostraram que os valores de Ms determinados pela técnica de emissão acústica tendem a diminuir com o tamanho de grão. Por outro lado, o Ms no

trabalho de Olson et al. por resistividade elétrica apresenta comportamento contrário, semelhante ao descrito pela maioria de pesquisadores relatado na revisão.

Figura 44 - Valores M_s por emissão acústica (M_s^{AE}) e resistividade elétrica (M_s^{ER}), adaptado de Olson et al. (OLSON; TSUZAKI; COHEN, 1987); $\bar{D}$ = Diâmetro do grão, $\bar{l}$ = intersecção do contorno do grão médio

Este comportamento pode ser explicado pela revisão que fez Hirth (HIRTH, 1972), sobre as teorias do endurecimento do tamanho de grão em metais, reportando evidências experimentais para a relação $\rho \propto 1/D$, onde ρ é a densidade das discordâncias e D o diâmetro do grão austenítico, indicando que a medida que o tamanho de grão decresce ele adquire mais discordâncias por unidade de volume, ou seja, mais pontos de nucleação de martensita em comparação a grãos maiores. Estatisticamente, podemos concluir que o início da transformação começa primeiro em grãos pequenos que em comparação aos grãos maiores. No entanto, a nucleação é favorecida por sítios onde a mobilidade atômica é limitada já que a transição exige o movimento simultâneo de átomos.

Os tamanhos de grãos austeníticos estudados estão acima de 30μm, valor muito distante do tamanho crítico limite onde a transformação martensítica é suprimida (HANAMURA et al., 2013).

5.2 DETERMINAÇÃO DA TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA INDUZIDA POR DEFORMAÇÃO POR SME

Corpos de prova dos aços inoxidáveis AISI 301 e 304 foram afixados em uma máquina de tração e deformados com uma taxa constante de deformação de 5mm/min até a ruptura. No centro das amostras foi posicionada uma bobina plana sensora em contato com a superfície para registrar o SME com a instrumentação desenvolvida.

5.2.1 No aço inoxidável austenítico AISI 301

Na figura 45 são mostradas as curvas de tensão $\times$ deformação com seus respectivos sinais de SME após a aplicação de uma taxa de deformação constante para as amostras AISI 301-DL (direção de laminação), AISI 301-DT (direção transversal). Os gráficos sinalizados em vermelho são correspondentes ao SME. Estes resultados mostram claramente que o início da transformação martensítica por deformação acontece na zona plástica. O SME tem magnitude semelhante nas amostras AISI 301-DL e AISI 301-DT, embora na amostra AISI 301-DT o SME apareça mais tarde em relação ao AISI 301-DL. Este atraso é devido à anisotropia da energia das paredes de domínio: a introdução de paredes de domínio magnético na experiência aumenta a energia magneto-cristalina, e em um dos casos forçou o deslocamento das paredes para uma direção que não é de fácil magnetização. Portanto, a emissão magnética deve esperar até que a energia magneto-elástica alterada por tração aplicada seja favorável para começar o acomodamento estrutural (transformação martensítica) e o SME aparecer. É mostrado também que onde aparece o SME, é justo onde tem uma mudança de encruamento no gráfico de tensão - deformação.

5.2.1.1 Caracterização microestrutural antes e após o ensaio de tração no AISI 301

Nos aços metaestáveis, o desbaste e polimento mecânico podem induzir martensita na superfície da amostra. Para evitar este efeito, as amostras de AISI 301 foram polidos mecanicamente com muito cuidado, procurando evitar que na superfície ocorra a transformação martensítica.

Na metalografia da figura 46a é mostrado que o material antes do ensaio de tração

Figura 45 - AISI 301-DL (direção de laminação) e AISI 301-DT (direção transversal)

já apresenta uma pequena porcentagem de transformação. Na metalografia da figura 46b, obtida após o ensaio de tração, é nítido que o material apresenta maior grau de transformação.

5.2.1.2 Ruído Magnético de Barkhausen (MBN) antes e após o ensaio de tração no AISI 301

A figura 47 mostra uma sinal típica de MBN da tensão do sinal de Barkhausen no tempo, sob uma excitação magnética de 10 Hz. É possível perceber que a condição como recebida não apresenta emissão MBN devido à pequena fração transformada de martensita antes do ensaio de tração.

Os quatro seguintes gráficos mostrados na figura 48 foram feitos em quatro regiões distintas do corpo de prova de tração ensaiado, desde uma extremidade até a região do rompimento, próxima ao centro da amostra. Nota-se que o sinal de MBN possui uma magnitude marcante nas regiões próximas à ruptura da amostra, na qual é nítida a maior ocorrência da transformação martensítica, pela evidência de que nela é observada uma maior contribuição da emissão magnética. Claramente, a região

(a)

(b)

Figura 46 - Metalografia do AISI 301 (antes e depois do ensaio de tração)

da deformação do material experimentou um aumento de energia magneto-elástica e, devido a isto, resultou no aumento da alteração da estrutura do material, por fim causando o aumento do MBN.

