

ARTHUR SEIJI NISHIKAWA

**Têmpera e Partição de ferros fundidos nodulares:
microestrutura e cinética**

São Paulo
2018

ARTHUR SEIJI NISHIKAWA

**Têmpera e Partição de ferros fundidos nodulares:
microestrutura e cinética**

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

São Paulo
2018

ARTHUR SEIJI NISHIKAWA

**Têmpera e Partição de ferros fundidos nodulares:
microestrutura e cinética**

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

Co-orientador:
André Paulo Tschiptschin

São Paulo
2018

Catalogação-na-publicação

Nishikawa, Arthur Seiji

Têmpera e Partição de ferros fundidos nodulares:
microestrutura e cinética / Nishikawa, A. S. --São Paulo,
2018.

167 p.

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

1. Têmpera e Partição
2. Ferro fundido nodular
3. Tratamentos térmicos
4. Modelo computacional
5. Martensita I. Universidade de São Paulo. Escola
Politécnica. Departamento de Engenharia de Metalúrgica
e de Materiais II. t.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Hélio Goldenstein, pela orientação, amizade e confiança durante estes vários anos em que trabalhamos juntos sob vários temas e interesses.

Ao Professor André Paulo Tschiptschin, co-orientador desta tese, pelo apoio e por sua valiosa análise crítica dos resultados apresentados neste texto.

À Tupy Fundições e, em especial, ao Anderson José Saretta Tomaz da Silva e ao Professor Wilson Luiz Guesser, pela fundição e fornecimento da liga de ferro fundido estudada neste trabalho.

À Professora Maria Jesus Santofimia Navarro e ao Professor Jilt Sietsma, da Universidade Tecnológica de Delft, por terem me recebido durante estágio de pesquisa na Holanda e pela contribuição no desenvolvimento do modelo computacional apresentado neste texto.

Aos professores Tadashi Fuhuhara e Goro Miyamoto, do Instituto para Pesquisa de Materiais da Universidade de Tohoku, por terem me recebido durante estágio de pesquisa no Japão e por valiosas discussões sobre os resultados experimentais e, em particular, sobre a utilização da técnica de EBSD.

Ao Edwan Anderson Ariza Echeverri, pela amizade, várias discussões e valiosa ajuda durante os longos turnos de experimentos no LNLS.

Ao Leonardo Wu, pela grande ajuda durante os experimentos na estação XTMS no LNNano/LNLS.

Aos técnicos Leandro Moraes e Marcos Mansueto, do Laboratório de Microssonda Eletrônica do Instituto de Geociências da USP, pela ajuda na realização das análises de EPMA.

Ao Caio Fattori, pelo desenvolvimento da classe de documento LaTeX USPTeX, utilizada na escrita e formatação desta tese.

Aos funcionários do PMT-USP e, em especial, à Suellen Alves Nappi, pela ajuda ao longo dos vários anos em que estive no departamento.

Aos amigos do PMT-USP e do Laboratório de Transformações de Fases, pela ajuda, discussões e companheirismo.

À Capes, pelo apoio financeiro e pela concessão da bolsa de doutorado sanduíche no exterior, projeto PDSE 7409/2015-00.

Ao Centro de Colaboração Internacional do Instituto para Pesquisa de Materiais da Universidade de Tohoku (ICC-IMR), pela concessão da bolsa para realização de estágio de pesquisa na Universidade de Tohoku.

RESUMO

Este trabalho está inserido em um projeto que procura estudar a viabilidade técnica da aplicação de um relativamente novo conceito de tratamento térmico, chamado de Têmpera e Partição (T&P), como alternativa para o processamento de ferros fundidos nodulares com alta resistência mecânica. O processo T&P tem por objetivo a obtenção de microestruturas multifásicas constituídas de martensita e austenita retida, estabilizada em carbono. A martensita confere elevada resistência mecânica, enquanto a austenita confere ductilidade. No processo T&P, após a austenitização total ou parcial da liga, o material é temperado até uma temperatura de têmpera T_T entre as temperaturas M_s e M_f para produzir uma mistura controlada de martensita e austenita. Em seguida, na etapa de partição, o material é mantido isotermicamente em uma temperatura igual ou mais elevada (denominada temperatura de partição T_P) para permitir a partição de carbono da martensita para a austenita. O carbono em solução sólida diminui a temperatura M_s da austenita, estabilizando-a à temperatura ambiente. O presente trabalho procurou estudar aspectos de transformações de fases — com ênfase na evolução microestrutural e cinética das reações — do tratamento térmico de Têmpera e Partição (T&P) aplicado a uma liga de ferro fundido nodular (Fe–3,47% C–2,47% Si–0,2% Mn). Tratamentos térmicos consistiram de austenitização a 880 °C por 30 min, seguido de têmpera a 140, 170 e 200 °C e partição a 300, 375 e 450 °C por até 2 h. A caracterização microestrutural foi feita por microscopia óptica (MO), eletrônica de varredura (MEV), difração de elétrons retroespelhados (EBSD) e análise de microssonda eletrônica (EPMA). A análise cinética foi feita por meio de ensaios de dilatometria de alta resolução e difração de raios X *in situ* usando radiação síncrotron. Resultados mostram que a ocorrência de reações competitivas — reação bainítica e precipitação de carbonetos na martensita — é inevitável durante a aplicação do tratamento T&P à presente liga de ferro fundido nodular. A cinética da reação bainítica é acelerada pela presença da martensita formada na etapa de têmpera. A reação bainítica acontece, a baixas temperaturas, desacompanhada da precipitação de carbonetos e contribui para o enriquecimento em carbono, e consequente estabilização, da austenita. Devido à precipitação de carbonetos na martensita, a formação de ferrita bainítica é o principal mecanismo de enriquecimento em carbono da austenita. A microssegregação proveniente da etapa de solidificação permanece no material tratado termicamente e afeta a distribuição da martensita formada na etapa de têmpera e a cinética da reação bainítica. Em regiões correspondentes a contornos de célula

eutética são observadas menores quantidades de martensita e a reação bainítica é mais lenta. A microestrutura final produzida pelo tratamento T&P aplicado ao ferro fundido consiste de martensita revenida com carbonetos, ferrita bainítica e austenita enriquecida estabilizada pelo carbono. Adicionalmente, foi desenvolvido um modelo computacional que calcula a redistribuição local de carbono durante a etapa de partição do tratamento T&P, assumindo os efeitos da precipitação de carbonetos e a ocorrência do crescimento de placas de ferrita bainítica a partir da austenita. O modelo mostrou que a cinética de partição de carbono da martensita para a austenita é mais lenta quando os carbonetos precipitados são mais estáveis e que, quando a energia livre dos carbonetos é suficientemente baixa, o fluxo de carbono acontece da austenita para a martensita. A aplicação do modelo não se limita às condições estudadas neste trabalho e pode ser aplicada para o planejamento de tratamentos T&P para aços.

Palavras-chave: Têmpera e Partição. Ferro fundido nodular. Tratamentos térmicos. Martensita. Bainita. Austenita. Modelo computacional.

ABSTRACT

The present work belongs to a bigger project whose main goal is to study the technical feasibility of the application of a relatively new heat treating concept, called Quenching and Partitioning (Q&P), as an alternative to the processing of high strength ductile cast irons. The aim of the Q&P process is to obtain multiphase microstructures consisting of martensite and carbon enriched retained austenite. Martensite confers high strength, whereas austenite confers ductility. In the Q&P process, after total or partial austenitization of the alloy, the material is quenched in a quenching temperature T_Q between the M_s and M_f temperatures to produce a controlled mixture of martensite and austenite. Next, at the partitioning step, the material is isothermally held at a either equal or higher temperature (so called partitioning temperature T_P) in order to promote the carbon diffusion (partitioning) from martensite to austenite. The present work focus on the study of phase transformations aspects — with emphasis on the microstructural evolution and kinetics of the reactions — of the Q&P process applied to a ductile cast iron alloy (Fe–3,47% C–2,47% Si–0,2% Mn). Heat treatments consisted of austenitization at 880 °C for 30 min, followed by quenching at 140, 170, and 200 °C and partitioning at 300, 375 e 450 °C up to 2 h. The microstructural characterization was carried out by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), electron backscattered diffraction (EBSD), and electron probe microanalysis (EPMA). The kinetic analysis was studied by high resolution dilatometry tests and in situ X-ray diffraction using a synchrotron light source. Results showed that competitive reactions — bainite reaction and carbides precipitation in martensite — is unavoidable during the Q&P process. The bainite reaction kinetics is accelerated by the presence of martensite formed in the quenching step. The bainite reaction occurs at low temperatures without carbides precipitation and contributes to the carbon enrichment of austenite and its stabilization. Due to carbides precipitation in martensite, growth of bainitic ferrite is the main mechanism of carbon enrichment of austenite. Microsegregation inherited from the casting process is present in the heat treated material and affects the martensite distribution and the kinetics of the bainite reaction. In regions corresponding to eutectic cell boundaries less martensite is observed and the kinetics of bainite reaction is slower. The final microstructure produced by the Q&P process applied to the ductile cast iron consists of tempered martensite with carbides, bainitic ferrite, and carbon enriched austenite. Additionally, a computational model was developed to calculate the local kinetics of carbon redistribution during the partitioning step, considering the ef-

fects of carbides precipitation and bainite reaction. The model showed that the kinetics of carbon partitioning from martensite to austenite is slower when the tempering carbides are more stable and that, when the carbides free energy is sufficiently low, the carbon diffuses from austenite to martensite. The model is not limited to the studied conditions and can be applied to the development of Q&P heat treatments to steels.

Keywords: Quenching and Partitioning. Ductile cast iron. Heat treatments. Martensite. Bainite. Austenite. Computational model

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Esquema de crescimento da grafita nas direções normais aos planos basais e prismáticos. Adaptado de (MC_SWAIN; BATES, 1975).	29
Figura 2	Ilustração esquematizando a decomposição eutetóide em ferros fundidos nodulares (JOHNSON; KOVACS, 1978).	35
Figura 3	Diagrama TTT esquemático ilustrando o processo de austêmpera de ferros fundidos (MEIER et al., 2013).	37
Figura 4	Microestruturas de ADIs produzidos pela austêmpera a (a) 360 °C e (b) 310 °C por uma hora. Imagens reproduzidas de (TRUDEL; GAGNE, 1997).	38
Figura 5	Esquema representando, de forma simplificada, a evolução da formação de ausferrita em um ADI. A região hachurada corresponde à estrutura de ferrita bainítica entremeada por filmes de austenita enriquecida em carbono. As últimas poças não-trasformadas de austenita geralmente correspondem a contornos de célula eutética. Adaptado de (ARANZABAL et al., 1997).	39
Figura 6	Perfis de composição (x_C) e fração de sítios substitucionais (y_j) na ferrita (α) e na austenita (γ) segundo os modelos cinéticos de (a) equilíbrio local com partição de soluto (EL-P); (b) equilíbrio local com partição desprezível de soluto (EL-PD); e (c) paraequilíbrio (PE).	41
Figura 7	Figura ilustrando que tanto (b) escorregamento quanto (c) maclação podem compensar o cisalhamento s produzido pela deformação de Bain esquematizada em (a). No detalhe, imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão das microestruturas dos dois tipos de martensita. Adaptado de (PORTER; EASTERLING; SHERIF, 2009).	44
Figura 8	Variação das temperaturas início de formação da martensita escorregada ou em ripas (M_{sMR}) e martensita maclada ou em placas (M_{sMP}) em função da composição de ligas Fe-C. Adaptado de (ZHAO; NOTIS, 1995).	45

Figura 9	Figura esquemática do tratamento de Têmpera e Partição (T&P). T_A , T_T e T_P representam as temperaturas de austenitização, de têmpera e do tratamento de partição, enquanto C_i , C_γ e $C_{\alpha'}$ representam as concentrações de carbono inicial, da austentita e da martensita, respectivamente. Adaptado da referência (EDMONDS et al., 2006)	50
Figura 10	Alongamento total versus limite de resistência à tração agrupados segundo classes de aços TRIP, Dual Phase (DP), martensítico (M) e T&P tratados em uma ou duas etapas (STREICHER et al., 2004)	51
Figura 11	Desenho esquemático ilustrando as configurações de energias livres e potenciais químicos (μ_C) de acordo com o modelo ECCθ.	56
Figura 12	Desenho esquemático do bloco em Y especificado pela norma NBR 6916 para extração de corpos de prova de ensaios mecânicos. Dimensões em milímetros.	61
Figura 13	Fotografia da seção de um bloco em Y do material utilizado mostrando os orifícios para retirada dos corpos de prova de dilatometria.	64
Figura 14	Ilustração esquemática do ciclo térmico de Têmpera e Partição aplicado nas amostras de dilatometria.	64
Figura 15	Desenho esquemático do corpo de prova utilizado na estação experimental XTMS. Dimensões em milímetros.	67
Figura 16	Representação do sistema de condicionamento do feixe de raios X para os experimentos de DRX <i>in situ</i> na estação XTMS. Os ângulos ω da superfícies da amostra com o feixe e o ângulo de Bragg 2θ do feixe difratado são também representados.	67
Figura 17	Ilustração esquemática do teste programado na instalação XTMS.	68
Figura 18	Sequência de etapas para conversão da imagem obtida pelo detector Rayonix em difratograma. (a) Imagem original. (b) Dados de aquisição representados em coordenadas polares. (c) Difratograma obtido pela integração dos dados ao longo do ângulo azimutal.	69
Figura 19	Curva de calibração para medida da composição de carbono por EPMA.	74

Figura 20	Comportamento das frações de fases (a) e teor de carbono dissolvido nas fases em equilíbrio (b) em função da temperatura.	76
Figura 21	Curva de dilatação em função da temperatura para uma amostra de ferro fundido aquecido a 10 °C/min (0,167 °C/s) até a temperatura de 880 °C. (a) Curva completa. (b) Detalhe da curva (a) indicado pelo retângulo tracejado. A curva tracejada corresponde à derivada numérica da curva de dilatação em função da temperatura.	77
Figura 22	Microestrutura do material como recebido apresentando matriz ferrítico-perlítica.	77
Figura 23	Curva de dilatação obtida durante o ciclo de austenitização e têmpera. (a) Curva completa. (b) Detalhe da expansão linear decorrente da transformação martensítica.	79
Figura 24	Fração não transformada de austenita (f^Y) em função da temperatura de têmpera determinada pelos dados do experimento de dilatometria.	81
Figura 25	Condição como temperada (a) MO, amostra não atacada (b) MEV, amostra atacada com reagente Nital 2%	82
Figura 26	Microestrutura da amostra temperada a 170 °C e mantida por 1 min. (a) MO; (b) MEV. Na imagem de MO, martensita primária (α') é observada como placas escurecidas, enquanto regiões claras correspondem ao microconstituente MA. Na imagem de MEV, α' aparece em baixo relevo e o MA sob alto relevo.	83
Figura 27	Distribuição das composições dos elementos substitucionais (a) Si, (b) Mn, (c) Cu. (d) Perfis de composição medidos ao longo da linha tracejada desenhada sobre os mapas de composição.	84
Figura 28	Evolução da composição da fase líquida durante a solidificação da liga calculada pelo método Scheil no software Thermo-Calc®.	85
Figura 29	(a) Fração local de martensita $f^{\alpha'}$ prevista após têmpera a 170 °C. (b) Histogramas da distribuição de $f^{\alpha'}$ após têmpera a 25, 140, 170 e 200 °C. Linhas tracejadas indicam o valor médio de $f^{\alpha'}$. Valores entre parênteses correspondem ao desvio padrão da distribuição.	86

Figura 30	Imagens de MO das amostras temperadas por 170 °C e particionadas a 375 °C por (a) 0 s, (b) 30 s, (c) 5 min, (d) 15 min.	88
Figura 31	Imagens de MO em alta magnificação (1000×) das amostras temperadas por 170 °C e particionadas por 375 °C por (a) 0 s e (b) 30 s.	89
Figura 32	Imagens de MEV da amostra temperada a 170 °C e particionada a 375 °C por 0 s.	90
Figura 33	Imagens de MEV e mapas de fase obtidos por EBSD da amostra temperada a 170 °C e particionada a 375 °C por 30 s. Os pares de imagens (a)–(c) e (b)–(d) correspondem às mesmas regiões.	91
Figura 34	Imagens de MEV da amostra temperada a 170 °C e particionada a 375 °C por 5 min.	92
Figura 35	Imagens de MEV e mapas de fase obtidos por EBSD da amostra temperada a 170 °C e particionada a 375 °C por 15 min. Os pares de imagens (a)–(c) e (b)–(d) correspondem às mesmas regiões.	93
Figura 36	Imagens de MEV da amostra temperada a 170 °C e particionada a 300 °C por 15 min.	94
Figura 37	Imagens de MEV e mapas de fase obtidos por EBSD da amostra temperada a 170 °C e particionada a 450 °C por 30 s. As imagens (a) e (b) correspondem às mesmas regiões. A imagem detalhada em (c) evidencia a nucleação de ferrita bainítica em uma interface martensita / austenita	95
Figura 38	Imagens de MEV e mapas de fase obtidos por EBSD da amostra temperada a 170 °C e particionada a 450 °C por 15 min. O mapa de fases em (b) mostra pequena quantidade de austenita retida, quando comparada às demais condições de tratamento de T&P.	96
Figura 39	Imagens de MEV das amostras temperadas a (a) 140, (b) 170 e (c) $T_T = 200$ °C e particionadas 300 °C por 2 h. Setas azuis indicam placas de martensita e setas vermelhas indicam a ferrita bainítica ocupando as regiões entre placas de martensita.	97

Figura 40	Imagens de MEV da amostra austemperada a 300 °C por 15 min. Nota-se que as dimensões dos feixes de bainita são maiores do que nas T&P.	98
Figura 41	Difratogramas obtidos por DRX utilizando feixe de luz síncrotron monocromático com comprimento de onda $\lambda = 1,0332 \text{ \AA}$. As intensidades foram normalizadas pela área integrada do si- nal de fundo (proporcional à contagem total de fôtons no ex- perimento). As linhas verticais representam os picos de difra- ção esperados para a ferrita e uma austenita com parâmetro de rede $a = 3,65 \text{ \AA}$	99
Figura 42	Detalhe dos difratogramas mostrados na Figura 41.	100
Figura 43	Difratogramas apresentados separadamente de acordo com as fases esperadas para cada condição. (a) condições que apre- sentam cementita, T&P 450 °C e revenimento a 700 °C; (b) condições que apresentam carboneto η , T&P a 300 e 375 °C.	101
Figura 44	Perfis de carbono obtidos por análise de EPMA em amostra temperada a 170 °C e particionada a 375 °C por 15 min ao longo da linha tracejada mostrada nas respectivas imagens de MEV. (a) Região em contorno de célula eutética. (b) Re- gião próxima a um nódulo de grafita.	103
Figura 45	Curvas de dilatação e temperatura em função do tempo para a amostra temperada a 170 °C e particionada a 300 °C por 2 h. (a) Curvas completas. (b) Detalhe da etapa de têmpera e do início da etapa de partição.	105
Figura 46	Curvas de dilatação na etapa isotérmica de partição das amos- tras temperadas a 170 °C e particionadas por duas horas en- tre 300 e 450 °C. No detalhe é mostrada a dilatação durante os cinco minutos iniciais da etapa de partição.	106
Figura 47	Dilatação relativa durante o revenimento por aquecimento contí- nuo de um ferro fundido temperado à temperatura ambiente comparado com dados de um aço médio carbono (0,40% C) (VIEIRA et al., 2017).	107
Figura 48	Curvas de dilatação das amostras austemperadas entre 300 e 450 °C por 15 minutos.	108

Figura 49	Curvas de dilatação da amostra austemperada a 300 °C por 15 minutos e de durante a etapa de partição para as amostras temperadas a 140, 170 e 200 °C e particionadas a 300 °C.	109
Figura 50	Curvas de dilatação em função da temperatura das amostras temperadas a 170 °C e particionadas por duas horas entre 300 e 450 °C. A linha tracejada representa a dilatação linear esperada decorrente da agitação térmica durante o aquecimento entre T_T e T_P . Note-se o desvio desse comportamento linear a 320 °C.	110
Figura 51	Curvas de dilatação em função da temperatura das amostras temperadas a 170 °C e particionadas por 30 s entre 300 e 450 °C. As linhas tracejadas representam a dilatação linear esperada durante o resfriamento final.	111
Figura 52	Mapa de cores representando a evolução dos picos de difração da austenita (γ) e da ferrita (α) ao longo da etapa de partição. No eixo das abscissas é representado o ângulo de difração 2θ , enquanto no eixo das ordenadas é representado o tempo de partição em segundos. As tonalidades de cores correspondem à raiz quadrada da intensidade segundo a escala mostrado ao lado do mapa.	112
Figura 53	Detalhe do mapa de cores mostrado na Figura 52.	113
Figura 54	(a) Evolução da fração volumétrica de ferrita bainítica (f^{α_b}) e de austenita (f^γ) durante a partição após témpera a 170 °C. (b) Detalhe para tempos curtos de partição. Tempos negativos se referem à etapa de aquecimento de T_T até T_P	114
Figura 55	Evolução do teor de carbono dissolvido na austenita durante a etapa de partição.	116
Figura 56	Curvas de potencial químico de carbono μ_C^γ em função do teor de carbono na austenita. Os pontos dispersos representam os valores experimentais e aqueles calculados pelos modelos ECC e ECC θ (representados na Tabela 5).	118

Figura 57	Diagrama de fases de paraequilíbrio metaestável (apenas α e γ) calculado para a liga de ferro fundido. São representados diferentes limites termodinâmicos propostos para a reação bainítica: linha A_3^{para} , temperatura T_0 e o modelo WBs. Os pontos dispersos representam os dados experimentais de teor de carbono na austenita medidos por DRX in situ (dados representados na Tabela 6).	119
Figura 58	Efeito do teor de carbono nas difusividades de carbono na ferrita (eq. 32) e a na austenita (eq. 31) a 375 °C.	123
Figura 59	Desenho esquemático ilustrando os quatro diferentes cenários de simulação considerados: (a) Reação bainítica não acontece e não há precipitação de carbonetos na martensita; (b) Reação bainítica não acontece e há precipitação de carbonetos na martensita; (c) Reação bainítica acontece e não há precipitação de carbonetos na martensita; (d) Reação bainítica acontece e há precipitação de carbonetos na martensita.	124
Figura 60	Perfis de carbono para o caso em que a partição de carbono entre martensita e austenita calculada sem a consideração de qualquer reação competitiva.	126
Figura 61	Evolução do teor de carbono médio na martensita α' e na austenita γ calculada para a condição em que reações competitivas não são consideradas.	127
Figura 62	Perfis de carbono calculados considerando a presença de carbonetos precipitados na martensita (pseudofase $\alpha' + \theta$).	129
Figura 63	Evolução do teor de carbono médio na pseudofase $\alpha' + \theta$ ($c^{\overline{\alpha'+\theta}}$) com o tempo de partição calculada para cenários considerando carbonetos com diferentes energias livres.	131
Figura 64	Perfis de carbono calculados para o caso em que não há precipitação de carbonetos na martensita e ocorre reação bainítica na austenita.	132
Figura 65	Detalhe da Figura 64 mostrando a evolução das posições das interfaces entre as placas de ferrita bainítica e a austenita. Nota-se que a placa α_{b1} inicialmente cresce, mas se redissolve para tempos longos de partição.	133

Figura 66	Evolução de diferentes parâmetros da interface int_1 entre $\alpha_{\text{b}1}$ e γ_1 . (a) Composição interfacial $c_{\text{int}_1}^{\gamma}$ (linha sólida) e posição da interface (linha tracejada). (b) Força motriz para movimentação da interface.	134
Figura 67	Perfis de potencial químico de carbono μ_C correspondentes aos perfis de carbono mostrados na Figura 64, isto é, para o caso em que a reação bainítica é considerada e a precipitação de carbonetos é desprezada.	135
Figura 68	Perfis de carbono calculados para o caso em que é assumida a precipitação de ortocementita na martensita e ocorre reação bainítica na austenita.	137
Figura 69	Perfis de potencial químico de carbono μ_C correspondentes aos perfis de carbono mostrados na Figura 69, isto é, para o caso em que são considerados a reação bainítica e a precipitação de ortocementita na martensita.	138
Figura 70	Perfis de carbono calculados para o caso em que é assumida a precipitação de paracementita na martensita e ocorre reação bainítica na austenita.	139
Figura 71	Perfis de carbono calculados para o caso em que é assumida a ocorrência de reação bainítica e considera-se a precipitação na martensita de um carboneto com o potencial químico de carbono correspondente a $\mu_C = 23 \times 10^3 \text{ J/mol}$. Nesta condição, a composição da austenita na interface $\alpha' + \theta/\gamma$ equivale à composição WBs.	140
Figura 72	Evolução do teor de carbono médio na pseudofase $\alpha' + \theta$ ($\overline{c^{\alpha'+\theta}}$) com o tempo de partição calculada para os cenários em que é considerada a reação bainítica e precipitação de carbonetos com diferentes energias livres.	141
Figura 73	Evolução de $\overline{c^{\alpha'+\theta}}$ para todos os casos simulados em que é assumida a precipitação de carbonetos. Linhas sólidas representam os cenários em que também é assumida a reação bainítica (equivalente à Figura 72); linhas tracejadas correspondem aos cenários sem bainita (Figura 63).	142

Figura 74	Evolução do teor médio de carbono em $\alpha' + \theta$ ($\overline{c^{\alpha'+\theta}}$) calculado quando $\mu_C = 20$ kJ/mol mostrando que para tempos curtos $\overline{c^{\alpha'+\theta}}$ decresce, evidenciando a partição de carbono para γ , enquanto que para tempos longos $\overline{c^{\alpha'+\theta}}$ aumenta.	150
Figura 75	Comparação das propriedades mecânicas do ferro fundido T&P com diferentes classes de ferros fundidos nodulares. Adaptado de (MELADO, 2018)	153

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Composição química da liga fundida (% em massa).	61
Tabela 2	Fatores multiplicidade de planos p e coeficientes R_{hkl} para as fases ferrita (α) e austenita (γ).	71
Tabela 3	Composição química da austenita determinada por cálculo termodinâmico no software Thermo-Calc®.	79
Tabela 4	Porcentagens (em volume) de martensita e austenita para diferentes temperaturas de têmpera.	81
Tabela 5	Comparação dos valores experimentais de teor de carbono na austenita (% em massa) com os valores previstos pelos modelos ECC e ECC θ para dois carbonetos, orto e paracementita.	117
Tabela 6	Comparação dos valores experimentais de teor de carbono na austenita (% em massa) com os valores esperados por diferentes limites termodinâmicos propostos a reação bainítica: linha A_3^{para} , temperatura T_0 e a modelo WBs).	119
Tabela 7	Parâmetros termodinâmicos utilizados para as simulações da partição de carbono entre $\alpha' + \theta$ e γ	128
Tabela 8	Parâmetros termodinâmicos utilizados para as simulações de redistribuição de carbono assumindo tanto a precipitação de carbonetos quanto a reação bainítica.	136
Tabela 9	Temperaturas Bs calculadas para diferentes ligas em que se foi aplicado o processo T&P.	146

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADI	<i>Austempered Ductile Iron</i>
CALPHAD	<i>Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry</i>
DSI	<i>Dynamic Systems Inc.</i>
EBSD	Difração de Elétrons Retroespalhados
ECC	Equilíbrio Restringido de Carbono
EL	Equilíbrio local
EL-P	Equilíbrio local com partição de soluto
EL-PD	Equilíbrio local com partição desprezível de soluto
EPMA	Análises de Microssonda Eletrônica
IGc-USP	Instituto de Geociências da USP
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
LNNano	Laboratório Nacional de Nanotecnologia
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Óptica
PE	Paraequilíbrio
PER	Paraequilíbrio Restringido
PMT-USP	Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP
T&P	Têmpera e Partição
ECC θ	Equilíbrio Constrito de Carbono acompanhado de precipitação de carbonetos
WDS	Espectroscopia de raios X dispersivo de comprimento de ondas
XTMS	<i>X-ray Scattering and Thermo-Mechanical Simulation</i>
DRX	Difração de raios X
MEV-FEG	Microscópio Eletrônico de Varredura de Canhão de Emissão de Campo

LISTA DE SÍMBOLOS

Ms	Temperatura de início da transformação martensítica
Mf	Temperatura de fim da transformação martensítica
α	Martensita
γ	Austenita
α_b	Ferrita bainítica
θ	Carbonetos
T_A	Temperatura de austenitização
T_T	Temperatura de têmpera
T_P	Temperatura de partição
ω	Ângulo entre o feixe de raios X incidente e a superfície da amostra
2θ	Ângulo de Bragg

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	25
2 OBJETIVOS	27
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
3.1 FERROS FUNDIDOS NODULARES	28
3.1.1 Solidificação	30
3.1.1.1 <i>Microssegregação de elementos durante a solidificação</i>	31
3.1.2 Transformações no estado sólido	34
3.1.3 Ferro fundido nodular austemperado (ADI)	35
3.2 CONSIDERAÇÕES SOBRE TRANSFORMAÇÕES DIFUSIONAIS EM LIGAS MULTICOMPONENTES	39
3.2.1 Equilíbrio local (EL)	40
3.2.2 Paraequilíbrio (PE)	40
3.3 TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA	42
3.3.1 Estabilidade mecânica da austenita e efeito TRIP	47
3.4 O PROCESSO DE TÊMPERA E PARTIÇÃO (T&P)	48
3.4.1 Termodinâmica da partição de carbono no processo T&P	52
3.4.1.1 <i>Cálculo do ECC para ligas Fe-C</i>	53
3.4.1.2 <i>Equilíbrio Constrito de Carbono acompanhado de precipitação de carbonetos (ECCθ)</i>	55
3.4.2 Reações competitivas durante o processo T&P	57
3.4.2.1 <i>Precipitação de carbonetos</i>	57
3.4.2.2 <i>Reação bainítica e decomposição da austenita em temperaturas próximas à temperatura Ms</i>	58
4 MATERIAL E MÉTODOS	61
4.1 MATERIAL	61
4.2 METODOLOGIA	62
4.2.1 Determinação dos parâmetros de tratamentos térmicos	62
4.2.2 Experimentos de dilatometria	63
4.2.3 Difração de raios X utilizando radiação sincrotron	65
4.2.3.1 <i>Análise dos resultados de DRX</i>	70
4.2.4 Caracterização microestrutural	73
5 RESULTADOS	75

5.1	EXPERIMENTOS PRELIMINARES	75
5.2	CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS PRÉ ETAPA DE PARTIÇÃO	79
5.2.1	Cinética da transformação martensítica	79
5.2.2	Distribuição da martensita formada na etapa de têmpera	80
5.3	CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS DAS AMOSTRAS TEMPERADAS E PARTICIONADAS	87
5.3.1	Efeito da temperatura de partição na microestrutura final	87
5.3.2	Efeito da temperatura de têmpera na microestrutura final	94
5.3.3	Caracterização dos carbonetos precipitados durante T&P	96
5.3.4	Medidas da distribuição local de carbono por EPMA	102
5.4	CINÉTICA DAS TRANSFORMAÇÕES DE FASES DURANTE O PROCESSO T&P	104
5.4.1	Resposta dilatométrica durante ciclos térmicos T&P	104
5.4.1.1	<i>Dilatação durante a etapa isotérmica de partição</i>	104
5.4.1.2	<i>Reações durante as etapas de aquecimento e resfriamento</i>	110
5.4.2	Análise <i>in situ</i> da evolução de fases e redistribuição de carbono durante a partição	112
5.5	LIMITES TERMODINÂMICOS PARA REDISTRIBUIÇÃO DE CARBONO	117
5.6	MODELO PARA REDISTRIBUIÇÃO DE CARBONO DURANTE A ETAPA DE PARTIÇÃO	119
5.6.1	Condições de simulação	123
5.6.2	Influência da precipitação de carbonetos na redistribuição de carbono	125
5.6.3	Influência da reação bainítica na redistribuição de carbono	131
5.6.4	Interação entre reação bainítica e precipitação de carbonetos	135
6	DISCUSSÃO	145
6.1	INTERDEPENDÊNCIA DOS FENÔMENOS DE MICROSSEGREGAÇÃO E REAÇÃO BAINÍTICA	145
6.2	EFEITO DA PRECIPITAÇÃO DE CARBONETOS NA MARTENSITA NA PARTIÇÃO DE CARBONO	147
6.3	INTERAÇÃO ENTRE REAÇÃO BAINÍTICA E PRECIPITAÇÃO DE CARBONETOS NA REDISTRIBUIÇÃO DE CARBONO	149
6.4	EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL DAS AMOSTRAS TEMPERADAS E PARTICIONADAS	150
7	CONCLUSÕES	154

APÊNDICE A – Discretização implícita da segunda lei de Fick	156
REFERÊNCIAS	158

1 INTRODUÇÃO

Ferros fundidos consistem de uma das primeiras classes de produtos ferrosos utilizados pela civilização. Atualmente, ainda possuem grande importância tecnológica, em virtude de seu baixo custo de produção, condutividade térmica, usinabilidade e excelente capacidade de absorção de ondas mecânicas decorrentes da presença de grafita. No entanto, a mesma grafita que propicia estas propriedades também é responsável por diminuir a ductilidade, a resistência mecânica e a resistência à fadiga do material. Estratégias para contornar esses problemas incluem a modificação da morfologia de grafita — grafita nodular gera um fator de concentração de tensões significativamente inferior do que a grafita lamelar — e tratamentos térmicos para obtenção de matrizes que forneçam resistência mecânica e/ou ductilidade superior.

A elevada ductilidade é uma das principais características dos ferros fundidos nodulares, de modo que a terminologia correspondente no inglês é *Ductile Cast Iron*, ou ferro fundido dúctil. Uma notável família de ferros fundidos nodulares é a dos austemperados (ADI, abreviatura de *Austempered Ductile Iron*). Estes nodulares apresentam uma matriz de ausferrita, microconstituinte que consiste da mistura de ferrita bainítica e austenita retida, que proporciona bons valores de limites de resistência (entre 850 a 1300 MPa) e ductilidade (entre 2 e 10%) (GUESSER, 2009). Em decorrência destas excelentes propriedades, aliadas aos baixos custos de produção, componentes de ADI foram rapidamente agregados à indústria, notavelmente a automotiva, sendo competitivos com produtos forjados (HAYRYNEN; BRANDENBERG; KEOUGH, 2002).

O relativo sucesso do ADI veio com o recente desenvolvimento de ligas ferrosas contendo significativas quantidades de austenita retida. Além de aproveitada pela indústria de peças fundidas, esta ideia foi retomada por vários pesquisadores, sendo notáveis os trabalhos de Bhadeshia, Edmonds e Caballero (BHADESHIA; EDMONDS, 1980; CABALLERO; GARCÍA-MATEO; García de Andrés, 2005; GARCIA-MATEO et al., 2009; GARCIA-MATEO; CABALLERO; BHADESHIA, 2005). Contrariando a nomenclatura utilizada em fundição, estes autores optaram por denominar este agregado ferrítico-austenítico em acordo com o produto da reação bainítica, isto é, *carbide-free bainite*, ou bainita isenta de carbonetos.

Mais recentemente, Speer et al. (2003) propuseram uma nova rota de tratamento térmico denominada *Quenching and Partitioning*, ou “Têmpera e Partição” (doravante T&P), para obtenção de uma microestrutura constituída de uma mistura de martenita em equilíbrio metaestável com austenita. O conceito deste processo envolve a têmpera parcial da austenita em temperaturas intermediárias às temperaturas de iní-

cio e fim da transformação martensítica (M_s e M_f , respectivamente), seguido de um tratamento térmico denominado de partição, no qual é promovida a redistribuição do carbono da martensita para a austenita. Uma austenita com mais elementos de liga é menos propensa a se transformar em martensita durante o resfriamento, devido ao abaixamento da temperatura M_s . Dessa forma, a partição de carbono para a austenita visa a estabilização desta fase à temperatura ambiente. Speer et al. (2003) propuseram que este processo somente é possível caso as reações do revenido, dentre as quais a precipitação de carbonetos é a principal, sejam suprimidas suficientemente para que haja o enriquecimento da austenita em carbono. Isto seria conseguido pela adição de elementos supressores da formação de cementita, como o Si e o Al.

Speer também sugeriu que o processo T&P poderia ser utilizado na substituição do processo de produção do ADI. Os resultados dos poucos trabalhos publicados sobre este assunto se mostraram promissores, embora difíceis de serem interpretados (SPEER et al., 2004). Resultados recentes de trabalhos conduzidos pelo grupo de pesquisa em que se insere o presente projeto sugeriram que a microssegregação inerente aos ferros fundidos poderia justificar a dificuldade reportada. Contudo, estas evidências, de significativa importância científica e tecnológica, carecem de caracterização e análise minuciosa (SILVA, 2013).

Face a este desafio, este trabalho busca a melhor compreensão dos fenômenos de transformações de fases que envolvem o processo de Têmpera e Partição para o específico caso de uma liga de ferro fundido nodular. Isto é justificado pelo extenso conhecimento — tanto científico, quanto tecnológico — existente sobre o ferro fundido nodular austemperado (ADI), um material que se beneficia de uma mesma mistura de austenita estabilizada por carbono e ferrita acicular, obtida neste caso pela interrupção da reação bainítica. Neste sentido, o ferro fundido nodular temperado e particionado tem o potencial de substituir o ADI em uma quantidade de aplicações industriais.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo compreender as transformações de fases, com ênfase na evolução microestrutural e a cinética dos fenômenos, durante e após a aplicação do tratamento térmico de Têmpera e Partição em um ferro fundido nodular. Derivam do objetivo principal:

1. Avaliar o efeito das variáveis de tratamento térmico na microestrutura final;
2. Caracterizar a cinética da redistribuição de carbono durante a etapa de partição;
3. Identificar e caracterizar as reações competitivas que podem ocorrer durante o tratamento de partição, como a reação bainítica e a precipitação de carbonetos;
4. Avaliar o efeito da microssegregação de elementos de liga, inerente a produtos fundidos, na microestrutura final;
5. Desenvolver um modelo para a cinética local de redistribuição de carbono durante a etapa de partição, considerando o efeito das reações competitivas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo de revisão bibliográfica está estruturado em quatro seções principais que contextualizam os objetivos do presente trabalho. A seção 3.1 fornece uma descrição, com enfoque nas transformações de fases, do atual conhecimento sobre o material estudado neste trabalho, o ferro fundido nodular. Nesta seção também são apresentados dois importantes assuntos utilizados na discussão dos resultados deste trabalho, a microssegregação de elementos de liga durante a solidificação do metal e a interrupção da reação bainítica para produção de microestruturas compostas de ferrita e austenita estabilizada por enriquecimento em carbono.

Na seção 3.2 são expostos conceitos sobre controle cinético de transformações difusoriais, utilizados no modelo termodinâmico para predição das microestruturas produzidas pelo processo de Têmpera e Partição (T&P). Na seção seguinte é apresentada uma descrição sobre a transformação martensítica em ligas ferrosas baseada no entendimento consolidado sobre esta reação.

Por fim, na seção 3.4 é apresentada a revisão bibliográfica sobre o processo de Têmpera e Partição, enfatizando os trabalhos exploratórios do grupo da *Colorado School of Mines* no início da década de 2000 e os desenvolvimentos recentes sobre a termodinâmica da redistribuição de carbono. Também foi incluída nesta seção uma revisão sobre transformações que podem ocorrer competitivamente durante a etapa de partição do processo T&P.

3.1 FERROS FUNDIDOS NODULARES

Os ferros fundidos, de forma simplificada, podem ser considerados ligas ternárias Fe-C-Si, contendo também teores de impurezas (Mn, P e S) e de elementos adicionados intencionalmente como agentes modificadores (Mg e Ce). Sua solidificação apresenta uma fase pró-eutética (austenita ou grafita), completada por uma reação de solidificação eutética, que pode ser estável ($\text{líquido} \rightarrow \text{austenita} + \text{grafita}$), ou metaestável ($\text{líquido} \rightarrow \text{austenita} + \text{cementita}$).

Ferros fundidos nodulares correspondem a uma classe dos ferros fundidos em que a morfologia da grafita é apresentada na forma de nódulos esferoidizados, estrutura conseguida por meio da adição de elementos químicos modificadores, sendo o Mg e o Ce os mais comuns.

A grafita é formada pelo empilhamento de camadas planas constituídas de átomos de carbono ligados covalentemente na forma de uma estrutura hexagonal. Du-

rante a solidificação, a grafita pode crescer na direção dos planos basais ou dos planos prismáticos (vide Figura 1), assumindo a forma de lamelas ou esferas em função da composição química e do processamento do metal líquido. Elementos tensoativos, como oxigênio e enxofre, tendem a ser adsorvidos pelos planos prismáticos da célula da grafita, diminuindo a energia interfacial destas superfícies e, portanto, favorecendo o crescimento da fase nestas direções, resultando em morfologias lamelares. Na ausência destas impurezas, o crescimento nos planos prismáticos é desfavorecido e, em consequência, a grafita cresce favoravelmente na direção normal aos planos basais, adquirindo a morfologia de glóbulos esféricos. A utilização de magnésio no tratamento de pré-vazamento do metal líquido visa a eliminação das impurezas e a obtenção de grafita nodular, uma vez que o Mg possui forte ação desoxidante e dessulfurante (LABRECQUE, 1998).

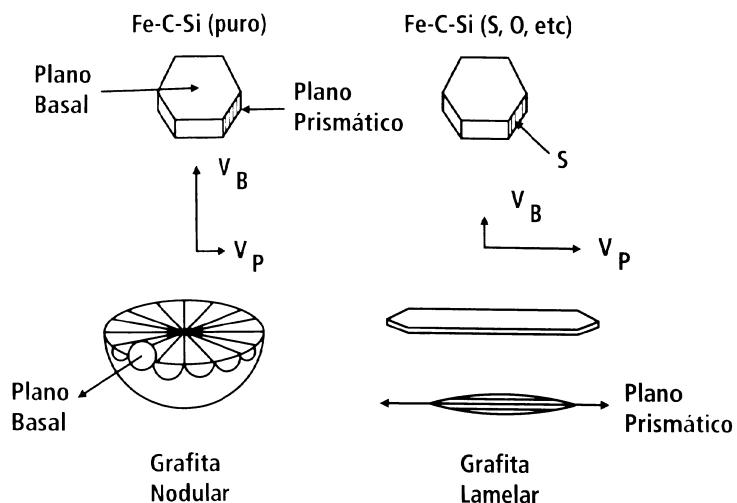


Figura 1 - Esquema de crescimento da grafita nas direções normais aos planos basais e prismáticos.
Adaptado de (MC_SWAIN; BATES, 1975).

É comum a prática de inoculação do ferro fundido com elementos de ação grafitizante pouco antes do vazamento do metal líquido, com o objetivo diminuir o superrefriamento para o início da formação da grafita e, assim, evitar que o eutético metaestável seja formado (SANTOS; Castelo Branco, 1989). O grau de inoculação de ferros fundidos nodulares controla a dispersão dos nódulos de grafita no metal e, consequentemente, também o espaçamento entre as células eutéticas.

3.1.1 Solidificação

A solidificação dos ferros fundidos nodulares é descrita de acordo com as reações dos eutéticos estável líquido → austenita + grafita. A composição química e a velocidade de resfriamento são os principais parâmetros que definem a natureza da reação eutética nos ferros fundidos. Enquanto no sistema Fe-C a diferença entre as temperaturas de equilíbrio do eutético estável e metaestável é de aproximadamente 7 °C (a temperatura do eutético estável sendo mais elevada), em uma liga Fe-Si-C contendo 2% em massa de silício essa diferença é de ≈ 35 °C (SANTOS; Castelo Branco, 1989), dependendo do teor de carbono da liga. Os elementos que possuem a propriedade de aumentar a diferença entre os dois eutéticos, como o próprio silício, alumínio, níquel e cobre, são classificados como elementos grafitizantes. Por outro lado, elementos que são fortes formadores de carbonetos, como o cromo, vanádio e o tungstênio tendem a aproximar as temperaturas dos dois eutéticos. Por esta propriedade, são geralmente empregados na produção de ferros fundidos brancos. Altas taxas de resfriamento favorecem a formação do eutético metaestável, uma vez que a formação da cementita é mais rápida do que a precipitação da grafita.

Em ferros nodulares de composição eutética, a solidificação se inicia quando o metal líquido é super-resfriado a temperaturas inferiores à do eutético estável, quando se dá a nucleação e crescimento dos nódulos de grafita. Na sequência, os nódulos formados são encapsulados por um invólucro de austenita, formando a denominada célula eutética. As células eutéticas continuam crescendo até que todo o calor latente da solidificação seja liberado e a solidificação tenha chegado a seu fim (SANTOS; Castelo Branco, 1989).