Estes resultados demonstram que a transformação martensítica acontece de forma distribuída em todo o material e acontece em maior magnitude quanto mais próximo da região de ruptura.

Figura 47 - MBN do AISI 301 antes do ensaio de tração

Figura 48 - MBN durante o ensaio de tração no AISI 301, de uma extremidade da amostra até a região do rompimento da amostra (a-d)

5.2.1.3 Difração de raios X antes e após o ensaio de tração no AISI 301

Três diferentes fases (austenita γ , martensita ϵ e martensita α') foram identificadas por análise de Difração de Raios X (DRX) na amostra ensaiada (figura 49). Na condição de recebimento, antes do ensaio de tração, o material apresenta praticamente apenas a fase austenítica. O difratograma do material ensaiado apresenta picos proeminentes de martensita α' (ferromagnética), e uma pequena fração de martensita ϵ (não magnética).

Figura 49 - Difração de raios-X com radiação de $\text{CuK}\alpha$, mostra a presença das fases de martensita ϵ , α' e austenita (γ); A é amostra antes do ensaios de tração, B é condição após o ensaio de tração do AISI 301.

5.2.2 No aço inoxidável austenítico AISI 301 por Difração de raios-X in situ

Durante os ensaios de tração no simulador termomecânico (Gleeble® 3S50), foram feitas aquisições com acompanhamento em tempo real (in situ) da evolução de fases por difração de raios-X gerados por fonte de luz síncrotron e medições de SME (montado dentro do simulador termomecânico) simultaneamente, realizados na estação experimental X-ray Scattering and Thermo-Mechanical Simulation (XTMS),

operada pelo Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) com suporte do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) na cidade de Campinas, como é mostrado na figura 50. No primeiro ensaio, feito à temperatura ambiente, pode-se concluir pelo detetor de difração de raios-X (como descrito em 4.2.4) e pelo SME que o início da martensita α' começa na zona plástica da curva tensão vs deformação. Posteriormente foram feitos ensaios de deformação à diferentes temperaturas constantes, como por exemplo, a uma temperatura de 25 °C, 60 °C, 100 °C e 900 °C mostrados na figura 51 e 52, denotando que sob a temperatura de 25 °C é formado martensita α' e martensita ϵ , e à 60 e 100 °C é formado somente martensita α' , evidenciando que a martensita α' pode ser formada por dois processos de formação: por uma parte proveniente de uma martensita ϵ , e por outra de uma formação direta. Também é demonstrado que a medida que aumenta a temperatura do ensaio de tração, o início da transformação martensítica α' fica mais longe da zona elástica, sendo mais fraca a intensidade da austenita nos gráficos correspondentes. Sob a temperatura de 900 °C, já não acontece a transformação martensítica, devido a que superamos o M_d , como é mostrado no gráfico 52.

5.2.3 No aço inoxidável austenítico AISI 304

Os resultados de SME nos ensaios de tração executados na amostra do AISI 304 recozido (figura 53b) e AISI 304 encruado (figura 54b) demonstraram não haver transformação martensítica induzida por deformação nestes materiais. Sinais de MBN do AISI 304 recozido (figura 53 a e c) e encruado (figura 54 a e c), ambas amostras antes e depois do ensaio de tração respectivamente, não apresentam nenhuma sinal de MBN, confirmando a ausência da formação de martensita ferromagnética (α').

Outra evidencia de que não aconteceria transformação martensítica por deformação é saber o M_d do aço. Sendo o M_d do AISI 304 abaixo da temperatura ambiente (utilizando a equação de Angel (ANGEL, 1954)), já poderíamos dizer que não ocorreria a transformação, porem a transformação martensítica depende do teor de intersticiais.

O material AISI 304 encruado (figura 54b; consultar eixo das abscissas superior) não apresentou grande deformação, fraturando após a aplicação de uma pequena deformação. Já o material recozido, cujas curvas representativas são mostradas na figura 53b, suportou carregamento grande sem romper, embora também não mostrando sinais de SME.

Os resultados demonstram que o carregamento de tração nas amostras da liga AISI 304 não apresentam sinais de SME, nem apresentam o padrão de MBN característico da transformação martensítica magnética, quando ensaiados na temperatura ambiente. Todavia, ambas as ligas possivelmente apresentariam o fenômeno do SME caso fossem ensaiados em temperaturas abaixo de zero e, portanto, mais próximas às temperaturas M_s e M_d .

(a)

(b)

(c)

Figura 50 - Ensaio de deformação à temperatura ambiente do AISI 301 (a) Mapa de cores representado a evolução dos picos de difração da austenita γ , martensita ϵ e martensita α' ao longo do ensaio de tração, (b) Ensaio de tensão-deformação, (c) Sinais SME, (a), (b) e (c) são feitos em um único ensaio

(a)

(b)

Figura 51 - Mapa de cores representado a evolução dos picos de difração da austenita γ , martensita ϵ e martensita α' ao longo do ensaio de tração a uma temperatura de (a) 25 °C, e (b) 60 °C. No eixo das abscissas é representado o ângulo de difração 2θ , enquanto no eixo das ordenadas é representado o tempo durante a deformação, no AISI 301.