A reação eutética no ferro fundido nodular apresenta uma característica que o difere, por exemplo, da reação eutética em um ferro fundido cinzento. Neste último caso, os dois produtos da reação, austenita e grafita de morfologia lamelar, se formam simultaneamente. No ferro fundido nodular a formação da austenita e da grafita ocorre em momentos distintos. O constituinte eutético é, portanto, do tipo “divorciado”, em contraste ao crescimento cooperativo observado na reação eutética de ferros cinzentos (SANTOS; Castelo Branco, 1989).

Em ligas hipoeutéticas e hipereutéticas, por sua vez, há a formação de uma fase primária no início da solidificação. No primeiro caso, a solidificação se inicia com a formação de dendritas de austenita, enquanto no segundo caso nódulos de grafita são formados diretamente a partir do líquido. Em ambos os casos, na medida em que o material é resfriado, a composição do líquido progressivamente se aproxima

da composição eutética. A reação eutética, no entanto, só se inicia uma vez atingido um super-resfriamento suficiente para nucleação e crescimento dos nódulos de grafita (SANTOS; Castelo Branco, 1989).

Na microestrutura final das ligas eutética e hipoeutética é normalmente observada uma população de nódulos de grafita com tamanhos dispersos segundo uma distribuição Gaussiana. Em ligas hipereutéticas, por sua vez, são observadas duas diferentes populações de nódulos de grafita: uma cuja média dos diâmetros é maior, correspondente aos nódulos formados entre a temperatura *liquidus* e a temperatura do eutético metaestável, e outra cujo tamanho médio da população é menor, formada durante a reação eutética (SANTOS; Castelo Branco, 1989).

3.1.1.1 Microssegregação de elementos durante a solidificação

Microssegregação é o termo que define a condição de não-uniformidade de composição química no material a nível microestrutural. Em complemento à definição de microssegregação, macrossegregação trata-se da não-uniformidade de composição química em larga escala, comparável ao tamanho da peça.

A microssegregação se origina devido à expulsão de soluto da fase sólida ao crescer a partir do metal líquido. Caso a liga seja resfriada lentamente, o contato prolongado entre líquido e sólido permitirá a difusão de soluto até o estabelecimento do equilíbrio termodinâmico para cada temperatura. No entanto, nas situações reais, em que taxas de resfriamento elevadas são impostas ao material, a partição de soluto entre as fase sólida e líquida causa uma heterogeneidade de composição ao final da solidificação. Dessa forma, na microestrutura bruta de fundição há a preponderância do soluto nas últimas porções de metal a se solidificar.

Em ferros fundidos a microssegregação também é originada na formação da fase de solidificação primária, mas é principalmente atribuída à reação eutética. Como estas ligas possuem ao menos três elementos químicos, a regra das fases de Gibbs¹ prevê que a reação eutética líquido → austenita + grafita não ocorre em um ponto invariante, mas sim em uma faixa de temperaturas. Devido às limitadas difusividades dos elementos na fase sólida e à dependência de suas solubilidades em relação à temperatura de solidificação, ocorre que as sucessivas camadas de austenita formadas a partir do líquido apresentam diferentes composições químicas. Assim, elementos que apresentam maior solubilidade na austenita do que na fase líquida em temperaturas mais elevadas, como silício, níquel e cobre, tendem a se concentrar nas primeiras regiões a se solidificar. Na formação do eutético divorciado do ferro nodular, portanto, estes

elementos se concentrarem próximos aos nódulos de grafita. Por outro lado, carbono, enxofre, manganês, cromo e molibdênio são rejeitados da austenita para líquido e acabam permanecendo em maior concentração nas últimas regiões a se solidificar, isto é, aquelas que correspondem ao encontro das células eutéticas.

Uma ferramenta muito útil para o entendimento e quantificação (estimativa) da microssegregação é o modelo de Scheil-Gulliver. A equação desenvolvida por Scheil apud Porter, Easterling e Sherif (2009) vale para uma liga binária cuja solidificação gera apenas uma fase sólida. As hipóteses de Scheil representam a situação de máxima segregação, em que a difusão do soluto na fase sólida é completamente desprezada e, portanto, não é possível o estabelecimento do equilíbrio termodinâmico em todo o sistema. As considerações feitas neste modelo são:

1. Não há difusão na fase sólida após sua formação;
2. A difusão é infinitamente rápida na fase líquida para todas as temperaturas. Essa ponderação é equivalente a considerar a composição química homogênea ao longo de todo o líquido;
3. As composições na interface sólido-líquido são de equilíbrio, valendo as composições preditas pelo diagrama de fases em uma dada temperatura. Essa hipótese não significa que há o estabelecimento do equilíbrio no sistema, mas *apenas* na interface. Ela é semelhante à adotada por Zener para transformações difusionais em estado sólido (vide seção 3.2);
4. As linhas *solidus* e *liquidus* são representadas por linhas retas no diagrama de fases.

Postas estas condições, define-se o coeficiente de partição k , que corresponde à razão entre o teor de soluto C_S na fase sólida a composição química C_L na fase líquida, ambos determinados pelo diagrama de fases:

$$k = \frac{C_S}{C_L} \quad (1a)$$

¹A regra das fases foi proposta por J.W. Gibbs em seu famoso trabalho de 1878 *On the Equilibrium of Heterogeneous Substances* (GIBBS, 1878). A equação estabelece a igualdade $F = C - P + 2$, em que F é o número de graus de liberdade (número de variáveis de estado independentes), C o número de componentes do sistema e P o número de fases. Para um sistema constituído apenas de fases condensadas, em que o efeito da pressão é desprezível, pode ser simplificado para $F = C - P + 1$.

Note-se que, devido à hipótese 4, k assume valor constante. Atualmente, graças ao aumento do poder computacional e ao desenvolvimento de bases de dados termodinâmicos, esta hipótese pode ser relaxada utilizando técnicas numéricas, tais quais as empregadas nos softwares que empregam o método CALPHAD.

As demais equações que definem o problema consistem da condição inicial de solidificação (equação 1b), isto é, que a composição do líquido no início da solidificação é igual à composição média da liga C_0 , a conservação de massa do sistema (equação 1c), dada pela soma unitária das frações de sólido (f_S) e líquido (f_L), e o balanço de massa na interface (equação 1d), que corresponde ao balanço entre a redistribuição do soluto e o aumento da fração de sólido.

$$C_L|_{f_S=0} = C_0 \quad (1b)$$

$$f_S + f_L = 1 \quad (1c)$$

$$(C_L - C_S) df_S = f_L dC_L \quad (1d)$$

A integração da equação diferencial 1d nos domínios de integração definidos pela condição inicial (equação 1b) utilizando as substituições dos termos adequados obtidos pelas equações 1a e 1c leva à equação de Scheil-Gulliver para composição do sólido e do líquido durante a solidificação:

$$C_L = C_0 f_L^{k-1} \quad (2a)$$

$$C_S = k C_0 (1 - f_S)^{k-1} \quad (2b)$$

Graças ao desenvolvimento de bases de dados termodinâmicas é possível também utilizar as considerações de Scheil para estimar a microssegregação durante a solidificação de ligas multicomponentes, que frequentemente geram mais de uma fase sólida diretamente do líquido. Softwares que seguem o método CALPHAD, como o Thermo-Calc®, possuem módulos que permitem esse tipo de contabilização. Adicionalmente, quando acoplados com informações sobre a difusividade dos elementos químicos, também permitem a utilização de condições de equilíbrio parcial na interface (tais quais as apresentadas na seção 3.2) e aplicação de difusão no estado sólido (CHEN; SUNDMAN, 2002; LAROCHE, 2007).

3.1.2 Transformações no estado sólido

Durante o resfriamento lento do metal solidificado, em torno de 720 °C ocorre a decomposição eutetóide da austenita, que, assim como a reação eutética, pode acontecer na forma estável (austenita → ferrita + grafita) ou metaestável (austenita → ferrita+cementita). A predominância de uma reação ou outra é novamente dependente da taxa de resfriamento e da composição química.

Durante a reação do eutetóide estável, a austenita se decompõe em ferrita e grafita secundária. A nucleação da ferrita se dá preferencialmente na interface entre a austenita e os nódulos de grafita formados durante a solidificação. A ferrita cresce para o interior da austenita, enquanto a grafita é incorporada aos nódulos pré-existentes. Em estágios avançados da reação a ferrita engloba completamente o nódulo, formando uma barreira para a difusão de carbono da austenita para a grafita, diminuindo substancialmente a velocidade da reação. A tendência a partir desse ponto é que a reação do eutetóide metaestável, que corresponde à decomposição da austenita em perlita, predomine e consuma a austenita não-transformada. A Figura 2 ilustra a sequência de etapas da decomposição eutetóide da austenita.

A perlita consiste de um agregado de lamelas alternadas de ferrita e cementita. O crescimento da perlita se dá de forma cooperativa, ou seja, as duas fases crescem simultaneamente. Ao contrário da precipitação de grafita no estado sólido, a formação de cementita não requer difusão a longo alcance dos átomos de Fe. Por este motivo, para uma ampla faixa de temperaturas a cinética da reação perlítica é consideravelmente mais rápida do que a formação do eutetóide estável. Zener (1946) estudou a cinética local de crescimento da perlita assumindo que a distância de difusão característica de seu crescimento seria o espaçamento interlamelar. Em consequência, Zener concluiu que a velocidade de crescimento de uma colônia é constante e independente da porção transformada da austenita, ao contrário do que acontece no eutetóide estável.

Elementos como antimônio, cobre e estanho são chamados de “perlitzantes” por atuarem evitando a formação da ferrita oriunda do eutetóide estável (KOVACS, 1981). A obtenção de uma matriz perlítica também pode ser conseguida por meio de tratamentos térmicos, como é o caso da normalização. Matrizes completamente ferríticas também podem ser obtidas por meio tratamentos térmicos. O recozimento é um tratamento térmico em que a peça é aquecida a temperaturas próximas à de início de eutetóide estável que leva à dissociação da perlita para formação da estrutura de equilíbrio ferrita + grafita (GUESSER, 2009).

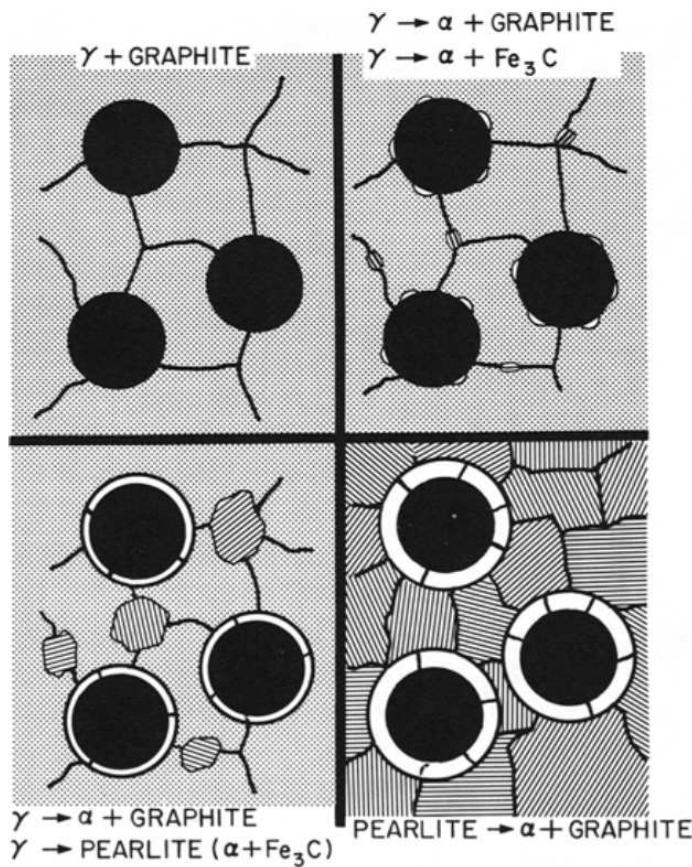


Figura 2 - Ilustração esquematizando a decomposição eutetóide em ferros fundidos nodulares (JOHNSON; KOVACS, 1978).

Além das matrizes ferrítica e perlítica convencionais, ferros fundidos podem ser submetidos a tratamentos de têmpera, para obtenção de uma matriz martensítica, e austêmpera, para obtenção de matriz constituída de bainita isenta de carbonetos e austenita retida estabilizada por carbono. Estas matrizes conferem ao material resistência mecânica muito superiores às matrizes ferrítica e perlítica e, no caso do produto austemperado, elevadas ductilidade e tenacidade ao impacto (GUESSER, 2009).

3.1.3 Ferro fundido nodular austemperado (ADI)

Em aços carbono, tratamentos isotérmicos aplicados à austenita em temperaturas inferiores às de formação da perlita geram um microconstituente eutetóide denominado bainita. Morfológicamente, a bainita se apresenta na forma de ripas de ferrita (ou agulhas, como é visto em uma seção bidimensional) contendo carbonetos dispersos entre cada unidade de ferrita (bainita superior), ou em seu interior (bainita inferior).

Em ligas ferrosas contendo silício a transformação bainítica possui uma cinética

característica, consistindo de uma etapa inicial de formação de feixes de ferrita bainítica (também referenciada como ferrita pró-bainítica e bainita isenta de carbonetos), seguida por um período de estagnação conhecido como “estase”, para que a reação, enfim, possa ser retomada pela precipitação de carbonetos nas ilhas de austenita não-transformadas (GOLDENSTEIN, s.d.). Durante a primeira etapa da reação nestas ligas, a ferrita bainítica progressivamente enriquece em carbono a austenita adjacente. Como será discutido na seção 3.3 deste trabalho, austenita com teores elevados de carbono possui pouca tendência de se transformar durante o resfriamento. Assim, dependendo do enriquecimento em carbono da austenita durante a transformação baínitica interrompida, uma grande quantidade de austenita pode ser estabilizada à temperatura ambiente.

O ferro fundido nodular austemperado (do inglês, *Austempered Ductile Iron (ADI)*) faz uso desse fenômeno para obtenção de uma matriz bifásica de finas ripas de ferrita intercaladas com filmes ou blocos de austenita — produto chamado de “ausferrita” na literatura de fundição. Nos ferros fundidos o fenômeno da estase é prolongando devido aos elevados teores de silício inerentes a esse material. Ainda assim, o processo é somente viável em uma “janela de processo”, que corresponde ao intervalo de tempos e temperaturas em que o produto austemperado confere propriedades dentro das faixas de propriedades estabelecidas pela norma ASTM A897 (BAYATI; ELLIOTT, 1999; ASTM International, 2016) e normalmente termina com a precipitação de carbonetos na reação bainítica. Quando produzida nos parâmetros adequados de tratamento térmico, a ausferrita confere ao ADI elevada resistência mecânica aliada a elevada dureza devido à ocorrência do efeito TRIP (*Transformation Induced Plasticity*) (GOLDENSTEIN, s.d.). Por este motivo, o ADI proporciona propriedades comparáveis às obtidas em aços, em algumas situações se mostrando favoravelmente competitivo por agregar as vantagens de produção próxima da forma final (*near-net-shape*) decorrente do processo de fundição (TRUDEL; GAGNE, 1997; HAYRYNEN; BRANDENBERG; KEOUGH, 2002).

O tratamento térmico para produção do ADI, ilustrado na Figura 3, consiste de uma etapa inicial de aquecimento até o campo de equilíbrio de austenita e grafita (austenitzação), na qual o material é mantido durante um determinado tempo. Em seguida, as peças são mergulhadas em banho de sal fundido, pré-aquecido na temperatura de austempera, onde são mantidas por tempo suficiente longo para que a austenita enriquecida em carbono seja retida à temperatura ambiente (TRUDEL; GAGNE, 1997).

A temperatura de austenitzação controla a composição da austenita em equi-

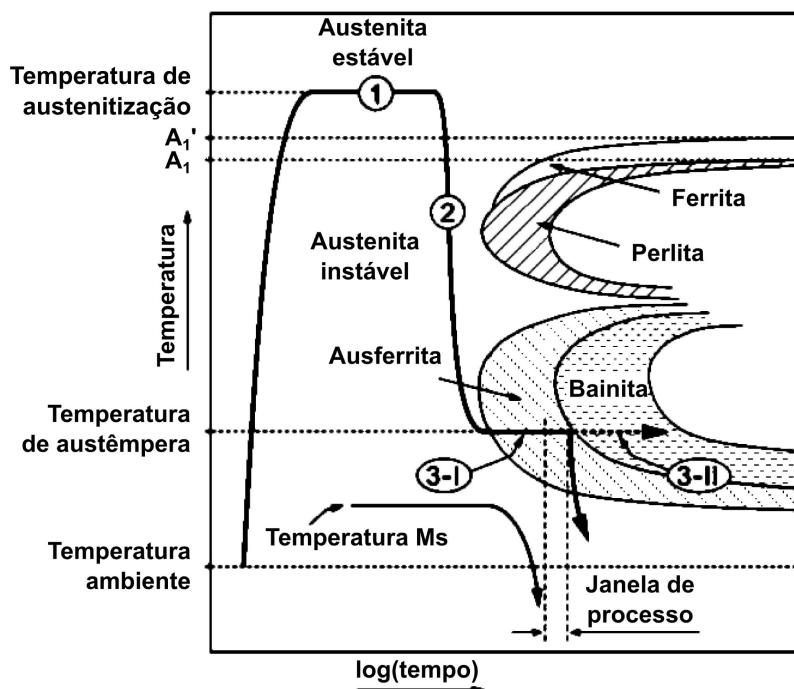


Figura 3 - Diagrama TTT esquemático ilustrando o processo de austêmpera de ferros fundidos (MEIER et al., 2013).

líbrio com a grafita. Temperaturas mais elevadas ajudam na homogeneização dos elementos de liga microsegregados e a maior dissolução da grafita, conferindo um maior teor de carbono à austenita e, portanto, também maior temperabilidade ao material. A elevada temperabilidade também confere menor tendência de formação de perlita durante o resfriamento, indesejável para o alcance das propriedades mecânicas (TRUDEL; GAGNE, 1997). Além disso, tempos mais prolongados de austêmpera seriam necessários para o início da transformação bainítica e, uma vez estabelecido o final da primeira etapa da reação, maiores frações de austenita retida acabam por ser obtidas. O uso intensivo de elementos químicos produz efeito semelhante sobre a temperabilidade do material, mas deve ser utilizado com especial cuidado devido aos problemas associados à microsegregação (BAYATI; ELLIOTT, 1995; VÉLEZ; GARBOGGINI; TSCHIPTSCHIN, 1996). TRUDEL e GAGNE (1997) apontam que o tempo de austenitzação deve ser o mínimo possível para que garantir que o material se transforme completamente em austenita saturada em carbono e grafita, sendo o tempo de uma hora à temperatura de 900 °C em uma peça de 25 mm de diâmetro geralmente suficiente para garantir isso. No entanto, para temperaturas mais baixas, tempos superiores a três horas podem ser necessários para a eliminação das heterogeneidades

de composição química.

A temperatura de austêmpera desempenha um papel importante no estabelecimento das propriedades mecânicas do ADI. Temperaturas elevadas levam à formação de um produto com excelente ductilidade e resistência a esforços dinâmicos, enquanto temperaturas baixas geram um produto extremamente resistente ao desgaste (LIN, 1996; ARANZABAL et al., 1997; MAGALHÃES; SEABRA, 1998). Microestruturalmente, a ausferrita formada em duas temperaturas diferentes apresenta mudanças significativas. Como pode ser observado na Figura 4a, o material tratado termicamente a 360 °C apresenta ripas grosseiras de bainita com grandes quantidades de austenita, enquanto ADI produzido a 310 °C possui uma microestrutura mais refinada, composta de menores ilhas de austenita isoladas umas das outras.

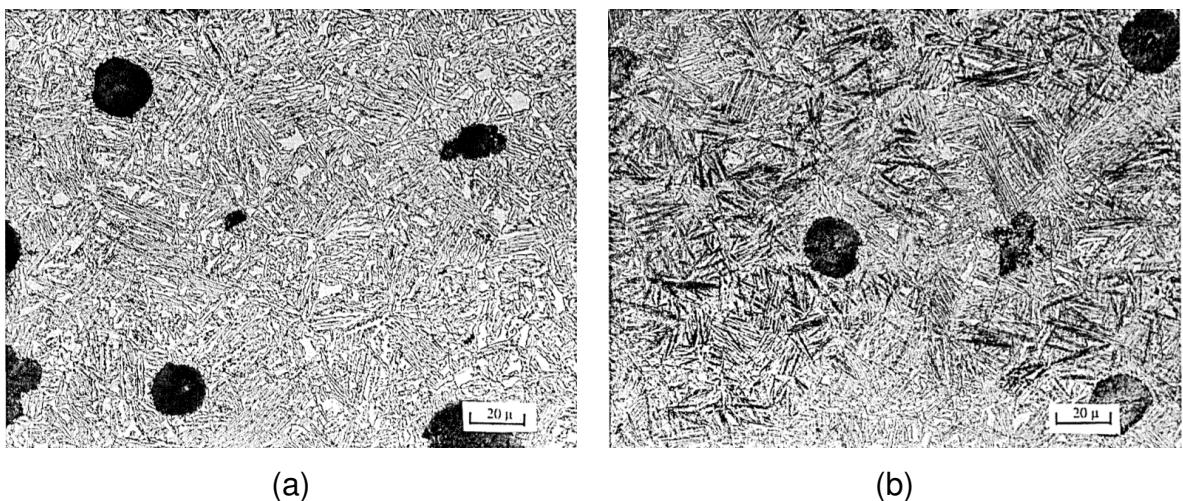


Figura 4 - Microestruturas de ADIs produzidos pela austêmpera a (a) 360 °C e (b) 310 °C por uma hora. Imagens reproduzidas de (TRUDEL; GAGNE, 1997).

Um aspecto importante da produção do ADI é o efeito da microssegregação na transformação bainítica no material. Como mencionado anteriormente, alguns autores reportam que é conveniente eliminar a microssegregação durante a etapa de austenitização. A justificativa para aplicação de tal medida é ilustrada na Figura 5, que mostra esquematicamente o crescimento das colônias de ausferrita no ferro fundido. Devido à segregação nos contornos de células eutéticas, estas regiões possuem maior temperabilidade e, consequentemente, apresentam cinética mais lenta de transformação. TRUDEL e GAGNE (1997) reportam que a austenita nestas regiões, por não se transformar, fica empobrecida em carbono e pode não se manter totalmente estabilizada à temperatura ambiente, transformando-se parcialmente em martensita. Bayati e Elliott (1995) mostraram que em um ferro nodular contendo 0,67% de manganês, devido à

diferença entre as cinéticas de transformação nas duas regiões, ocorre a superposição das etapas de transformação da ausferrita. Isto é, enquanto a austenita nas regiões intercelulares ainda estão enriquecendo em carbono pelo primeiro estágio da reação, a precipitação de carbonetos já se inicia nas regiões em que a transformação começara primeiro. Este fenômeno leva à diminuição da janela de processo do material. Meier et al. (2013) fizeram observações semelhantes por meio de difração de nêutrons *in situ* e mostraram que a formação da ausferrita é associada a uma assimetria dos picos de difração da austenita, atribuída a fases com cinéticas de transformação diferentes.

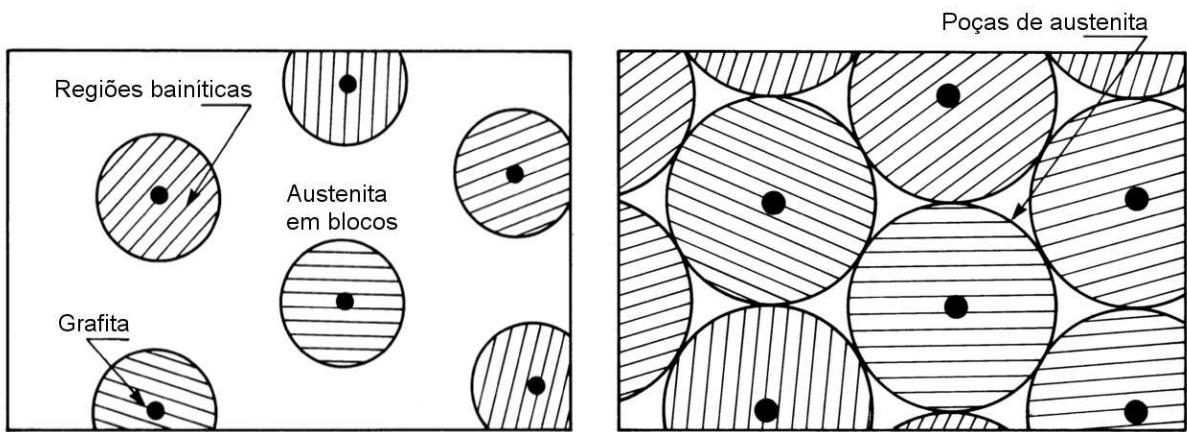


Figura 5 - Esquema representando, de forma simplificada, a evolução da formação de ausferrita em um ADI. A região hachurada corresponde à estrutura de ferrita bainítica entremeada por filmes de austenita enriquecida em carbono. As últimas poças não-trasformadas de austenita geralmente correspondem a contornos de célula eutética. Adaptado de (ARANZABAL et al., 1997).

3.2 CONSIDERAÇÕES SOBRE TRANSFORMAÇÕES DIFUSIONAIS EM LIGAS MULTICOMPONENTES

O atual desenvolvimento das teorias cinéticas de crescimento difusional de fases é em grande parte creditado ao trabalho pioneiro de Zener (1946). Zener construiu um modelo cinético para o crescimento da ferrita a partir da austenita no sistema Fe-C. Para tanto, supôs que as composições na interface entre matriz e precipitado seriam dadas pelas linhas de solubilidade do diagrama de equilíbrio do sistema. Um tratamento mais completo necessita levar em conta vários elementos de liga, o que implica em um grande aumento de complexidade do problema no ponto de vista de modelamento. Particularmente, quando há a adição de elementos substitucionais, a diferença de mobilidade entre os solutos intersticial e substitucionais acarreta em situações de controle cinético com diferentes características, dependendo das forças

motrizes às quais o material está sendo submetido. Assim, dependendo da velocidade da movimentação da interface, convém classificar as condições interfaciais em dois diferentes modos: equilíbrio local e paraequilíbrio.

3.2.1 Equilíbrio local (EL)

A condição de equilíbrio local é caracterizada pela movimentação lenta da interface, de modo a permitir que o equilíbrio local na interface entre precipitado e matriz seja estabelecido. Trata-se da situação assumida por Zener, em a igualdade dos potenciais químicos das espécies na interface entre as duas fases em contato é obedecida. A condição termodinâmica de EL no crescimento de ferrita (α) a partir da austenita (γ) é dada por:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\gamma \quad (3)$$

em que μ_i é o potencial químico do elemento i (C, Mn, Si, Cr, etc) na fase.

No que lhe diz respeito, ainda é possível discernir duas situações de EL, dependendo de como os solutos substitucionais são redistribuídos entre a fase em crescimento e a fase matriz.

Sob baixos super-resfriamentos, ocorre considerável redistribuição dos elementos substitucionais entre as duas fases. Nesta situação, conhecida como equilíbrio local com partição de soluto (EL-P), a difusão dos substitucionais, por ser mais lenta do que a difusão dos elementos intersticiais, controla a movimentação da interface. Os perfis de composição na interface para a condição EL-P são mostrados na Figura 6a.

Sob forças motrizes maiores, a redistribuição do soluto substitucional entre as duas fases é mínima. Neste cenário, chamado de equilíbrio local com partição desprezível de soluto, a composição das fases fora das redondezas da interface é praticamente a mesma. Por sua vez, nas proximidades da interface há a formação de um pico (*spike*) de concentração de soluto (vide Figura 6b), de modo que as condições de equilíbrio sejam estabelecidas na interface e, portanto, a difusão do elemento intersticial controla a cinética da reação. Nesta condição, portanto, a movimentação da interface tende a ser mais rápida do que na situação de EL-P.

3.2.2 Paraequilíbrio (PE)

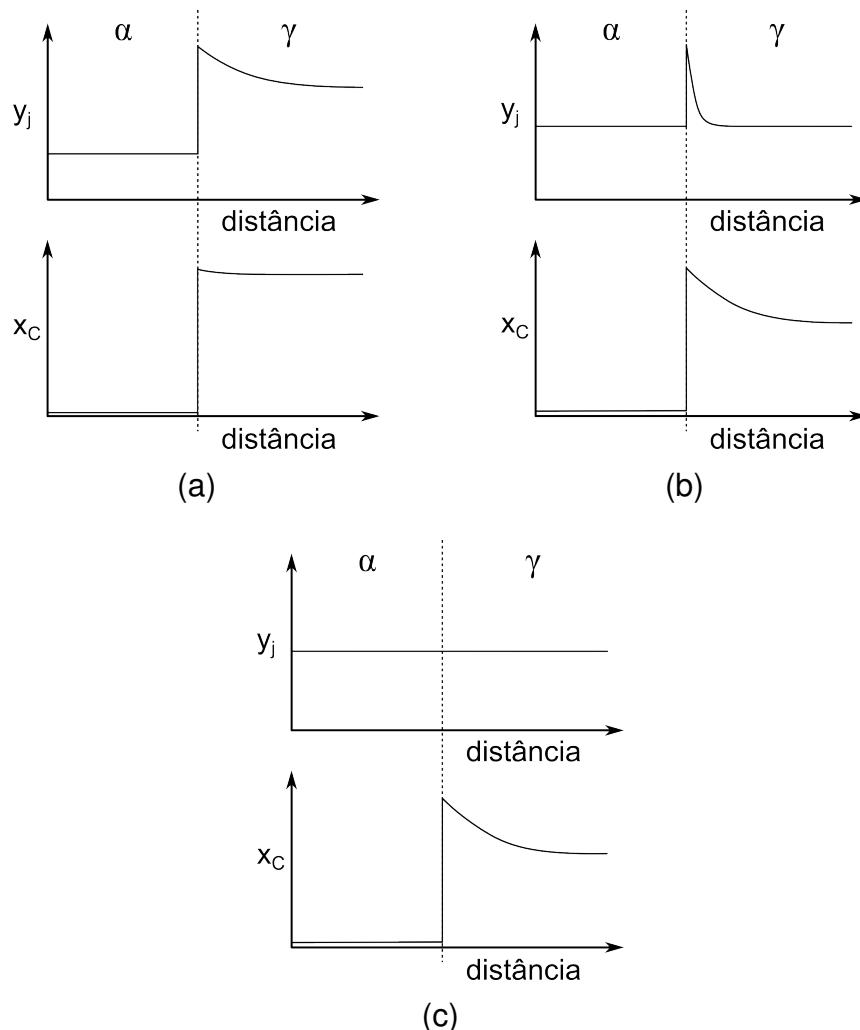


Figura 6 - Perfis de composição (x_C) e fração de sítios substitucionais (y_j) na ferrita (α) e na austenita (γ) segundo os modelos cinéticos de (a) equilíbrio local com partição de soluto (EL-P); (b) equilíbrio local com partição desprezível de soluto (EL-PD); e (c) paraequilíbrio (PE).

Hultgren (1947) observou que, durante a decomposição eutetóide da austenita em ferrita e cementita, o produto formado usualmente herdava a mesma composição de elementos substitucionais da fase matriz. Ele chamou estes produtos de paraferrita e paracementita, em oposição às fases de equilíbrio pleno. Em adição, Hultgren argumentou que o crescimento destas *parafases* ocorreria segundo uma condição termodinâmica específica, denominada paraequilíbrio, na qual duas fases estariam em equilíbrio real uma em relação à outra apenas com respeito aos componentes de maior mobilidade, ou seja, os elementos intersticiais.

A situação de paraequilíbrio ocorre devido à grande diferença de mobilidade entre os solutos substitucionais e o soluto intersticial. Esta situação é passível de ocorrer em baixas temperaturas, quando a difusão dos substitucionais é lenta (HILLERT,

2006). Adicionalmente, se os elementos substitucionais são impedidos de se redistribuir, seus potenciais químicos individuais não podem ser igualados. Dessa maneira, o comportamento termodinâmico do sistema deve ser avaliado pelo potencial químico μ_Z do elemento hipotético Z (GHOSH; OLSON, 2001), de modo a serem obedecidas as relações termodinâmicas que regem o paraequilíbrio:

$$\mu_C^\alpha = \mu_C^\gamma \quad (4a)$$

$$y_j^\alpha = y_j^\gamma \quad (4b)$$

$$\mu_Z^\alpha = \mu_Z^\gamma \quad (4c)$$

em que y_j são as frações de sítios substitucionais do elemento j (Mn, Si, Cr, Ni, etc.) nas fases matriz γ e em crescimento α . Note-se que o potencial químico do elemento teórico Z é definido como a soma dos potenciais químicos dos elementos substitucionais ponderados pelas suas respectivas frações de sítios na fase, isto é:

$$\mu_Z^p = \sum y_j^p \mu_j^p \quad (5)$$

Por sua vez, para um sistema que contém tanto elementos substitucionais, quanto um elemento intersticial (no caso, o carbono), y_j se correlaciona com a fração molar x_j do substitucional na fase pela expressão:

$$y_j = \frac{x_j}{1 - x_C} \quad (6)$$

em que x_C é a fração molar do carbono na fase.

A Figura 6c ilustra esquematicamente os perfis de composição no crescimento da ferrita a partir da austenita obedecendo as condições de paraequilíbrio. É importante ressaltar que, segundo a definição de Hultgren, tanto as fases formadas segundo o mecanismo de paraquilíbrio, quanto pelo mecanismo de equilíbrio local com partição desprezível de soluto são consideradas parafases. Na situação de EL-PD, embora as composições na interface obedeçam o equilíbrio pleno local, os teores médios de substitucionais em cada fase são praticamente os mesmos (HILLERT; ÅGREN, 2004).

3.3 TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA

Nas ligas ferrosas contendo carbono, quando a decomposição eutetóide da austenita, controlada pela difusão dos elementos de liga, é evitada pelo rápido resfriamento do material a partir da temperatura de autenitização, a austenita tende a se

decompor por um mecanismo não difusional na fase metáestável martensita. Nestas ligas a transformação martensítica normalmente gera uma fase de estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado em temperaturas inferiores à temperatura de início da transformação martensítica (temperatura Ms). Em situações especiais é possível que uma martensita de estrutura hexagonal compacta se forme a partir da austenita. Outros sistemas de ligas também apresentam transformação do tipo martensítica, mas a importância tecnológica da martensita de ligas baseadas no elemento ferro supera todas as aplicações dos demais sistemas.

A transformação martensítica em aços carbono é acompanhada de expansão volumétrica do material, tal qual ocorre na formação da ferrita a partir da austenita. Como não há redistribuição de soluto entre as duas fases, o produto resultante herda a composição química da fase ancestral de austenita. A presença dos elementos químicos em solução sólida na martensita, em especial o carbono, desempenha papel crítico em seu endurecimento. A formação da martensita é acompanhada da ocupação de posições assimétricas nos sítios intersticiais octaédricos pelos átomos de carbono, fenômeno que leva ao estabelecimento da tetragonalidade da martensita (ZENER, 1946; HILLERT, 1986). Adicionalmente, a cristalografia da transformação martensítica requer que uma deformação cisalhante seja aplicada à célula unitária da austenita, como teorizado por Bain (BAIN, 1924). Para compensar este cisalhamento, de modo que um plano invariante macroscópico seja mantido entre as duas fases, é necessário que a martensita recém formada sofra uma distorção para ser acomodada na austenita; essa distorção é conhecida como deformação com plano invariante (BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006). Como ilustrado na Figura 7, essa deformação pode ser obtida por meio do escorregamento de planos cristalinos e consequente criação de discordâncias no interior da fase, ou pela criação de defeitos de maclas na martensita.

A tetragonalidade da martensita aumenta com fração de sítios intersticiais ocupados por átomos de carbono. Consequentemente, os defeitos cristalinos relacionados à deformação de plano invariante são mais extensos em ligas de alto carbono. Esse raciocínio leva à conclusão de que a martensita de médio e alto carbono possui elevada dureza, associada, porém, a valores muito baixos de alongamento. Por outro lado, a martensita formada em ligas de baixo carbono pode apresentar estrutura cristalina cúbica de corpo centrado após um certo período de envelhecimento. Speich e Leslie (1972) pontuaram que este fenômeno se deve à segregação do carbono para discordâncias e contornos de ripas de martensita, sendo que o ponto de saturação dos defeitos cristalino ocorre em torno de 0,2%C.

A natureza da deformação de plano invariante é utilizada para classificação da

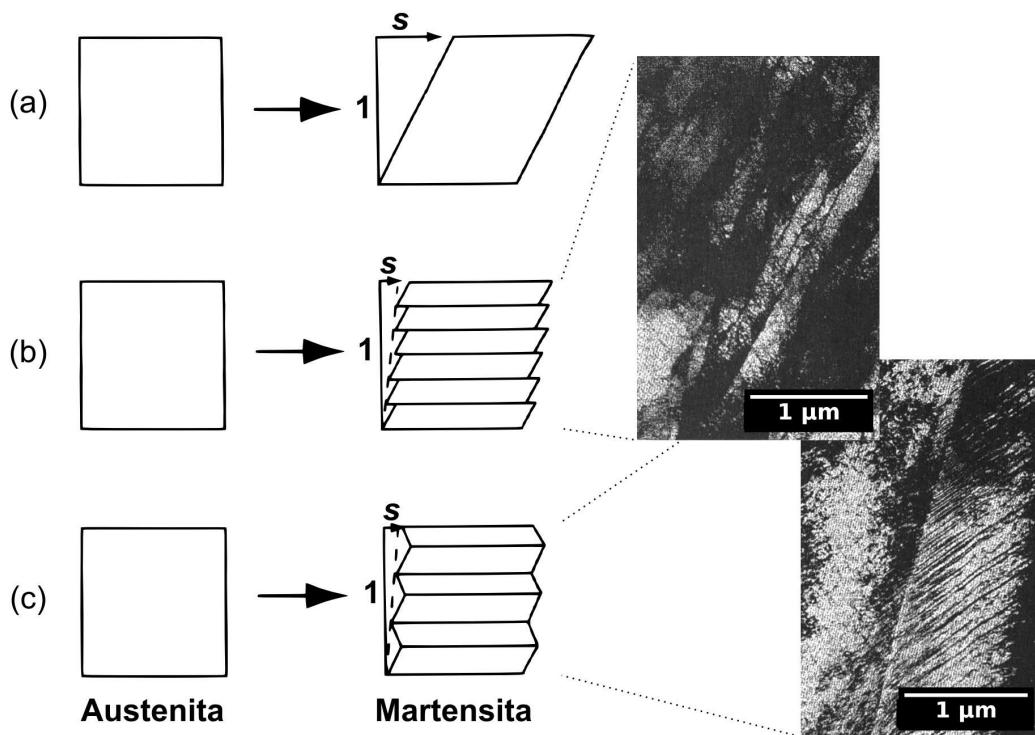


Figura 7 - Figura ilustrando que tanto (b) escorregamento quanto (c) maclação podem compensar o cislhamento s produzido pela deformação de Bain esquematizada em (a). No detalhe, imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão das microestruturas dos dois tipos de martensita. Adaptado de (PORTER; EASTERLING; SHERIF, 2009).

morfologia da martensita. Assim, a martensita acomodada pela formação de discordâncias e acionamento de planos de escorregamento é denominada martensita escorregada ou, em virtude de sua morfologia característica, martensita em ripas. Por sua vez, a martensita constituída de maclas é chamada de martensita maclada ou em placas. A predominância da ocorrência de uma morfologia ou outra está normalmente associada à composição química da austenita antecessora. Como mostra a Figura 8, dada uma composição fixa, a cada morfologia de martensita é associada uma temperatura M_s . O aumento do teor de carbono leva à diminuição simultânea das duas temperaturas M_s , mas esta tendência é maior para a martensita em ripas. Assim, teores de carbono mais elevados favorecem a formação de martensita em placas, enquanto para aços pouco ligados a martensita em ripas predomina. Por sua vez, a têmpera em aços com teores de carbono intermediários gera microestruturas mistas.

Outros elementos de liga também são conhecidos por desempenhar a diminuição da temperatura M_s . De fato, dentre os mais comuns elementos de liga empregados na elaboração de aços e ferros fundidos, apenas o cobalto é conhecido por elevar a temperatura M_s (BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006). Várias equações empíricas

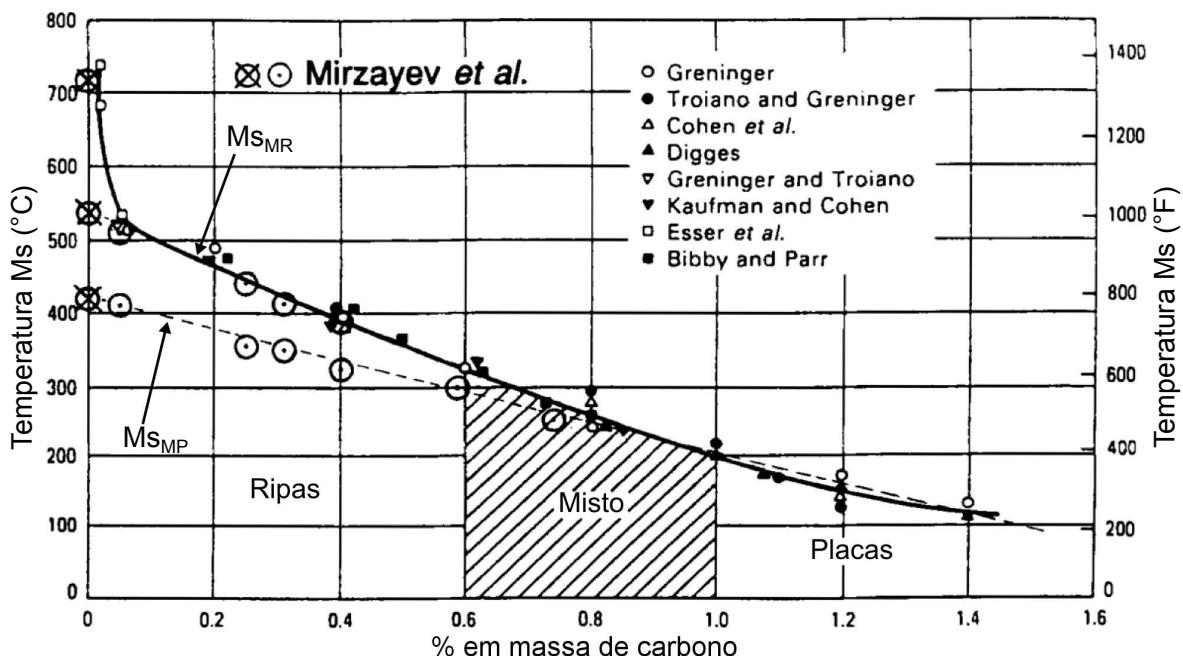


Figura 8 - Variação das temperaturas início de formação da martensita escorregada ou em ripas (Ms_{MR}) e martensita maclada ou em placas (Ms_{MP}) em função da composição de ligas Fe-C. Adaptado de (ZHAO; NOTIS, 1995).

reportadas na literatura foram desenvolvidas para quantificar o efeito dos elementos de liga nesse parâmetro. A mais utilizada é provavelmente a equação de Andrews (1965):

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

em que $\%w_i^{\gamma}$ é a porcentagem em massa do elemento i (C, Mn, Ni, Cr, Mo) dissolvido na austenita. É notável que o efeito do carbono é consideravelmente mais pronunciado do que o dos demais elementos químicos.

A equação de Andrews vale para uma faixa limitada de composições, em geral prevendo razoavelmente bem a temperatura Ms para baixos teores de elementos de liga. Para aços muito ligados, termos de ordem quadrática costumam a pesar na contabilização do efeito do elemento, distanciando a estimativa dos valores experimentais. Além disso, a equação não contabiliza o efeito de alguns importantes elementos de liga empregados na siderurgia moderna, como microligantes (e.g., Ti, Nb, V) e elementos utilizados para supressão da precipitação de carbonetos (Si e Al). Uma compilação das equações empíricas disponíveis na literatura para o cálculo do Ms é disponível no trabalho de Liu et al. (2001), sendo reforçado pelos autores que as equações são somente válidas para aços de baixa liga.