Figura 52 - Mapa de cores representado a evolução dos picos de difração da austenita γ , e martensita α' ao longo do ensaio de tração a uma temperatura de (c) 100 °C e (d) 900 °C. No eixo das abscissas é representado o ângulo de difração 2θ , enquanto no eixo das ordenadas é representado o tempo durante a deformação, no AISI 301.

Figura 53 - AISI 304 recozido. (a) MBN antes do ensaio de tração. (b) Ensaio de tensão-deformação e sinais de SME (Não apresentando nenhuma sinal SME). (c) MBN depois do ensaio de tração

Figura 54 - AISI 304 encruado. (a) MBN antes do ensaio de tração. (b) Ensaio de tensão-deformação e sinais de SME (Não apresentando nenhuma sinal SME) (c) MBN depois do ensaio de tração

6 CONCLUSÕES

- Foi construído um aparato experimental que permite a medição do SME em uma ampla faixa de temperatura ($-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $200\text{ }^{\circ}\text{C}$);
- Foi estabelecida a metodologia experimental para o SME durante a transformação martensítica atérmica, e por deformação nos aços;
- A caracterização da transformação de fase martensítica $\gamma \rightarrow \alpha'$ por SME foi validada por MBN, difração de raios-X e metalografia.
- Um modelo para o SME baseado na Lei de Faraday, aplicado ao primeiro sinal adquirido durante a transformação das primeiras placas de martensita no Fe-Ni-C na temperatura M_s permitiu realizar uma estimativa do número de átomos envolvidos no burst inicial.
- Com o sinal adquirido nesta transformação foi estimada uma velocidade v_{trans} de crescimento para este burst inicial no Fe-Ni-C. O valor obtido de v_{trans} foi da ordem de grandeza da velocidade de propagação do som no metal como descrito na literatura;
- Usando o SME foi possível estudar a dependência entre a temperatura M_s e o tamanho de grão da austenita, que foram comparados com resultados anteriores obtidos com outras técnicas de caracterização;
- O SME pode ser utilizado como ensaio não destrutivo da transformação martensítica (M_s) assistida ou induzida por deformação nos materiais ferromagnéticos;
- Foi caracterizada a transformação martensítica induzida por deformação do AISI 301 em temperatura ambiente até $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, com acompanhamento em tempo real (in situ) da evolução das fases por difração de raios-X gerados por fonte de luz síncrotron, feitos no XTMS, na cidade de Campinas.
- Foi observada para o AISI 301 a formação de martensita α' em duas etapas, em uma etapa $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$ (a temperatura ambiente) e outra etapa $\gamma \rightarrow \alpha'$ (a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$).
- Foi possível acompanhar em tempo real (in situ) a evolução de fases por difração de raios-X gerados por fonte de luz síncrotron e medições de SME (montado dentro do simulador termomecânico) simultaneamente durante a deformação do AISI 301.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar ensaios isotérmicos (Aparelho já montado);
- Estudar procedimentos de medida e análise dos sinais do SME.
- Fazer uma patente do SME.

REFERÊNCIAS

A240/A240M-16, A. Standard Specification for Chromium and Chromium Nickel Stainless Steel Plate, Sheet and Strip for Pressure Vessels and for General Applications. ASTM International West Conshohocken, PA, 2016.

ABREU, H. F. G. de et al. Deformation induced martensite in an AISI 301LN stainless steel: characterization and influence on pitting corrosion resistance. **Materials Research**, v. 10, n. 4, p. 359–366, dec 2007. DOI: 10.1590/S1516-14392007000400007.

AKITA, M. et al. Some factors exerting an influence on the coxing effect of austenitic stainless steels. **Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures**, v. 35, n. 12, p. 1095–1104, dec 2012. DOI: 10.1111/j.1460-2695.2012.01697.x.

Alberteris Campos, M. et al. Characterization of the elastic-plastic region in AISI/SAE 1070 steel by the magnetic barkhausen noise. **NDT and E International**, v. 41, p. 656–659, 2008. DOI: 10.1016/j.ndteint.2008.03.003.

ALLAIN, S. et al. Correlations between the calculated stacking fault energy and the plasticity mechanisms in Fe–Mn–C alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 387-389, p. 158–162, dec 2004. DOI: 10.1016/j.msea.2004.01.059.

ANDREWS, K. W. Empirical formulae for the calculation of some transformation temperatures. **J. Iron Steel Inst.**, v. 203, n. 7, p. 721–727, 1965.

ANGEL, T. Formation of martensite in austenitic stainless steels. **Journal of the iron and steel institute**, v. 177, p. 165–174, 1954.