Outro aspecto importante do entendimento da transformação martensítica é a determinação da fração transformada em função da temperatura de reação. Como a transformação martensítica ocorre sem difusão, dada uma taxa de resfriamento fixa, a fração transformada de martensita deve depender apenas do super-resfriamento abaixo da temperatura M_s , e não do tempo de permanência na temperatura de têmpera T_T , como expresso na equação empírica de Koistinen e Marburger (1959):

$$f^{\alpha'} = 1 - f^{\gamma} = 1 - \exp[-\beta(M_s - T_T)] \quad (8)$$

em que $f^{\alpha'}$ e f^{γ} são, respectivamente, a fração transformada de martensita e a fração não-transformada de austenita, enquanto β é um coeficiente de ajuste que em várias ligas assume o valor de $1,1 \times 10^{-2} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Este parâmetro pode sofrer variações de acordo com a composição e parâmetros de tratamento térmico do material. β pode ser determinado sob cada condição por meio de medidas experimentais globais, tais quais as realizadas em experimentos de dilatometria e resistividade elétrica (MOOR, 2009).

Um fato previsto pela equação de Koistinen-Marburger é que ligas com baixas temperaturas M_s devem reter grandes quantidades de austenita não-transformada na temperatura ambiente. Assim, tendo em vista a interpretação da equação de Andrews (equação 7), quanto maior o teor de elementos de liga na austenita (salvo o caso do cobalto), maior sua capacidade de ser retida na temperatura ambiente.

É importante ser ressaltado que a generalização sobre a atuação dos elementos de liga no controle da proporção das fases após a têmpera só é possível porque a mistura martensita + austenita está distante do equilíbrio termodinâmico. Bhadeshia e Honeycombe (2006) classificam elementos de liga nos aços em duas categorias: alfa-gênicos e gamma-gênicos, ou seja, estabilizadores da ferrita (fase α) ou da austenita (fase γ). Nesta distinção, os elementos são classificados de acordo com sua capacidade de ampliar ou contrair o campo austenítico do ferro em temperaturas elevadas, segundo o diagrama de equilíbrio. Esse argumento leva, por exemplo, a afirmações aparentemente contraditórias, mas verídicas, como o fato do elemento cromo contrair o campo austenítico, mas, quando em solução sólida na austenita, favorecer a retenção da austenita após a têmpera do material.

Neste texto, o conceito de estabilidade da austenita foi adotado em um sentido menos rigoroso, denotando a capacidade da fase manter suas propriedades após sua exposição a solicitação mecânica e condições cinéticas (tempo e temperatura) favoráveis para sua decomposição.

3.3.1 Estabilidade mecânica da austenita e efeito TRIP

Ainda que a austenita seja retida à temperatura ambiente, em decorrência de sua metaestabilidade termodinâmica, caso seja fornecida alguma espécie de ativação ao material esta fase pode se decompor em produtos que reduzem a energia livre do sistema. O efeito TRIP (*Transformation-induced plasticity*) acontece quando a austenita é submetida a um trabalho de deformação plástica e se transforma em martensita. A transformação martensítica induzida por tensões locais tem o efeito de aliviar a concentração de tensões, aumentando a taxa de encruamento e promovendo deformação homogênea, com consequentes melhorias na resistência, ductilidade e tenacidade do material (BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006).

Em aços inoxidáveis austeníticos este fenômeno é bem conhecido. Nestas ligas, a deformação plástica leva primeiramente à formação de martensita hexagonal nucleada nas falhas de defeito de empilhamento (maclas), sendo subsequentemente transformada em martensita tetragonal (BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006). O efeito TRIP, no entanto, só ocorre quando a deformação é aplicada em temperaturas abaixo de uma temperatura M_d característica da fase. Quanto maior a temperatura, maior a energia de defeito de empilhamento (EDE) da austenita e, portanto, menor é a força motriz para a transformação ocorrer. A temperatura M_d define termodinamicamente o ponto em que o trabalho de deformação aplicado ao material é compensado pelo aumento da EDE (De Cooman, 2004) e a força motriz para transformação é nula.

A temperatura M_d pode ser utilizada como um parâmetro para se verificar se o fenômeno TRIP trará os benefícios mencionados acima. Não é desejável que a temperatura M_d seja maior do que a temperatura de utilização do material, de modo que o fenômeno TRIP não ocorra. Por outro lado, caso a austenita se deforme sob aplicação de tensões/deformações muito pequenas, o material também não terá melhoria em ductilidade. Reporta-se na literatura que há uma quantidade ótima de carbono na austenita retida que aumenta o alongamento; valores muito baixos ou muito altos não produzem melhoria do alongamento (REISNER et al., 1997; VANDERSCHUEREN et al., 1999).

Além disso, o condicionamento da microestrutura também afeta a estabilidade mecânica da austenita. Tamanho, morfologia e distribuição da austenita na microestrutura são variáveis que definem o comportamento mecânico desta fase (TIMOKHINA; HODGSON; PERELOMA, 2004). Grãos menores de austenita contêm menos sítios potenciais para nucleação de martensita. Assim, regiões que contêm grãos grosseiros e/ou blocos isolados de austenita tendem a ser mais instáveis e transformam-se

facilmente, contribuindo pouco para o aumento da ductilidade. Por outro lado, grãos submicrométricos de austenita possuem menor tendência de se transformar e a austenita acaba sofrendo intenso encruamento, contribuindo pouco com o efeito TRIP (BAI; Di Chiro; YUE, 1998). Por sua vez, materiais que apresentam austenita na forma de filmes entre subunidades de bainita isenta de carbonetos e entre ripas de martensita apresentam melhor comportamento em relação ao alongamento (TAKAHASHI; BHADESHIA, 1991; XIONG et al., 2013).

Ligas modernas são produzidas com quantidades controladas de austenita estabilizada para se beneficiar do efeito TRIP. Um exemplo destes aços multifásicos que já tem atingido alto volume de aplicações são chapas de aços TRIP (*TRIP-assisted steels*) para aplicações na indústria automotiva. Estes aços contém uma estrutura de ferrita equiaxial produzida pela austenitização parcial no campo intercrítico e bainita isenta de carbonetos entremeada com austenita retida, produzida por um tratamento de austempera. Assim como nos ADIs, o projeto de liga destes aços contém teores controlados de silício, alumínio ou fósforo para evitar a precipitação de carbonetos durante a reação bainítica, permitindo a partição de carbono para estabilizar a austenita não transformada (De Cooman, 2004; BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006).

O processo de Têmpera e Partição também tem como objetivo a produção de microestruturas multifásicas contendo austenita retida estabilizada à temperatura ambiente. Este tópico é abordado na próxima seção do texto.

3.4 O PROCESSO DE TÊMPERA E PARTIÇÃO (T&P)

O caráter frágil da martensita como temperada exige que tratamentos térmicos subsequentes sejam aplicados ao material para que exigências de tenacidade sejam obedecidas. O tratamento de revenimento consiste do tratamento isotérmico da martensita em temperaturas na faixa de 150 a 700 °C. O propósito do revenimento é fornecer ativação térmica ao material para que a microestrutura se aproxime do estado de equilíbrio, promovendo a decomposição da austenita não-transformada (retida) e o alívio da supersaturação de carbono da martensita para formação de microestruturas que minimizam a energia livre do sistema (BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006). As microestruturas da martensita revenida dependem da temperatura de revenimento, mas na comumente consistem de uma mistura de carbonetos e de martensita empobrecida em carbono.

A redistribuição do carbono da martensita para a austenita durante o revenimento é um fato conhecido a longa data (MATAS; HEHEMANN, 1960). No entanto, sobre-

tudo devido à formação de carbonetos desde as etapas iniciais do revenimento, até recentemente este fato nunca fora aproveitado para o desenvolvimento de microestruturas de interesse tecnológico. Em 2003, Speer et al. (2003) afirmaram que quando a precipitação de carbonetos é suprimida, a *partição* do carbono da martensita para austenita poderia ser conseguida mesmo a altas temperaturas. Neste trabalho os autores apresentaram um modelo termodinâmico para determinar o teor de carbono na austenita e predição da microestrutura após a partição de carbono. Baseado nestes conceitos de controle da fração transformada de martensita e de estabilização da austenita pelo seu enriquecimento de carbono, os autores sugeriram uma nova rota de tratamento térmico denominada Têmpera e Partição (T&P).

O processo T&P é esquematizado na Figura 9. Após a austenitização total ou parcial da liga, o material é temperado até uma temperatura de têmpera T_T abaixo da temperatura M_s para produzir uma mistura controlada de martensita e austenita. Em seguida, na etapa de partição, o material é mantido em um patamar isotérmico em uma temperatura de partição T_P igual ou superior a T_T para permitir a partição de carbono da martensita para a austenita. Como mencionado anteriormente, o carbono em solução sólida diminui a temperatura M_s da austenita, eventualmente para temperaturas inferiores à ambiente, estabilizando-a à temperatura ambiente. A viabilidade do processo T&P depende da supressão da precipitação de carbonetos durante a etapa de partição, que consumiriam parte do carbono que outrora seria particionado para a austenita. Para tanto, são empregados elementos de liga que retardam essas reações, como os já citados silício, alumínio e fósforo.

Uma vez que permite controlar de uma forma relativamente fácil a microestrutura do material, o processo T&P é capaz de produzir a partir de uma mesma formulação de liga, materiais com diferentes comportamentos mecânicos. A martensita particionada confere resistência mecânica semelhante àquela obtida durante o tratamento de revenimento, enquanto a austenita confere ductilidade e tenacidade em decorrência do fenômeno TRIP (MATLOCK; SPEER, 2010). Por estes motivos, materiais temperados e particionadas tem sido produzidos no desenvolvimento de chapas de aços de alta resistência, atingindo combinações de propriedades correspondentes a uma classe inteiramente nova de aços.

Matlock, Bräutigam e Speer (2003) conduziram uma investigação inicial do conceito T&P em barras de aços médio carbono (0,35% em massa) microligado. Os autores verificaram grande quantidade de austenita retida enriquecida em carbono no produto final, embora aparente formação de carbonetos de transição não fora evitada durante a etapa de partição. Gendermann apud (SPEER et al., 2004) examinou as

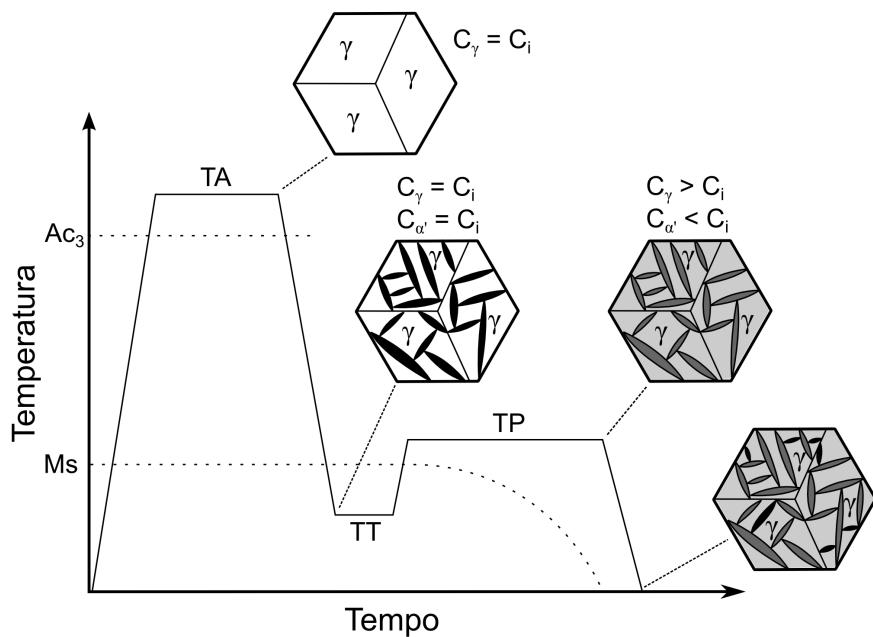


Figura 9 - Figura esquemática do tratamento de Têmpera e Partição (T&P). T_A , T_T e T_P representam as temperaturas de austenitização, de têmpera e do tratamento de partição, enquanto C_i , C_γ e $C_{\alpha'}$ representam as concentrações de carbono inicial, da austenita e da martensita, respectivamente. Adaptado da referência (EDMONDS et al., 2006).

propriedades mecânicas de aço AISI 9260 modificado com adição de teores elevados de Si (2% em massa) submetido ao processo T&P, avaliando as variáveis temperatura de têmpera e tempo e temperatura de partição. Quantidades de austenita próximas a 30% em volume foram obtidos para amostras temperadas a 190 °C e particionadas a 500 °C por 10 segundos. Quantidades significativas de austenita retida não foram obtidas quando o material foi temperado e revenido, enquanto menores valores de dureza foram obtidos para o material austemperado.

Como mencionado na seção 3.3.1, aços TRIP contém quantidades significativas de austenita estabilizada, esta produzida pela interrupção da reação bainítica durante a estase, e também fazem uso de elementos de liga para suprimir a precipitação de carbonetos. Dessa forma, é natural que ligas semelhantes às utilizadas nestes aços sejam submetidas ao processo de Têmpera e Partição. Streicher et al. (2004) avaliaram os aspectos de transformações de fases e a resposta a solicitações mecânicas de um aço ligado ao silício (1,63% em massa) submetido ao processo T&P. Variações do processamento envolveram a realização do tratamento térmico em uma ou duas etapas. As combinações de propriedades dos materiais temperados e particionados forneceram valores semelhantes de resistência à tração associados a valores de alon-

gamento mais elevados do que a classe de aços martensíticos. Estes resultados, comparados a outras classes de aços modernos, são mostrados na Figura 10.

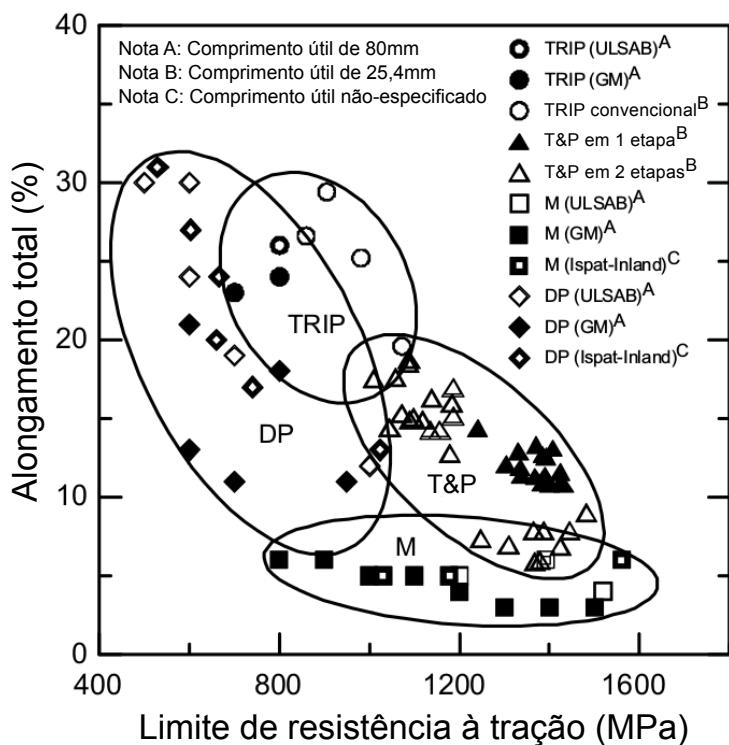


Figura 10 - Alongamento total versus limite de resistência à tração agrupados segundo classes de aços TRIP, Dual Phase (DP), martensítico (M) e T&P tratados em uma ou duas etapas (STREICHER et al., 2004).

Alinhado ao escopo do presente trabalho, um grupo de estudantes de graduação da *Colorado School of Mines* examinaram a viabilidade do processo de Têmpera e Partição em um ferro fundido nodular, obtendo quantidade substancial de austenita retida enriquecida em carbono e aumento de resistência mecânica em relação ao ferro fundido nodular austemperado. Entretanto, a quantidade de austenita retida foi menor do que a obtida pelo tratamento de austêmpera, implicando em perda de ductilidade. Os autores comentam que os resultados obtidos foram difíceis de interpretar diante das diferenças entre as frações de fase obtidas durante a têmpera, da precipitação de carbonetos e do comportamento das amostras durante a partição, concluindo que experimentação adicional deveria ser realizada para melhor caracterização do fenômeno (SPEER et al., 2004).

No grupo de pesquisa em que se insere o presente trabalho, Silva (2013) avaliou a microestrutura e o comportamento mecânico de duas ligas comerciais de ferro fundido com alto manganês ($> 0,5\%$) tratadas pelo processo T&P. Silva observou extensas regiões de ausferrita na microestrutura dos materiais tratados termicamente

e a ocorrência de uma janela de processo, análoga à precipitação de carbonetos no segundo estágio da reação bainítica no ADI. Os materiais produzidos apresentaram propriedades nos limites da especificação da norma ASTM A897 para ferros fundidos austemperados. Em um trabalho recente, Silva et al. (2014) discutiram que as propriedades baixas, ainda que dentro das especificações para ADIs, foram consequência da superposição das janelas de processo das regiões de contorno de célula eutética e próximas aos nódulos. Dessa forma, para incremento das propriedades do ferro fundido T&P, o teor de manganês haveria de ser diminuído e a inoculação aumenta, minimizando os problemas associados à segregação.

3.4.1 Termodinâmica da partição de carbono no processo T&P

Para compreender as condições termodinâmicas que definem o equilíbrio após o tratamento T&P, Speer et al. (2003) inicialmente assumiram que a redistribuição de carbono entre martensita e austenita ocorreria sem a movimentação da interface. Adicionalmente, como a martensita herda a composição da austenita após a têmpera, a martensita particionada, resultante da relaxação do carbono, deve manter a mesma razão de elementos substitucionais que a austenita. Segundo a definição de Hultgren, portanto, a martensita particionada trata-se essencialmente de paraferrita.

Inicialmente esta condição foi chamada de *Constrained Paraequilibrium*, ou Paraequilíbrio Restringido (PER), dada a semelhança com as ideias de Hultgren, com o adendo de que é imposta uma restrição de que os átomos de ferro e substitucionais permanecem completamente imóveis durante a partição de carbono. Dessa forma, a condição proposta prevê que a fração de sítios substitucionais permanece equivalente na austenita e na martensita (equação 4a) e que a igualdade entre os potenciais químicos de carbono na martensita e na austenita também é obedecida (equação 4b). Entretanto, em troca da imposição de que interface martensita/austenita deve permanecer imóvel, a condição de igualdade dos potenciais químicos do elemento hipotético Z, representada pela equação 4c, não pode mais ser mantida. Assim, a condição de metaestabilidade é atingida pela minimização da energia livre, dadas as restrições estabelecidas.

Em trabalhos recentes, a condição de paraequilíbrio restrinido tem sido referenciada por *Constrained Carbon Equilibrium*, ou Equilíbrio Restringido de Carbono (ECC), após discussão realizada entre Speer e colaboradores e Hillert e Ågren (HILLERT; ÅGREN, 2004; SPEER et al., 2005; HILLERT; ÅGREN, 2005). Hillert e Ågren (2004) argumentaram que a relação entre paraequilíbrio e a definição de paraequilíbrio

restringido seria mínima, pois: a) paraequilíbrio já se trata de um equilíbrio restrin-gido; b) paraequilíbrio se refere a condições em que ocorre movimentação de interface; c) a redistribuição de elementos substitucionais próximo à interface é praticamente inevitável; d) devido ao requerimento de minimização de energia livre, o PER seria apenas aplicável para o estado final, enquanto a condição de paraequilíbrio se aplica para o crescimento de uma nova fase; e) a redistribuição dos elementos substitucionais para a interface martensita/austenita teria efeito desprezível na redistribuição do carbono entre as duas fases, já que esta é controlada pelas atividades do carbono. O resultado da equilibração de carbono, portanto, seria independente das condições da interface martensita/austenita.

Em resposta a Hillert e Ågren, Speer et al. (2005) pontuaram que, em essência, o conceito proposto de PER é similar ao de paraequilíbrio, estendido ao ponto de quando a interface permanece imóvel e que não veriam motivo para que houvesse confusão entre as terminologias adotadas. Posteriormente, Hillert e Ågren (2005) reconheceram que a discussão sobre a relação entre paraequilíbrio e PER adquirira características filosóficas e que se tratava, de fato, em aceitar a ampliação do conceito de paraequilíbrio para além de seu campo de aplicação original. Hillert e Ågren assinalaram que seria desejável preservar o conceito original e sugeriram a utilização do termo *Constrained Carbon Equilibrium*, apresentado anteriormente. Atualmente esta terminologia parece ter adquirido aceitação geral e vem sendo utilizada desde então (EDMONDS et al., 2006; SPEER et al., 2007). No Brasil, as recentes teses sobre Têmpera e Partição tem adotado a denominação *Equilíbrio Constrito de Carbono* (ECC) (MARTINS, 2007; MASSARI DE SOUZA COELHO, 2008), também adotada no presente trabalho.

3.4.1.1 Cálculo do ECC para ligas Fe-C

O cálculo do ECC em uma determinada liga ferrosa depende de dois principais parâmetros de entrada: a composição química — em especial, o teor de carbono da liga — e a fração inicial de austenita não transformada (ou, alternativamente, a fração de martensita) (SPEER et al., 2003). Para uma dada condição de austenitização (plena ou parcial), a fração inicial austenita não transformada f_i^γ depende da temperatura da têmpera T_T aplicada ao material e pode ser estimada pela equação de Koistinen-Marburger (equação 8), apresentada anteriormente. Além disso, uma vez que a condição de equilíbrio restrin-gido de carbono impõe uma restrição geométrica ao sistema (imobilidade da interface), o cálculo do ECC requer, além de dados termodinâmicos obtidos na literatura ou por simulações termodinâmicas, equações

secundárias que caracterizam a conservação dos constituintes na microestrutura.

Lobo e Geiger (LOBO; GEIGER, 1976; LOBO; GEIGER, 1976) determinaram as atividades para o carbono na ferrita e na austenita no sistema Fe-C em relação ao estado padrão da grafita. Para este caso simplificado, é possível ilustrar o problema do cálculo do ECC para um aço carbono. É conveniente, neste caso, expressar os dados na seguinte forma simplificada obtida por Bhadeshia (1981):

$$RT \ln \frac{\Gamma_C^\alpha}{\Gamma_C^\gamma} = 76789 - 43,8T - (169105 - 120,4)x_C^\gamma \quad (9)$$

em que Γ^α e Γ^γ são respectivamente os coeficientes de atividade Henriana do carbono na ferrita e na austenita, x_C^γ é a fração molar de carbono na austenita, R é a contante universal dos gases, equivalente a aproximadamente $8,314 \text{ J} * \text{mol}^{-1} * \text{K}^{-1}$, e T é a temperatura absoluta.

Como a atividade do carbono na fase é calculada pelo produto do coeficiente de atividade pela fração molar de carbono (i.e., $a_C = \Gamma_C x_C$), a condição que leva à equivalência das atividades e dos potenciais químicos do carbono nas duas fases (equação 4a) é dada pela equação:

$$x_C^\alpha = x_C^\gamma \exp \left[-\frac{76789 - 43,8T - (169105 - 120,4T)x_C^\gamma}{RT} \right] \quad (10a)$$

em que x_C^α é a fração molar de carbono na ferrita.

As demais equações constitucionais definem o problema por completo:

$$f_{ECC}^\gamma (1 - x_{C_{ECC}}^\gamma) = f_i^\gamma (1 - x_{C_i}^\gamma) \quad (10b)$$

$$f_{ECC}^\alpha x_{C_{ECC}}^\alpha + f_{ECC}^\gamma x_{C_{ECC}}^\gamma = x_{C_i}^\gamma \quad (10c)$$

$$f_{ECC}^\alpha + f_{ECC}^\gamma = 1 \quad (10d)$$

em que $x_{C_i}^\gamma$ é o teor de carbono inicial da austenita, $x_{C_{ECC}}^\alpha$ e $x_{C_{ECC}}^\gamma$ são os teores de carbono na martensita e na austenita na condição de equilíbrio restringido de carbono e f_{ECC}^α e f_{ECC}^γ são as frações molares de martensita partionada e austenita na condição de ECC.

A equação 10b estabelece o balanço de massa dos átomos de substitucionais entre a austenita não-transformada inicial e austenita na condição de ECC. Note-se que a fração molar da austenita varia dependendo do teor de carbono adquirido após a relaxação de carbono. Essa percepção, inicialmente não intuitiva, dada a hipótese de

interface imóvel, encontra justificativa no fato de que a fração molar da fase depende também da fração de sítios intersticiais ocupados. Assim, variações sutis na fração molar da austenita são oriundas da maior ou menor ocupação dos sítios intersticiais por átomos de carbono.

Por sua vez, a equação 10c denota um balanço de carbono pela soma ponderada dos teores de carbono na martensita e na austenita. A equação 10d estabelece a relação entre as frações de fase, que devem somar a unidade no caso de austenitização plena, ou um valor menor do que um, equivalente à fração de austenita obtida após o tratamento de austenitização.

A condição de ECC é representada pela solução simultânea das quatro equações 10a–10d para as quatro variáveis desconhecidas $x_{C_{ECC}}^\alpha$, $x_{C_{ECC}}^\gamma$, f_{ECC}^α e f_{ECC}^γ . A resolução deste sistema não-linear deve ser feita numericamente, pois não apresenta solução analítica.

A formulação descrita acima é estritamente aplicável ao caso do sistema Fe-C, mas pode ser utilizada com considerável fidelidade para aços de baixa liga (SPEER et al., 2003). Para que o método adquira caráter rigoroso para as demais ligas, as equações 9 e 10a devem ser modificadas para as atividades do carbono expressas em função dos devidos parâmetros de interação do carbono com os demais elementos de liga. Alternativamente, as atividades do carbono na ferrita e na austenita podem ser determinados utilizando cálculos de termodinâmica computacional.

3.4.1.2 Equilíbrio Constrito de Carbono acompanhado de precipitação de carbonetos (ECC0)

O modelo ECC proposto por Speer requer um conjunto de condições ideais. A interface martensita/austenita deve ser imóvel, os potenciais químicos de carbono na martensita e austenita são iguais e reação competitivas, como a precipitação de carbonetos e a reação bainítica, devem ser totalmente suprimidas. Como ferramenta para planejamento de ligas o modelo ECC se mostrou útil, mas resultados experimentais recentes questionam a validade do modelo para a maioria das aplicações. A migração da interface martensita/austenita tem sido reportadamente observada, direta e indiretamente, por vários autores. A precipitação de carbonetos de transição tem se demonstrado praticamente inevitável para a maioria das ligas submetidas ao processo T&P e a reação bainítica nem sempre é evitada, nem mesmo em ligas cuidadosamente planejadas.

Toji, Miyamoto e Raabe (2015) propuseram um modelo aprimorado para o en-

tendimento da termodinâmica do processo T&P ao considerar a mudança da energia livre devido à precipitação de carbonetos. No modelo então chamado de “Equilíbrio Constrito de Carbono acompanhado de precipitação de carbonetos”, ou ECC θ (em inglês, “Constrained Carbon Equilibrium accompanied by θ precipitation”, CCE θ), os carbonetos (θ) precipitados no interior da martensita estabelecem o equilíbrio metaestável com esta fase. A austenita por sua vez, estabelece o equilíbrio local de carbono em relação à mistura martensita + carbonetos. A condição ECC θ é representada pela construção na Figura 11 para dois carbonetos diferentes com diferentes energias livres. O equilíbrio metaestável entre a martensita e os carbonetos restringe o potencial químico do carbono a um valor fixo. Consequentemente, o potencial químico do carbono na austenita e o teor de carbono na austenita (w_C^γ) também são forçados a valores constantes. Dessa forma, contrastando o modelo ECC, o carbono na austenita não depende da fração inicial de martensita, mas apenas da energia livre do carboneto precipitado na martensita. Carbonetos menos estáveis (menor energia livre) implicam em maiores concentrações de carbono na austenita, como mostra a construção da Figura 11.

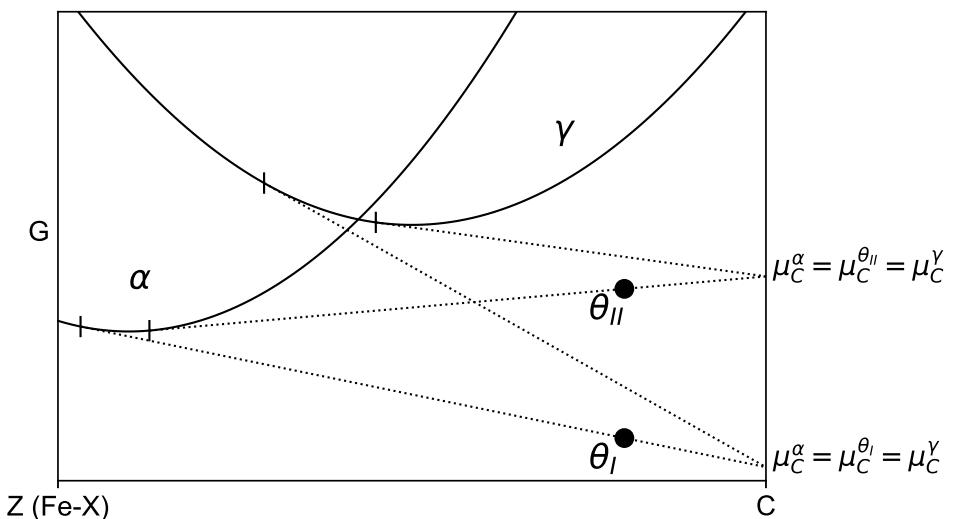


Figura 11 - Desenho esquemático ilustrando as configurações de energias livres e potenciais químicos (μ_C) de acordo com o modelo ECC θ .

A aplicação do modelo ECC θ esbarra no particular desafio da falta de dados termodinâmicos disponíveis sobre as energias livres dos carbonetos de transição. Recentemente, alguns grupos de pesquisa têm tentado determinar as propriedades termodinâmicas de carbonetos de transição por cálculos de primeiros princípios. De toda forma, Toji e colaboradores avaliaram o modelo ECC θ assumindo cementita de ortoe-

quilíbrio (ortocementita) — isto é, correspondente ao equilíbrio metaestável, formada com partição dos solutos substitucionais —, cementita de paraequilíbrio (paracementita) e cementita com dissolução parcial de silício.

3.4.2 Reações competitivas durante o processo T&P

3.4.2.1 Precipitação de carbonetos

A precipitação de carbonetos durante a etapa de partição do processo T&P pode ser interpretada sob o ponto de vista das reações que ocorrem durante o revenimento da martensita. A baixas temperaturas de revenimento é observada a formação de finas dispersões de carbonetos ϵ , de estrutura hexagonal compacta, e dependendo do teor de carbono, também é possível observar carbonetos de estrutura ortorrômbica η e χ . No atual entendimento das reações de revenimento é interpretado que estes carbonetos — por vezes chamados de carbonetos de transição ou intermediários — subsequentemente se transformam em precipitados de cementita (SPEICH; LESLIE, 1972). Evitar a precipitação de carbonetos é de fundamental importância para se obter quantidades consideráveis de austenita estabilizada por carbono durante o processo T&P. Por outro lado, carbonetos de transição não são geralmente considerados prejudiciais para as propriedades mecânicas da martensita revenida, embora a formação de cementita seja aspecto de preocupação (KRAUSS, 1983). Dessa forma, é de particular interesse a compreensão dos parâmetros de tratamento térmico e dos efeitos dos elementos de liga na evolução da precipitação de carbonetos durante o processo T&P.

É bem estabelecido que o silício possui um papel importante no retardamento da precipitação da cementita a partir da martensita e da austenita e na transição de carbonetos intermediários para cementita. De fato, este é um dos principais conceitos utilizados no desenvolvimento do processo de Têmpera e Partição. Isto acontece devido à solubilidade desprezível do silício na cementita (OWEN, 1951; BARNARD et al., 1981), implicando que a cinética da precipitação seja controlada pela expulsão do silício da cementita em crescimento para a fase adjacente. Uma vez que as etapas de revenimento/partição se dão normalmente em baixas temperaturas, a reação é lenta.

É possível argumentar que devido à baixa mobilidade do silício, a precipitação de cementita obedeceria condições de paraequilíbrio e, consequentemente, seria muito mais rápida do que quando a redistribuição de elementos substitucionais acontece. Ghosh e Olson (2002) estudaram este possível cenário realizando simulações de ci-

nética de precipitação assumindo condições interfaciais de paraquilibrium. Kozeschnik e Bhadeshia (2008) também exploraram este possível cenário e teorizaram que o crescimento de paracementita estaria associado a uma redução da força motriz para precipitação, consequentemente implicando em uma cinética mais lenta. Os autores mostraram, também por meio de cálculos cinéticos, que isto de fato ocorre para a precipitação da cementita a partir da austenita, embora o modelo tenha falhado em prever o mesmo fenômeno na precipitação da cementita a partir da ferrita supersaturada em carbono (martensita). Os autores justificaram o resultado pelo aprisionamento dos átomos de carbono em defeitos cristalinos na martensita, de modo que o fator controlador da reação seria a eliminação dos defeitos para disponibilização do carbono para formação da cementita.

Embora o silício seja efetivo no retardamento da precipitação da cementita, o mesmo não pode ser dito sobre seu efeito na precipitação dos carbonetos de transição. Owen (1954) e Kenneford e Williams (1957) mostraram que a cinética do primeiro estágio de revenimento, associada à decomposição da martensita em uma mistura de carbonetos ϵ e martensita de baixo carbono, é pouco afetada pela presença do silício na liga, enquanto a precipitação de cementita em temperaturas mais elevadas é progressiva e consideravelmente atrasada por adições de silício. Reisdorf (1963) mostrou por análises de microsonda eletrônica que durante o revenimento de aços contendo 0,4%C e 1,40%Si a relação Si:Fe nos carbonetos de revenimento diminui de acordo a transição de carbonetos ϵ para cementita. Este resultado sinaliza uma maior tolerância dos carbonetos ϵ ao silício, justificando sua cinética característica. Adicionalmente, a diferença de solubilidades nos carbonetos demanda a partição de silício durante a transição $\epsilon \rightarrow$ cementita.

3.4.2.2 Reação bainítica e decomposição da austenita em temperaturas próximas à temperatura Ms

A decomposição isotérmica da austenita em temperaturas próximas à temperatura Ms tem sido relatada em uma série de ligas ferrosas. Nestas ligas, uma transformação lenta e isotérmica pode ser observada a baixas temperaturas, ao contrário da cinética rápida, controlada pela nucleação, da martensita atérmica. Diferentes reações são associadas aos produtos formados nesta faixa de temperatura, a citar, a formação de martensita isotérmica a reação bainítica.

A transformação isotérmica da martensita tem sido extensamente estudada em ligas Fe-Ni-Mn em baixas temperaturas (KAUFMAN; COHEN, 1958; PATI; COHEN,

1969). Assim como na formação da martensita atérmica, o crescimento das placas de martensita isotérmica é extremamente rápido, por um mecanismo displacivo, envolvendo uma deformação cisalhante na austenita. Por outro lado, a nucleação deste produto é relativamente lenta, o que permite a determinação das taxas de nucleação envolvidas neste processo (PATI; COHEN, 1969).

Por sua vez, a observação de martensita isotérmica em ligas contendo carbono é cinética e microestruturalmente associada ao estudo da reação bainítica em temperaturas próximas ao Ms. Howard e Cohen (1947) observaram a formação de bainita em temperaturas inferiores ao Ms em ligas Fe-C e Fe-Ni-C, precedida por um tempo de incubação. Os autores reportaram que em uma liga hipereutetóide houve uma mudança anômala na cinética do início da reação em temperaturas ligeiramente acima do Ms, microestruturalmente associada com a formação de um produto em formato de placa finas. Schaabber (1955) determinou por medidas dilatométricas e magnéticas uma reação em dois estágios em temperaturas próximas à temperatura Ms em uma liga Fe-1,16%C, sugerindo que o primeiro estágio estaria associado à formação de martensita isotérmica, enquanto o estágio subsequente estaria relacionado à reação bainítica.

Radcliffe e Rollason (1959) observaram a ocorrência da aceleração da reação bainítica em temperaturas próximas da temperatura Ms, em ligas hipo e hipereutetóides. Os autores chamaram este fenômeno de *swing back*. Este fenômeno ocorreria em temperaturas abaixo do Ms em ligas hipoeutetóides e acima do Ms em ligas hipereutetóides. Oka e Okamoto (OKAMOTO; OKA, 1985; OKA; OKAMOTO, 1988) realizaram um estudo sistemático sobre o comportamento da cinética da decomposição da austenita em tratamentos isotérmicos em temperaturas próximas ao Ms em várias ligas Fe-C hipereutetóides, também observando o fenômeno da aceleração da decomposição da austenita nesta faixa de temperaturas. Eles observaram um produto em forma de “finas linhas pretas” e, mediante análise cristalográfica, concluíram que a fase consistia de martensita formada isotermicamente. Adicionalmente, Oka e Okamoto também concluíram que a presença deste produto desempenhara papel na formação de bainita inferior e martensita isotérmica lenticular.

Mais recentemente, Bohemen, Santofimia e Sietsma (2008) reportaram evidências de transformação isotérmica da austenita em temperaturas inferiores ao Ms em aços de baixa liga (Mn e Si) e baixo carbono. Kim e colaboradores (KIM et al., 2011; KIM et al., 2012) relataram a formação de um produto isotérmico em uma liga de baixo carbono durante o processo de Têmpera e Partição. Foram identificadas diferenças morfológicas, cristalográficas e mecânicas entre os produtos isotérmico e atérmico.

A formação de produtos isotérmicos próximos à temperatura Ms é de crucial importância no entendimento da partição de carbono o processo de têmpera e de partição. Clarke et al. (2008) analisaram dois possíveis mecanismos de partição de carbono durante o processo T&P: (i) partição de carbono da martensita supersaturada para a austenita e (ii) formação de bainita isenta de carbonetos. Eles concluíram que as quantidades de austenita observadas experimentalmente são muito superiores àquelas preditas pelo cálculo teórico considerando a formação de ferrita bainítica e que, portanto, o mecanismo de partição de carbono a partir da martensita é mais consistente com os resultados experimentais. Os autores veem a formação de bainita isenta de carbonetos um mecanismo competitivo no sentido de diminuir a fração de austenita durante a etapa de partição.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

O ferro fundido nodular utilizado neste trabalho foi fundido pela empresa Tupy S/A. O material foi fundido na forma de blocos em Y conforme especificação da norma NBR 6916 (Figura 12) para extração de corpos de prova para ensaios mecânicos. A liga foi fundida em forno de indução a cadiño com capacidade de nove toneladas e operado em frequência de rede. Os blocos foram vazados em moldes confeccionados em processo de caixa fria (areia de sílica com resina fenólica uretânica).

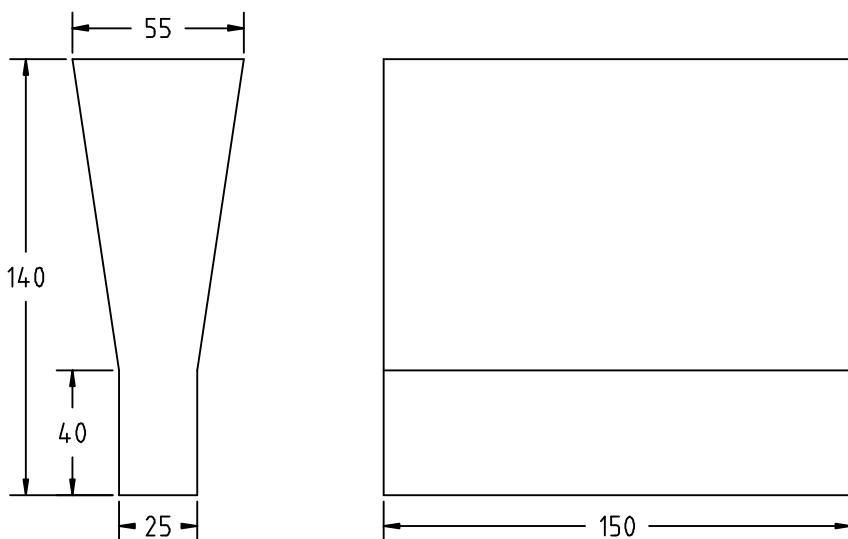


Figura 12 - Desenho esquemático do bloco em Y especificado pela norma NBR 6916 para extração de corpos de prova de ensaios mecânicos. Dimensões em milímetros.

Durante o projeto da liga procurou-se utilizar baixos teores de manganês e o maior grau de inoculação possível. Estas medidas foram tomadas de forma a minimizar a microsegregação inerente ao processo de fundição. Adicionalmente, o metal líquido foi submetido a processo de inoculação durante o vazamento e *em molde*, o que permitiu a obtenção de uma liga com elevada contagem de nódulos de grafita, superior a 400 nódulos/mm². A composição química da liga é dada na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição química da liga fundida (% em massa).

Elemento	C	Si	Mn	Cu	Cr	Mg	P	S
Composição (% em massa)	3,47	2,47	0,20	0,38	0,03	0,03	0,04	0,01

4.2 METODOLOGIA

4.2.1 Determinação dos parâmetros de tratamentos térmicos

Este estudo se limitou a avaliar o efeito das variáveis “temperatura de têmpera” e “temperatura de partição” na microestrutura do produto final, na cinética de redistribuição de carbono durante a etapa de partição e na retenção de austenita retida após o processo T&P. Nesta avaliação, as demais variáveis de tratamento térmico, como a “temperatura de austenitização”, foram mantidas fixas.

Temperatura de austenitização (T_A)

A determinação da temperatura de austenitização do material foi feita utilizando abordagem teórica e experimental. Simulações feitas no software de termodinâmica computacional Thermo-Calc® foram utilizadas para estimar a faixa de temperaturas em que é estabelecido o equilíbrio entre austenita e grafita, na qual é dada a austenitização plena do material. A escolha de uma temperatura muito elevada poderia levar à liquação de regiões do material durante o tratamento térmico. Por outro lado, a escolha de uma temperatura muito baixa poderia levar à austenitização incompleta do material, introduzindo uma variável experimental indesejada.

Para determinação das temperaturas críticas de transformação do material uma amostra de ferro fundido foi submetida a um ensaio de dilatometria no dilatômetro Bähr 805A. A amostra foi aquecida até a temperatura de 880 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min (0,167 °C/s), na qual foi mantida por 5 min antes do resfriamento final a uma taxa de 50 °C/s. Mais detalhes sobre as configurações do ensaio de dilatometria são apresentados na seção 4.2.2. Os resultados deste experimento preliminar foram comparados com os resultados da abordagem feita pelo software Thermo-Calc®.

O tempo de austenitização escolhido foi de 30 minutos. Embora alguns trabalhos na literatura utilizem tempos mais prolongados para a austenitização plena de ferros fundidos (TRUDEL; GAGNE, 1997), assume-se que, devido ao alto grau de inoculação da liga estudada (cerca de quatro vezes maior do que o utilizado em ligas comerciais), o tempo empregado neste trabalho pode ser considerado suficiente para dissolução das fases presentes na matriz do material na condição como recebida.

Temperaturas de têmpera (T_T)

Como objeto de estudo, foram escolhidas três diferentes temperaturas de têmpera para realização dos tratamentos térmicos: 140, 170 e 200 °C. Procurou-se garantir que as três temperaturas utilizadas fossem menores que a temperatura Ms (230 °C), de modo que quantidades substanciais de martensita atérmica fossem produzidas durante a etapa de têmpera. Por sua vez, a determinação da temperatura Ms foi feita preliminarmente por meio de um ensaio de dilatometria que reproduziu o ciclo de austenitização e têmpera.

Temperaturas de partição (T_P)

Três diferentes temperaturas de partição foram utilizadas neste estudo: 300, 375 e 450 °C. Estas temperaturas foram escolhidas por serem comumente reportadas como parâmetros para os tratamentos isotérmicos na produção do ferro fundido nodular austemperado e por também serem próximas às temperaturas de partição empregadas em aços temperados e particionados.

4.2.2 Experimentos de dilatometria

Ensaios de dilatometria foram realizados para a determinação da temperatura Ms da liga estudada — como mencionado anteriormente — e para simular os ciclos térmicos correspondentes aos tratamentos de T&P. Os resultados de dilatometria forneceram informações para identificação das temperaturas de início e fim das transformações de fases durante as etapas de aquecimento e resfriamento e para determinação da cinética das transformações que ocorrem nas etapas isotérmicas do processo T&P. Os experimentos foram realizados no dilatômetro de têmpera Bähr DIL805A, localizado nas dependências do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP. No dilatômetro o aquecimento das amostras é feito por indução eletromagnética utilizando uma bobina de cobre refrigerada a água e o controle da temperatura é feito por meio de termopares tipo S (Pt/Pt-Rh) soldados às amostras.