ANGLADA-RIVERA, J.; PADOVESE, L. R.; CAPÓ-SÁNCHEZ, J. Magnetic Barkhausen Noise and hysteresis loop in commercial carbon steel: Influence of applied tensile stress and grain size. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 231, p. 299–306, 2001. DOI: 10.1016/S0304-8853(01)00066-X.

BASINSKI, Z.; CHRISTIAN, J. Experiments on the martensitic transformation in single crystals of indium-thallium alloys. **Acta Metallurgica**, v. 2, n. 1, p. 148–166, jan 1954. DOI: 10.1016/0001-6160(54)90104-2.

BEESE, A.; MOHR, D. Identification of the Direction-Dependency of the Martensitic Transformation in Stainless Steel Using In Situ Magnetic Permeability Measurements. **Experimental Mechanics**, v. 51, n. 5, p. 667–676, jun 2011. DOI: 10.1007/s11340-010-9374-y.

BHADESHIA, H.; HONEYCOMBE, R. **Steels Microstructure and Properties**. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 2006. 360 p.

BŁACHNIO, J. The effect of changing loads affecting the martensite steel on its structure and the Barkhausen noise level. **NDT and E International**, v. 41, p. 273–279, 2008. DOI: 10.1016/j.ndteint.2007.10.009.

BLAOW, M.; EVANS, J. T.; SHAW, B. a. Magnetic barkhausen noise: The influence of microstructure and deformation in bending. **Acta Materialia**, v. 53, p. 279–287, 2005. DOI: 10.1016/j.actamat.2004.09.021.

BLAOW, M. M.; SHAW, B. A. Evaluation of Annealing Stages in Low Carbon Steel using Magnetic Barkhausen Noise. 2014.

BOGERS, A.; BURGERS, W. Partial dislocations on the {110} planes in the B.C.C. lattice and the transition of the F.C.C. into the B.C.C. lattice. **Acta Metallurgica**, v. 12, n. 2, p. 255–261, feb 1964. DOI: 10.1016/0001-6160(64)90194-4.

BOZORTH, R. **ferromagnetism**. [S.l.]: Wiley-Blackwell; Reissue edition, 1993. 992 p.

BREEDIS, J. F.; KAUFMAN, L. The formation of Hcp and Bcc phases in austenitic iron alloys. **Metallurgical Transactions**, v. 2, n. 9, p. 2359–2371, sep 1971. DOI: 10.1007/BF02814874.

BROFMAN, P. J.; ANSELL, G. S. On the Effect of Carbon on the Stacking Fault Energy of Austenitic Stainless Steels. **Metallurgical Transactions A**, v. 9, n. 6, p. 879–880, jun 1978. DOI: 10.1007/BF02649799.

BROOKS, J.; LORETTO, M.; SMALLMAN, R. Direct observations of martensite nuclei in stainless steel. **Acta Metallurgica**, v. 27, n. 12, p. 1839–1847, dec 1979. DOI: 10.1016/0001-6160(79)90074-9.

BROOKS, J.; LORETTO, M.; SMALLMAN, R. In situ observations of the formation of martensite in stainless steel. **Acta Metallurgica**, v. 27, n. 12, p. 1829–1838, dec 1979. DOI: 10.1016/0001-6160(79)90073-7.

BUNSHAH, R.; MEHL, R. Rate of propagation of martensite. **Transactions AIME**, v. 197, n. September, p. 1251, 1953.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering: an introduction**. [S.l.]: Wiley New York, 2007. v. 7.

Capo Sanchez, J. et al. Magnetic and spontaneous Barkhausen noise techniques used in investigation of a martensitic transformation. **Journal of Applied Physics**, v. 110, n. 8, p. 083916, 2011. DOI: 10.1063/1.3656441.

CAPÓ-SÁNCHEZ, J.; PÉREZ-BENITEZ, J.; PADOVESE, L. R. Analysis of the stress dependent magnetic easy axis in ASTM 36 steel by the magnetic Barkhausen noise. **NDT and E International**, v. 40, p. 168–172, 2007. DOI: 10.1016/j.ndteint.2006.09.003.

CECH, R.; HOLLOMON, J. Rate of formation of isothermal martensite in Fe-Ni-Mn alloy. **Transactions AIME**, p. 685–689, 1953.

CECH, R. E. Heterogeneous nucleation of the martensite transformation. **Trans. AIME**, v. 206, p. 124–132, 1956.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. [S.l.]: Wiley, 2009.

De Cooman, B. Structure–properties relationship in TRIP steels containing carbide-free bainite. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 8, n. 3-4, p. 285–303, jun 2004. DOI: 10.1016/j.cossms.2004.10.002.

DEHGHAN-MANSHADI, A.; BARNETT, M.; HODGSON, P. Recrystallization in AISI 304 austenitic stainless steel during and after hot deformation. **Materials Science and Engineering: A**, v. 485, n. 1-2, p. 664–672, jun 2008. DOI: 10.1016/j.msea.2007.08.026.

EMADODDIN, E. et al. Anisotropy of Retained Austenite Stability during Transformation to Martensite in a TRIP-Assisted Steel. **steel research international**, v. 84, n. 3, p. 297–303, mar 2013. DOI: 10.1002/srin.201200197.

FISHER, J.; HOLLOMON, J.; TURNBULL, D. Kinetics of the austenite martensite transformation. **Trans. AIME**, v. 185, p. 691–700, 1949.

GEY, N.; PETIT, B.; HUMBERT, M. Electron backscattered diffraction study of ε/α martensitic variants induced by plastic deformation in 304 stainless steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 36, n. 12, p. 3291–3299, dec 2005. DOI: 10.1007/s11661-005-0003-9.

GOLDENSTEIN, H. et al. Detecting martensitic transformations using spontaneous magnetic emission (SME). **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier B.V., v. 577, p. S736–S740, nov 2013. DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.03.073.

GUIMARAES, J.; GOMES, J. A metallographic study of the influence of the austenite grain size on martensite kinetics. **Acta Metallurgica**, v. 26, n. 10, p. 1591–1596, oct 1978. DOI: 10.1016/0001-6160(78)90068-8.

GUIMARAES, J.; GOMES, J. Martensitic Plate Dimensions and Their Relationship to Austenitic Grain Size. **ICOMAT 1979. Martensitic Transformations**. p. 59–64, 1979.

GUIMARAES, J. R. C. Conceituação, cinética e morfologia da transformação martensítica em aços. **Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales**, v. 1, p. 3–9, 1981.

GUIMARAES, J. R. C.; RIOS, P. R. Martensite start temperature and the austenite grain-size. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 4, p. 1074–1077, dec 2010. DOI: 10.1007/s10853-009-4044-0.

HANAMURA, T. et al. Effect of Austenite Grain Size on Transformation Behavior, Microstructure and Mechanical Properties of 0.1C–5Mn Martensitic Steel. **ISIJ International**, v. 53, n. 12, p. 2218–2225, 2013. DOI: 10.2355/isijinternational.53.2218.

HARRIS, W. J.; COHEN, M. Stabilization of the austenite-martensite transformation. **Trans. AIME**, v. 180, p. 447–470, 1949.

HIRTH, J. P. The influence of grain boundaries on mechanical properties. **Metallurgical Transactions**, v. 3, n. 12, p. 3047–3067, dec 1972. DOI: 10.1007/BF02661312.

HUALLPA, E. A. **Caracterização da transformação martensítica em temperaturas criogênicas**. 2011. 111 p. v. 1. Tese (Maestria) — Universidad de São Paulo.

HUALLPA, E. a. et al. The Use of Barkhausen Noise to Study the Martensitic Phase Transformation. **Solid State Phenomena**, v. 172-174, p. 184–189, jun 2011. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.172-174.184.

HUALLPA, E. A. et al. Determining Ms temperature on a AISI D2 cold work tool steel using magnetic Barkhausen noise. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier B.V., v. 577, p. S726–S730, nov 2013. DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.02.032.

HUBERT, A.; SCHÄFER, R. **Magnetic domains: the analysis of magnetic microstructures**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2008.

JILES, D. C. Effect of stress on magnetic Barkhausen activity in ferromagnetic steels. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 25, n. 5, p. 3455–3457, 1989. DOI: 10.1109/20.42333.

JILES, D. C. Dynamics of domain magnetization and the Barkhausen effect. **Czechoslovak Journal of Physics**, v. 50, p. 893–924, 2000. DOI: 10.1023/A:1022846128461.

KELLY, P. The martensite transformation in steels with low stacking fault energy. **Acta Metallurgica**, v. 13, n. 6, p. 635–646, jun 1965. DOI: 10.1016/0001-6160(65)90126-4.

KLEBER, X.; BARROSO, S. P. Investigation of shot-peened austenitic stainless steel 304L by means of magnetic Barkhausen noise. **Materials Science**

and **Engineering A**, Elsevier B.V., v. 527, n. 21-22, p. 6046–6052, 2010. DOI: 10.1016/j.msea.2010.06.008.

KLEBER, X.; HUG-AMALRIC, a.; MERLIN, J. Evaluation of the proportion of phases and mechanical strength of two-phase steels using Barkhausen noise measurements: Application to commercial dual-phase steel. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 39 A, p. 1308–1318, 2008. DOI: 10.1007/s11661-008-9508-3.

KOBAYASHI, S. et al. Characterization of strain-induced martensite phase in austenitic stainless steel using a magnetic minor-loop scaling relation. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 18, p. 182508, 2008. DOI: 10.1063/1.2924305.

KOISTINEN, D.; MARBURGER, R. A general equation prescribing the extent of the austenite-martensite transformation in pure iron-carbon alloys and plain carbon steels. **Acta Metallurgica**, v. 7, n. 1, p. 59–60, jan 1959. DOI: 10.1016/0001-6160(59)90170-1.