Amostras cilíndricas de 10 mm de comprimento e 4 mm de diâmetro foram utilizadas para simular o processo de têmpera e partição nas condições estudadas. As amostras foram usinadas a partir da região central da parte útil do bloco em Y (vide Figura 13), primeiramente por extração por eletroerosão de varetas de 4 mm de diâmetro e em seguida por corte e faceamento para estabelecimento do comprimento útil de 10 mm.

O ciclo térmico empregado nos ensaios de dilatometria consistiu da austenitiza-

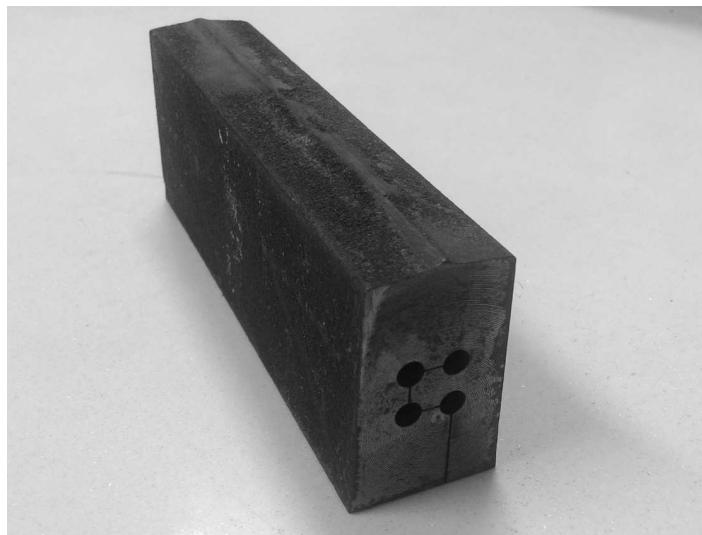


Figura 13 - Fotografia da seção de um bloco em Y do material utilizado mostrando os orifícios para retirada dos corpos de prova de dilatometria.

ção das amostras por 30 minutos, seguido de rápido resfriamento até a temperatura de têmpera (T_T) e reaquecimento até a temperatura de partição (T_P), na qual as amostras foram mantidas por entre 30 s e 120 min. As etapas de aquecimento foram realizadas sob taxa de 10 °C/s, enquanto a têmpera foi feita a -50 °C/s utilizando resfriamento forçado por gás hélio. A Figura 14 representa esquematicamente o ciclo térmico de Têmpera e Partição utilizado ensaios nestes.

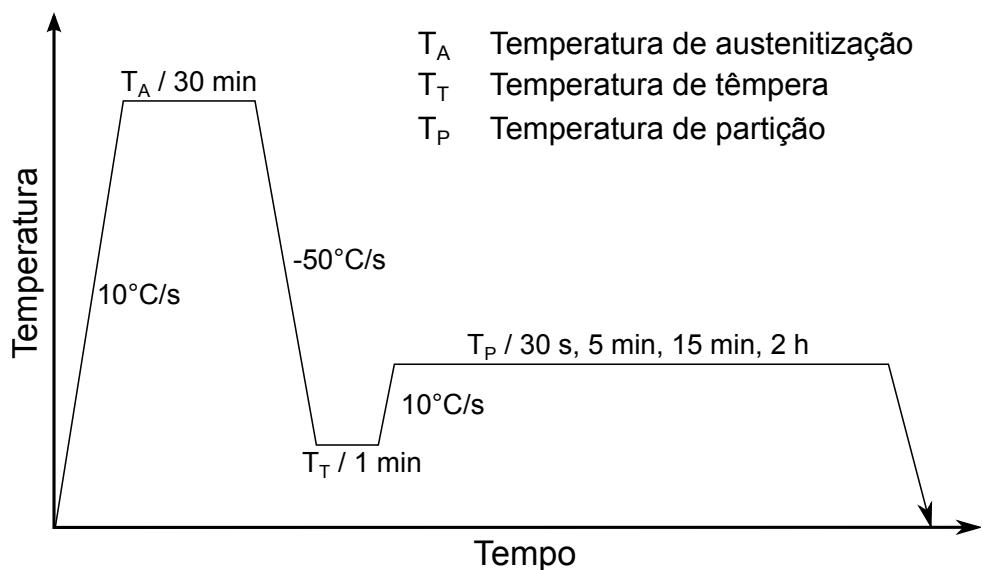


Figura 14 - Ilustração esquemática do ciclo térmico de Têmpera e Partição aplicado nas amostras de dilatometria.

O experimento para determinação da temperatura M_s consistiu do aquecimento

da amostra até a temperatura de austenitização selecionada, seguindo rampa de aquecimento de 10 °C/s, sendo mantida nesta temperatura por 30 minutos. Em seguida, a amostra foi resfriada até a temperatura de –100 °C sob taxa de resfriamento de 50 °C/s utilizando gás He refrigerado por N₂ líquido. O resfriamento até esta temperatura permitiu que a curva da transformação martensítica fosse determinada por completo. Para que o resfriamento até temperaturas abaixo de zero pudesse ser realizado no equipamento, a geometria da amostra utilizada foi de cilindro perfurado com um furo de diâmetro de 1,5 mm.

4.2.3 Difração de raios X utilizando radiação síncrotron

Tratamentos térmicos com acompanhamento em tempo real (*in situ*) da evolução de fases por difração de raios X (DRX) gerados por fonte de luz síncrotron foram realizados na estação experimental *X-ray Scattering and Thermo-Mechanical Simulation* (XTMS), operada conjuntamente pelo Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) e pelo Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) na cidade de Campinas. A instalação da linha XTMS consiste de um avançado simulador termomecânico integrado à linha de difração de raios X XRD1 no LNLS. O simulador, chamado de Gleeble® 3S50, foi desenvolvido em cooperação da empresa estadunidense *Dynamic Systems Inc.* (DSI) e de corpo técnico-científico do LNNano com o propósito de efetuar testes termomecânicos com controle de temperatura e solicitação mecânica em amostras macroscópicas, enquanto aquisições simultâneas de difração de raios X são obtidas.

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 derivativo (PID), sendo que a resposta de temperatura é obtida por meio de termopares (tipo K, Alumel/Cromel) soldados às amostras.

A instalação conta 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 detectores para contagem de fôtons ficam posicionados sobre goniômetro, que pode ser deslocado para ângulos entre 0 e 150° a uma distância mínima de 365 mm da superfície da amostra. Diferentes conjuntos de detectores são disponibilizados na XTMS, permitindo tanto a avaliação em tempo real de frações e parâmetros cristalográficos de fases, como também aquisições com ótimos níveis sinal/ruído. No presente trabalho,

detetores 1D Mythen 1K foram utilizados para a análise *in situ* das transformações de fases durante a etapa de partição, enquanto o detetor 2D Rayonix SX165 foi utilizado para aquisições *ex situ* (isto é, após os tratamentos térmicos) de amostras tratadas termicamente pelo processo T&P. Tempos longos de aquisição permitiram a obtenção de difratogramas com excelentes níveis de sinal/ruído, possibilitando a identificação de picos de difração de baixa intensidade, associados a carbonetos.

Dois detetores Mythen 1K, cada um possuindo 1280 canais de aquisição (pixels) de 50 µm de largura, foram utilizados para as medidas *in situ*. Na distância mínima de trabalho, cada detetor cobre uma faixa de ângulos de aproximadamente 10°, totalizando um ângulo de cobertura de cerca de 20°. Corpos de prova do ferro fundido foram usinados na geometria esquematizada na Figura 15. 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 submetidas a ciclos de Têmpera e Partição segundo as condições de tratamento térmico pré-determinadas.

Assim como nos ensaios de dilatometria realizados no dilatômetro Bähr, as amostras foram austenitizados durante 30 min, resfriadas até as temperaturas de têmpera e em seguida reaquecidas até as temperaturas de partição, sendo mantidas por 2 h. Nas etapas de resfriamento não foi utilizado resfriamento forçado por meio convectivo, de modo que a extração de calor foi feita unicamente por meio das garras de cobre em contato com os corpos de prova. Consequentemente, taxas de resfriamento inferiores às obtidas no dilatômetro Bähr foram conseguidas no simulador Gleeble. De toda forma, análise metalográfica posterior mostrou que a taxa de resfriamento utilizada foi suficiente para garantir a transformação martensítica na etapa de têmpera.

As medidas em tempo real de difração de raios X foram realizadas utilizando a energia de feixe de 12 keV, equivalente ao comprimento de onda $\lambda = 1,033\text{\AA}$. O feixe branco gerado pelo anel síncrotron consiste de fótons com uma gama de energias. O feixe monocromático para o experimento de DRX é obtido por meio de um par de cristais monocromadores de Si(111) posicionados no começo da linha de difração. 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. A Figura 16 ilustra esquematicamente esse sistema de condicionamento do feixe. Durante as aquisições em tempo real, o goniômetro foi fixado no ângulo 2θ de 31° e os detetores Mythen foram aproximados até a distância mínima de trabalho de 365 mm. Nesta configuração, os detetores puderam cobrir uma faixa de ângulos de difração entre 26 e 47°, na qual foi possível monitorar a evolução dos picos de difração (110) e (200) da

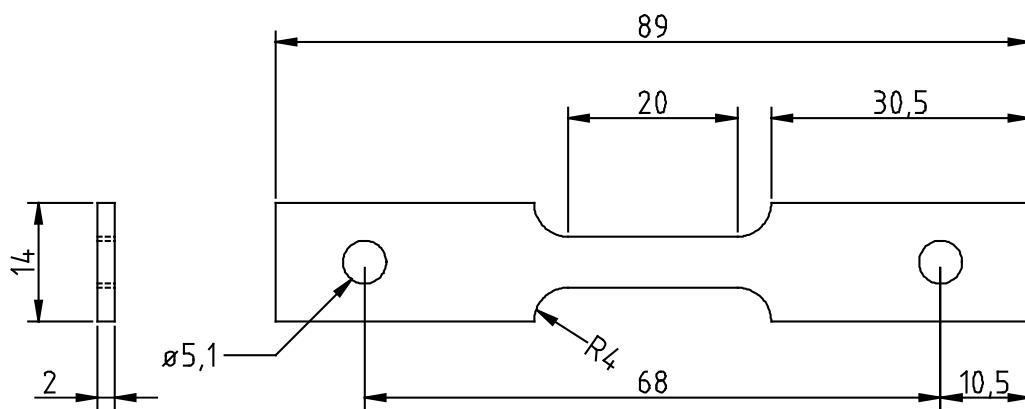


Figura 15 - Desenho esquemático do corpo de prova utilizado na estação experimental XTMS. Dimensões em milímetros.

ferrita e (111) e (200) da austenita em tempo real.

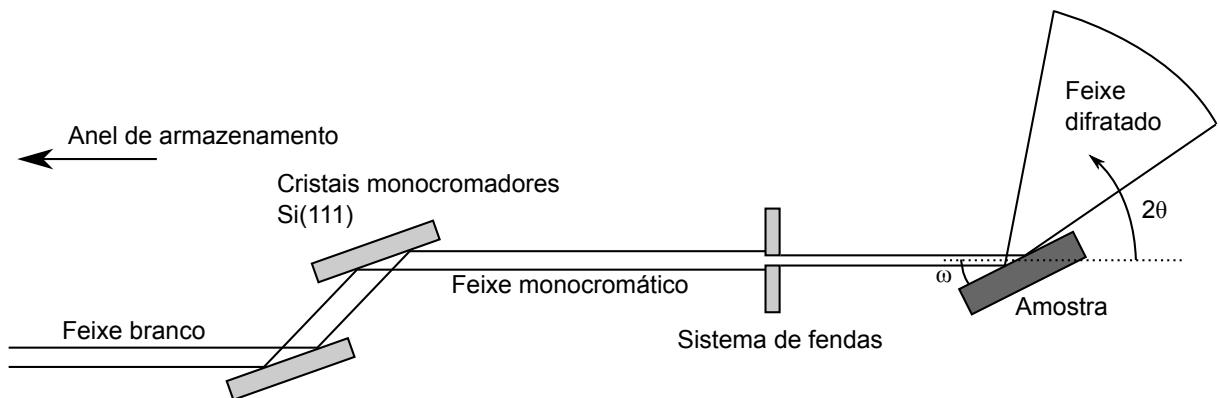


Figura 16 - Representação do sistema de condicionamento do feixe de raios X para os experimentos de DRX *in situ* na estação XTMS. Os ângulos ω da superfícies da amostra com o feixe e o ângulo de Bragg 2θ do feixe difratado são também representados.

Dependendo da etapa do tratamento térmico, foram utilizados diferentes tempos e frequências de aquisição de dados. Durante a etapa isotérmica de partição, cuja análise é enfatizada neste trabalho, aquisições foram feitas usando tempo de exposição de 3 segundos, espaçadas a cada 0,5 segundos. Ao final da etapa de partição e do tratamento térmico foram feitas varreduras do ângulo de difração entre 26 e 86° a 10 segundos de exposição por passo, de modo a obter um número de picos de difração substantivo para quantificação das fases. A Figura 17 ilustra a programação do experimento na instalação XTMS.

Antes de cada experimento a câmara do simulador Gleeble foi evacuada por um sistema de vácuo composto de bomba mecânica e difusora. Os níveis de vácuo atin-

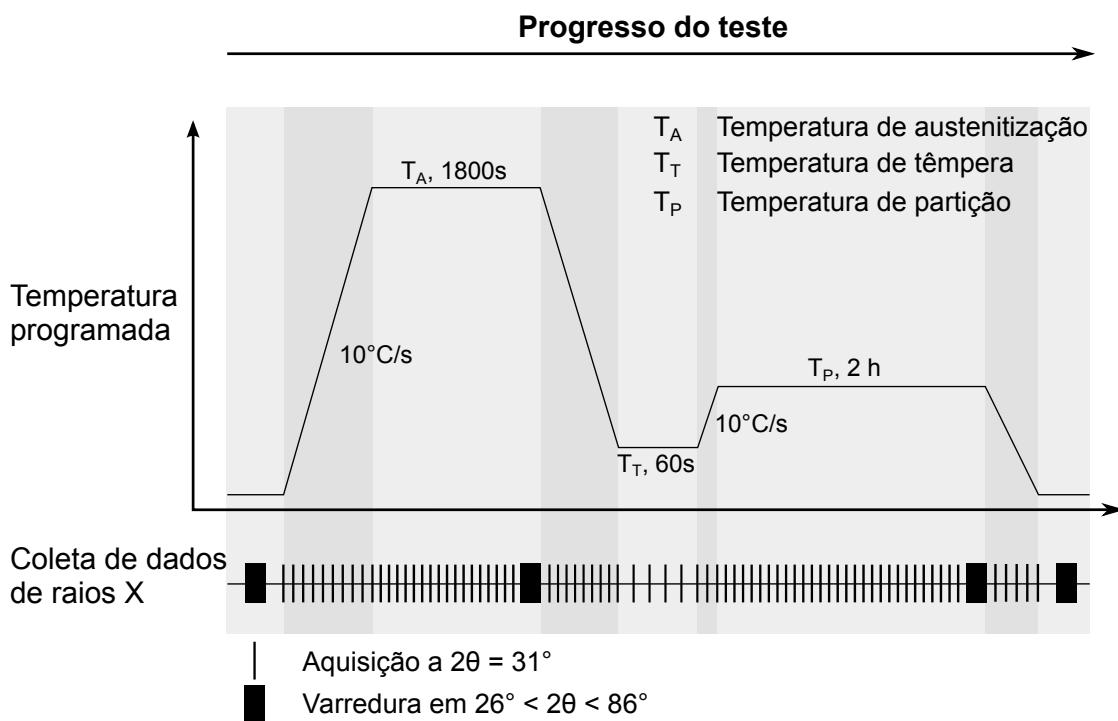


Figura 17 - Ilustração esquemática do teste programado na instalação XTMS.

gidos foram consistentemente inferiores a 1×10^{-2} torr. Um bom nível de vácuo é imprescindível para que a oxidação e a descarbonetação do material em sua superfície sejam evitadas durante o aquecimento e a aquisição dos difratogramas.

O detector Rayonix SX165, utilizado para experimentos *ex situ*, consiste de um detector 2D de alta resolução, com uma área ativa circular de 165 mm de diâmetro e pixels de tamanho $39 \times 39 \mu\text{m}^2$. A grande vantagem do detector Rayonix em relação ao detector Mythen é a maior quantidade de informação que é possível de ser obtida em uma única aquisição. Como o Rayonix cobre uma área, cada aquisição fornece seções dos anéis de difração, como mostrado na Figura 18a. As maiores desvantagens são os mais longos tempos de aquisição e de leitura. O tempo de leitura pode ser diminuído alterando o *binning* do detector. O *binning* permite que pixels adjacentes sejam combinados, diminuindo a resolução do detector, mas também diminuindo o tempo de leitura. Dessa forma, um *binning* de 2×2 significa que quatro pixels adjacentes em uma janela 2×2 no detector são combinados para formar um único pixel na saída de aquisição. As aquisições brutas obtidas consistem de imagens 16 bits, correspondentes a $2^{16} = 65536$ tons de cinza, representando a contagem de fôtons em cada pixel. As aquisições *ex situ* foram feitas utilizando *binning* de 2×2 e tempo de aquisição de 1 min, permitindo excelentes níveis de sinal/ruído.

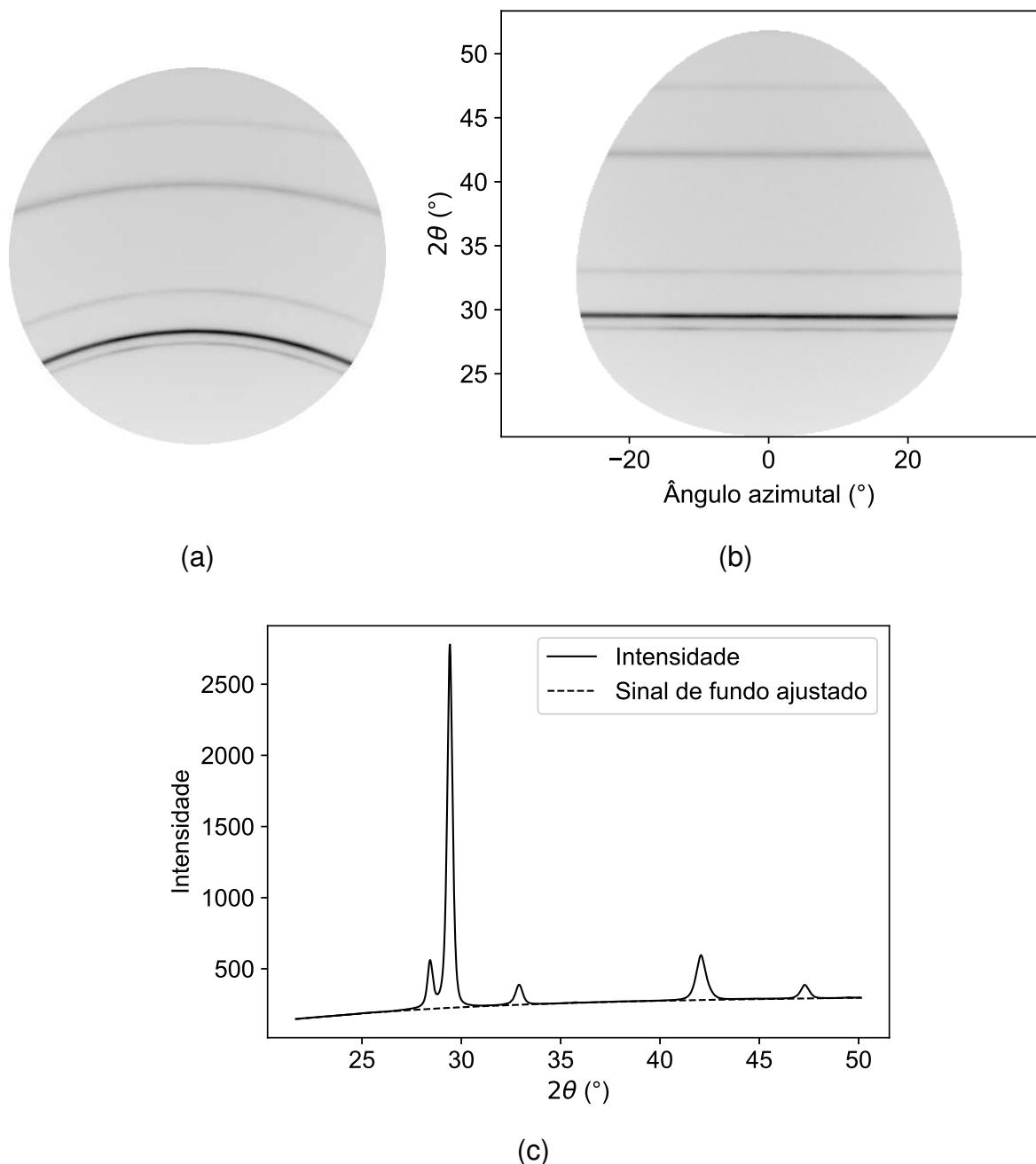


Figura 18 - Sequência de etapas para conversão da imagem obtida pelo detector Rayonix em difratograma. (a) Imagem original. (b) Dados de aquisição representados em coordenadas polares. (c) Difratograma obtido pela integração dos dados ao longo do ângulo azimutal.

Uma vez feita a aquisição, a imagem bruta adquirida é processada de modo a converter as coordenadas retangulares do detector para coordenadas esféricas representando os ângulos de difração. Este processo é feito utilizando um *script* escrito em python que reimplementa o algoritmo originalmente desenvolvido pela equipe da XTMS em Matlab². A Figura 18b representa os dados da aquisição mostrada na Fi-

gura 18a no novo sistema de coordenadas esféricas. O eixo das abscissas corresponde ao ângulo azimutal, que pode fornecer informações sobre a orientação cristalográfica do material (e.g., textura), enquanto o eixo das ordenadas representa o ângulo de Bragg 2θ .

O objetivo dos experimentos *ex situ* é apenas identificar e quantificar as fases presentes, de modo que as informações que o ângulo azimutal fornecem são redundantes. Dessa forma, é mais conveniente que os picos de difração sejam integrados ao longo do ângulo azimutal, tendo como resultado final um difratograma convencional, em que as intensidades são representadas em função do ângulo de Bragg 2θ , como mostrado na Figura 18c. Por fim, o sinal de fundo é ajustado e removido para melhor visualização dos picos e quantificação de fases. Essas etapas são também realizada utilizando um *script* implementado em python.

4.2.3.1 Análise dos resultados de DRX

Uma vez que a amostra fica posicionada em um ângulo ω fixo em relação ao feixe de raios X, a geometria de difração $\omega-2\theta$ utilizada difere fundamentalmente das geometrias convencionais dos métodos de Bragg-Brentano ($\theta-2\theta$) e Debye-Scherrer (feixe transmitido). A interpretação dos padrões de difração, no entanto, seguiu procedimentos semelhantes de indexação e determinação dos parâmetros de rede das fases.

A análise dos difratogramas obtidos durante os tratamentos isotérmicos foi feita por meio de rotinas programadas em R. Os picos de difração obtidos foram ajustados segundo a equação de distribuição Gaussiana (equação 11) que representa uma função sino que descreve o formato dos picos de difração. O autor é ciente que para esta tarefa costuma ser utilizada uma função do tipo Pseudo-Voigt, que descreve melhor o alargamento instrumental associado aos picos de difração. Todavia, devido ao custo de processamento computacional e problemas no ajuste de picos superpostos utilizando essa função, optou-se pelo uso de perfis Gaussianos, que demonstraram fornecer resultados satisfatórios.

$$I = I_0 \exp \left[- \left(\frac{2\theta - 2\theta_0}{w} \right)^2 \right] + bck \quad (11)$$

Na equação 11, I corresponde à intensidade de difração observada em função do ângulo 2θ , I_0 é a intensidade máxima medida no ângulo de difração $2\theta_0$, w é a largura

²Daniel Candeloro Cunha. Apresentação CPM. LNNano, 28 de Julho de 2015

do pico Gaussiano e bck contabiliza o sinal de fundo (*background*), que tem seu valor assumido como constante. As áreas integradas (A_{hkl}) sob os picos foram calculadas pela integração da curva Gaussiana usando a equação 12, sendo convertidas para frações volumétricas de fases pela equação 13, conforme metodologia descrita por Cullity e Stock (2001).

$$\begin{aligned} A &= \int_{-\infty}^{\infty} I_0 \exp \left[-\left(\frac{2\theta - 2\theta_0}{w} \right)^2 \right] d\theta \\ &= I_0 |w| \sqrt{\pi} \end{aligned} \quad (12)$$

$$f^\gamma = 1 - f^\alpha = \frac{\sum A_{hkl}^\gamma / R_{hkl}^\gamma}{\sum A_{hkl}^\alpha / R_{hkl}^\alpha + \sum A_{hkl}^\gamma / R_{hkl}^\gamma} \quad (13)$$

A equação 13 faz uso dos coeficientes R_{hkl} , que consistem das intensidades teóricas calculadas para cada fase. A contabilização de R_{hkl} passa pelo produto de vários fatores instrumentais e ambientais que contribuem para a intensidade do feixe espalhado. Comumente é possível expressar R_{hkl} pela contribuição de três principais fatores, estrutura (F_{hkl}), Lorentz-Polarização (LP) e multiplicidade [de planos] (p), como mostra a equação a seguir:

$$R_{hkl} = |F_{hkl}|^2 \cdot LP \cdot p \quad (14)$$

Neste trabalho, R_{hkl} foi obtido a partir do programa *open source* PowderCell, que simula difratogramas teóricos a partir das informações cristalográficas da fase e dos parâmetros experimentais (o principal é o comprimento de onda da radiação). Na Tabela 2 são apresentados os valores de R_{hkl} utilizados para quantificação das fases neste trabalho.

Tabela 2 - Fatores multiplicidade de planos p e coeficientes R_{hkl} para as fases ferrita (α) e austenita (γ).

Fase	hkl	p	R_{hkl}	Fase	hkl	p	R_{hkl}
α	110	12	253,72	γ	111	8	188,50
	200	6	43,94		200	6	92,95
	211	24	88,41		220	12	61,11
	220	12	26,56		311	24	70,11
	310	24	35,68		222	8	20,02

A variação do parâmetro de rede da austenita ao longo do tratamento isotérmico também foi avaliada pelos resultados de DRX. A partir do cálculo do espaçamento

interplanar d_{hkl} pela lei de Bragg (equação 15), o parâmetro de rede da austenita a^γ foi determinado pela equação 16, que, para sistemas cristalinos cúbicos, estabelece a relação entre o parâmetro de rede da fase e a distância interplanar entre planos de índices de Miller hkl .

$$n\lambda = 2d_{hkl} \operatorname{sen}(\theta_0) \quad (15)$$

$$d_{hkl}^\gamma = \frac{a^\gamma}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (16)$$

A variação do parâmetro de rede foi interpretada pelo enriquecimento em carbono da austenita durante a etapa de partição do tratamento T&P. Dessa forma, a variação do teor de carbono foi estimada por meio da equação empírica obtida por Dyson e Holmes (1970), que leva em conta a variação do parâmetro de rede da austenita em função de sua composição química:

$$a^\gamma = 3,5780 + 3,30 \times 10^{-2}\%w_C^\gamma + 9,5 \times 10^{-4}\%w_{Mn}^\gamma + 1,5 \times 10^{-3}\%w_{Cu}^\gamma \quad (17)$$

em que $\%w_i^\gamma$ é a porcentagem em massa do elemento i ($= C, Mn, Cu$) dissolvido na austenita. A equação original também descreve a contribuição de outros elementos no parâmetro de rede da austenita. No entanto, suas representações na equação acima foram poupadadas, devido a seus baixos teores na liga estudada. Dyson e Holmes argumentam que o silício, que aparece em quantidade substancial no ferro fundido, apresenta efeito desprezível na distorção do reticulado da austenita e, por esse motivo, sua contribuição não foi incorporada à equação.

Uma vez que as aquisições foram feitas a temperaturas elevadas, para que os valores de a^γ obtidos pelos difratogramas pudessem ser interpretados na temperatura ambiente pelo método descrito acima, previamente à aplicação da equação 17, o efeito da expansão térmica no parâmetro de rede da austenita foi corrigido utilizando a equação desenvolvida por Van Bohemen (2013):

$$\frac{\Delta L^\gamma}{L_0^\gamma} = B_\gamma T + B_\gamma \Theta_D^\gamma \left[\exp \left(-\frac{T}{\Theta_D^\gamma} \right) \right] \quad (18)$$

A equação 18 descreve a variação de comprimento ΔL^γ de uma amostra completamente austenítica na temperatura absoluta T em relação a seu comprimento L_0^γ extrapolado para o estado de referência a 0 K. B^γ e Θ_D^γ são constantes de ajuste determinadas pela regressão linear de dados disponíveis na literatura e valem $B^\gamma = 24,8 \times 10^{-6} K^{-1}$ e $\Theta_D^\gamma = 280K$.

4.2.4 Caracterização microestrutural

Para análise da microestrutura das amostras, estas foram submetidas a preparação metalográfica, que consistiu do embutimento das amostras em baquelite, lixamento em lixa d'água até granulometria 1200 e subsequente polimento em pastas de diamante de 6, 3 e 1 µm. Por fim, as amostras foram submetidas a ataque metalográfico utilizando o reagente Nital 2% (etanol + 2%vol HNO₃).

As observações metalográficas foram feitas tanto no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP (PMT-USP), como no grupo de Projeto Microestrutural de Materiais Metálicos Estruturais durante estágio de pesquisa no Instituto para Pesquisa de Materiais da Universidade de Tohoku em Sendai, Japão. As imagens de Microscopia Óptica (MO) foram obtidas em um microscópio Olympus BX60M (no PMT-USP) e em microscópios Nikkon (em Sendai). Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram obtidas em microscópios de canhão de emissão de campo (MEV-FEG) FEI Inspect F50 (no PMT-USP) e JEOL JSM-7001F (em Sendai). Análises de Difração de Elétrons Retroespalhados (EBSD) foram feitas no MEV-FEG JEOL JSM-7001F utilizando sistema de EBSD TSL OIM.

Análises de Microssonda Eletrônica (EPMA) foram realizadas no Laboratório de Microssonda Eletrônica do Instituto de Geociências da USP (IGc-USP) utilizando um equipamento com canhão de emissão de campo JEOL JXA-FE-8530. A técnica de EPMA permitiu a realização de análise local de variações de composições químicas por Espectroscopia de raios X dispersivo de comprimento de ondas (WDS). Análises foram realizadas sob baixa magnificação ($\approx 100\times$) para determinação da distribuição de Mn, Si e Cu associada à microssegregação de solidificação utilizando tensão de aceleração de 15 keV e corrente de feixe de 100 nA. Análises em linha também foram feitas sobre altas magnificações ($\approx 5000\times$) em amostras polidas utilizando parâmetros otimizados para a avaliação da distribuição local de carbono. Subsequentemente, as amostras foram atacadas para identificação da microestrutura. As análises de EPMA nestas condições foram feitas utilizando baixos valores de tensão do filamento (6 keV) e da corrente da sonda (70 nA), de modo a minimizar o volume de excitação (TOJI; MIYAMOTO; RAABE, 2015). A concentração de carbono foi feita por meio de cinco espécimes padrões com carbono na faixa de 0,2 a 1,2% em massa. A contagem de fôtons relativa ao pico de carbono difratado pelo cristal analisador foi medida para cada amostra padrão, de modo a obter a curva de calibração mostrada na Figura 19.

Os dados dos padrões de calibração, mostrados na Figura 19, foram ajustados por uma reta, fornecendo a seguinte equação relacionando o teor de carbono local

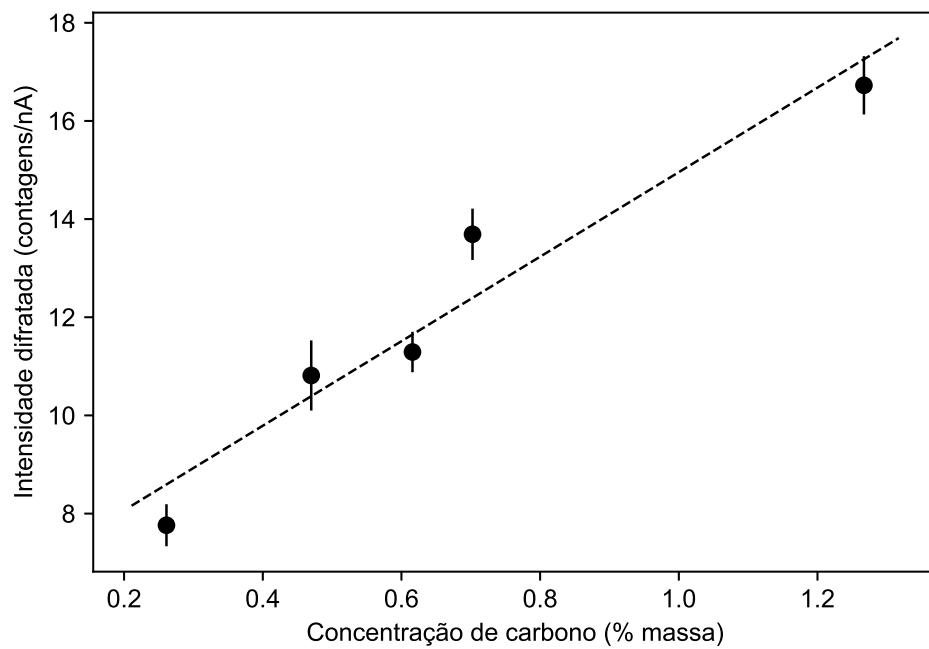


Figura 19 - Curva de calibração para medida da composição de carbono por EPMA.

$\%w_C$ com a contagem de fótons medida e a corrente do feixe utilizada:

$$\%w_C = -0,6449 + 0,1085 \frac{\text{contagens}}{\text{corrente (nA)}} \quad (19)$$

5 RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados deste trabalho. De modo a manter a coerência dos raciocínios desenvolvidos na defesa desta tese, os resultados não são agrupados de acordo com as técnicas utilizadas, mas sim de acordo com tópicos que representam etapas do trabalho. Os resultados também não são apresentados em sua forma crua, sendo que algumas discussões são feitas ao longo do capítulo. Discussões gerais, não cobertas neste capítulo e que são somente possíveis após a exposição do conjunto geral de resultados, são apresentadas no Capítulo 6.

Salvo menção contrária, os valores em porcentagem expressos neste capítulo se referem à base de cálculo em massa.

5.1 EXPERIMENTOS PRELIMINARES

Na Figura 20a é mostrada a variação das frações molares das fases em equilíbrio calculadas para a liga estudada. O gráfico foi determinado por cálculos termodinâmicos com o software Thermo-Calc® utilizando o banco de dados TCFE. Foram considerados no cálculo apenas os principais elementos presentes na elaboração da liga, Fe, C, Si, Mn e Cu.

Percebe-se que, em consequência do alto teor de carbono da liga, a grafita é presente em toda faixa de temperaturas considerada no cálculo. Por este motivo, durante a austenitização do material, necessariamente a grafita coexistirá em equilíbrio com a austenita. Neste trabalho, a terminologia “austenitização plena” é utilizada para descrever a etapa de austenitização neste campo de duas fases, sendo que os cálculos termodinâmicos apontam que essa condição é obtida em temperaturas superiores a 814 °C. Entre 814 °C e 782 °C é prevista a existência de um campo de três fases, denominado “campo intercrítico”, no qual é estabelecido o equilíbrio termodinâmico entre as fases ferrita (cúbica de corpo centrado), austenita (cúbica de fases centrais) e grafita.

Na Figura 20b é mostrada a variação do teor de carbono dissolvido nas fases em equilíbrio em função da temperatura. Nota-se que temperaturas maiores implicam em uma maior dissolução do carbono na austenita. A 814 °C, por exemplo, prevê-se que a austenita possuirá 0,59%, enquanto que a 900 °C a solubilidade do carbono na austenita deverá ser de 0,81%. Dessa forma, a martensita formada após a têmpera a partir de temperaturas de austenitização mais elevadas tende a possuir caráter mais frágil devido ao maior teor de carbono, que leva a maior tetragonalidade e maior den-

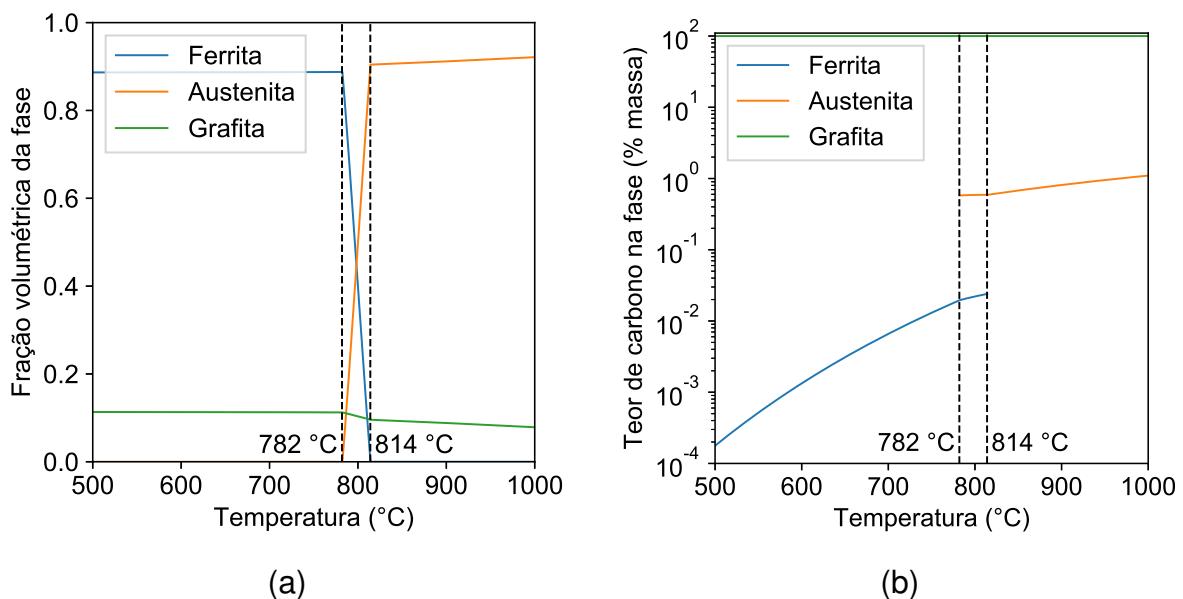


Figura 20 - Comportamento das frações de fases (a) e teor de carbono dissolvido nas fases em equilíbrio (b) em função da temperatura.

sidade de discordâncias. Para a faixa de composições de 0,59–0,81% é esperado que a martensita se apresente predominantemente em morfologia de placas.

De forma a aferir as temperaturas correspondentes aos campos intercrítico e de austenitização plena previstas pelo Thermo-Calc®, realizou-se um experimento de dilatometria para determinar as temperaturas críticas de transformação reais do material. Na Figura 21 é mostrada a curva de dilatação para o ciclo de aquecimento do material. Na curva de dilatação são identificadas quatro distintas regiões (A–D) que apresentam diferentes comportamentos de expansão/contração. Estes diferentes comportamentos são associados à presença de diferentes fases ou ocorrência de transformações de fases.

A microestrutura inicial da amostra ensaiada corresponde à condição como recebida, com dispersão homogênea de nódulos de grafita e matriz ferrítico-perlítica, como mostra a Figura 22. Ou seja, o material possui uma combinação de fases metaestáveis (cementita) e estáveis (ferrita e grafita). A interpretação da curva de dilatometria deve levar em conta a condição inicial do material. Em temperaturas inferiores a 737 °C (região A) o material se dilata de forma aproximadamente linear, condizente com o aumento da agitação térmica. Entre 737 °C e 783 °C (região B) é observado um aumento da taxa de expansão em relação à etapa anterior. Interpreta-se que esta expansão se origina na dissolução de carbonetos da microestrutura como recebida, levando à formação de grafita. Embora a grafita seja estável para toda a faixa de tem-

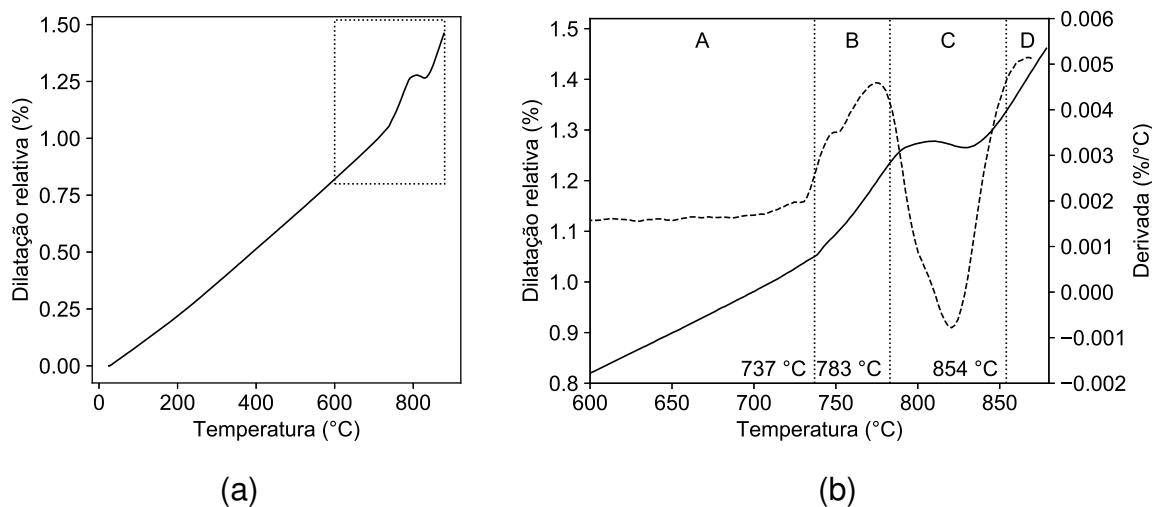


Figura 21 - Curva de dilatação em função da temperatura para uma amostra de ferro fundido aquecido a $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ($0,167\text{ }^{\circ}\text{C/s}$) até a temperatura de $880\text{ }^{\circ}\text{C}$. (a) Curva completa. (b) Detalhe da curva (a) indicado pelo retângulo tracejado. A curva tracejada corresponde à derivada numérica da curva de dilatação em função da temperatura.

peraturas consideradas no ensaio, a baixas temperaturas não há condições cinéticas para dissolução da cementita e formação de grafita.

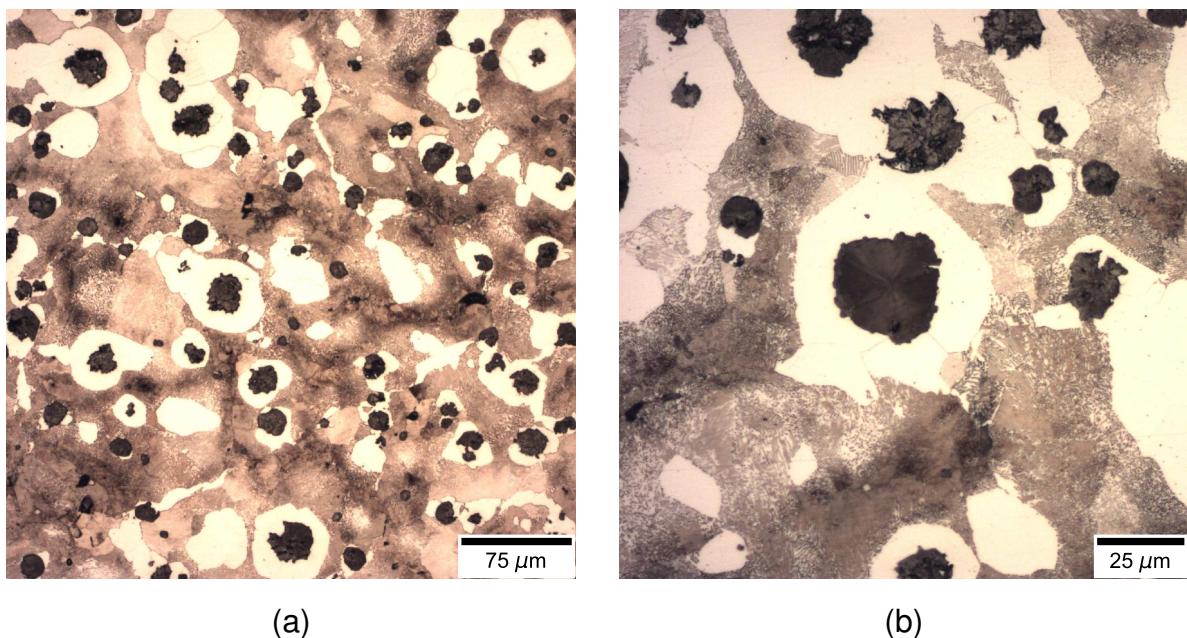


Figura 22 - Microestrutura do material como recebido apresentando matriz ferrítico-perlítica.