KRAUSE, T. W. et al. Investigation of the stress-dependent magnetic easy axis in steel using magnetic Barkhausen noise. **Journal of Applied Physics**, v. 79, n. 8, p. 4242, 1996. DOI: 10.1063/1.361878.

KROMM, A. et al. High-energy synchrotron diffraction study of a transformation induced plasticity steel during tensile deformation. **The Journal of Strain Analysis for Engineering Design**, v. 46, n. 7, p. 581–591, oct 2011. DOI: 10.1177/0309324711403969.

LAGNEBORGJ, R. The martensite transformation in 18% Cr-8% Ni steels. **Acta Metallurgica**, v. 12, n. 7, p. 823–843, jul 1964. DOI: 10.1016/0001-6160(64)90176-2.

LECROISEY, F.; PINEAU, A. Martensitic transformations induced by plastic deformation in the Fe-Ni-Cr-C system. **Metallurgical Transactions**, v. 3, n. 2, p. 391–400, feb 1972. DOI: 10.1007/BF02642042.

LEFFLER, B. **stainless steels and their properties**. Stockholm: Avesta Sheffield AB Research Foundation, 1996. 1–45 p.

LICHTENFELD, J. A.; Van Tyne, C. J.; MATAYA, M. C. Effect of strain rate on stress-strain behavior of alloy 309 and 304L austenitic stainless steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 37, n. 1, p. 147–161, jan 2006. DOI: 10.1007/s11661-006-0160-5.

LO, K.; SHEK, C.; LAI, J. Recent developments in stainless steels. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 65, n. 4-6, p. 39–104, may 2009. DOI: 10.1016/j.mser.2009.03.001.

MAGEE, C. L. The kinetics of martensite formation in small particles. **Metallurgical Transactions**, v. 2, n. 9, p. 2419–2430, sep 1971. DOI: 10.1007/BF02814879.

MANGONON, P. L.; THOMAS, G. Structure and properties of thermal-mechanically treated 304 stainless steel. **Metallurgical Transactions**, v. 1, n. 6, p. 1587–1594, jun 1970. DOI: 10.1007/BF02642004.

MANGONON, P. L.; THOMAS, G. The martensite phases in 304 stainless steel. **Metallurgical Transactions**, v. 1, n. 6, p. 1577–1586, jun 1970. DOI: 10.1007/BF02642003.

MARSHALL, P. **Austenitic stainless steels: microstructure and mechanical properties**. [S.I.]: Springer Science & Business Media, 1984.

MAXWELL, P. C.; GOLDBERG, A.; SHYNE, J. C. Influence of martensite formed during deformation on the mechanical behavior of Fe-Ni-C Alloys. **Metallurgical Transactions**, v. 5, n. 6, p. 1319–1324, jun 1974. DOI: 10.1007/BF02646614.

MAXWELL, P. C.; GOLDBERG, A.; SHYNE, J. C. Stress-Assisted and strain-induced martensites in Fe-Ni-C alloys. **Metallurgical Transactions**, v. 5, n. 6, p. 1305–1318, jun 1974. DOI: 10.1007/BF02646613.

MENG, Q. et al. Size effect on the Fe nanocrystalline phase transformation. **Acta Materialia**, v. 50, n. 18, p. 4563–4570, oct 2002. DOI: 10.1016/S1359-6454(02)00284-7.

MÉSZÁROS, L. et al. Micromagnetic and Mössbauer spectroscopic investigation of strain-induced martensite in austenitic stainless steel. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 5, n. August, p. 538–542, 1996. DOI: 10.1007/BF02648852.

MIAO, C.-j. et al. Investigation of low-cycle fatigue behavior of austenitic stainless steel for cold-stretched pressure vessels. **Journal of Zhejiang University SCIENCE A**, v. 14, n. 1, p. 31–37, jan 2013. DOI: 10.1631/jzus.A1200140.

MUKHERJEE, M.; SINGH, S. B.; MOHANTY, O. N. Deformation-Induced Transformation of Retained Austenite in Transformation Induced Plasticity-Aided Steels: A Thermodynamic Model. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 39, n. 10, p. 2319–2328, jul 2008. DOI: 10.1007/s11661-008-9599-x.

MURR, L. E.; STAUDHAMMER, K. P.; HECKER, S. S. Effects of Strain State and Strain Rate on Deformation-Induced Transformation in 304 Stainless Steel: Part II. Microstructural Study. **Metallurgical Transactions A**, v. 13, n. 4, p. 627–635, apr 1982. DOI: 10.1007/BF02644428.

NARUTANI, T. Effect of Deformation-Induced Martensitic Transformation on the Plastic Behavior of Metastable Austenitic Stainless Steel. **Materials Transactions, JIM**, v. 30, n. 1, p. 33–45, 1989. DOI: 10.2320/matertrans1989.30.33.

NISHIYAMA, Z. **Martensitic Transformation**. [S.l.]: academic press, inc., 1978. 476 p.

NOHARA, K.; ONO, Y.; OHASHI, N. Composition and Grain Size Dependencies of Strain-induced Martensitic Transformation in Metastable Austenitic Stainless Steels. **Tetsu-to-Hagane**, v. 63, n. 5, p. 772–782, 1977.

OKAMURA, T.; MIYAHARA, S.; HIRONE, T. Rate of transformation in fe-ni alloy. **Rikagaku Kenkyusho Iho**, v. 21, p. 985–991, 1942.

OKAZAKI, T. et al. Detectability of stress-induced martensite phase in ferromagnetic shape memory alloy Fe-30.2at.%Pd by Barkhausen noise method. **Acta Materialia**, v. 52, p. 5169–5175, 2004. DOI: 10.1016/j.actamat.2004.07.026.

OLSON, G.; COHEN, M. A mechanism for the strain-induced nucleation of martensitic transformations. **Journal of the Less Common Metals**, v. 28, n. 1, p. 107–118, jul 1972. DOI: 10.1016/0022-5088(72)90173-7.

OLSON, G. B.; COHEN, M. Kinetics of strain-induced martensitic nucleation. **Metallurgical Transactions A**, v. 6, n. 4, p. 791–795, apr 1975. DOI: 10.1007/BF02672301.

OLSON, G. B.; COHEN, M. A general mechanism of martensitic nucleation: Part II. FCC → BCC and other martensitic transformations. **Metallurgical Transactions A**, v. 7, n. 12, p. 1905–1914, dec 1976. DOI: 10.1007/BF02659823.

OLSON, G. B.; TSUZAKI, K.; COHEN, M. Statistical Aspects of Martensitic Nucleation. **MRS Proceedings**, v. 57, p. 129–148, feb 1987. DOI: 10.1557/PROC-57-129.

PÉREZ-BENITEZ, J. a.; CAPÓ-SÁNCHEZ, J.; PADOVESE, L. R. Characterization of angular dependence of macroscopic magnetic properties in ASTM 36 steel using magnetic Barkhausen noise. **NDT and E International**, v. 40, p. 284–288, 2007. DOI: 10.1016/j.ndteint.2006.12.009.

RAGHAVAN, V. Formation sequence of plates in isothermal martensite transformation. **Acta Metallurgica**, v. 17, n. 10, p. 1299–1303, oct 1969. DOI: 10.1016/0001-6160(69)90145-X.

RHODES, C. G.; THOMPSON, A. W. The composition dependence of stacking fault energy in austenitic stainless steels. **Metallurgical Transactions A**, v. 8, n. 12, p. 1901–1906, dec 1977. DOI: 10.1007/BF02646563.

RHODES, C. G.; THOMPSON, A. W. The composition dependence of stacking fault energy in austenitic stainless steels. **Metallurgical Transactions A**, v. 8, n. 12, p. 1901–1906, dec 1977. DOI: 10.1007/BF02646563.

RONG, Y. Phase transformations and phase stability in nanocrystalline materials. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 9, n. 6, p. 287–295, dec 2005. DOI: 10.1016/j.cossms.2006.07.003.

SAKUMA, Y.; MATSUMURA, O.; AKISUE, O. Influence of C Content and annealing Temperature on Microstructure and Mechanical Properties of 400.DEG.C. Transformed Steel Containing Retained Austenite. **ISIJ International**, v. 31, n. 11, p. 1348–1353, 1991. DOI: 10.2355/isijinternational.31.1348.

SCHRAMM, R. E.; REED, R. P. Stacking fault energies of seven commercial austenitic stainless steels. **Metallurgical Transactions A**, v. 6, n. 7, p. 1345–1351, jul 1975. DOI: 10.1007/BF02641927.

SEETHARAMAN, V.; KRISHNAN, R. Influence of the martensitic transformation on the deformation behaviour of an AISI 316 stainless steel at low temperatures. **Journal of Materials Science**, v. 16, n. 2, p. 523–530, feb 1981. DOI: 10.1007/BF00738646.

SHEN, Y. et al. Twinning and martensite in a 304 austenitic stainless steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 552, p. 514–522, aug 2012. DOI: 10.1016/j.msea.2012.05.080.

SHIDING, Y. G. H. C. W. U.; ZHEFENG, Z. STRAIN-INDUCED MARTENSITIC TRANSFORMATION IN 304L AUSTENITIC STAINLESS STEEL UNDER ECAP DEFORMATION. **Acta Metall Sin**, v. 45, n. 8, p. 906–911, 2009.

SNELL, E. O.; SHYNE, J. C.; GOLDBERG, A. Stress-assisted and strain-induced martensite morphologies in an Fe-21Ni-0.6C alloy. **Metallography**, v. 10, n. 3, p. 299–314, jul 1977. DOI: 10.1016/0026-0800(77)90033-7.

SPEICH, G. R.; FISHER, R. M. Acoustic emission during martensite formation. In: **Acoustic Emission. Acoustic Emission**. [S.l.]: ASTM International, 1972.