Entre $783\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $854\text{ }^{\circ}\text{C}$ (região C) é observada uma contração do material. Esta resposta é associada à formação da fase compacta austenita a partir da ferrita, grafita e cementita não-dissolvida. A partir de $854\text{ }^{\circ}\text{C}$ (região D) a dilatação do material volta a

ser aproximadamente linear, sinalizando que a formação de austenita tenha cessado.

As temperaturas de transformação determinadas pelo ensaio de dilatometria diferem das temperaturas preditas pela simulação termodinâmica. Essas diferenças podem ser explicadas por alguns fatores, dentre eles:

- A microestrutura inicial da amostra de dilatometria não é de equilíbrio. A presença de cementita leva à observação de transformações correspondentes ao eutetóide metaestável.
- Embora uma taxa de aquecimento razoavelmente lenta ($10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$) tenha sido utilizada, questões cinéticas ainda governam as transformações de fases. A nucleação e crescimento de grãos de austenita a partir da matriz depende da existência de uma força motriz na forma de um sobreaquecimento. Dessa forma, durante o aquecimento contínuo há a tendência de que as temperaturas de transformação sejam mais elevadas do que as temperaturas de equilíbrio.
- A microsegregação interente ao ferro fundido produz regiões com diferentes concentrações de elementos, causando a alteração local das temperaturas de transformação.

Dessa forma, é razoável utilizar os resultados de dilatometria para escolha da temperatura de austenitização do material. Por outro lado, os resultados da simulação termodinâmica podem ser utilizados, por exemplo, para determinação da composição média da austenita na temperatura de austenitização.

Uma menor temperatura de austenitização leva a uma austenita com menos carbono, implicando em uma martensita de caráter menos frágil do que a obtida em temperaturas mais elevadas de austenitização, enquanto temperaturas elevadas beneficiam a homogeneização da segregação presente no material. Procurou-se adotar uma temperatura intermediária, que gerasse uma martensita menos frágil, ao mesmo tempo que parte da heterogeneidade decorrente da segregação pudesse ser eliminada. Dado o exposto, foi escolhida a temperatura de austenitização de $880\text{ }^{\circ}\text{C}$ para os experimentos subsequentes. Nesta temperatura, a composição química média da austenita prevista por cálculos termodinâmicos é mostrada na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição química da austenita determinada por cálculo termodinâmico no software Thermo-Calc®.

Elemento	C	Si	Mn	Cu
Composição (% massa)	0,76	2.54	0,21	0,39

5.2 CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS PRÉ ETAPA DE PARTIÇÃO

5.2.1 Cinética da transformação martensítica

A Figura 23a mostra a curva de dilatação durante a etapa de têmpera do ensaio de dilatometria utilizado para determinação da temperatura Ms . A expansão observada durante o resfriamento em torno de 230°C corresponde à temperatura de início da transformação martensítica (Ms). Na mesma figura, a curva tracejada representa a dilatação durante o reaquecimento da mesma amostra após esta ser submetida a imersão em nitrogênio líquido. Este procedimento visa garantir que a transformação martensítica seja completa, de modo que a resposta dilatométrica durante o reaquecimento represente a expansão térmica do material 100% martensítico.

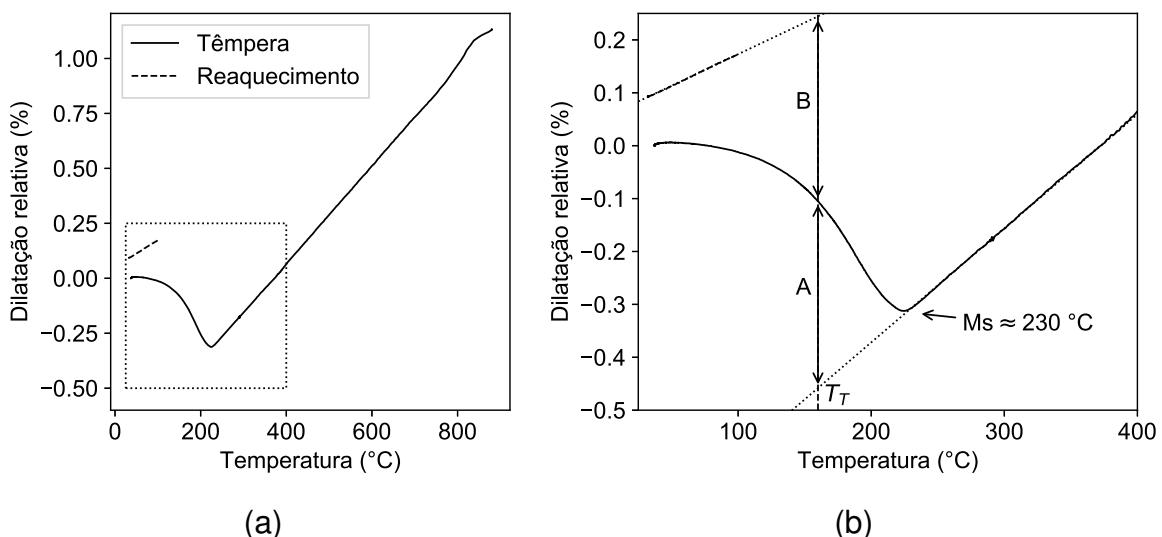


Figura 23 - Curva de dilatação obtida durante o ciclo de austenitzação e têmpera. (a) Curva completa. (b) Detalhe da expansão linear decorrente da transformação martensítica.

A Figura 23b mostra em detalhe a dilatação associada à reação martensítica. Em temperaturas superiores à Ms , a matriz do material é completamente austenítica. A dilatação da amostra nesta faixa de temperaturas é aproximadamente linear e é atribuída à agitação térmica. Em temperaturas inferiores à Ms a transformação marten-

sítica é acompanhada de expansão da amostra. A fração transformada de martensita $f^{\alpha'}$ é calculada pela regra das alavancas, expressa pela equação:

$$f^{\alpha'} = 1 - f^{\gamma} = \frac{A}{A + B} \quad (20)$$

em que f^{γ} é a fração não transformada de austenita. A determinação dos parâmetros “A” e “B” é feita pela construção mostrada na Figura 23b. A consiste da expansão associada à formação de martensita na temperatura T_T caso o corpo de prova permanecesse 100% austenítico antes da transformação. Esse comprimento é determinado pela extrapolação do trecho de expansão térmica linear da austenita para a temperatura T_T . Por sua vez, $A + B$ é a expansão do corpo de prova caso a amostra se transformasse completamente em martensita na temperatura T_T . A determinação de B é feita calculando-se o comprimento extrapolado do material 100% martensítico (curva tracejada), como mostra a construção na figura.

A fração transformada de martensita em função da temperatura de têmpera é mostrada na Figura 24. Os dados experimentais foram ajustados segundo o modelo proposto por Koistinen e Marburger (equação 8) de modo a se ter uma maneira rápida de se avaliar a fração transformada de martensita:

$$f^{\alpha'} = 1 - f^{\gamma} = 1 - \exp \left[-1,217 \times 10^{-2} (216,2 - T_T) \right] \quad (21)$$

Na equação obtida, os parâmetros de ajuste assumem os valores $\beta = 1,217 \times 10^{-2} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ e $Ms' = 216,2 \text{ } ^\circ\text{C}$. Nota-se que o parâmetro Ms' assume um valor inferior à temperatura Ms real do material. Essa diferença é reportada na literatura e é decorrente da inércia para desencadeamento dos *bursts* de martensita na austenita (BOHEMEN; SANTOFIMIA; SIETSMA, 2008). Também se percebe que o coeficiente β se mostrou bastante próximo ao valor de $1,1 \times 10^{-2} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ obtido no trabalho original de Koistinen e Marburger (KOISTINEN; MARBURGER, 1959).

Pela equação obtida, prevê-se que cerca de 10% (em volume) de austenita é retida quando o material é temperado diretamente à temperatura ambiente ($25 \text{ } ^\circ\text{C}$). A Tabela 4 mostra as quantidades de martensita e austenita esperadas nas temperaturas de têmpera programadas nos experimentos deste trabalho.

5.2.2 Distribuição da martensita formada na etapa de têmpera

A Figura 25a mostra micrografia de um espécime como temperado, sendo observa uma dispersão homogênea de nódulos de grafita. A fração volumétrica de gra-

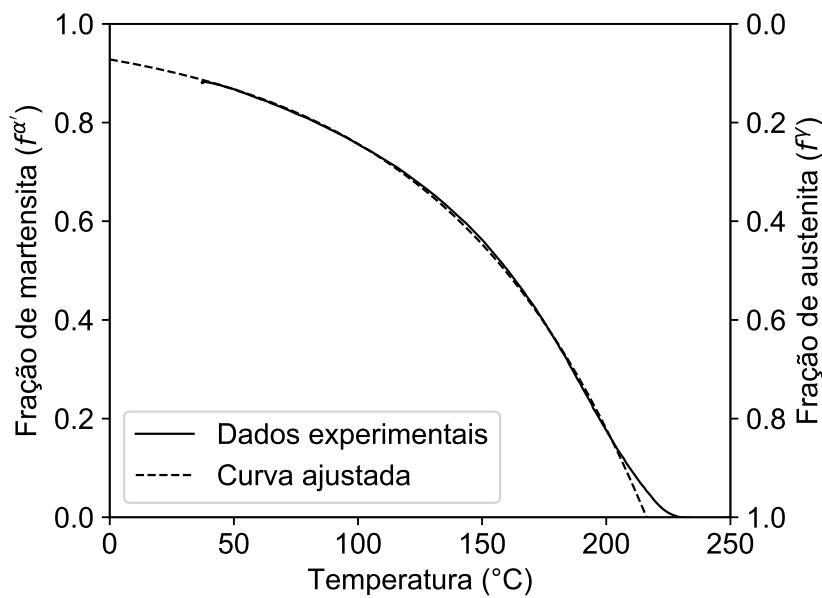


Figura 24 - Fração não transformada de austenita ($f\gamma$) em função da temperatura de témpera determinada pelos dados do experimento de dilatometria.

Tabela 4 - Porcentagens (em volume) de martensita e austenita para diferentes temperaturas de témpera.

Temperatura de témpera (T_T) (°C)	$f\alpha'$ (%vol.)	$f\gamma$ (%vol.)
25	90,2	9,8
140	60,4	39,6
170	43,0	57,0
200	17,9	82,1

fita foi determinada por quantificação estereológico como 10.3 ± 0.5 %vol. Na Figura 25b a microestrutura atacada do material temperado mostra que a matriz apresenta martensita em morfologia de placas, típica de ligas de alto carbono. A distribuição do tamanho das placas é heterogênea, sendo as maiores placas tão grandes quanto 30 μm e menores placas observadas entre as maiores. As maiores placas de martensita foram as primeiras a se formarem quando a temperatura M_s é atingida durante o resfriamento. As placas menores se formaram sob super-resfriamentos maiores preenchendo as regiões de austenita não-transformada entre as placas de martensita pré-existentes.

A microestrutura da amostra temperada a 170 °C por 1 min e então resfriada até a temperatura ambiente é mostrada na Figura 26a. As placas de martensita com aspecto escurecido devido ao ataque metalográfico revelam a estrutura da martensita

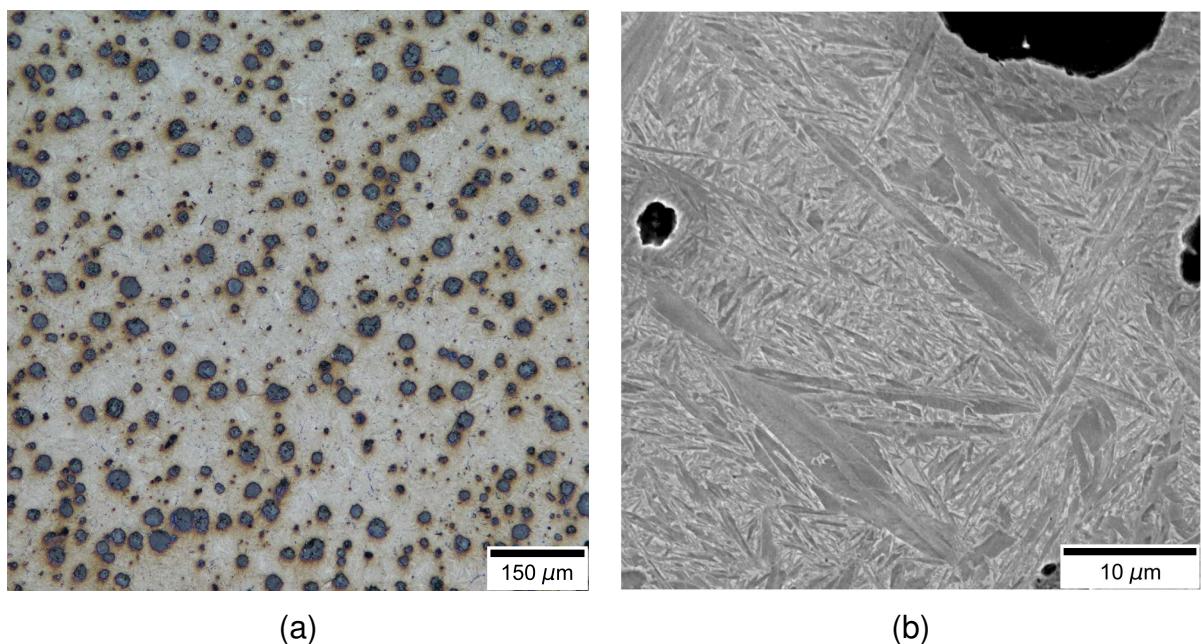


Figura 25 - Condição como temperada (a) MO, amostra não atacada (b) MEV, amostra atacada com reagente Nital 2%

antes da etapa de partição. Regiões claras correspondem ao agregado de austenita retida e martensita fresca formada durante o resfriamento final. Este microconstituente é comumente referido na literatura como MA. A martensita formada durante a primeira etapa de têmpera a 170 °C ($\approx 43\% \text{ vol.}$) é ligeiramente revenida durante a etapa isotérmica na etapa de têmpera. Consequentemente esta martensita se comporta diferentemente da martensita presente no microconstituente MA durante o ataque pelo reagente Nital. Entretanto, como pode ser observado na imagem de MEV desta mesma condição (Figura 26b), não há claro indício de precipitação de carbonetos na martensita. É também observado que a distribuição da martensita primária é heterogênea. Regiões próximas a nódulos de grafita apresentam maior fração de martensita revenida, enquanto regiões distantes dos nódulos quase não apresentam martensita. Este comportamento é explicado por mudanças locais na temperatura Ms devido à microssegregação formada durante a solidificação.

A microssegregação foi quantificada por Análise de Microssonda Eletrônica (EPMA) em uma amostra temperada a 170 °C e particionada a 375 °C por 15 min. Figuras 27a–c mostram os mapas de composição dos elementos Si, Mn e Cu, respectivamente. Uma vez que a temperatura de partição é relativamente baixa e o tempo de partição curto, a redistribuição dos elementos substitucionais é desprezível nas etapas posteriores à austenitização. Dessa forma, a distribuição de elementos de liga na

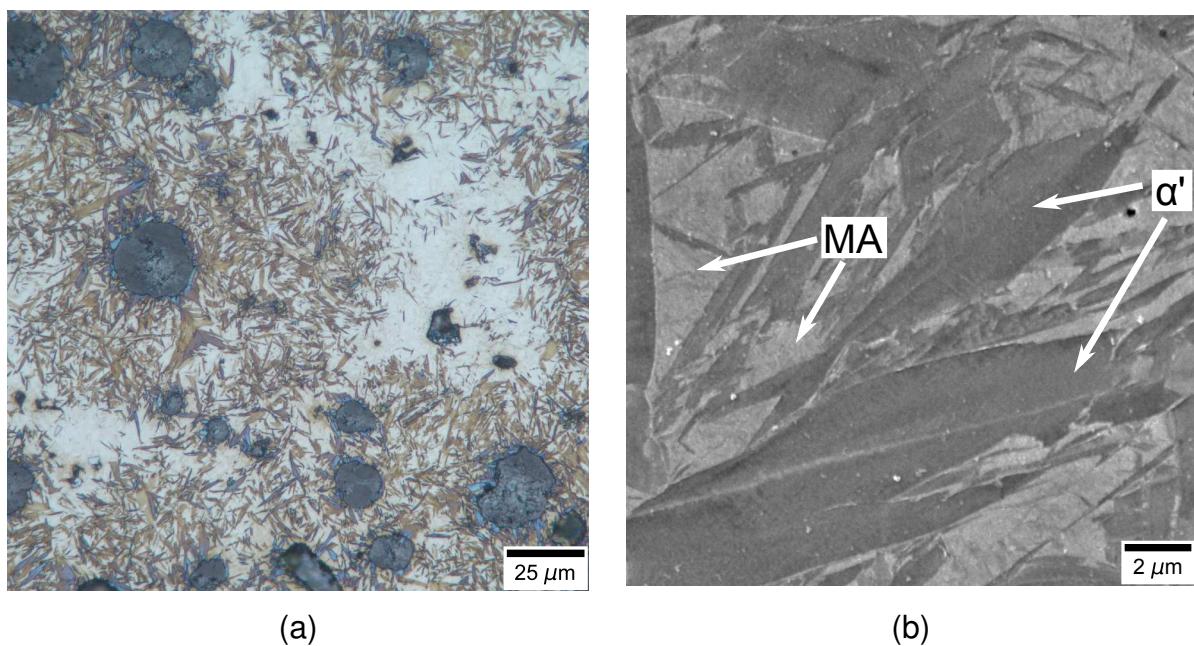


Figura 26 - Microestrutura da amostra temperada a 170 °C e mantida por 1 min. (a) MO; (b) MEV. Na imagem de MO, martensita primária (α') é observada como placas escurecidas, enquanto regiões claras correspondem ao microconstituente MA. Na imagem de MEV, α' aparece em baixo relevo e o MA sob alto relevo.

condição de análise deve ser compatível com a condição temperada e os demais tratamentos T&P. Tons de cores representam a porcentagem em peso de cada elemento, como indicada pela escala de cor na parte inferior de cada figura. Em todos os mapas os nódulos de grafita se apresentam em tons de azul, uma vez que a grafita possui virtualmente solubilidade zero destes elementos. Regiões próximas aos nódulos de grafita apresentam maiores teores de Si e Cu, enquanto o Mn segregava para regiões de contornos de célula eutética, as últimas regiões a se solidificar. Este comportamento pode ser melhor visualizado no perfil de composições em linha mostrado na Figura 27d. Considerando apenas a região da matriz do material, a composição de Si varia entre 1.72–2.89 % e o Mn varia entre 0.19–0.38 %.

O comportamento da microssegregação destes elementos no ferro fundido é associado às diferentes solubilidades de cada elemento nas fases líquida e sólida (aus-tenita) durante a solidificação. Este comportamento pode ser entendido por meio de simulações Scheil. A Figura 28 mostra a evolução da composição da fase líquida durante a solidificação calculado segundo o método Scheil no software Thermo-Calc®. Percebe-se que para super-resfriamentos crescentes a solubilidade de C e Mn na fase líquida aumentam na fase líquida, enquanto a solubilidade de Si e Cu diminuem. Essas diferenças de solubilidade são mais evidentes durante a etapa de solidificação

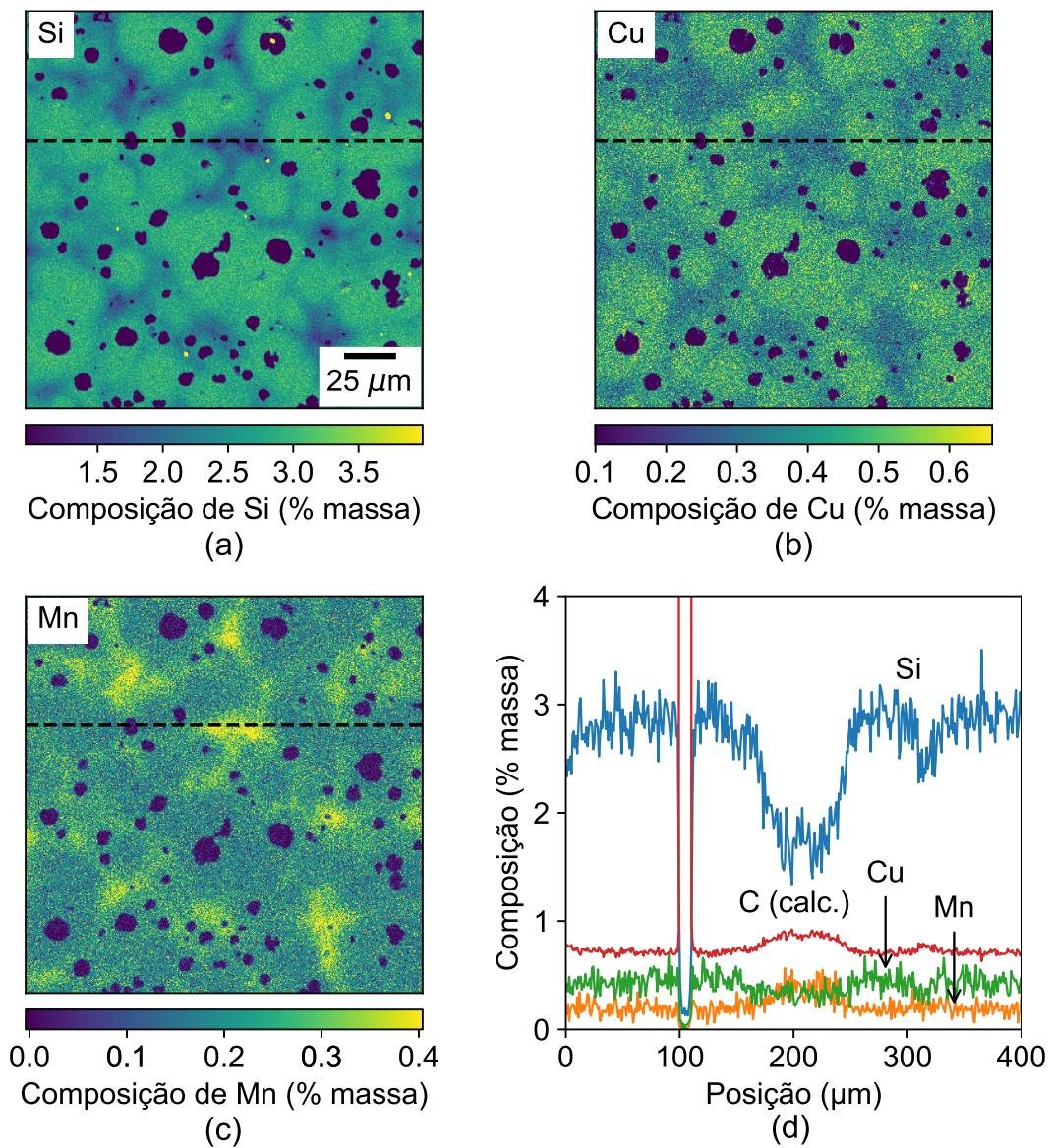


Figura 27 - Distribuição das composições dos elementos substitucionais (a) Si, (b) Mn, (c) Cu. (d) Perfis de composição medidos ao longo da linha tracejada desenhada sobre os mapas de composição.

eutética. Dessa forma, os grãos de austenita formados primeiro — a temperaturas mais altas — tendem a possuir composição mais próxima à composição média da liga. As últimas regiões a se solidificar, isto é, a temperaturas mais baixas e que vem a se tornar os contornos de célula eutética, herdam a composição de uma fase líquida enriquecida em C e Mn e empobrecida em Si e Cu.

A distribuição de carbono não foi medida diretamente por EPMA, mas foi determinada utilizando cálculos termodinâmicos e é mostrada no perfil de composição na Figura 27d. Devido à alta mobilidade do carbono é razoável assumir que após a austenitização a 880 °C o potencial químico do carbono (ou atividade do carbono) é

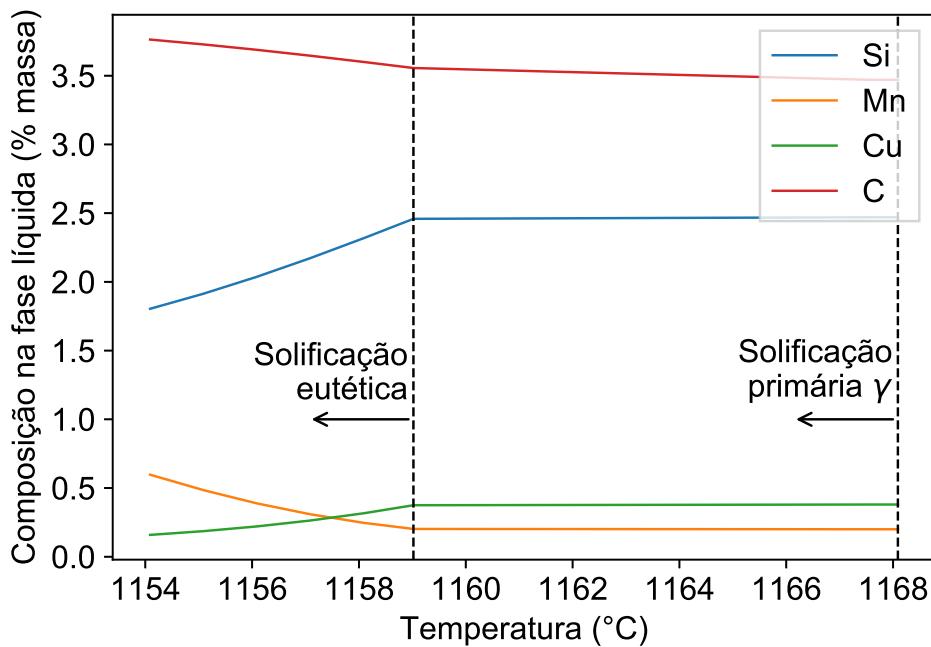


Figura 28 - Evolução da composição da fase líquida durante a solidificação da liga calculada pelo método Scheil no software Thermo-Calc®.

homogêneo ao longo da austenita. Sob essa consideração, o potencial químico do carbono μ_C para a composição média da liga foi determinado utilizando cálculos termodinâmicos. Usando o valor de μ_C calculado e o conjunto de composições de Si, Mn e Cu determinados por EPMA, cálculos termodinâmicos foram conduzidos de forma a determinar a concentração local de carbono. Como mostrado na Figura 27d, o carbono apresenta maior concentração próximo aos contornos de célula (0,87 %) do que nas proximidades dos nódulos de grafita (0,71 %), assim como ocorre com o Mn.

Tendo a descrição completa das composições de C, Mn, Si e Cu no material após a austenitização, a variação da temperatura Ms de acordo com as variações de composição foram determinadas utilizando a seguinte equação empírica para a temperatura Ms (BOHEMEN, 2012):

$$Ms\ (^{\circ}C) = 565 - 600 \left[1 - \exp(-0.96w_C^{\gamma}) \right] - 31w_{Mn}^{\gamma} - 13w_{Si}^{\gamma} \quad (22)$$

em que w_j^{γ} é a porcentagem em passa do elemento j dissolvido na austenita. A temperatura Ms calculada para a composição média da austenita é 215 °C, abaixo da temperatura Ms experimental determinada por dilatometria, mas de acordo com a temperatura Ms' que aparece na equação de Kostinen-Marburger obtida pelo ajuste dos dados de dilatometria. Subsequentemente, a temperatura Ms calculada para cada conjunto de composições foi substituída no lugar do parâmetro Ms' na equação 8. As

equações modificadas foram então utilizada para estimar a fração local de martensita a uma determinada temperatura de têmpera.

A Figura 29 mostra a distribuição de martensita $f^{\alpha'}$ calculada para a temperatura de têmpera de 170 °C. A fração de martensita em contornos de célula eutética é prevista para ser próxima de zero, de acordo com as observações microestruturais mostradas na Figura 25c. Histogramas mostrados na Figura 29b descrevem as distribuições estatísticas de martensita na matriz do ferro fundido temperado a 25, 140, 170 e 200 °C. A fração média de martensita — representada pelas linhas tracejadas verticais — estão de acordo com os valores previstos pela aplicação da equação de Kostinen-Marburger (eq. 8). Percebe-se que as distribuições são mais largas quanto maior a temperatura de têmpera. Isto significa que temperaturas mais baixas de têmpera levam a uma distribuição mais homogênea de martensita na matriz do material, parcialmente diminuindo os efeitos da microssegregação de elementos.

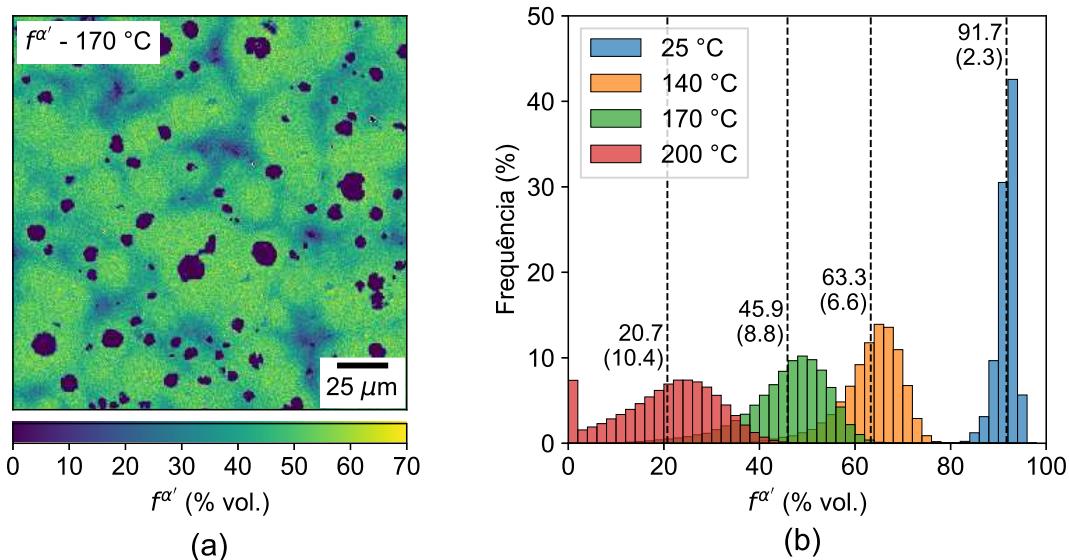


Figura 29 - (a) Fração local de martensita $f^{\alpha'}$ prevista após têmpera a 170 °C. (b) Histogramas da distribuição de $f^{\alpha'}$ após têmpera a 25, 140, 170 e 200 °C. Linhas tracejadas indicam o valor médio de $f^{\alpha'}$. Valores entre parênteses correspondem ao desvio padrão da distribuição.

5.3 CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS DAS AMOSTRAS TEMPERADAS E PARTICIONADAS

5.3.1 Efeito da temperatura de partição na microestrutura final

Nas figuras 30a–d são mostradas imagens de microscopia óptica das amostras temperadas a 170 °C e particionadas a 375 °C por 0, 30 s e, 5 min e 15 min. Sob baixa magnificação ($200\times$) podem ser distinguidas regiões escuras, atacadas pelo reagente Nital, e regiões claras, não-atacadas. As regiões não-atacadas correspondem a regiões de MA, isto é, o agregado de austenita retida e martensita formada durante o resfriamento final (martensita fresca, α'_{fr}). Antes do resfriamento final as regiões de MA correspondiam a áreas em que a austenita não sofreu transformação durante as etapas do processo T&P.

Fica claro que as regiões de MA se encontram preferencialmente nas regiões de contorno de célula. Este comportamento é explicado pelo efeito da microsegregação de elementos de liga na temperatura M_s local, como discutido anteriormente. Regiões de contornos de célula contendo MA, correspondentes às condições de partição por 0 e 30 s, são mostradas em detalhe na Figura 31. Nota-se a presença de pequenos produtos aciculares nestas regiões principalmente a 30 s, indicando as etapas iniciais de uma reação competitiva de decomposição da austenita. Com o aumento do tempo de partição, as regiões de contorno de célula, antes ricas em MA, passam a apresentar o padrão de ataque observado no restante da amostra, denotando a decomposição isotérmica da austenita durante a etapa de partição. A identificação microestrutural individual das fases é dificilmente realizada por MO. Dessa forma, observações por microscopia eletrônica de varredura foram realizadas para esta finalidade.

As figuras 32–35 mostram imagens de MEV das mesmas amostras observadas por MO. Sob o MEV, os aspectos microestruturais identificados incluem placas de martensita (α') atacadas, aquelas formadas durante a etapa de témpera, com clara presença de carbonetos precipitados internamente. Neste texto, os carbonetos de revestimento são denotados pelo símbolo θ . Percebe-se mesmo para o tempo mais curto de partição (0 s, ou seja, temperado imediatamente após a temperatura de partição ser atingida, Figura 32) é observado um aspecto superficial na martensita significantemente diferente daquele observado na amostra temperada a 170 °C, mas não particionada (Figura 26). Isto fica mais claro sob maior magnificação (Figura 32b). Na espinha central da placa (*midrib*) podem ser observadas linhas paralelas perpendiculares à espinha, associadas às maclas de deformação formadas para acomodar a

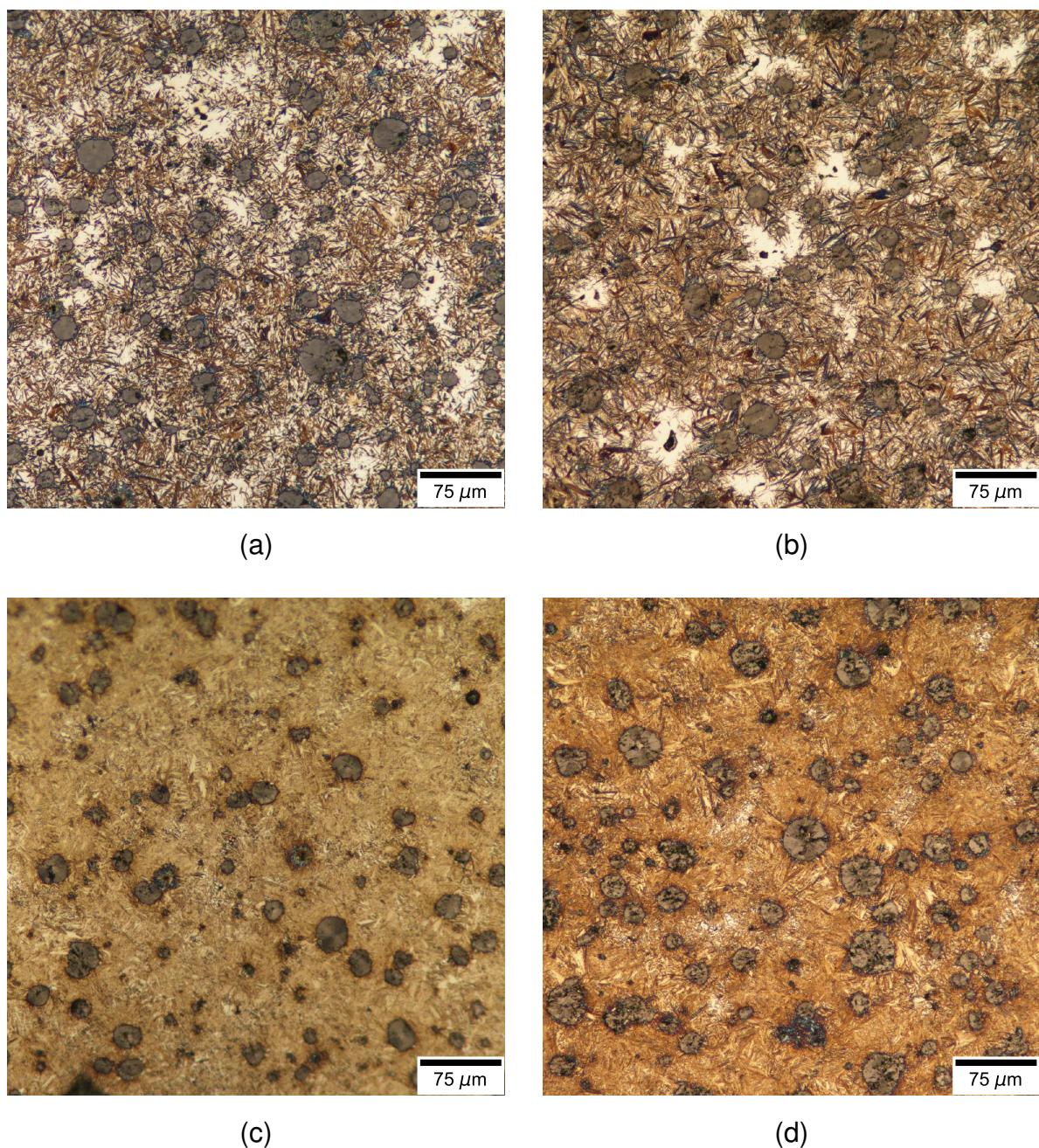


Figura 30 - Imagens de MO das amostras temperadas por 170 °C e particionadas a 375 °C por (a) 0 s, (b) 30 s, (c) 5 min, (d) 15 min.

transformação. Não fica claro pelas imagens de MEV se há carbonetos precipitados na *midrib*. Por outro lado, no restante da placa, que possui menor densidade de martaclias, é possível observar um padrão de ataque distintivo de carbonetos orientados em diferentes direções. Ao aumentar o tempo de partição para 5 e 15 min (figuras 34a–b e 35a–b) não é aparente qualquer variação na fração de fases de carbonetos dentro da martensita.

Para tempos superiores a 30 s (figuras 33a–b) é possível observar um produto

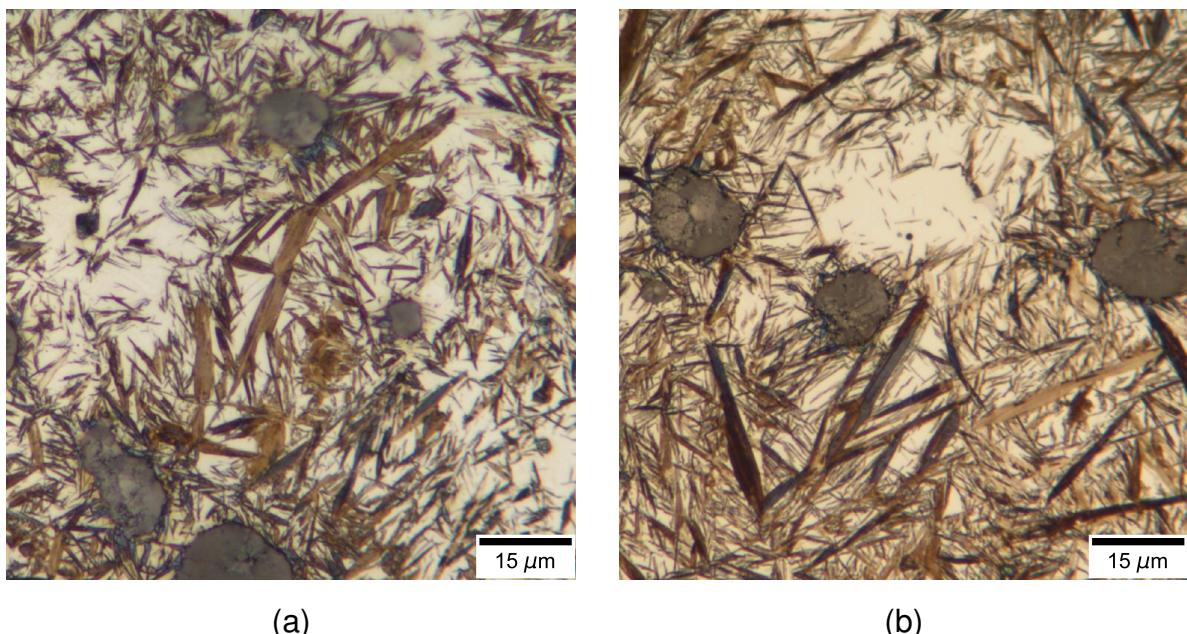


Figura 31 - Imagens de MO em alta magnificação ($1000\times$) das amostras temperadas por 170°C e particionadas por 375°C por (a) 0 s e (b) 30 s.

acicular mais fino do que a martensita. Este microconstituente é associado ao produto observado por MO nos contornos de célula (ver novamente Figura 31b). A fração deste produto aumenta com o tempo de partição. Pela morfologia, é possível identificar com segurança que este microconstituente consiste de bainita. Para curtos tempos (30 s e 5 min) não há evidência de precipitação de carbonetos dentro da bainita, de modo que é também possível inferir que para curtos tempos o produto bainítico consiste apenas de ferrita bainítica (α_b), derivada da decomposição incompleta da bainita. Devido ao alto teor de silício e temperatura de transformação, é de fato esperado que um produto bainítico isento de carbonetos seja formado nesta temperatura. Ao passo que a fração de α_b aumenta, é visível que uma pequena fração de carbonetos é formada dentro da bainita, mostrando que o segundo estágio da reação bainítica começou.

O microconstituente MA é observado na imagens de MEV na forma das regiões não atacadas em alto relevo. Para 30 s um grande bloco de MA é observado em uma região de contorno de célula, com menor fração de martensita primária. Isto reflete a distribuição heterogênea de martensita devido à segregação, como discutido anteriormente. Em regiões com maior fração de α' , regiões menores de MA são observados entremeados entre as placas de α' e α_b . Como resultado do aumento da fração de α_b , a fração e o tamanho dos blocos de MA diminuem, tornando-se mais homogeneamente dispersos na matriz, mesmo nas regiões com menor fração de martensita. Regiões de MA são observadas para todos os tempos, mesmo para os tempos mais

$T_T = 170^\circ\text{C}$; $T_P = 375^\circ\text{C}$ / 0 s

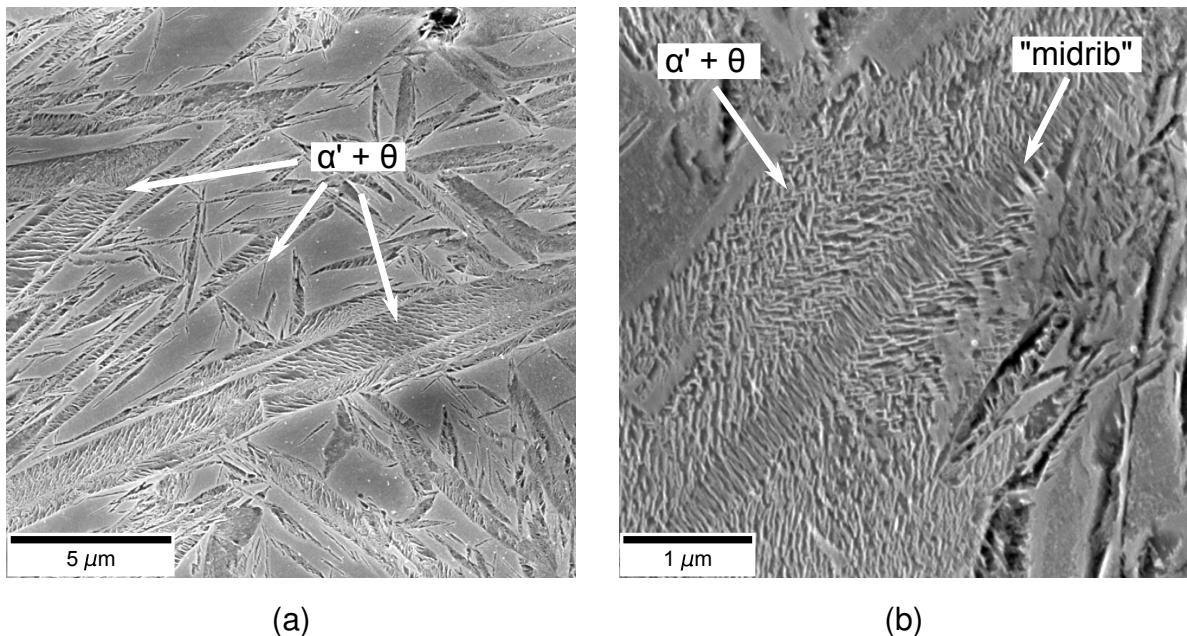


Figura 32 - Imagens de MEV da amostra temperada a 170°C e particionada a 375°C por 0 s.

longos, o que não havia sido observado por MO. É importante salientar que o microconstituente MA pode ser constituído completamente de austenita retida, de martensita fresca, ou de uma mistura dos dois. No entanto, apenas pela análise de MEV, é impossível determinar com certeza qual é o caso.

As imagens das condições 30 s e 15 min são acompanhadas dos respectivos mapas de fase obtidos por EBSD (figuras 33c-d e 35c-d). Nos mapas de EBSD, as regiões coloridas em verde representam as fases indexadas com estrutura cúbica de faces centradas (austenita), enquanto as regiões vermelhas correspondem a regiões indexadas como fases cúbicas de corpo centrado (ferrita e martensita). A informação de distribuição de fases é também superposta com a informação de índice de qualidade (IQ) da varredura de EBSD, representada na forma de camada em escala de cinza. Devido às diferenças na concentração de carbono e densidade de discordâncias, os valores de IQ das regiões de α'_{fr} são menores do que nas placas de α' , resultando em α'_{fr} aparecendo de forma mais escura do que α' . A proporção de α'_{fr}/γ nas regiões de MA pode ser observada pela comparação direta dos mapas de fase de EBSD com as imagens de MEV das mesmas regiões. Para 30 s, o grande bloco de MA observado na imagem de MEV é constituído predominantemente de α'_{fr} . Por outro lado, os menores blocos de MA constituem-se essencialmente de γ retida. É também observado que a maioria da austenita encontrada dentro de blocos de MA está localizada próxima à martensita primária e as placas de ferrita bainítica. Para tempos

$T_T = 170^\circ\text{C}$; $T_P = 375^\circ\text{C} / 30\text{s}$

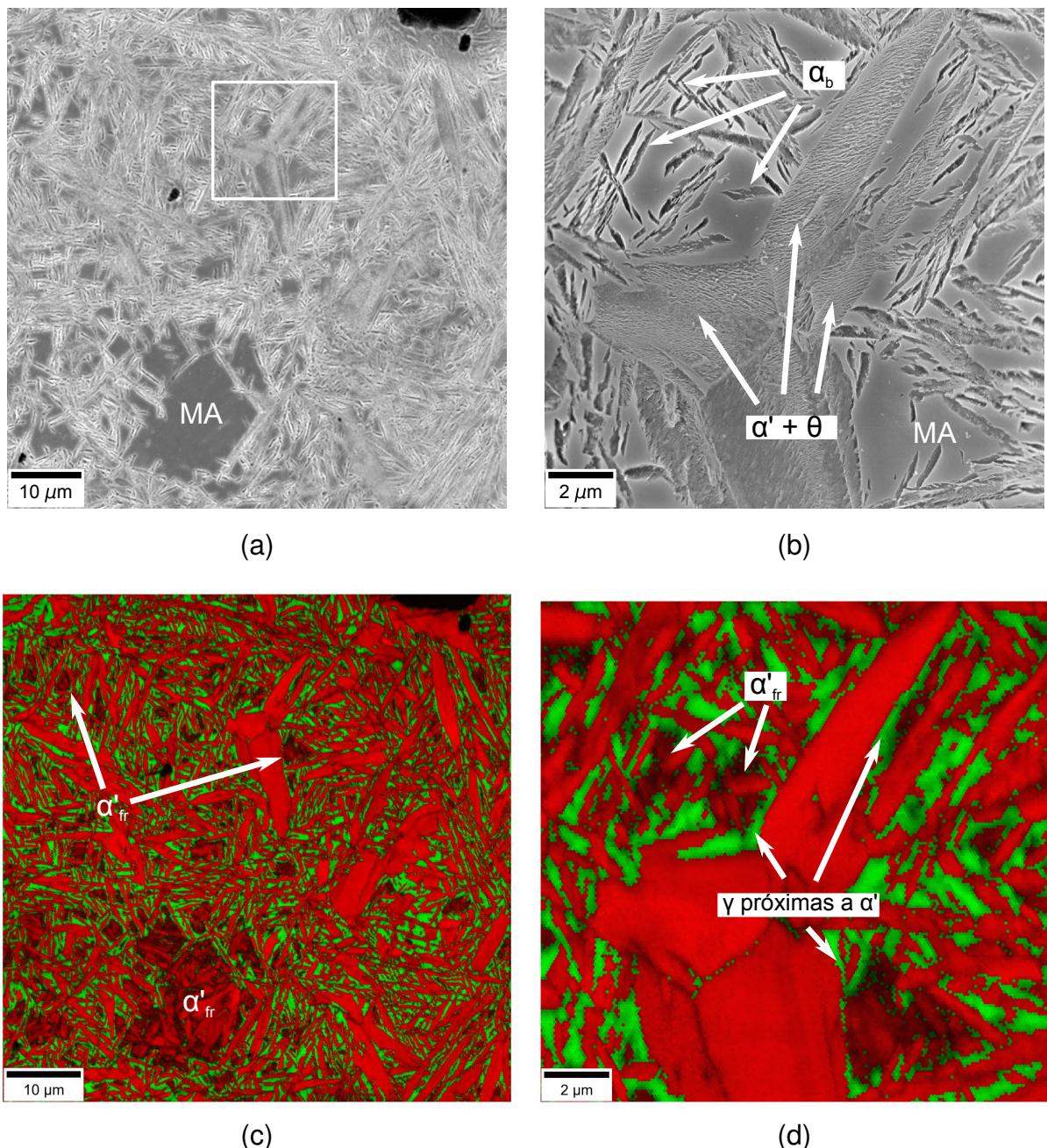


Figura 33 - Imagens de MEV e mapas de fase obtidos por EBSD da amostra temperada a 170°C e particionada a 375°C por 30 s. Os pares de imagens (a)–(c) e (b)–(d) correspondem às mesmas regiões.

crescentes a fração de α'_{fr} diminui e a dispersão de γ se torna mais homogênea no material.

A estabilização da austenita pelo enriquecimento em carbono é possível por tanto a partição de carbono proveniente da martensita como pela rejeição de carbono durante o crescimento de ferrita bainítica. Em ambos os casos o carbono se acumula na

$T_T = 170^\circ\text{C}$; $T_P = 375^\circ\text{C} / 5 \text{ min}$

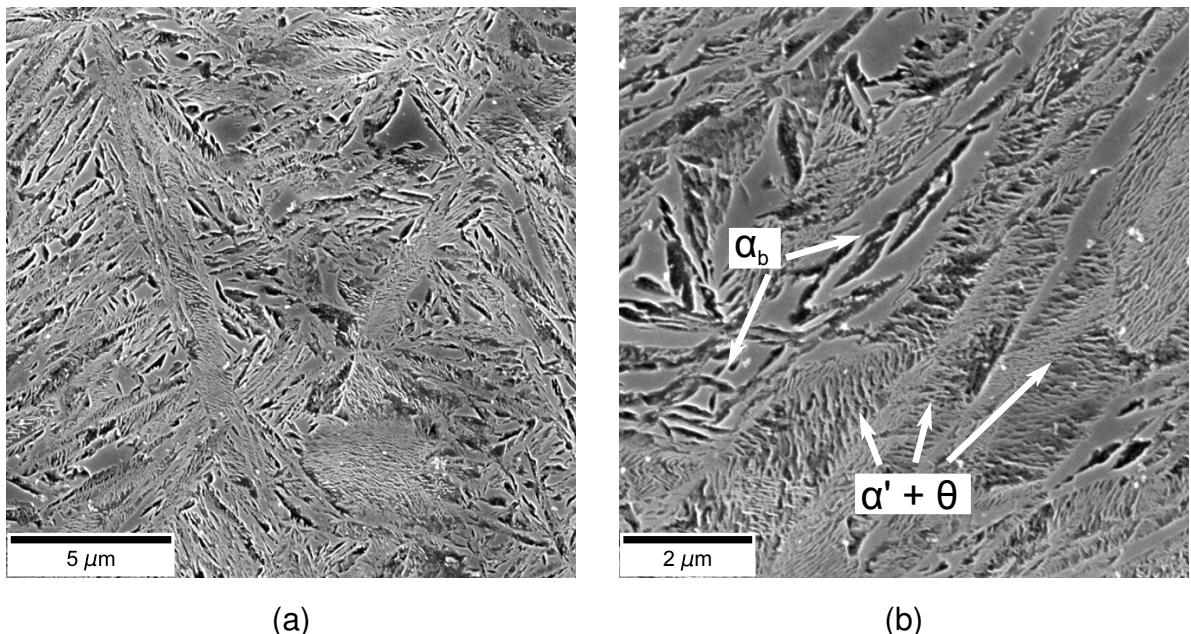


Figura 34 - Imagens de MEV da amostra temperada a 170°C e particionada a 375°C por 5 min.

austenita à frente das interfaces e um perfil de carbono transiente é formado. Como consequência, mesmo para curtos tempos de partição a austenita de alto carbono próxima às interfaces é estabilizada durante o resfriamento final. Revertendo o raciocínio, a presença de austenita retida próxima às placas de martensita, tal qual observado na Figura 33d, é forte evidência de que a partição de carbono entre martensite e austenita ocorre, mesmo quando carbonetos estão precipitados na martensita.

Imagens de MEV e mapas de fases de EBSD das amostras T&P particionadas a 300°C por 15 min, 450°C por 30 s e 450°C por 15 min são mostradas nas figuras 36, 37 e 38, respectivamente. Com exceção da amostra particionada a 450°C por 15 min, as microestruturas apresentam detalhes similares àqueles das amostras particionadas a 375°C , sendo compostas primariamente de α' , α_b e blocos de MA. A comparação das microestruturas produzidas nas três diferentes temperaturas de partição revela que tanto as estruturas de ferrita bainítica, quanto as dimensões dos carbonetos precipitados na martensita são mais refinados quanto menor a temperatura de partição.

Notavelmente, para a condição de partição a 450°C por 30 s (Figura 37) é possível observar placas de bainita sendo nucleadas nas interfaces martensita/austenita, sugerindo que a martensita primária desempenha um papel importante assistindo a nucleação de bainita. Este fenômeno será discutido em mais detalhes nas próximas seções. Para a condição $T_P = 450^\circ\text{C}$ por 15 min, o mapa de fases de EBSD não revela uma fração apreciável de austenita. Imagens de MEV mostram intensa precipita-

$T_T = 170^\circ\text{C}$; $T_P = 375^\circ\text{C} / 15 \text{ min}$

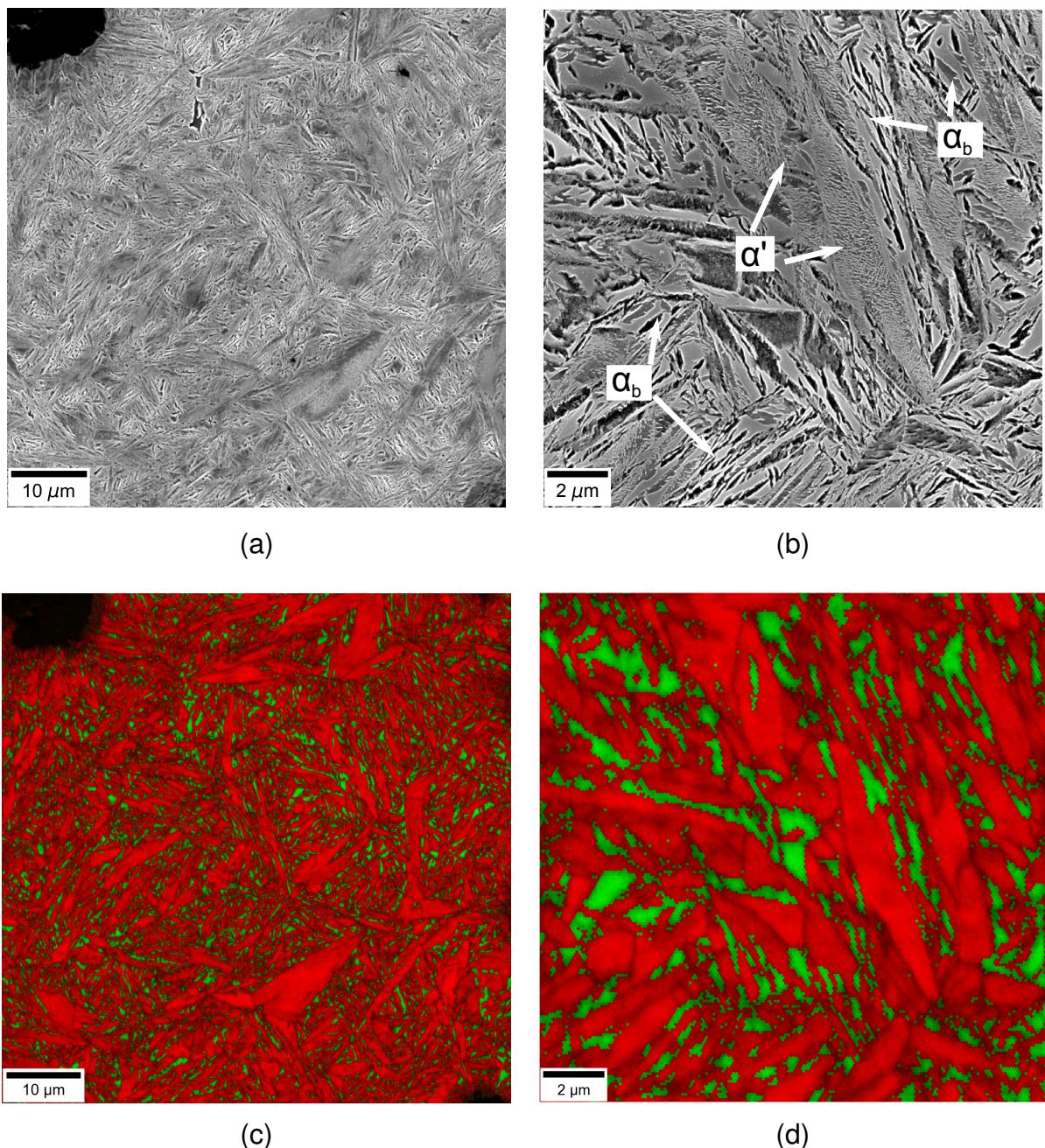


Figura 35 - Imagens de MEV e mapas de fase obtidos por EBSD da amostra temperada a 170°C e particionada a 375°C por 15 min. Os pares de imagens (a)–(c) e (b)–(d) correspondem às mesmas regiões.

tação de carbonetos em ambas martensita e bainita, indicando que para esta condição a reação bainítica é completa, tendo consumido toda a austenita.

$T_T = 170^\circ\text{C}$; $T_P = 300^\circ\text{C} / 15 \text{ min}$

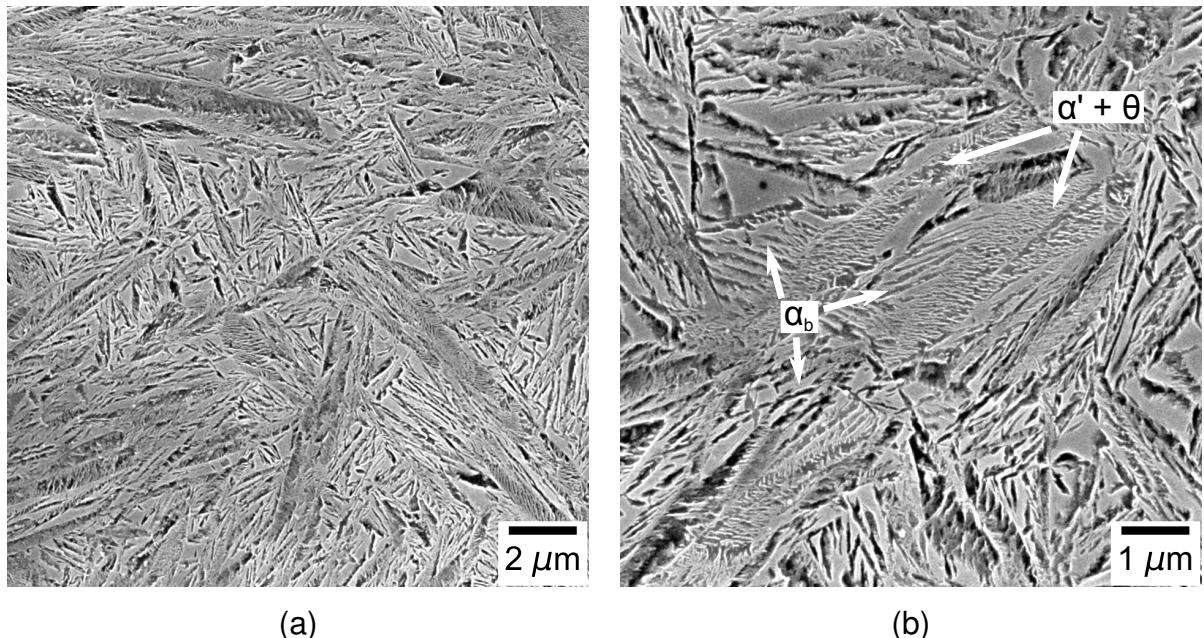


Figura 36 - Imagens de MEV da amostra temperada a 170°C e particionada a 300°C por 15 min.

5.3.2 Efeito da temperatura de têmpera na microestrutura final

As Figuras 39 mostram micrografias obtidas por MEV das microestruturas das amostras temperadas a 140 , 170 e 200°C e em seguida particionadas a 300°C por 15 minutos. Na análise dos resultados apresentados adiante, a temperatura de partição foi mantida fixa para que a morfologia do produto isotérmico formado durante a partição fosse a mesma para as amostras avaliadas, de modo a levar em conta apenas a influência da temperatura de têmpera. O principal efeito da temperatura de têmpera na evolução microestrutural é o controle da quantidade inicial de martensita e, consequentemente, a quantidade inicial de austenita não-transformada.

Embora os resultados de dilatometria apontem a existência de maiores quantidades de placas de martensita na amostra temperada a 140°C (Figura 39a), essa diferença é pouco perceptível na análise microestrutural. Por outro lado, nota-se uma nítida diferença na dimensão longitudinal dos feixes do produto bainítico. A ferrita bainítica formada após têmpera a 200°C é consideravelmente mais alongada do que aquela formada após têmpera a 170°C , que por sua vez é mais alongada do que a formada após a têmpera a 140°C . Isto é, quanto menor a temperatura de têmpera — ou seja, quanto maior a quantidade inicial de martensita formada durante a têmpera — mais refinado é o produto bainítico.

Este resultado pode ser explicado pela repartição dos grãos originais de austenita

$T_T = 170^\circ\text{C}$; $T_P = 450^\circ\text{C} / 30\text{s}$

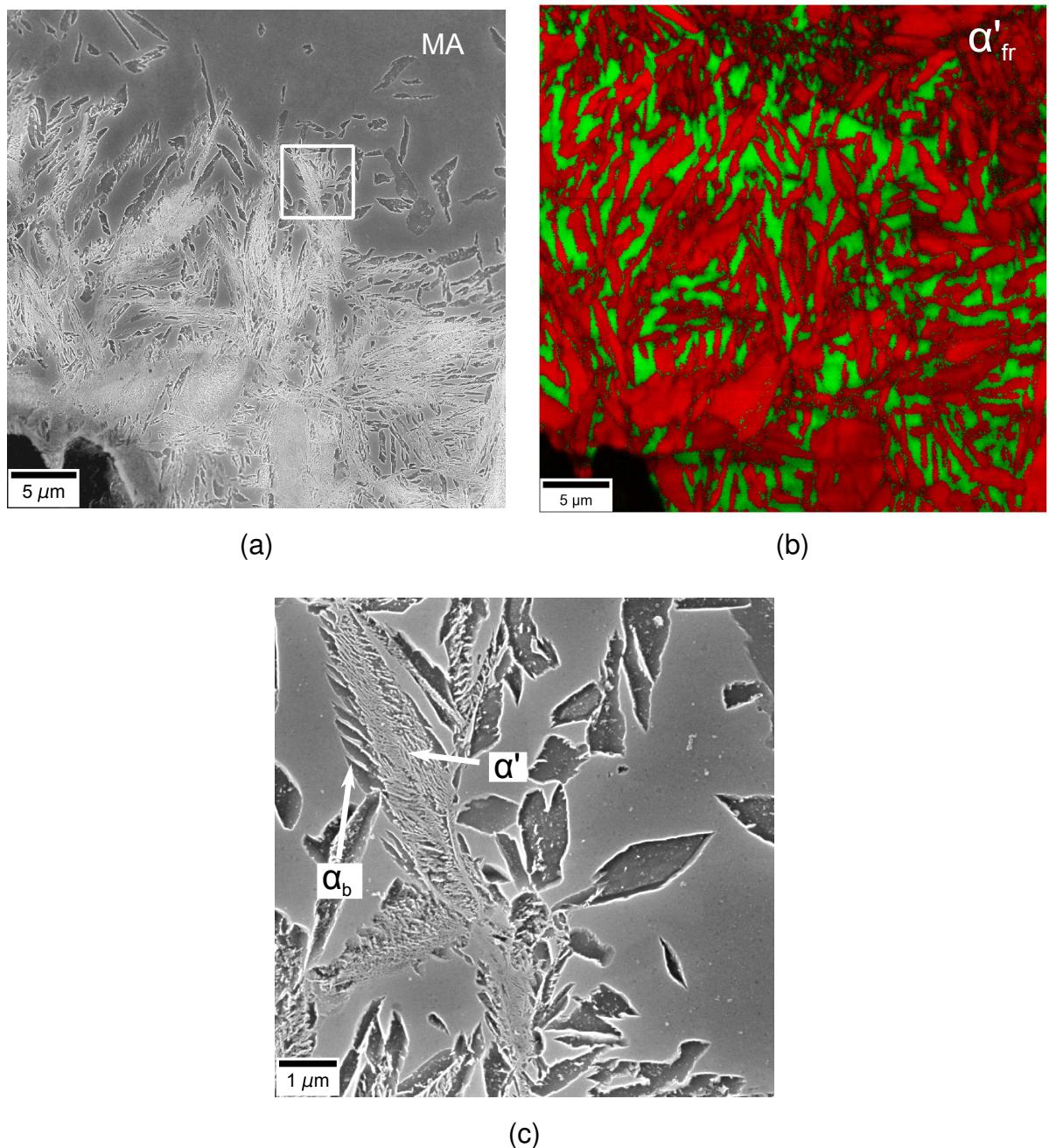


Figura 37 - Imagens de MEV e mapas de fase obtidos por EBSD da amostra temperada a 170°C e particionada a 450°C por 30 s. As imagens (a) e (b) correspondem às mesmas regiões. A imagem detalhada em (c) evidencia a nucleação de ferrita bainítica em uma interface martensita / austenita

pela martensita. Quanto maior a quantidade inicial de martensita (temperaturas de têmpera mais elevadas), menor o tamanho de grão da austenita não transformada. Logo, uma vez que o crescimento dos feixes de bainita é limitado pelos contorno de grão — sejam entre dois grãos de austenita, seja entre uma placa de martensita [ou outro feixe de bainita] e a austenita — menor a dimensão do produto bainítico formado.

$T_T = 170^\circ\text{C}$; $T_P = 450^\circ\text{C} / 15 \text{ min}$

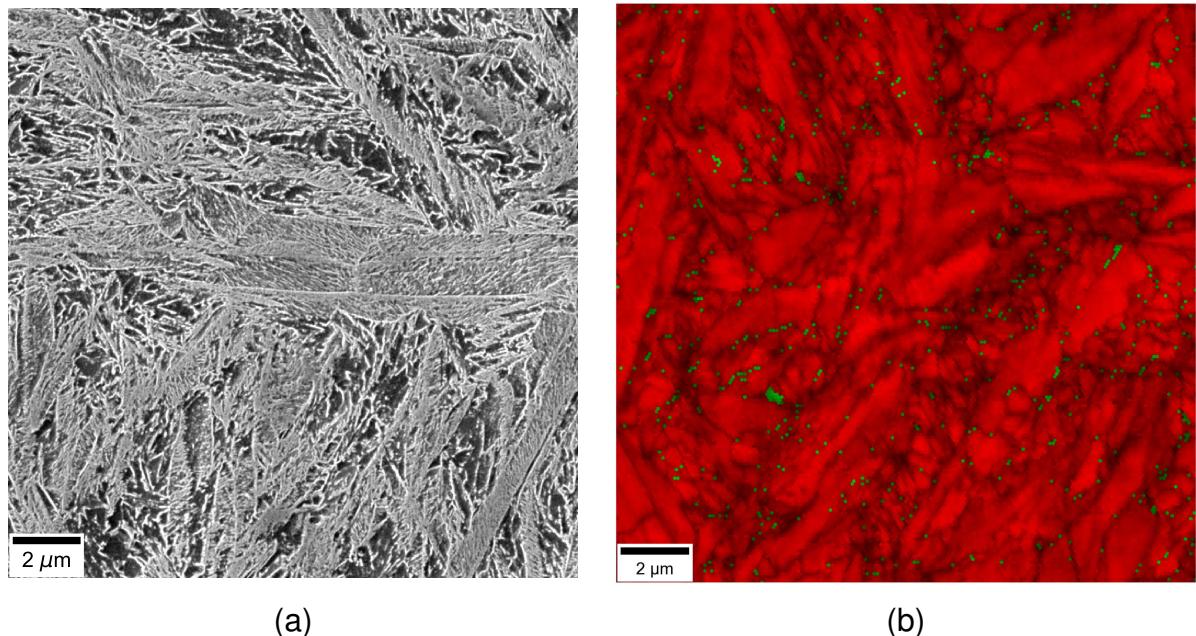


Figura 38 - Imagens de MEV e mapas de fase obtidos por EBSD da amostra temperada a 170°C e particionada a 450°C por 15 min. O mapa de fases em (b) mostra pequena quantidade de austenita retida, quando comparada às demais condições de tratamento de T&P.

Isso fica ainda mais claro quando as microestruturas das amostras T&P é comparada com a microestrutura do material submetido ao tratamento de austêmpera (ADI), mostrada na Figura 40. Note-se que, enquanto os feixes de ferrita bainítica na amostra temperada a 140°C e particionada a 300°C possuem cerca de $5 \mu\text{m}$ de comprimento, o feixe de bainita no ADI produzido após austêmpera a 300°C por 15 minutos (Figura 40) possui aproximadamente $20 \mu\text{m}$ de comprimento.

5.3.3 Caracterização dos carbonetos precipitados durante T&P

A caracterização microestrutural das amostras temperadas e particionadas mostra a presença de carbonetos de revenimento na martensita, mesmo para os tempos mais curtos de partição, indicando que a precipitação de carbonetos ocorre rapidamente durante a etapa de aquecimento da temperatura de têmpera T_T até a temperatura de partição T_P . No entanto, a natureza dos carbonetos precipitados, embora possível de ser inferida pelas temperaturas de tratamento, carece de evidência experimental. Nesta seção, os carbonetos precipitados durante o processo T&P são caracterizados por técnicas de difração.

Experimentos de difração de raios X *ex situ* utilizando fonte síncrotron foram con-

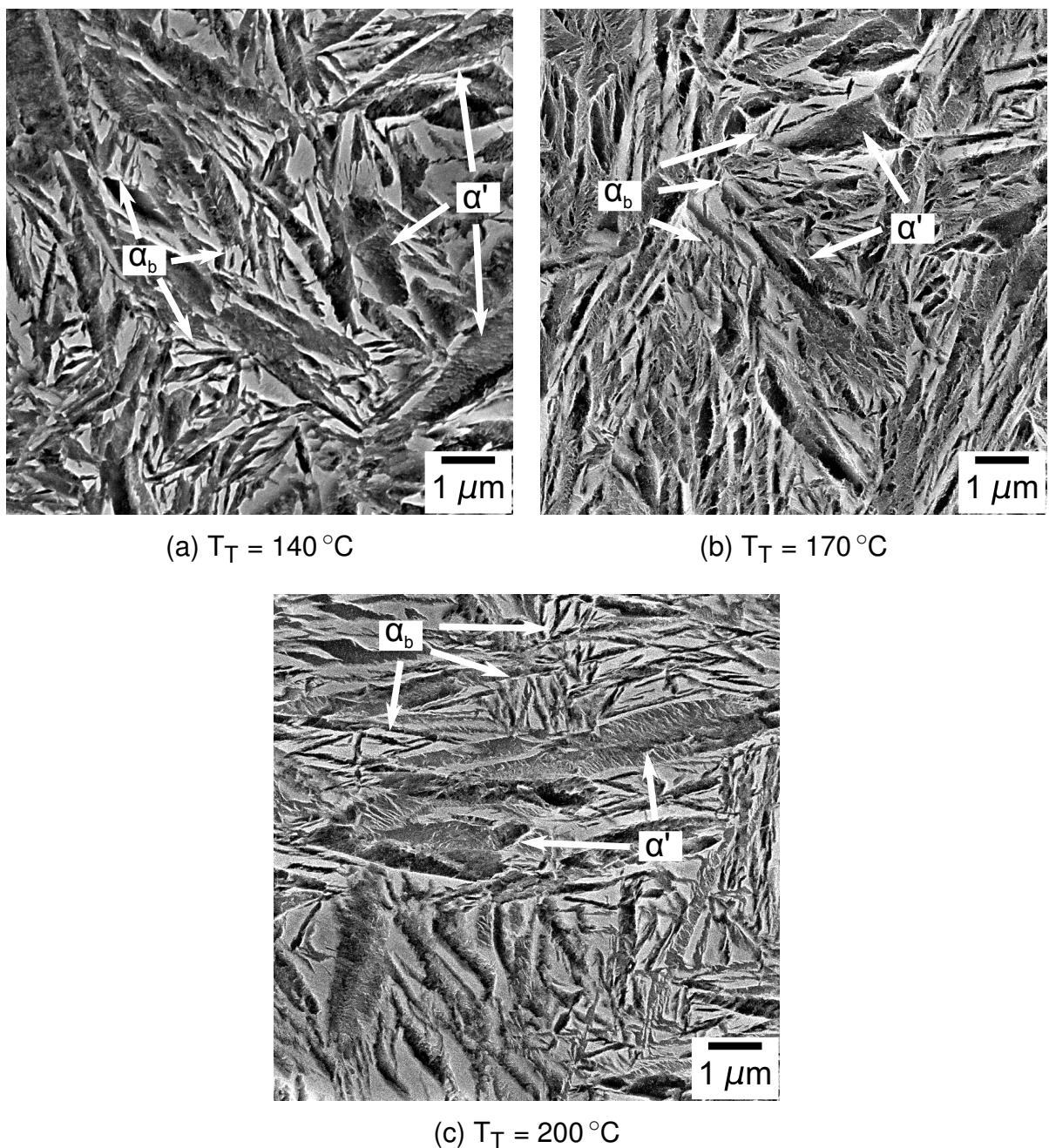


Figura 39 - Imagens de MEV das amostras temperadas a (a) 140, (b) 170 e (c) $T_T = 200 \text{ } ^\circ\text{C}$ e particionadas $300 \text{ } ^\circ\text{C}$ por 2 h. Setas azuis indicam placas de martensita e setas vermelhas indicam a ferrita bainítica ocupando as regiões entre placas de martensita.

duzidos nas seguintes condições:

- Amostra temperada à temperatura ambiente
- Têmpera a $170 \text{ } ^\circ\text{C}$ e partição a $300 \text{ } ^\circ\text{C}$ por 2 h
- Têmpera a $170 \text{ } ^\circ\text{C}$ e partição a $375 \text{ } ^\circ\text{C}$ por 2 h

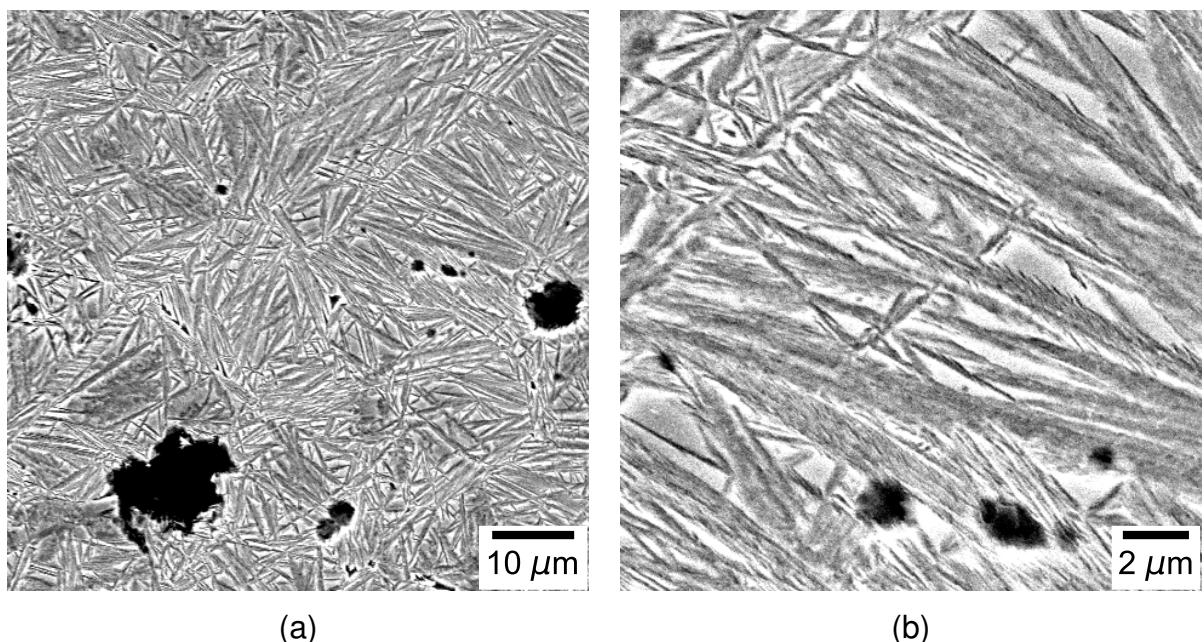


Figura 40 - Imagens de MEV da amostra austemperada a 300 °C por 15 min. Nota-se que as dimensões dos feixes de bainita são maiores do que nas T&P.

- Têmpera a 170 °C e partição a 450 °C por 2 h
- Amostra temperada à temperatura ambiente e revenida por aquecimento contínuo até 700 °C

Estas aquisições de DRX em particular foram realizadas utilizando o detector 2D Rayonix SX165, em oposição às aquisições *in situ* feitas utilizando o detector Mythen 1K, cujos resultados são mostrados adiante na seção 5.4.2.

Na Figura 41 é mostrada a superposição dos difratogramas obtidos para as condições mencionadas acima. Para identificação das fases, também são mostrados as posições esperadas dos picos de difração da ferrita e da austenita. Como a ferrita e a martensita são, do ponto de vista cristalográfico, muito semelhantes, seus respectivos padrões de difração se superpõem. Embora a martensita seja uma fase tetragonal de corpo centrado, a razão de c/a entre seus parâmetros de rede é muito próxima de 1.

Picos de austenita podem ser observados nas condições de têmpera e partição a 300 e 375 °C e na condição de têmpera à temperatura ambiente. Nas demais condições, austenita não é observada. Estas observações estão de acordo com os resultados de caracterização microestrutural apresentados anteriormente: para temperaturas altas de tratamento térmico a austenita decompõe-se totalmente em bainita.

A predominância de martensita, ferrita bainítica e austenita nas amostras faz com as respectivas intensidades difratadas destas fases sejam predominantes nos difra-

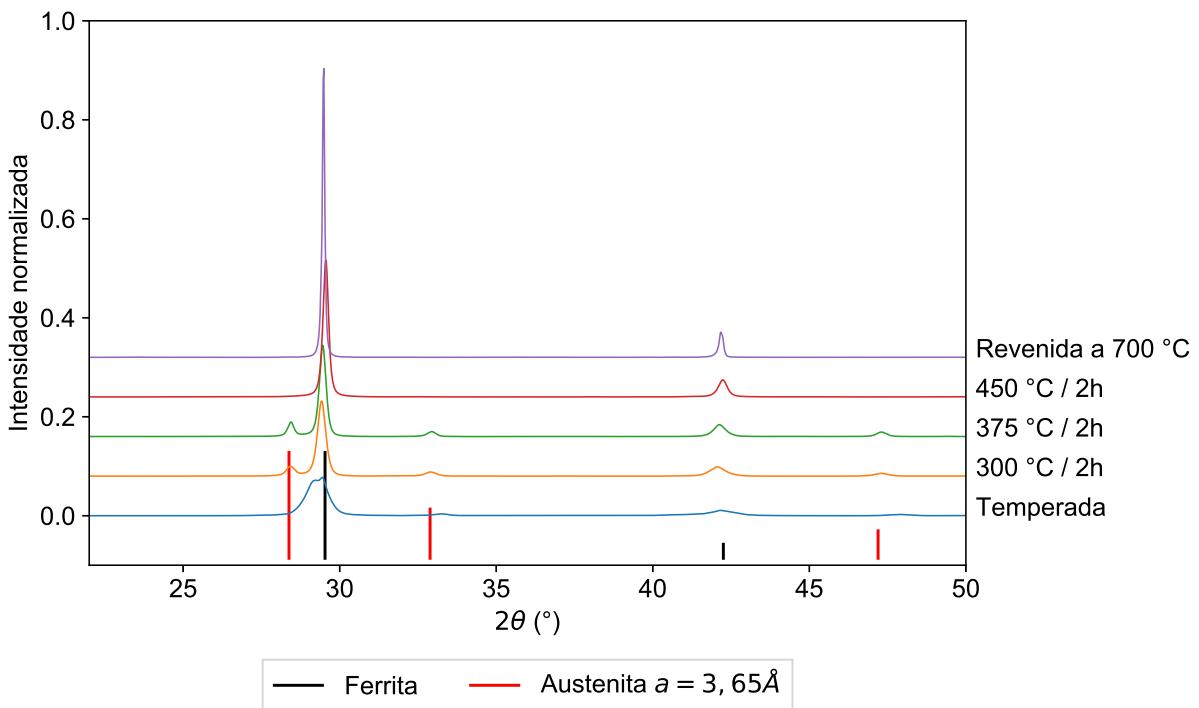


Figura 41 - Difratogramas obtidos por DRX utilizando feixe de luz síncrotron monocromático com comprimento de onda $\lambda = 1,0332 \text{ \AA}$. As intensidades foram normalizadas pela área integrada do sinal de fundo (proporcional à contagem total de fótons no experimento). As linhas verticais representam os picos de difração esperados para a ferrita e uma austenita com parâmetro de rede $a = 3,65 \text{ \AA}$

togramas apresentados na Figura 41 e mascarem fases que aparecem em menores quantidades. Na Figura 42 são apresentados os mesmos difratogramas mostrando em detalhe as regiões de baixa intensidade, próximas aos níveis de sinal de fundo. Nota-se a presença de vários picos de baixa intensidade, impossíveis de ser distinguidos na figura anterior. Na condição temperada são observados apenas dois picos extras, um próximo a 35° , outro a 50° , que podem ser identificados como sendo originados da grafita. Com efeito, nesta condição, além dos picos de martensita e austenita, apenas picos de difração da grafita seriam esperados. Além disso, como todas as condições apresentam grafita, o aparecimento desses mesmos picos nos demais difratogramas corrobora a indexação desta fase.

Na Figura 42 também são mostradas as posições esperadas dos picos de difração da cementita e do carboneto de transição η (OILA; LUNG; BULL, 2014), ambos ortorrômbicos. Nota-se que os picos mais intensos destes carbonetos são superpostos aos picos de difração $(110)\alpha$ e $(111)\gamma$ da ferrita e da austenita, o que torna a indexação difícil. Contudo, sabe-se que a precipitação de cementita é esperada para as temperaturas de mais elevadas; para as menores temperaturas é esperado que

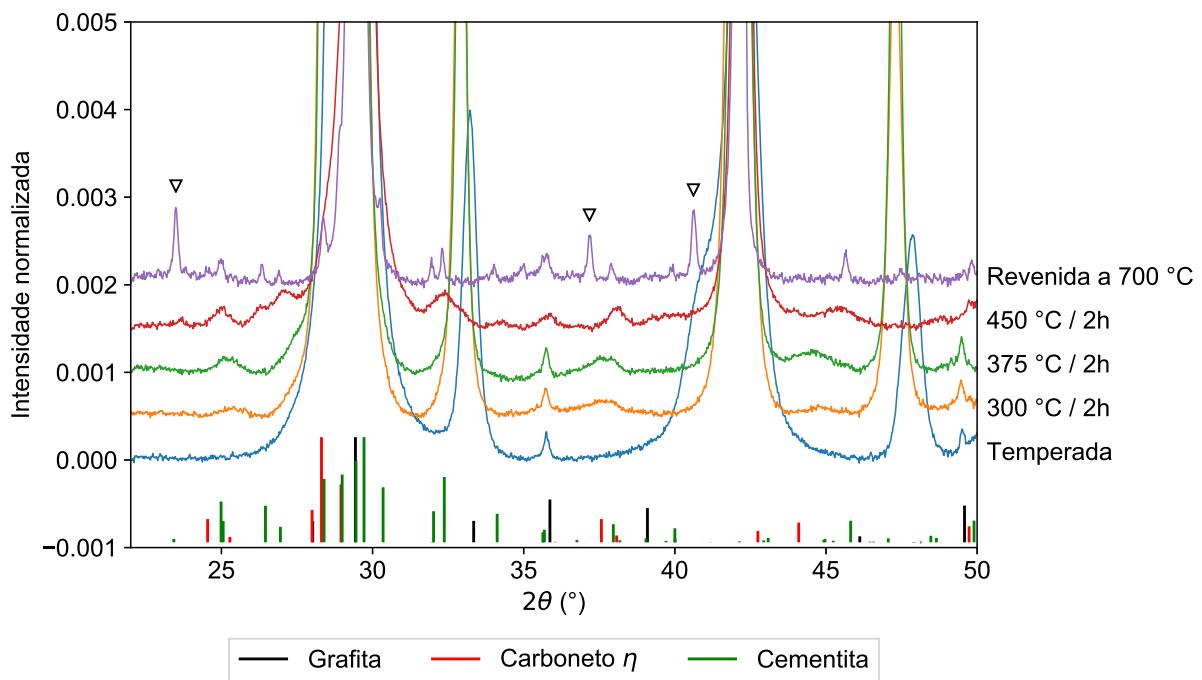


Figura 42 - Detalhe dos difratogramas mostrados na Figura 41.

carbonetos de transição sejam precipitados.

Os difratogramas para as temperaturas de 300 e 375 °C se assemelham entre si e são bem descritos pelo padrão de difração esperado para o carboneto η . Para a temperatura de 450 os picos de baixa intensidade desviam-se em relação aos picos observados a 375 °C. Além disso, nessa condição são observados dois picos de difração a aproximadamente 27° que não são observados a 300 e 375 °C. Percebe-se que, descartando os picos assinalados com os triângulos abertos, existe uma correspondência entre os picos observados a 450 °C e os picos observados a 700 °C e que estes são bem descritos pelos picos de difração da cementita. Isto pode ser observado mais claramente na Figura 43a, na qual são mostrados os difratogramas para as temperaturas de 450 e 700 °C, e 43b, para as condições T&P para 300 e 375 °C.

Os três picos de difração indicados pelos triângulos abertos na condição de revenimento a 700 °C podem ser explicados pela presença de magnetita (Fe_3O_4) (FLEET, 1986) no material, como mostra o padrão de difração esperado de Fe_3O_4 na Figura 43a. A magnetita teria sido formada durante o tratamento térmico da amostra e esta não teria sido totalmente removida durante a etapa de polimento da superfície de difração.