SPEICH, G. R.; LESLIE, W. C. Tempering of steel. **Metallurgical Transactions**, v. 3, n. 5, p. 1043–1054, may 1972. DOI: 10.1007/BF02642436.

SUZUKI, T. et al. Plastic deformation and martensitic transformation in an iron-base alloy. **Scripta Metallurgica**, v. 10, n. 4, p. 353–358, apr 1976. DOI: 10.1016/0036-9748(76)90091-0.

SUZUKI, T.; SHIMONO, M.; WUTTIG, M. Martensitic transformation in micrometer crystals compared with that in nanocrystals. **Scripta Materialia**, v. 44, n. 8-9, p. 1979–1982, may 2001. DOI: 10.1016/S1359-6462(01)00824-7.

TALONEN, J.; HÄNNINEN, H. Formation of shear bands and strain-induced martensite during plastic deformation of metastable austenitic stainless steels. **Acta Materialia**, v. 55, n. 18, p. 6108–6118, oct 2007. DOI: 10.1016/j.actamat.2007.07.015.

TALONEN, J.; OTHERS. Effect of strain-induced α' -martensite transformation on mechanical properties of metastable austenitic stainless steels. Helsinki University of Technology, 2007.

THADHANI, N. N.; MEYERS, M. A. Kinetics of isothermal martensitic transformation. **Progress in Materials Science**, v. 30, n. 1, p. 1–37, jan 1986. DOI: 10.1016/0079-6425(86)90002-2.

TORRALBA, J. M.; NAVARRO, A.; CAMPOS, M. From the TRIP effect and Quenching and Partitioning steels concepts to the development of new high-performance, lean powder metallurgy steels. **Materials Science and Engineering: A**, v. 573, p. 253–256, jun 2013. DOI: 10.1016/j.msea.2013.02.034.

UMEMOTO, M.; OWEN, W. S. Effects of austenitizing temperature and austenite grain size on the formation of athermal martensite in an iron-nickel and an iron-nickel-carbon alloy. **Metallurgical Transactions**, v. 5, n. 9, p. 2041–2046, sep 1974. DOI: 10.1007/BF02644497.

VENABLES, J. A. The martensite transformation in stainless steel. **Philosophical Magazine**, v. 7, n. 73, p. 35–44, jan 1962. DOI: 10.1080/14786436208201856.

VINCENT, a. et al. Magnetic Barkhausen noise from strain-induced martensite during low cycle fatigue of 304L austenitic stainless steel. **Acta Materialia**, v. 53, p. 4579–4591, 2005. DOI: 10.1016/j.actamat.2005.06.016.

VITOS, L.; ABRKOSOV, I. A.; JOHANSSON, B. Anisotropic Lattice Distortions in Random Alloys from First-Principles Theory. **Physical Review Letters**, v. 87, n. 15, p. 156401, sep 2001. DOI: 10.1103/PhysRevLett.87.156401.

VITOS, L.; KORZHAVYI, P. A.; JOHANSSON, B. Evidence of Large Magnetostructural Effects in Austenitic Stainless Steels. **Physical Review Letters**, v. 96, n. 11, p. 117210, mar 2006. DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.117210.

XU, Y. et al. The enhancement of transformation induced plasticity effect on austenitic stainless steels by cyclic tensile loading and unloading. **Materials Letters**, v. 65, n. 11, p. 1545–1547, jun 2011. DOI: 10.1016/j.matlet.2011.02.066.

YANG, H.; BHADESHIA, H. Austenite grain size and the martensite-start temperature. **Scripta Materialia**, Acta Materialia Inc., v. 60, n. 7, p. 493–495, apr 2009. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2008.11.043.

YU, Z.-Z.; CLAPP, P. C. Growth dynamics study of the martensitic transformation in Fe-30 pct Ni alloys: Part I. Quantitative measurements of growth velocity. **Metallurgical Transactions A**, v. 20, n. 9, p. 1601–1615, sep 1989. DOI: 10.1007/BF02663194.

ZENER, C. Kinetics of the Decomposition of Austenite. **American institute of mining and metallurgical engineer**, n. 19, p. 1–34, 1946.

ZHAO, J.-C.; NOTIS, M. R. Continuous cooling transformation kinetics versus isothermal transformation kinetics of steels: a phenomenological rationalization of experimental observations. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 15, n. 4-5, p. 135–207, nov 1995. DOI: 10.1016/0927-796X(95)00183-2.

ZIKETEK, G.; MRÓZ, Z. On the hardening rule for austenitic steels accounting for the strain induced martensitic transformation. **The International Journal of Structural Changes in Solids**, v. 3, n. 3, p. 21–34, 2011.

ZWELL, L.; CARNAHAN, D. E.; SPEICH, G. R. Lattice parameter of ferritic and martensitic FeNi alloys. **Metallurgical Transactions**, v. 1, n. 4, p. 1007–1009, 1970. DOI: 10.1007/BF02811785.