Na Figura 43a nota-se que os picos identificados como cementita são mais largos para a temperatura de 450 °C do que para 700 °C. Isto pode ser explicado pela

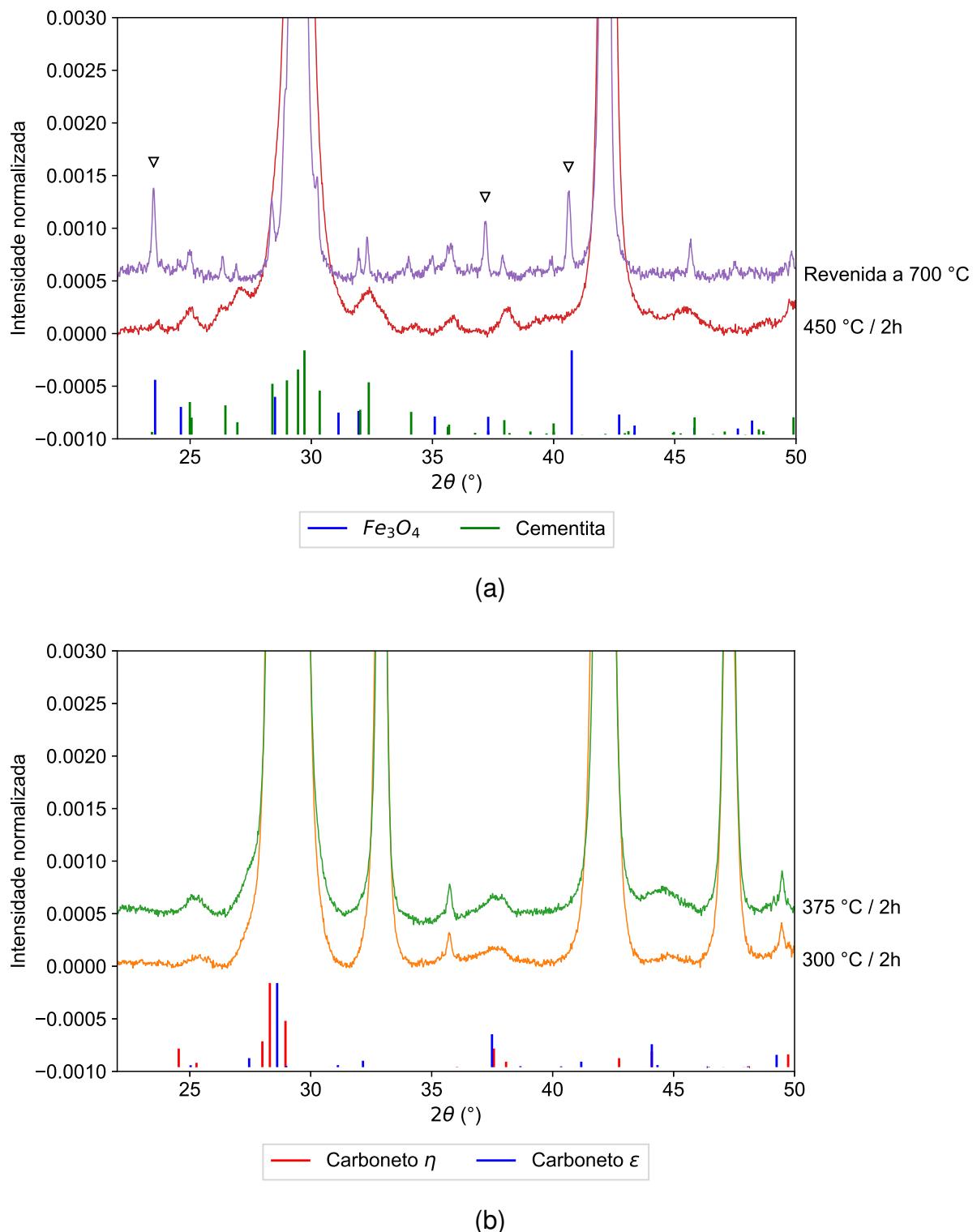


Figura 43 - Difratogramas apresentados separadamente de acordo com as fases esperadas para cada condição. (a) condições que apresentam cementita, T&P 450 °C e revenimento a 700 °C; (b) condições que apresentam carboneto η , T&P a 300 e 375 °C.

diferença de tamanhos dos precipitados de cementita. Partículas menores tendem a gerar picos de difração mais largos (CULLITY; STOCK, 2001) e menores precipita-

dos de cementita são esperados para menores temperaturas de transformação, já que para maiores temperaturas os precipitados são mais propensos a sofrerem coalescimento. De forma semelhante, os picos de difração indexados como carboneto η para as temperaturas de 300 e 375 °C também são largos, evidenciando a fina dispersão destes precipitados.

Vale a pena ressaltar que a indexação de padrões de difração de carbonetos de transição é dificilmente salva de ambiguidades. Para ilustrar isso, na Figura 43 também são mostrados os padrões de difração esperados para o carboneto ϵ (NAGAKURA, 1959), de estrutura hexagonal, normalmente identificados durante o revenimento de aços de baixo carbono. Nota-se que os picos de difração deste carboneto também explicam com razoável sucesso os picos de baixa intensidade observados a 300 e 375 °C, embora o pico esperado a 25° pareça ser menos intenso do que o pico experimental observado.

5.3.4 Medidas da distribuição local de carbono por EPMA

Análises de EPMA sob altas magnificações foram conduzidas para determinar a distribuição local de carbono. Perfis de carbono de amostras temperadas a 170 °C e particionadas a 375 °C por 15 min são apresentadas nas figuras 44a–b. As linhas desenhadas nas imagens de MEV correspondem à posição da sonda na análise de carbono, tendo sido determinadas por marcas fiduciais de dureza feitas nas amostra polida. Resultados mostrados na Figura 44a foram obtidos em uma região de célula eutética, enquanto o resultado da análise mostrada na Figura 44b foi feita próxima a um nódulo de grafita.

Nota-se que para as duas regiões analisadas existe uma clara diferença de carbono entre as regiões atacadas (ferrita bainítica ou martensita) e as regiões não-atacadas, associadas ao microconstituente MA ou a austenita retida. O carbono medido na austenita é de aproximadamente 1,75%, significativamente maior do que o carbono inicial da austenita, de 0,76%, evidenciando diretamente o enriquecimento em carbono da austenita durante a etapa de partição.

Devido às heterogeneidades microestruturais descritas acima, a análise em linha na região de contorno de célula (Figura 44a) não passa sobre nenhuma placa de martensita e o espaçamento das placas de ferrita bainítica é maior do que nas regiões próximas a nódulos de grafita. Observa-se que o teor de carbono medido nas placas de α_b é de, pelo menos, 0,4%. Devido à baixa solubilidade de carbono na ferrita, esperava-se que o carbono nas placas de α_b fosse muito próximo de zero. Para pe-

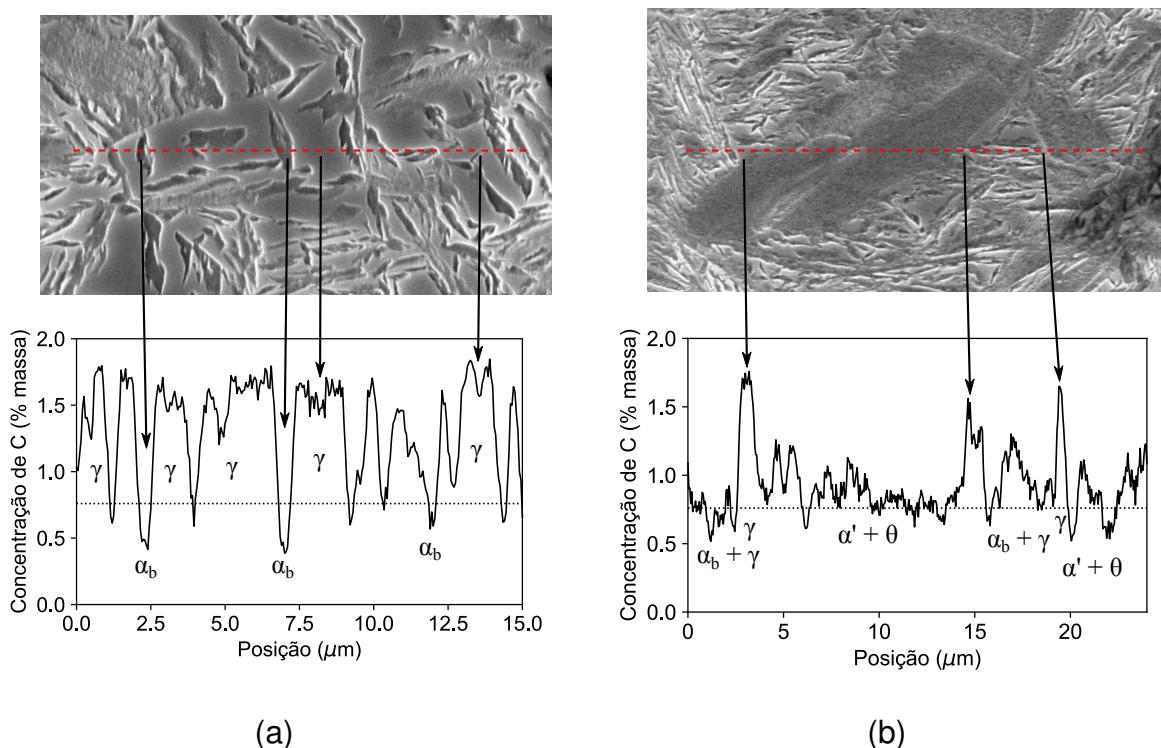


Figura 44 - Perfis de carbono obtidos por análise de EPMA em amostra temperada a 170 °C e participada a 375 °C por 15 min ao longo da linha tracejada mostrada nas respectivas imagens de MEV. (a) Região em contorno de célula eutética. (b) Região próxima a um nódulo de grafita.

quenas placas de α_b , um elevado teor de carbono poderia ser explicado pelo fato de o volume de excitação da sonda cobrir regiões de alto carbono adjacentes às regiões medidas. No entanto, as maiores placas de α_b analisadas medem cerca de 300 nm de largura, maior do que o raio da região de excitação esperada para os parâmetros de análise, que é de 100 nm. Dessa forma, é mais provável que o elevado teor de carbono nas placas de α_b reflita a precipitação de carbonetos na bainita.

Por outro lado, a análise em linha feita na região próxima ao nódulo de grafita, cujos resultados são mostrados na Figura 44b, passa sobre pelo menos duas placas de martensita (indicadas como $\alpha' + \theta$). Acúmulo de carbono é observado em regiões correspondendo a austenita. Entretanto, a concentração de carbono nas placas de martensita é maior do que a composição inicial da austenita (representada pela linha pontilhada). O carbono médio medido na placa de $\alpha' + \theta$ na região central da imagem é de $\approx 0,85\%$.

5.4 CINÉTICA DAS TRANSFORMAÇÕES DE FASES DURANTE O PROCESSO T&P

5.4.1 Resposta dilatométrica durante ciclos térmicos T&P

As curvas representativas da dilatação e temperatura de um experimento de T&P são mostradas na Figura 45a. Nesta condição, o ciclo térmico programado consistiu de austenitização a 880 °C por 30 min, têmpera a 170 °C por 1 min e partição a 300 °C por 2 h. O final da etapa de resfriamento da têmpera é mostrado em detalhe na Figura 45b. Uma vez que a etapa isotérmica de têmpera é atingida a amostra sofre uma significativa expansão volumétrica devido à formação martensítica. Percebe-se que a amostra não atinge imediatamente a temperatura de têmpera programada, mas sofre primeiro uma pequena elevação de temperatura e em seguida passa a resfriar até atingir a temperatura de 170 °C. Essa comportamento foi observado em todas as amostras submetidas ao ciclo T&P. Isto acontece porque, devido ao resfriamento rápido, há a formação de um gradiente térmico na amostra que provoca uma diferença entre as temperaturas do núcleo e da superfície. Quando o fluxo de gás He cessa, a temperatura da amostra tende a se homogeneizar, de modo que a superfície é aquecida com o calor proveniente do centro, acarretando no aumento da temperatura medida pelo termopar. Além disso, a reação martensítica libera um calor latente de transformação, também colaborando para uma inicial elevação da temperatura.

5.4.1.1 Dilatação durante a etapa isotérmica de partição

A Figura 46 mostra as curvas de dilatação durante a etapa isotérmica de partição para a condição de têmpera a 170 °C e partição a 300, 375 e 450 °C por duas horas. Para facilitar a interpretação, os valores das dilatações foram deslocados no eixo das ordenadas de modo que o valor inicial coincida com a origem. Para todas as condições foi observada inicialmente expansão das amostras. Essa expansão acontece mais rapidamente para temperaturas de partição mais elevadas, embora a magnitude da expansão seja maior pra temperaturas menores. Na amostra particionada a 450 °C a expansão inicial é seguida de uma forte contração.

Pequenas mudanças no comprimento das amostras são previstas pela redistribuição de carbono da martensita para a austenita. A redistribuição de carbono segundo o modelo de equilíbrio restrinido de carbono (ECC) leva a um ligeiro aumento da fração molar de austenita no material, podendo ocasionar mudanças volumétricas. No

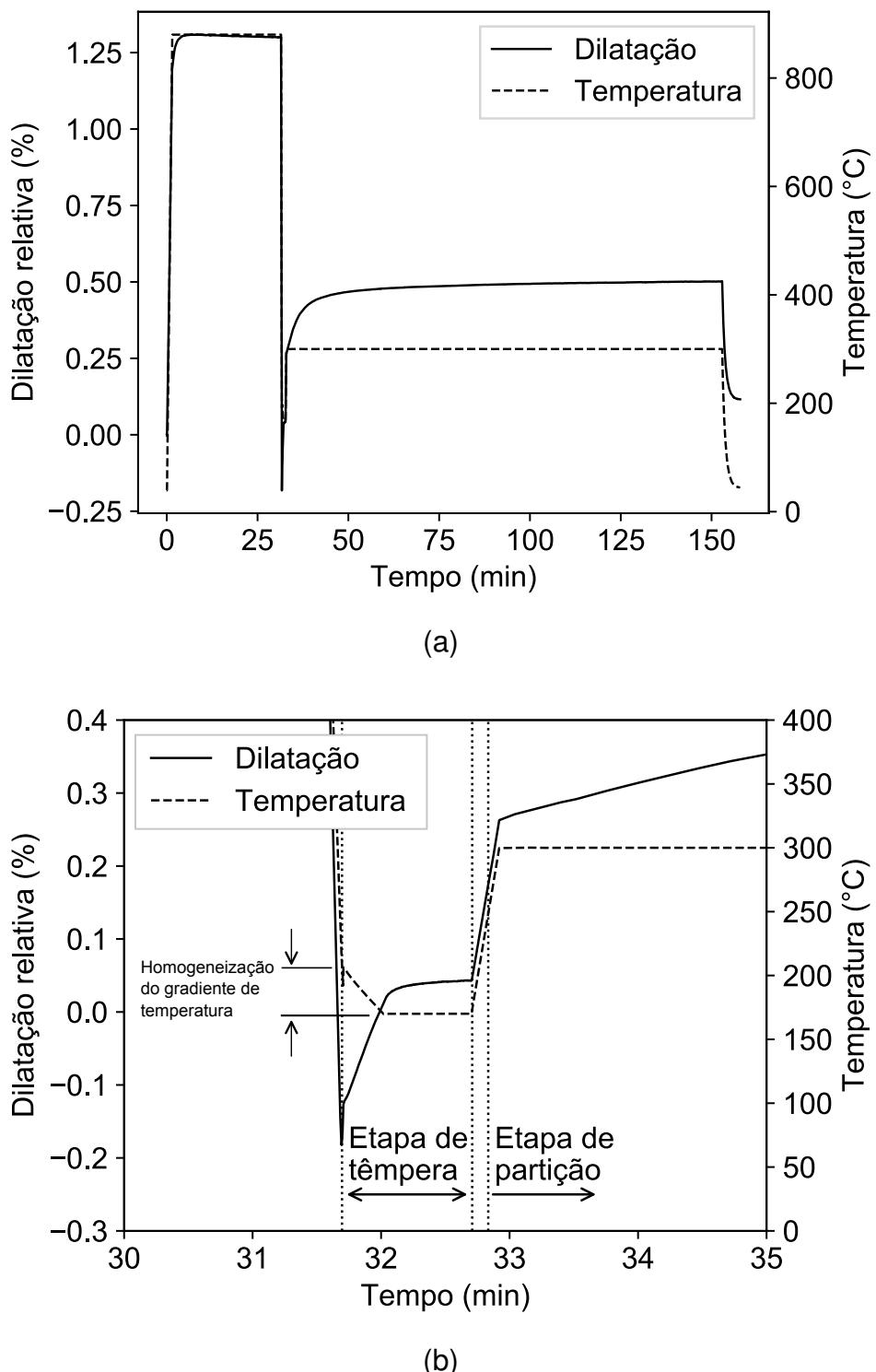


Figura 45 - Curvas de dilatação e temperatura em função do tempo para a amostra temperada a 170 °C e particionada a 300 °C por 2 h. (a) Curvas completas. (b) Detalhe da etapa de têmpora e do início da etapa de partição.

entanto, as variações de comprimento observadas nos ensaios de dilatometria são muito expressivas para serem atribuídas unicamente à redistribuição de carbono no

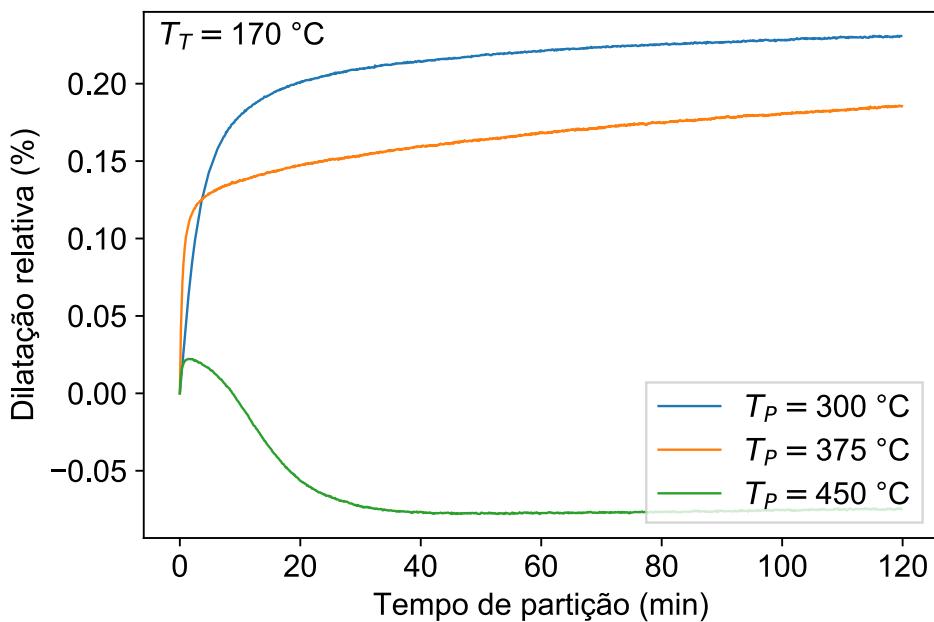


Figura 46 - Curvas de dilatação na etapa isotérmica de partição das amostras temperadas a 170 °C e particionadas por duas horas entre 300 e 450 °C. No detalhe é mostrada a dilatação durante os cinco minutos iniciais da etapa de partição.

material. A análise metalográfica (ver seção 5.3) mostra microestruturas constituídas de placas de martensita, formadas durante a têmpera, e um produto de morfologia acicular, que somente poderia ter sido formado durante a etapa de partição, explicando a dilatação observada. Este produto isotérmico, dada a morfologia e a faixa de temperaturas em que é formado, é relacionado à reação bainítica durante a etapa de partição, que gradativamente consome as ilhas de austenita não-transformadas. A descrição da evolução microestrutural será exposta em maiores detalhes na seção 5.3.

A contração observada durante a partição a 450 °C não pode ser explicada pela decomposição isotérmica da austenita e é atribuída a reações de revenimento na martensita. Como a austenita é uma fase compacta, a formação de qualquer outra fase não compacta a partir de seu consumo acarreta em uma expansão. No entanto, é bem documentado na literatura que a precipitação de carbonetos a partir da martensita leva à contração do material (VIEIRA et al., 2017; WATERSCHOOT; VERBEKEN; De Cooman, 2006). Isso acontece porque a precipitação de carbonetos leva à diminuição da supersaturação de carbono na martensita e de seu volume específico.

De modo a investigar a natureza da precipitação de carbonetos durante o revenimento da austenita, uma amostra de ferro fundido foi austenitizada a 880 °C por 30 min e temperada à temperatura ambiente. A amostra foi então aquecida continuamente até 700 °C a 12 °C/s no dilatômetro. A curva de dilatação em função da

temperatura para esse ensaio é mostrada na Figura 47 e comparada com resultados de um aço médio carbono ($\text{Fe}-0.40\text{C}-1.42\text{Mn}-1.49\text{Si}-1.20\text{Cr}-0.25\text{Mo}-0.25\text{V}$) obtidos por Vieira et al. (2017). Em ambas as curvas uma pequena contração é observada a temperaturas baixas, enquanto uma forte contração é observada a temperaturas mais elevadas. No ferro fundido a primeira contração é observada a $\approx 120^\circ\text{C}$ e a segunda a $\approx 430^\circ\text{C}$. Vieira confirmou por observações por Microscopia Eletrônica de Transmissão e Espectroscopia Mössbauer que a contração a baixa temperatura corresponde à precipitação de carbonetos de transição, enquanto a contração na temperatura mais elevada é associada à precipitação de cementita. Resultados similares são reportados por Waterschoot, Verbeken e De Cooman (2006). Assim, é possível concluir que a contração observada na amostra T&P particionada a 450°C corresponde à precipitação de cementita na martensita.

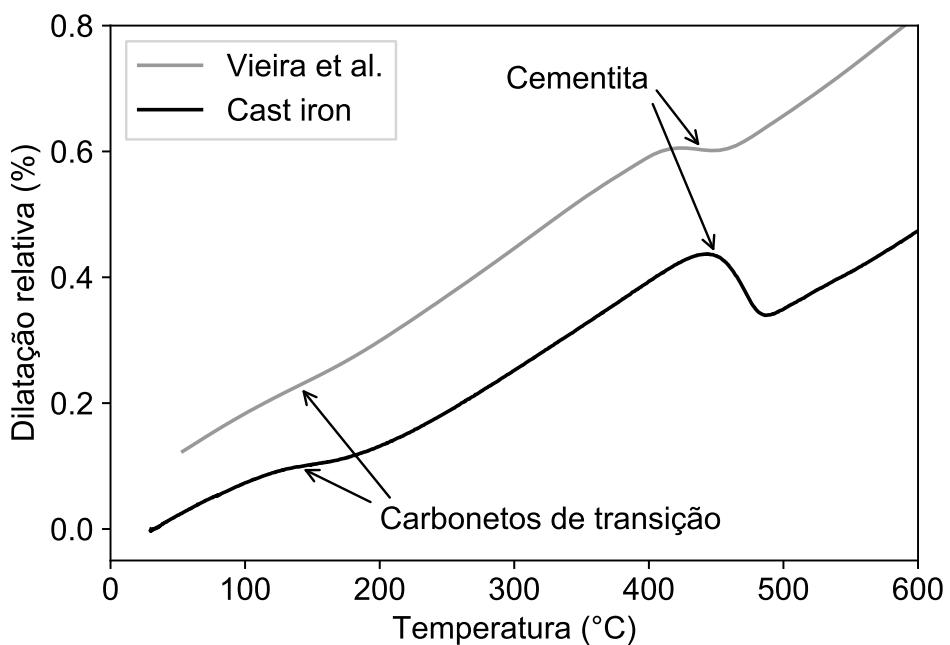


Figura 47 - Dilatação relativa durante o revenimento por aquecimento contínuo de um ferro fundido temperado à temperatura ambiente comparado com dados de um aço médio carbono (0,40% C) (VIEIRA et al., 2017).

Para ilustrar que decomposição da austenita leva à expansão das amostras, amostras foram austemperadas no dilatômetro nas mesmas temperaturas de partição utilizadas nos tratamentos T&P e sua dilatação foi monitorada. A Figura 48 mostra que, de fato, todas as amostras apresentaram expansão durante de tratamento térmico. As curvas de dilatação obedecem à descrição clássica de reações difusivas, apresentando formato sigmoidal. No entanto, observa-se que a dilatação da amostra aus-

temperada a 450 °C é a única que estabelece um patamar após alguns minutos de tratamento, indicando a austenita foi totalmente consumida pela reação.

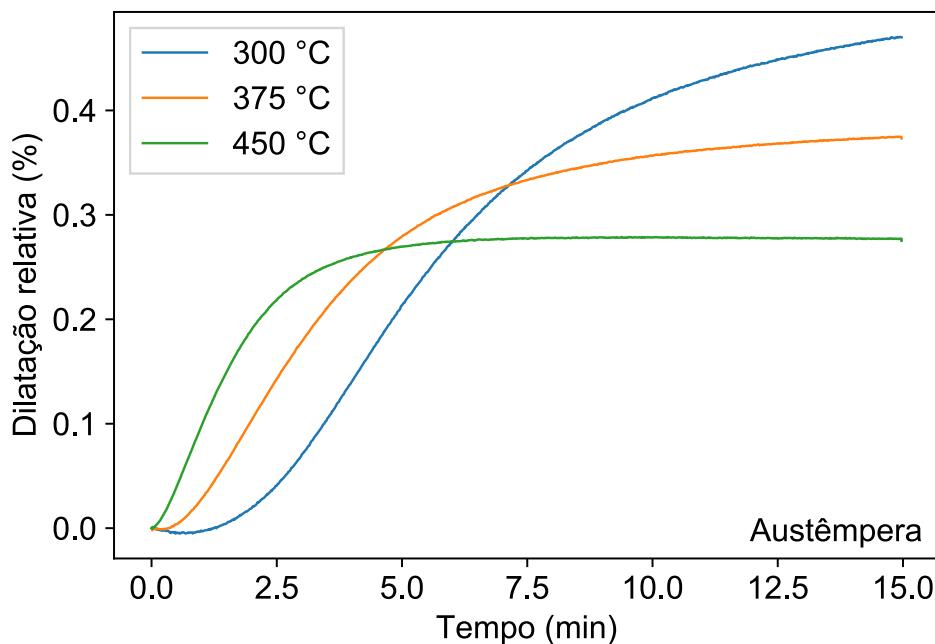


Figura 48 - Curvas de dilatação das amostras austemperadas entre 300 e 450 °C por 15 minutos.

Nas demais condições a transformação é incompleta, pois se observa que a dilatação não estabelece um patamar, apontando que ainda há austenita propensa a se decompor no produto bainítico. Esta situação é esperada para temperaturas suficiente baixas, em que a difusão do silício é suficiente lenta para agir suprimindo a precipitação de carbonetos e, portanto, não permite que a austenita seja completamente consumida.

O efeito da temperatura de têmpera na resposta dilatométrica durante os tratamento de T&P também foi avaliado. A Figura 49 mostra as curvas de dilatação em função do tempo para as amostras particionadas a 300 °C após serem temperadas a 140, 170 e 200 °C. O gráfico também mostra a curva de dilatação da amostra austemperada a 300 °C. Observa-se que a amostra austemperada apresenta a maior dilatação em relação às amostras T&P. Dentre as amostras T&P, constata-se que quanto maior a temperatura de têmpera maior é a expansão durante a etapa de partição. Isso ocorre porque quando a têmpera é realizada em uma temperatura mais elevada, há uma menor formação de martensita. Consequentemente, há inicialmente uma maior quantidade de austenita não-transformada disponível para se decompor no produto bainítico. Seguindo esse raciocínio, como não há martensita inicialmente na amostra austemperada, evidentemente a dilatação é maior.

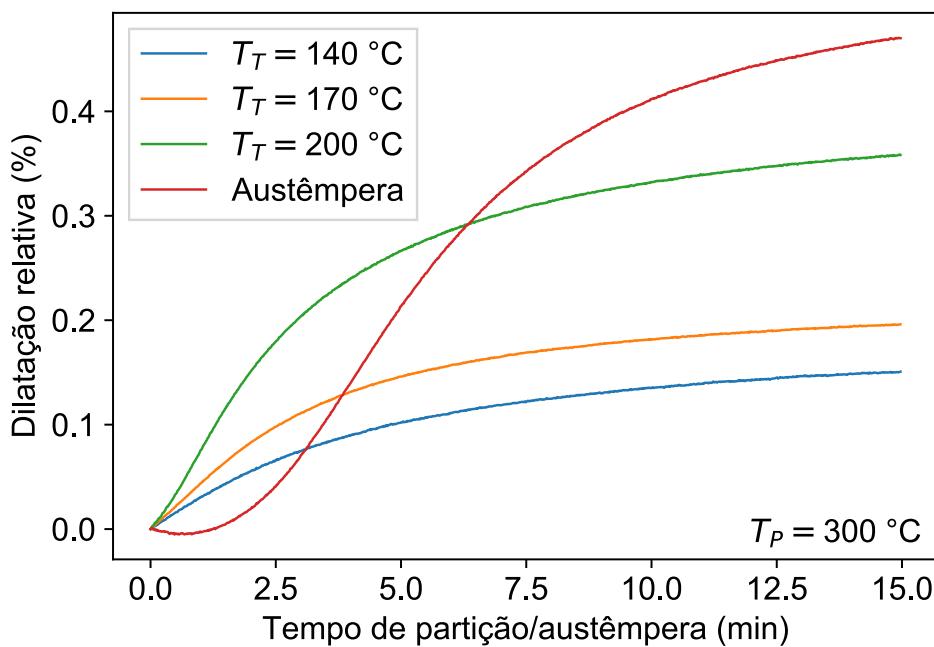


Figura 49 - Curvas de dilatação da amostra austemperada a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 15 minutos e de durante a etapa de participação para as amostras temperadas a 140, 170 e 200 °C e particionadas a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Outro comportamento interessante a ser observado é que a amostra austemperada apresenta um tempo inicial de incubação — isto é, em que não é observada nenhuma transformação — de cerca de um minuto. As amostras T&P, todavia, parecem iniciar a transformação desde o momento em que a temperatura de participação é atingida. Algumas hipóteses podem ser consideradas para explicar este fenômeno:

- Um tamanho de grão austenítico reduzido, pela repartição de espaço pela martensita, implica em menor temperabilidade da austenita, devido à criação de interfaces martensita/austenita onde é possível a nucleação da ferrita bainítica;
- A formação de martensita gera tensões e defeitos cristalinos (discordâncias) na austenita, facilitando a nucleação do produto isotérmico
- O processo de nucleação, responsável pela incubação, acontece durante o aquecimento desde a temperatura de têmpera até a temperatura de participação.

Neste último caso, caso a amostra for reaquecida de forma suficientemente rápida, as curvas de dilatação durante a participação devem também apresentar uma etapa de incubação.

5.4.1.2 Reações durante as etapas de aquecimento e resfriamento

A Figura 50 mostra a dilatação das amostras em função da temperatura. Esta disposição dos eixos permite analisar possíveis transformações de fases durante as etapas não-isotérmicas dos tratamentos térmicos (i.e., resfriamentos e aquecimento). O gráfico mostra as etapas do tratamento térmico correspondentes à têmpera das amostras a $170\text{ }^{\circ}\text{C}$, o reaquecimento a $10\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ até as temperaturas de partição e finalmente o resfriamento final até a temperatura ambiente. É possível observar que durante o aquecimento desde a temperatura de têmpera até as temperaturas de partição de 375 e $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ há uma expansão a aproximadamente $320\text{ }^{\circ}\text{C}$, antes das amostras atingirem os respectivos patamares isotérmicos. Isto é representado pelo desvio das curvas de dilatação do comportamento linear (representado pela linha pontilhada na figura) esperado. Esta expansão revela que a transformação da austenita é iniciada antes mesmo da temperatura de partição ser atingida.

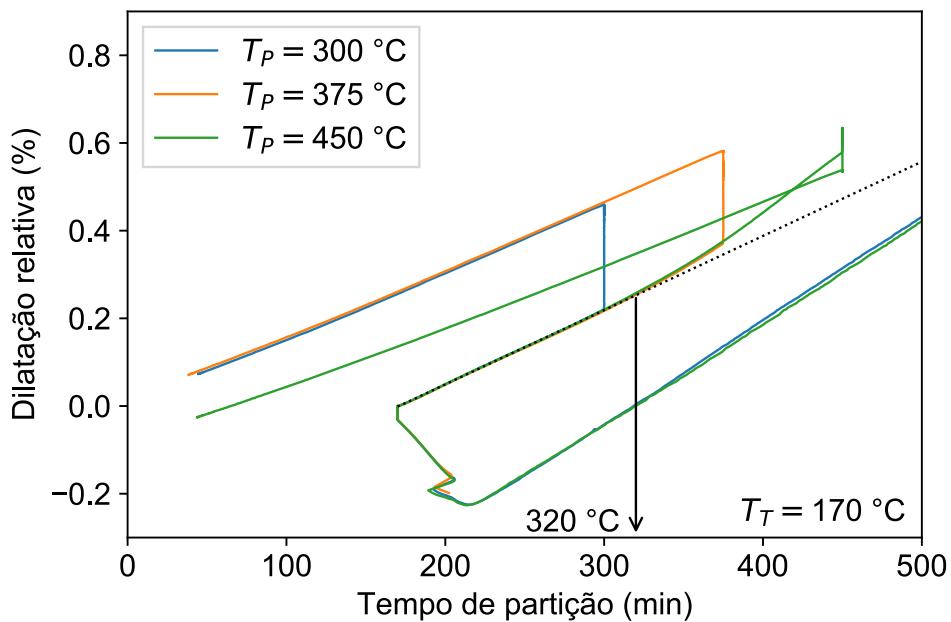


Figura 50 - Curvas de dilatação em função da temperatura das amostras temperadas a $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ e partionadas por duas horas entre 300 e $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. A linha tracejada representa a dilatação linear esperada decorrente da agitação térmica durante o aquecimento entre T_T e T_P . Note-se o desvio desse comportamento linear a $320\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Testes de T&P também foram feitos para apenas 15 minutos de partição. A Figura 51 mostra as curvas de dilatação em função da temperatura, à semelhança da Figura 50. Além de se observar uma menor expansão durante a etapa de partição, é interessante notar o comportamento da dilatação durante a etapa de resfriamento

final. Para as condições de partição a 300 e 375 °C por 30 s notam-se inflexões durante o resfriamento final a ≈ 160 °C e ≈ 130 °C, respectivamente. Estes desvios são identificados pelos desvios das linhas tracejadas, que representam a dilatação linear esperada pela contração térmica do material. Este comportamento é associado à formação de martensita a partir da austenita não-transformada após o final da etapa de partição. Conclui-se que a austenita remanescente nestas condições não adquiriu estabilidade suficiente para ser completamente retida à temperatura ambiente. Estes resultados estão de acordo com as observações de MEV e EBSD, nas quais, para estas condições, são identificadas ilhas de MA com predominância de martensita fresca, formada no resfriamento final.

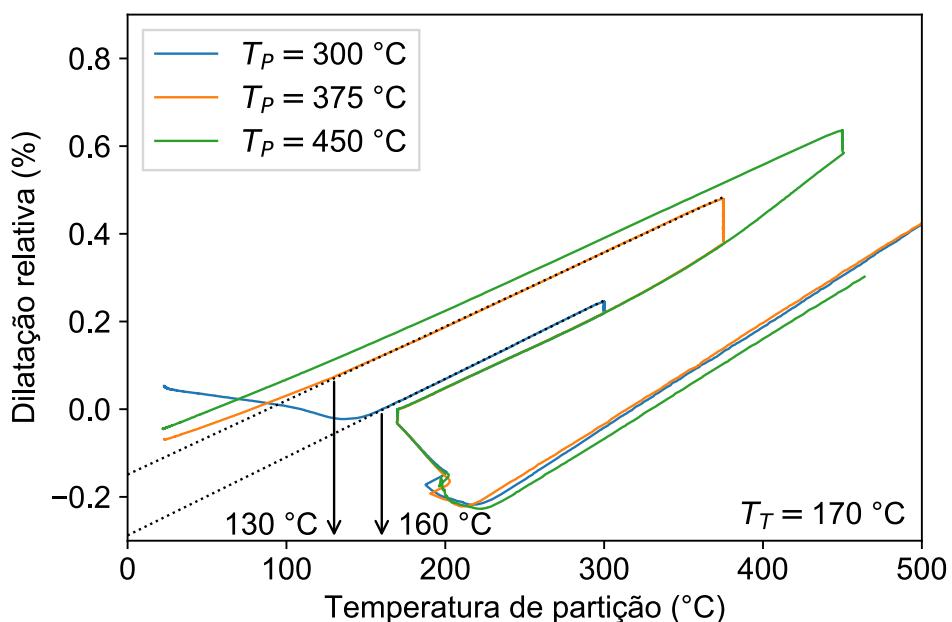


Figura 51 - Curvas de dilatação em função da temperatura das amostras temperadas a 170 °C e particionadas por 30 s entre 300 e 450 °C. As linhas tracejadas representam a dilatação linear esperada durante o resfriamento final.

Curiosamente, para a amostra particionada a 450 °C, em que as observações de MEV e EBSD mostram claramente a presença de martensita fresca, não se observa expansão durante o resfriamento final. Isto mostra que existe um volume mínimo transformado que gera mudanças de volume detectáveis pela técnica de dilatometria.

5.4.2 Análise *in situ* da evolução de fases e redistribuição de carbono durante a partição

O mapa de cores da Figura 52 mostra a evolução dos padrões de difração na etapa de partição da amostra temperada a 170 °C e particionada a 300 °C. Nesta figura as tonalidades representam a intensidade das reflexões do experimento de difração. É possível observar a evolução das intensidades e posições (ângulo de Bragg 2 θ) de diferentes picos de difração da austenita (γ) e da ferrita/martensita (α). A faixa escura em torno de $2\theta = 37,5^\circ$ corresponde ao espaço entre os dois detectores Mythen.

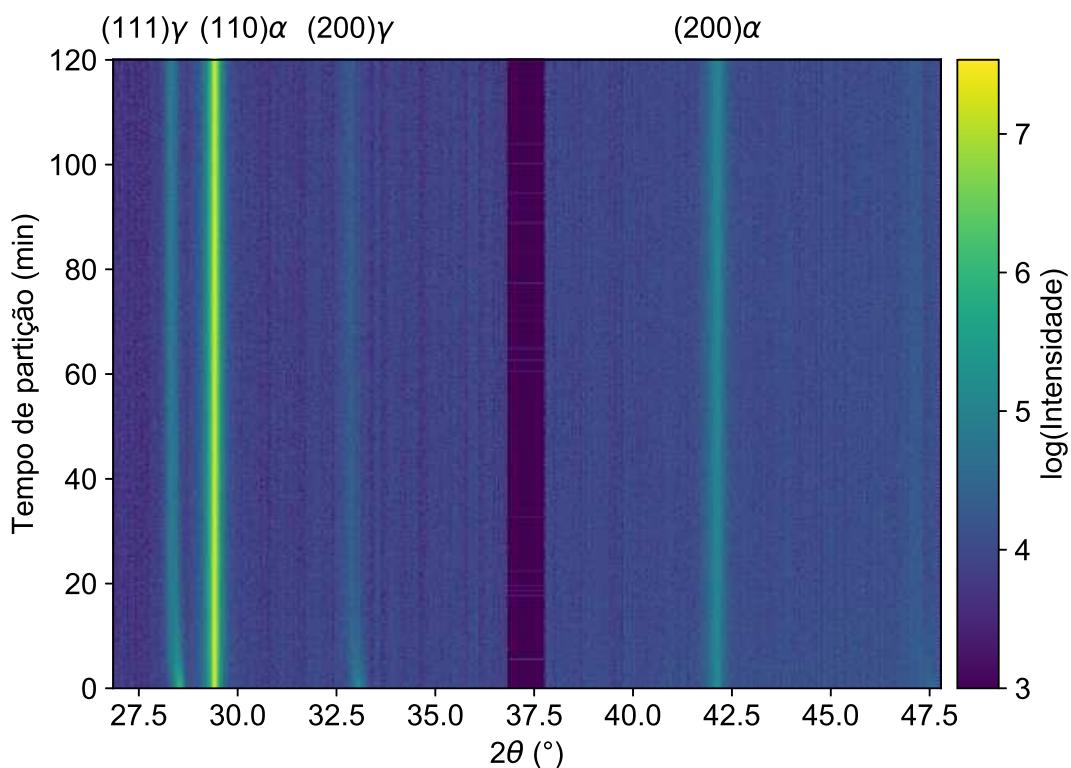


Figura 52 - Mapa de cores representado a evolução dos picos de difração da austenita (γ) e da ferrita (α) ao longo da etapa de partição. No eixo das abscissas é representado o ângulo de difração 2 θ , enquanto no eixo das ordenadas é representado o tempo de partição em segundos. As tonalidades de cores correspondem à raiz quadrada da intensidade segundo a escala mostrado ao lado do mapa.

No mapa de cores mostrado na Figura 53 é mostrado em detalhe o comportamento dos picos $(111)\gamma$ e $(110)\alpha$. Para facilitar a interpretação, no eixo das abscissas são mostradas as distâncias interplanares, ao invés do ângulo de Bragg 2 θ , calculadas a partir da lei de Bragg (equação 15). É possível observar dois principais comportamentos: o deslocamento do pico (111) da austenita para valores maiores espaçoamento interplanar e sua diminuição de intensidade ao longo da etapa de partição.

Estas tendências são representativas para todas as condições de tratamento térmico. O aumento da distância interplanar é associado à distorção do reticulado da austenita, no sentido de aumentar o parâmetro de rede, que, por sua vez, é associado ao incremento do teor de carbono da austenita. A diminuição da intensidade do pico da austenita é interpretada pela decomposição da austenita pela reação bainítica, como evidenciado pelas observações metalográficas e resultados de dilatometria.

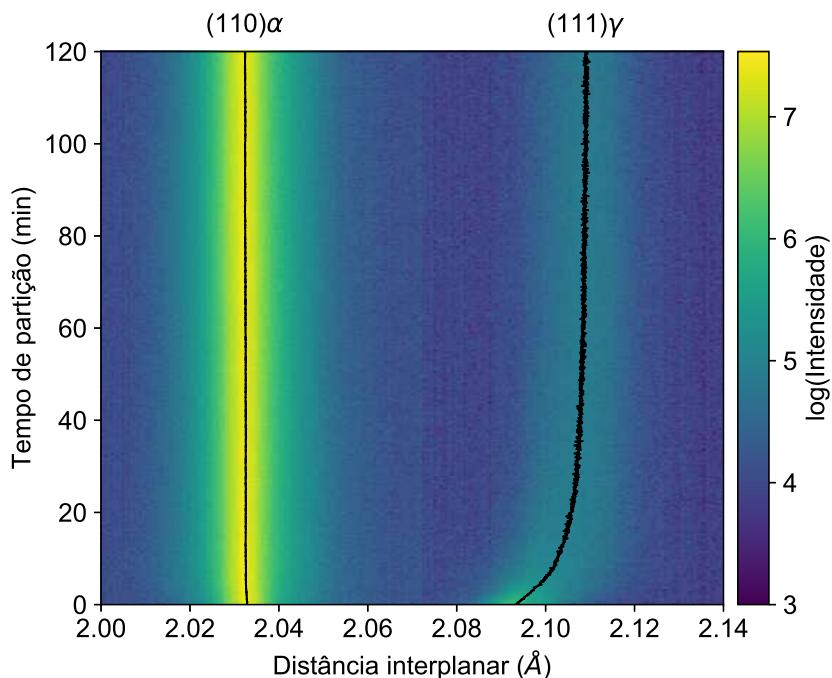


Figura 53 - Detalhe do mapa de cores mostrado na Figura 52.

Para quantificar os fenômenos identificados, os procedimentos descritos na seção 4.2.3.1 para quantificação de fases e de determinação do parâmetro de rede e do teor de carbono na austenita foram empregados. A Figura 54a mostra a evolução da fração de ferrita bainítica (f^{α_b}) durante a etapa de partição. A fração de austenita não-transformada (f^γ) é mostrada no eixo y secundário. f^{α_b} foi calculado pela diferença entre as quantidades de α para diferentes instantes e a quantidade inicial de α ao final da etapa de têmpera. Para todas as condições há um acréscimo na fração de α_b , notando-se que o comportamento das curvas é bastante semelhante às curvas de dilatação. Isto confirma que a dilatação é realmente associada à decomposição da austenita pela reação bainítica. Observa-se que apenas para a condição de partição a 450 °C a austenita é completamente consumida após 15 min. Para todas as outras condições, substanciais quantidades de austenita não-transformada são obtidas ao final da etapa.

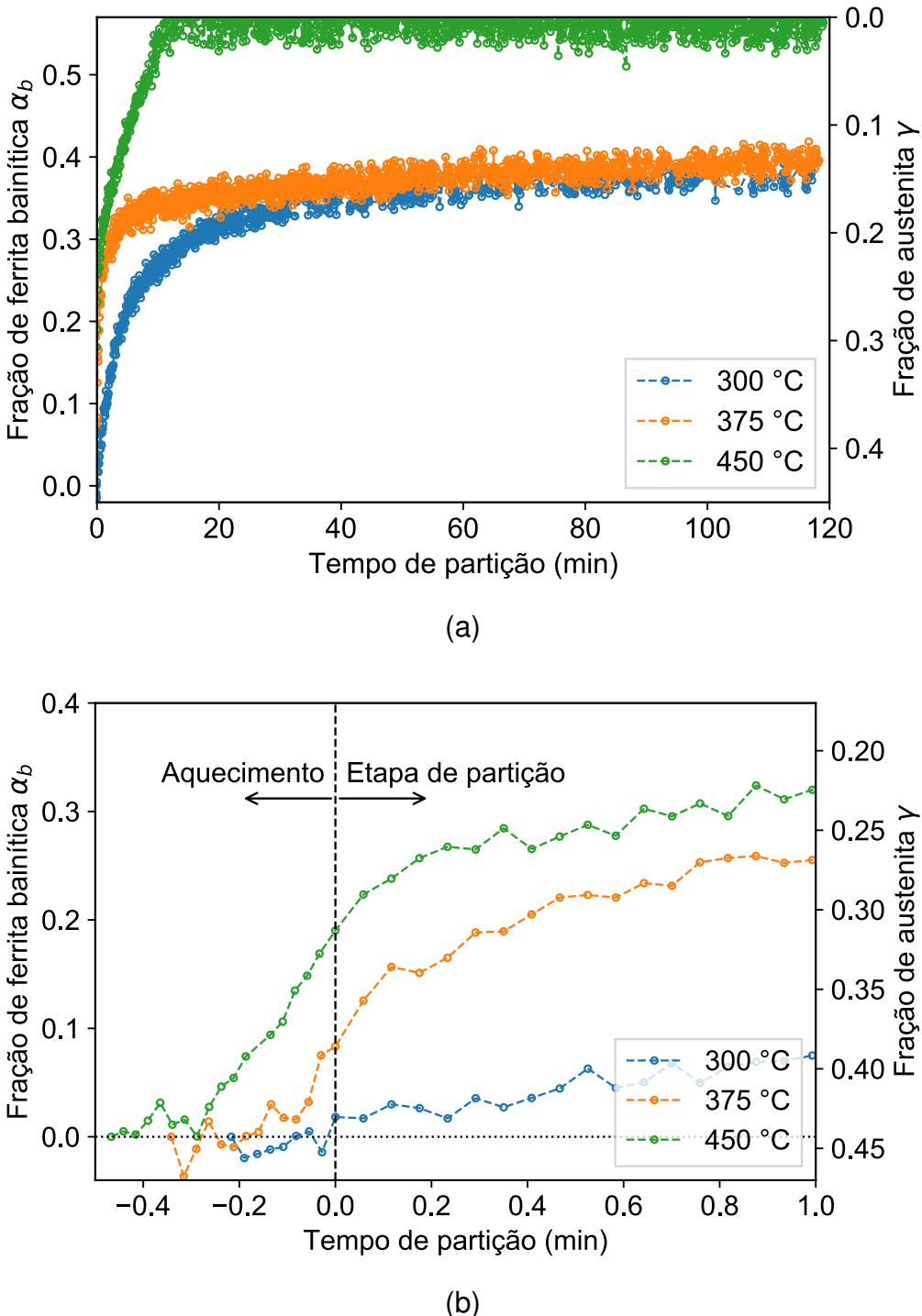


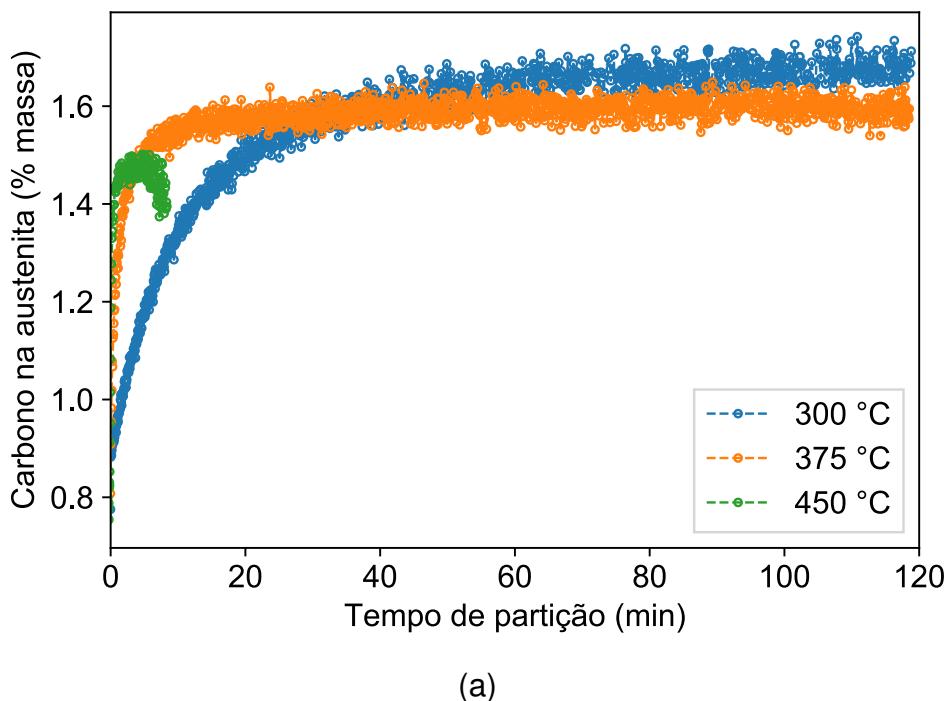
Figura 54 - (a) Evolução da fração volumétrica de ferrita bainítica (f^{α_b}) e de austenita (f^γ) durante a partição após têmpera a 170 °C. (b) Detalhe para tempos curtos de partição. Tempos negativos se referem à etapa de aquecimento de T_T até T_P .

Na figura 54b é mostrado o detalhe das curvas de transformação para tempos curtos de partição. Na figura, tempos negativos (à esquerda da linha tracejada) representam a etapa anterior à etapa de partição, isto é, a etapa de aquecimento de T_T até T_P . Para $T_P = 375$ °C e, principalmente, $T_P = 450$ °C fica claro que, durante a etapa

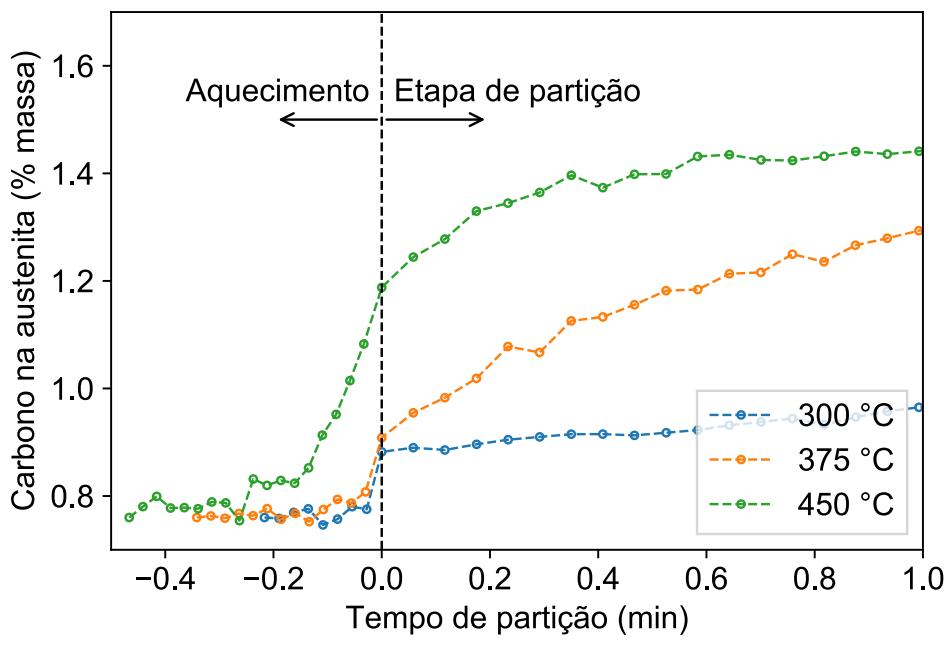
de aquecimento, há um incremento da fração de α_b . Isto evidencia que a reação bainítica começa mesmo antes da temperatura de partição começar, como já mostrado nos resultados de dilatometria. As temperaturas de início de formação de α_b podem ser determinadas a partir do tempo, sabendo que a taxa de aquecimento é de $10\text{ }^{\circ}\text{C/s}$, sendo $\approx 315\text{ }^{\circ}\text{C}$ para $T_P = 375\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\approx 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ para $T_P = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Estes valores concordam razoavelmente bem com a temperatura de $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ determinada pelas curvas de dilatometria.

Na Figura 55a são mostradas as curvas de enriquecimento de carbono da austenita não-transformada (w_C^γ). O detalhe destas curvas para tempos curtos de partição é mostrado na Figura 55b. Para 300 e $375\text{ }^{\circ}\text{C}$, w_C^γ aumenta seguindo comportamento similar à evolução das curvas de f^{α_b} , i.e., para um dado incremento em f^{α_b} , um incremento proporcional de w_C^γ é observado. Para tempos crescentes w_C^γ atinge valores estáveis de, aproximadamente, $1,69\%$ e $1,58\%$ para 300 e $375\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Enquanto w_C^γ estabiliza, f^{α_b} parece continuar crescendo lentamente. Isto pode ser explicado pela ocorrência do segundo estágio da reação bainítica, quando a formação de ferrita bainítica é acompanhada da precipitação de carbonetos. Carbonetos consomem parcialmente o carbono que outrora seria rejeitado para a austenita e, dessa forma, o teor de carbono permanece constante. Para $T_P = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, w_C^γ atinge um valor máximo de $\approx 1,45\%$ após tempos curtos ($\approx 2\text{ min}$), enquanto f^{α_b} continua crescendo até toda austenita ser consumida e a reação bainítica ser completa. O detalhe das curvas, mostrado na Figura 55b, mostra que o início da reação bainítica durante a etapa de aquecimento também leva ao enriquecimento da austenita mesmo antes da etapa de partição ser atingida.

É importante mencionar que as medidas de cinética global — dilatometria e DRX *in situ* — fornecem valores médios dos parâmetros microestruturais monitorados, enquanto o material estudado possui uma heterogeneidade intrínseca associada à micossegregação de solidificação. A redistribuição de carbono cessa quando os perfis de difusão de carbono na austenita colidem-se suavemente (*soft impingement*). Isto acontecerá mais rapidamente se os grãos de austenita forem menores. Como mencionado anteriormente, regiões com maior fração de martensita possuem menores grão de austenita, devido à repartição do grão primário de austenita e, portanto, estas regiões devem se enriquecer em carbono mais rapidamente. Regiões de contorno de célula, que são praticamente livres de martensite primária, além de não poderem estabilizar a austenita pela partição de carbono entre martensita e austenita, não terão a reação bainítica acelerada pela presença da martensita. Assim, o enriquecimento da austenita nestas regiões tende a acontecer a um passo mais lento. A diminuição da



(a)



(b)

Figura 55 - Evolução do teor de carbono dissolvido na austenita durante a etapa de partição.

temperatura de têmpera tem o efeito de diminuir o efeito da microssegregação, promovendo uma distribuição mais homogênea através do material. Contudo, isto é obtido pela diminuição da fração inicial de austenita, que se traduz em uma quantidade final de austenita menor.

5.5 LIMITES TERMODINÂMICOS PARA REDISTRIBUIÇÃO DE CARBONO

Na Figura 56 é mostrado como os modelos ECC e ECC θ se comparam com os valores máximos de w_C^γ medidos por DRX in situ. As curvas sólidas representam o potencial químico de carbono da martensita em função do teor de carbono na austenita calculados para 300, 375 e 450 °C. O valor de w_C^γ na condição ECC foi calculado para a temperatura de têmpera de 170 °C. De forma similar à publicação original de Toji (TOJI; MIYAMOTO; RAABE, 2015), a princípio os valores de w_C^γ calculados pelo modelo ECC θ foram determinados assumindo a precipitação de orto e paracementita na martensita. Os teores de carbono na austenita calculados para os diferentes modelos são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Comparação dos valores experimentais de teor de carbono na austenita (% em massa) com os valores previstos pelos modelos ECC e ECC θ para dois carbonetos, orto e paracementita.

Temperatura (°C)	ECC ($T_T = 170$ °C)	ECC θ orto	ECC θ para	Experimental
300	1,355	0,165	3,869	1,66
375	1,355	0,277	3,795	1,57
450	1,355	0,290	3,727	1,45

Em um primeiro momento é aparente que o modelo ECC descreve relativamente bem os valores experimentais. Entretanto, deve ser notado que de acordo com o modelo ECC o teor de carbono da martensita deve ser muito próximo de zero, uma vez que o modelo não considera a precipitação de carbonetos. Em relação ao modelo ECC θ , quando a fase precipitada é a ortocementita, o teor de carbono de na austenita é inferior à composição inicial da austenita (0,76%). Ou seja, nessa situação, a etapa de partição causaria a difusão de carbono da austenita em direção à mistura de martensita e carbonetos. No caso da precipitação de paracementita, a condição ECC θ prevê valores muito maiores de w_C^γ e, portanto, a partição de carbono da martensita para a austenita é termodinamicamente possível.

Uma vez que a transformação incompleta da bainita claramente desempenha um papel importante na redistribuição de carbono durante o processo T&P, os resultados também foram analisados em torno dos limites termodinâmicos para reação bainítica. Os limites termodinâmicos para a reação bainítica ainda são razão de debate na literatura por dependerem do mecanismo aceito do crescimento da bainita. Se o mecanismo sem difusão é aceito, o limite termodinâmico para nucleação de novas subunidades de bainita é definido pela linha T_0 , que corresponde ao par composição-

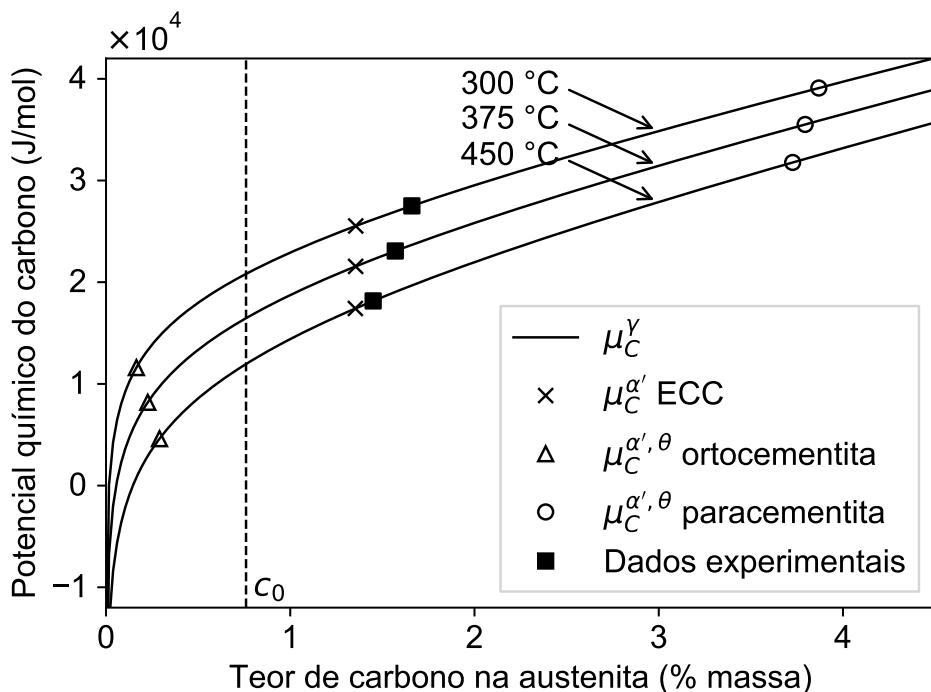


Figura 56 - Curvas de potencial químico de carbono μ_C^γ em função do teor de carbono na austenita. Os pontos dispersos representam os valores experimentais e aqueles calculados pelos modelos ECC e ECC θ (representados na Tabela 5).

temperatura em que as energias livres da ferrita e austenita são iguais. Por outro lado, se o mecanismo difusional é considerado, a reação bainítica deveria cessar uma vez que o equilíbrio metaestável entre ferrita e austenita é estabelecido. Uma vez que a reação bainítica acontece em temperaturas em que a partição de elementos substitutionais pode ser desprezada, o limite de paraequilíbrio entre ferrita e austenita é normalmente aceito. Entretanto, comumente a condição de paraequilíbrio não consegue descrever bem os limites da reação bainítica. Alternativamente, Hillert postulou a existência de uma energia adicional para o crescimento da ferrita bainítica e calculou tal energia a partir de um ajuste de dados experimentais. O limite termodinâmico resultante para crescimento de ferrita bainítica e ferrita de Widmanstätten é o então chamado WBs.

Na Figura 57 os valores experimentais de w_C^γ são representados sobre o diagrama de fases de paraequilíbrio da liga estudada e também comparados com as linhas T_0 e WBs. Os dados representados na Figura 57 também são apresentados na Tabela 6. Os resultados experimentais são superestimados pela linha de paraequilíbrio A_3^{para} e subestimados pela curva T_0 . Por outro lado, o modelo WBs descreve satisfatoriamente os valores experimentais. Para comparação, o carbono na austenita

medido por difração de raios X convencional nas amostras austemperadas a 300 e 375 °C por 2 h foram 1,60 e 1,63%, respectivamente, e também coincidem bem com os dados do material T&P e o limite WBs.

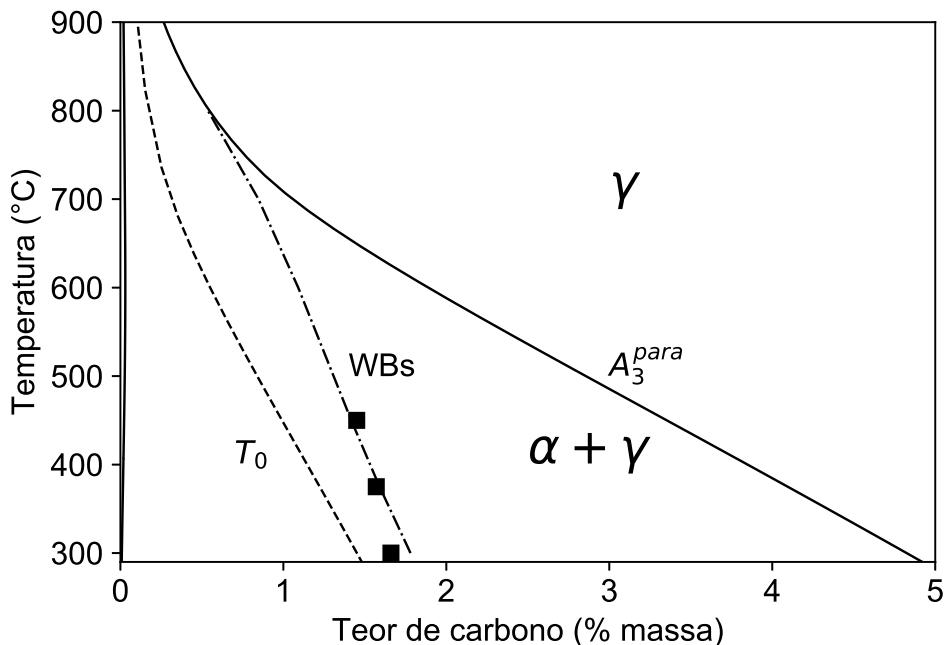


Figura 57 - Diagrama de fases de paraequilíbrio metaestável (apenas α e γ) calculado para a liga de ferro fundido. São representados diferentes limites termodinâmicos propostos para a reação bainítica: linha A_3^{para} , temperatura T_0 e o modelo WBs. Os pontos dispersos representam os dados experimentais de teor de carbono na austenita medidos por DRX in situ (dados representados na Tabela 6).

Tabela 6 - Comparação dos valores experimentais de teor de carbono na austenita (% em massa) com os valores esperados por diferentes limites termodinâmicos propostos a reação bainítica: linha A_3^{para} , temperatura T_0 e a modelo WBs).

Temperatura (°C)	A_3^{para}	WBs	T_0	Experimental
300	4,824	1,780	1,451	1,66
375	4,095	1,590	1,223	1,57
450	3,353	1,417	0,992	1,45

5.6 MODELO PARA REDISTRIBUIÇÃO DE CARBONO DURANTE A ETAPA DE PARTIÇÃO

O modelo cinético para difusão de carbono foi implementado resolvendo numericamente as equações diferenciais de difusão pelo método de diferenças finitas em

uma malha unidimensional. Para os propósitos do modelo é assumido que a martensita possui estrutura cúbica de corpo centrado (ao invés de tetragonal de corpo centrado) supersaturada em carbono. As principais considerações do modelo ECC de Speer são consideradas para modelar a partição de carbono da martensita para a austenita. Assim, durante a etapa partição o carbono na martensita é redistribuído para a austenita sem movimentação da interface e sem redistribuição dos elementos substitucionais. Na interface martensita/austenita os potenciais químicos de carbono em ambas as fases são iguais, de modo que é estabelecido o equilíbrio local de carbono. Esta é uma consideração necessária para garantir a continuidade do potencial químico através da interface. Estas considerações implicam que para um determinado teor de carbono na austenita há uma única composição correspondente na martensita.

O crescimento de ferrita bainítica (α_b) a partir da austenita foi modelado utilizando a abordagem de “modo misto” (*mixed-mode*) para descrever o engrossamento das placas de α_b . Apenas a cinética de engrossamento das placas foi considerada porque a cinética de engrossamento e alongamento não podem ser simultaneamente consideradas na geometria de simulação 1D. O cenário de engrossamento de placas representa o crescimento de uma placa de ferrita orientada paralelamente a uma placa pré-existente de martensita.

A base do modelo de modo misto é o balanço de energia entre a força matriz química disponível para a movimentação da interface (ΔG^{quim}) e a energia dissipada devido à migração da interface (ΔG^{fric}). Estes dois termos são expressos pelas seguintes equações:

$$\Delta G^{\text{chem}} = \sum_i x_i^\alpha (\mu_i^\gamma - \mu_i^\alpha) \quad (23)$$

$$\Delta G^{\text{fric}} = V_m \frac{v}{M} \quad (24)$$

em que x_i^α é a concentração do componente i na fase em crescimento α , μ_i^p é o potencial químico de i na fase p , V_m é o volume molar da fase em crescimento, M a mobilidade da interface e v a velocidade da interface, que assume valor positivo para o crescimento da ferrita α . Na interface o equilíbrio local de carbono é assumido, de modo que ΔG^{quim} se origina a partir das diferenças de potenciais químicos do ferro e dos elementos substitucionais, enquanto ΔG^{fric} é função da velocidade interfacial e da mobilidade da interface. Igualando estes dois termos, uma expressão para a

velocidade interfacial é obtida:

$$v = \frac{M}{V_m} \sum_i x_i^\alpha (\mu_i^\gamma - \mu_i^\alpha) \quad (25)$$

A mobilidade da interface M é expressa na forma de Arrhenius:

$$M = M_0 \exp\left(-\frac{Q_a}{RT}\right) \quad (26)$$

em que Q_a é a energia de ativação e T a temperatura. Neste trabalho são utilizados os parâmetros sugeridos nos trabalhos de Gamsjäger et al. (GAMSJÄGER et al., 2006; CHEN; Van Der Zwaag, 2014), $M_0 = 2 \times 10^{-4} \text{ m}^4 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $Q_a = 140 \text{ kJ/mol}$.

A difusão de carbono na martensita e na austenita foi modelada resolvendo numericamente a equação correspondente à segunda lei de Fick em coordenadas cartesianas em 1D:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial c}{\partial z} \right) \quad (27)$$

em que c é a concentração da espécie que se difunde, t é o tempo, D é o coeficiente de difusão e z é a coordenada espacial. A solução numérica da equação 27 é obtida pelo método de diferenças finitas assumindo que o coeficiente de difusão do carbono na austenita varia em função da composição. Esta consideração é fisicamente mais precisa do que a abordagem tradicional que assume D constante, uma vez que a difusividade de carbono na austenita é bastante sensível em relação ao teor de carbono (HILLERT; HÖGLUND; ÅGREN, 1993). A equação 27 foi discretizada implicitamente para as derivadas da composição e explicitamente para o gradiente do coeficiente de difusão, de acordo com as seguintes equações:

$$c_i^t = -(r_i + g_i) c_{i+1}^{t+1} + (1 + 2r_i) c_i^{t+1} - (r_i - g_i) c_{i-1}^{t+1} \quad (28)$$

$$r_i = D_i \frac{\Delta t}{\Delta z^2} \quad (29)$$

$$g_i = \frac{D_{i+1} - D_{i-1}}{4} \frac{\Delta t}{\Delta z^2} \quad (30)$$

em que os índices i e t se referem, respectivamente, à posição do nó na malha e ao índice relativo ao tempo, c_i^t é a fração molar de carbono, D_i é o coeficiente de difusão do carbono, Δt é o passo de tempo e Δz é o espaçamento da malha. A derivação das equações acima é mostrada passo a passo no Apêndice A. Os coeficiente de difusão na austenita e na ferrita/martensita foram calculados utilizando as equações determinadas por Ågren (ÅGREN, 1982; ÅGREN, 1986):

$$D_C^\gamma = 4.53 \times 10^{-7} \left[1 + y_C^\gamma (1 - y_C^\gamma) \frac{8339.9}{T} \right] \\ \times \exp \left[- \left(\frac{1}{T} - 2.221 \times 10^{-4} \right) (17767 - 26436y_C^\gamma) \right] \quad (31)$$

$$D_C^\alpha = 2 \times 10^{-6} \exp \left(-\frac{10115}{T} \right) \\ \times \exp \left\{ 0.5898 \left[1 + \frac{2}{\pi} \arctan \left(1.4985 - \frac{15309}{T} \right) \right] \right\} \quad (32)$$

ambas avaliadas em m^2/s , em que T é a temperatura em K e y_C^γ é fração de sítios da austenita ocupados por átomos de carbono, que se relaciona com a fração molar de carbono x_C^γ pela expressão $y_C^\gamma = x_C^\gamma / (1 - x_C^\gamma)$.

Na Figura 58 é mostrado como as difusividades D_C^γ e D_C^α são afetadas pelo teor de carbono da fase. A título de exemplo, as difusividades são calculadas a 375 °C e é assumida uma liga Fe-C, sem adição de outros elementos. Na equação de Ågren, D_C^α é independente da composição e, para baixos teores de carbono, é algumas ordens de grandeza maior do que D_C^γ . Por sua vez, D_C^γ é bastante sensível à composição, sendo que um aumento de 1% em massa no carbono aumenta a difusividade em cerca de uma ordem de grandeza. Para teores de carbono elevados, superiores a cerca de 5%, D_C^γ vem a ser maior do que D_C^α . Esse comportamento é explicado pela expansão do reticulado da austenita com o aumento do teor de carbono, facilitando os saltos atômicos do carbono entre sítios intersticiais.

O algoritmo de diferenças finitas foi aplicado independentemente em diferentes malhas correspondentes às diferentes fases consideradas no problema. De forma a acoplar todas as malhas sem violar as equações de conservação, as condições de contorno nas interfaces foram definidas de acordo com a equação:

$$-D_C^\alpha \frac{dc^\alpha}{dz} \Big|_{int} + v (c_{int}^\gamma - c_{int}^\alpha) = -D_C^\gamma \frac{dc^\gamma}{dz} \Big|_{int} \quad (33)$$

Na interface imóvel martensita/austenita, a equação 33 avaliada para velocidade $v = 0$ implica que o fluxo de carbono deve ser igual em ambas as fases. Por sua vez, a condição de contorno na interface móvel ferrita bainítica/austenita representa o problema de Stefan, em que a velocidade interfacial é determinada pela equação 25. A condição de Neumann, representando fluxo zero de carbono, é aplicada nas extremidades dos domínios de cálculo de modo a definir o domínio de simulação como um sistema fechado.

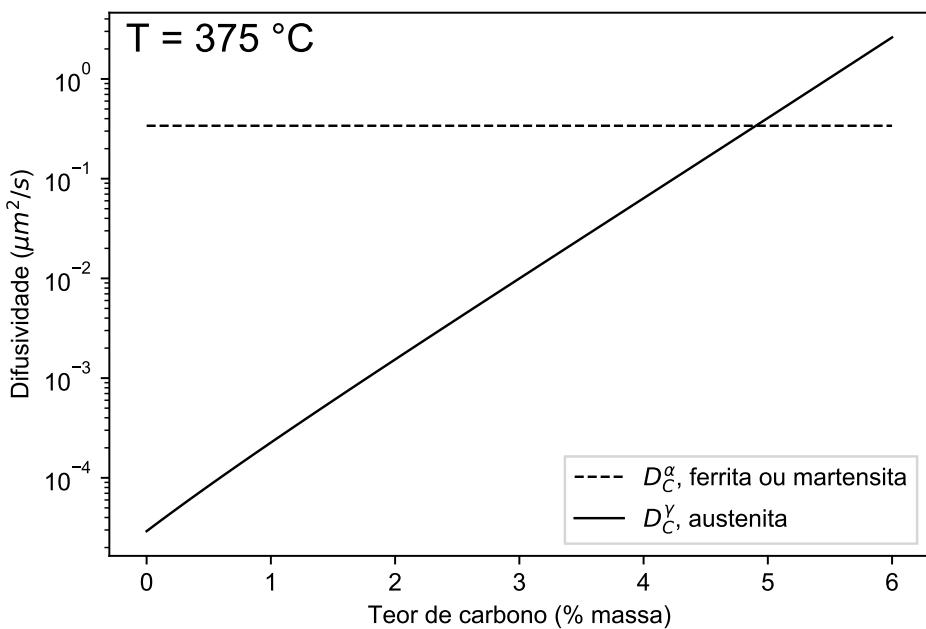


Figura 58 - Efeito do teor de carbono nas difusividades de carbono na ferrita (eq. 32) e a na austenita (eq. 31) a 375°C .

5.6.1 Condições de simulação

A microestrutura inicial das simulações corresponde à obtida no tempo zero da etapa de partição. Assim, assume-se que a microestrutura inicial consiste de uma mistura martensita e austenita com composições idênticas equivalentes à composição da austenita determinada pelos cálculos termodinâmicos (i.e., Fe–0.76C–2.54Si–0.21Mn–0.39Cu); nódulos de grafita não foram considerados. Como discutido anteriormente, as placas de martensita apresentam uma grande dispersão de tamanhos. Placas formadas em temperaturas mais elevadas são mais grosseiras, enquanto placas formadas sob super-resfriamentos maiores são mais refinadas. Dessa forma, de modo a escolher a largura da placa de martensita para as simulações, a largura das maiores placas de martensita foi estimada a partir das microestruturas caracterizadas. Verificou-se que o valor de $1 \mu\text{m}$ trata-se de uma boa aproximação para a largura das placas de martensita.

De maneira a reproduzir as condições experimentais, foi escolhida uma fração inicial de martensita compatível com a temperatura de têmpera de 170°C , isto é de 43%. Sob essa condição a largura do grão não-transformado de austenita é de $1,32 \mu\text{m}$. As simulações foram realizadas assumindo que a etapa de partição é conduzida a 375°C por até 100 s. Para a avaliar o efeito da reação bainítica e a precipitação de carbone-

tos no interior da martensita, quatro diferentes cenários (representados na Figura 59) foram analisados:

- Reação bainítica não acontece e não há precipitação de carbonetos na martensita
- Reação bainítica não acontece e há precipitação de carbonetos na martensita
- Reação bainítica acontece e não há precipitação de carbonetos na martensita
- Reação bainítica acontece e há precipitação de carbonetos na martensita

Nos cenários que levam em conta a reação bainítica é assumido que não há tempo de incubação para a nucleação de ferrita bainítica. Três núcleos de ferrita bainítica são posicionados equiespaçadamente no grão de austenita não transformado, como mostram as figuras 59c e 59d.

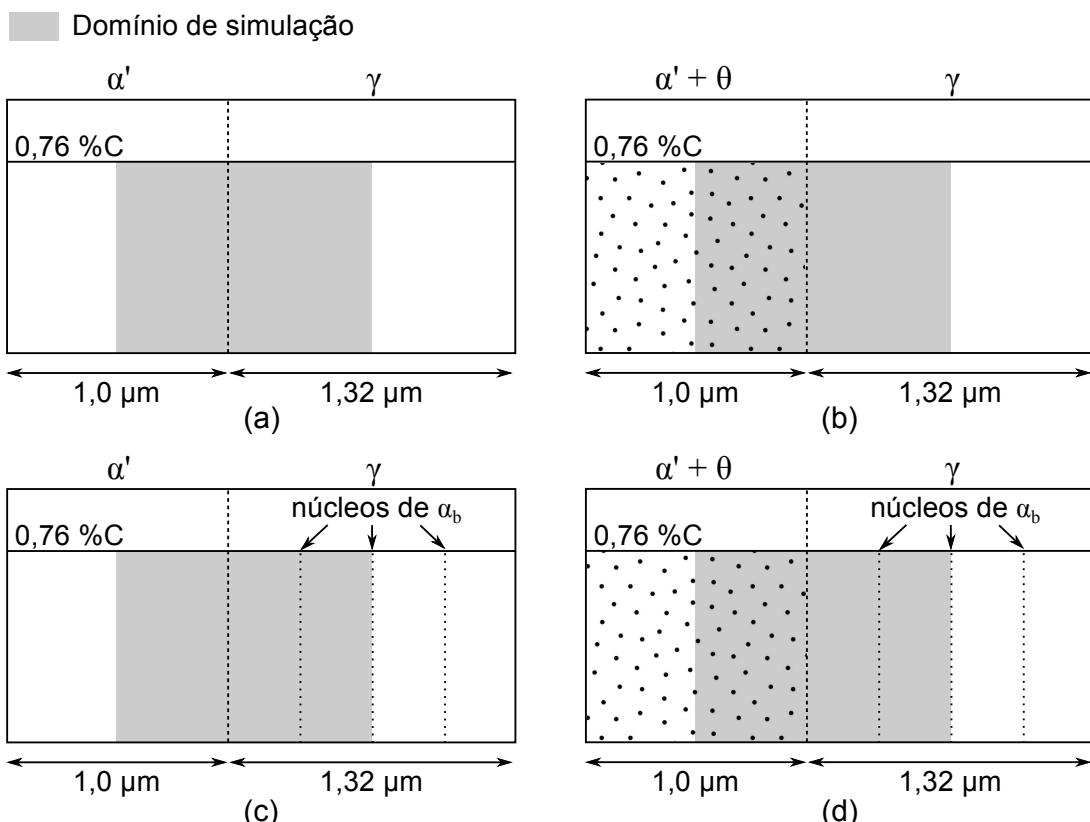


Figura 59 - Desenho esquemático ilustrando os quatro diferentes cenários de simulação considerados:
(a) Reação bainítica não acontece e não há precipitação de carbonetos na martensita; (b) Reação bainítica não acontece e há precipitação de carbonetos na martensita; (c) Reação bainítica acontece e não há precipitação de carbonetos na martensita; (d) Reação bainítica acontece e há precipitação de carbonetos na martensita.

Os potenciais químicos de C, Si, Mn, Cu e Fe na ferrita e na austenita foram determinados por cálculos termodinâmicos utilizando o banco de dados TCFE8 no software

Thermo-Calc® assumindo que a fração de sítios de todas espécies (y_j), exceto a do carbono, são iguais aos respectivos valores médios de y_j a 880 °C na austenita. Esta consideração está relacionada à hipótese de paraequilíbrio, assumida nas simulações. Isto é, seja durante a partição de carbono, seja no crescimento da ferrita bainítica, apenas a difusão de carbono é considerada, enquanto a redistribuição a longo alcance dos elementos substitucionais é despreza. Esta consideração é razoável para a temperatura de simulação de 375 °C, pois nesta temperatura a difusão de substitucionais é lenta, e vai de acordo com observações na literatura por tomografia de sonda atômica. Vale notar que a lei de Fick como apresentada neste trabalho não seria válida para o problema de difusão multicomponente, que requeria uma formulação do problema baseada nos gradientes de potenciais químicos.

De forma a contabilizar a discrepância entre os limites termodinâmicos previstos computacionalmente e o teor de carbono observado experimentalmente na austenita, os potenciais químicos da ferrita bainítica foram modificados considerando a teoria WBs. De acordo com a extração proposta por Hillert, a energia extra para a reação bainítica a 375 °C é de 1787,6 J/mol. Esta energia foi somada aos potenciais químicos da ferrita bainítica. O equilíbrio metaestável entre ferrita e austenita calculado utilizando os potenciais químicos modificados resultam no teor de carbono de 1,59% na austenita.

5.6.2 Influência da precipitação de carbonetos na redistribuição de carbono

Na Figura 60 são mostrados os perfis de carbono relativos ao caso em que a redistribuição de carbono entre martensita e austenita acontece sem qualquer reação competitiva. Nota-se que para tempos curtos o teor de carbono na austenita na interface (c_{int}^γ) estabelece valores altos, muito superiores à composição inicial da liga (c_0). O valor máximo de c_{int}^γ observado é de $\approx 4,15\%$. Por outro lado, a composição interfacial na martensita ($c_{int}^{\alpha'}$) rapidamente cai para valores próximos de zero. Modelos cinéticos de partição de carbono reportados na literatura, semelhantes a esse, também apresentam esse comportamento (SANTOFIMIA; ZHAO; SIETSMA, 2008; SANTOFIMIA et al., 2009). O modelo de Santofimia, no entanto, ao contrário do presente modelo, não assume o efeito da composição química na difusividade de carbono da austenita e, em decorrência, os valores observados de c_{int}^γ são ainda maiores ($> 6\%$). Esse comportamento é explicado pela condições de contorno na interface. Partindo da consideração de que os fluxos de carbono na interface são iguais na austenita e na ferrita, necessária para que haja conservação das espécies, e, conquantu não haja

ocorrência de *soft impingement* na austenita ou martensita, é possível provar que a seguinte relação deve ser obedecida:

$$\frac{D_{C\text{ int}}^{\alpha'}}{D_{C\text{ int}}^{\gamma}} = \left(\frac{c_{\text{int}}^{\gamma} - c_0}{c_0 - c_{\text{int}}^{\alpha'}} \right)^2 \quad (34)$$

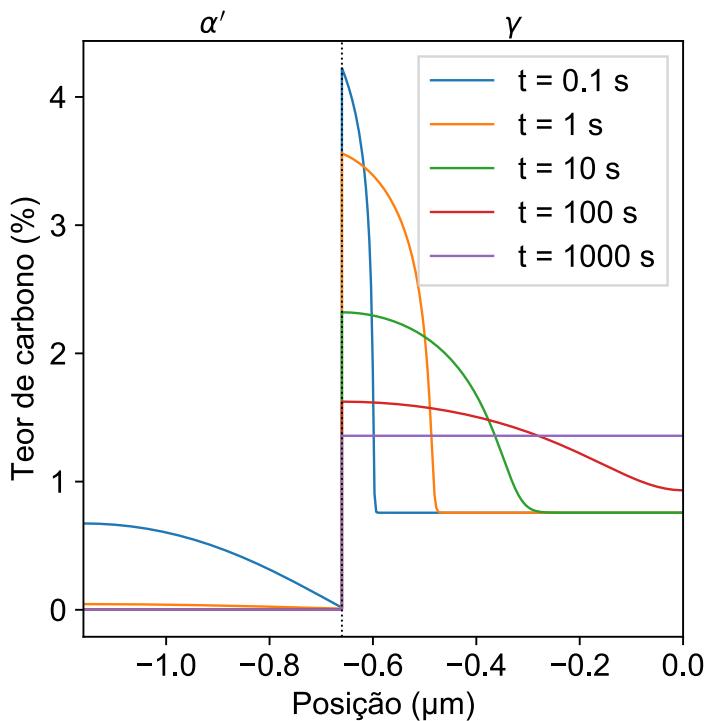


Figura 60 - Perfis de carbono para o caso em que a partição de carbono entre martensita e austenita calculada sem a consideração de qualquer reação competitiva.

Como mencionado anteriormente, a difusividade de carbono na austenita aumenta exponencialmente com o aumento do teor de carbono. Assim, a alta concentração de carbono na interface leva a um aumento local da difusividade de carbono, diminuindo a razão $\frac{D_{C\text{ int}}^{\alpha'}}{D_{C\text{ int}}^{\gamma}}$. Assim, quando o efeito da dependência de D_C^{γ} é considerado, c_{int}^{γ} e $c_{\text{int}}^{\alpha'}$ devem ser menores para que a equação 34 seja satisfeita. Para um tempo suficientemente longo ocorre o *soft impingement* dos perfis de difusão na martensita, fazendo com que as composições interfaciais diminuam. Isso ocorre para aproximadamente $t > 0,1$ s. Vale salientar que c_{int}^{γ} e $c_{\text{int}}^{\alpha'}$ dependem um do outro pelo equilíbrio local de carbono (igualdade dos potenciais químicos de carbono) e, portanto, não podem ser arbitrariamente alterados.

O fato de $c_{\text{int}}^{\alpha'}$ decrescer a zero para tempos curtos implica que a difusão de carbono da martensita para a austenita ocorre rapidamente, sendo controlada pela difusão de carbono na martensita. Isso pode ser melhor observado na Figura 61, que

mostra a evolução das composições médias da martensita e da austenita. 99% de todo o carbono antes presente na martensita é particionado para a austenita em apenas 2,2 s. Por outro lado, como a difusão na austenita é mais lenta do que na martensita, o carbono particionado para a austenita demora consideravelmente mais para se homogeneizar ao longo de todo o grão. Um perfil de carbono “plano” na austenita, que denota esta homogeneização, é obtido apenas para $t > 500$ s

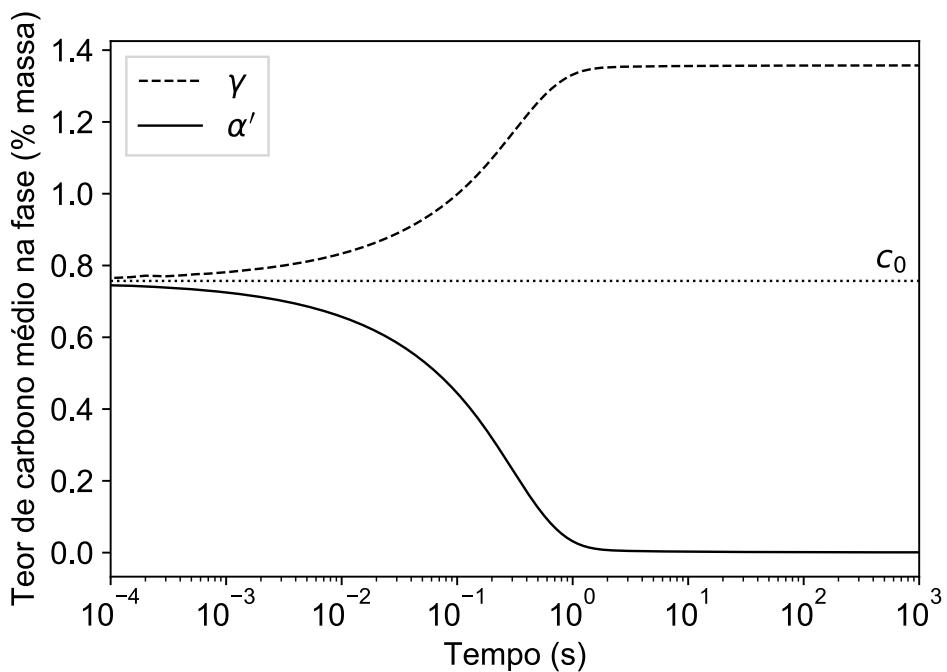


Figura 61 - Evolução do teor de carbono médio na martensita α' e na austenita γ calculada para a condição em que reações competitivas não são consideradas.

No modelo modificado que considera a precipitação de carbonetos na martensita, assume-se que os carbonetos já estão precipitados na martensita no instante $t = 0$ da etapa de partição, já havendo estabelecido o equilíbrio metaestável $\alpha' + \theta$. A evidência experimental de carbonetos na martensita para tempos muito curtos justifica esse pressuposto. A mistura $\alpha' + \theta$ foi assumida como uma única pseudofase cuja difusividade é calculada ponderando a difusividade da martensita pela sua fração de fase, ou seja, descontando a fração de carbonetos. A fração de carbonetos, por sua vez, é calculada por meio da aplicação da regra das alavancas assumindo que o teor de carbono da martensita é equivalente ao limite de solubilidade da ferrita na temperatura de partição (0,012% a 375 °C).

Uma vez que o modelo ECC θ prevê diferentes composições de carbono dependendo da energia livre dos carbonetos, é esperado que isto afetará a cinética de redistribuição de carbono. Assim, cenários considerando carbonetos com diferentes ener-

gias livres foram avaliados nas simulações. Os parâmetros termodinâmicos relativos à pseudofase $\alpha' + \theta$ para as diferentes condições de simulação consideradas nesta seção são mostradas na Tabela 7. Os casos abordados abrangem a precipitação de orto e paracementita e casos intermediários em que foram definidos carbonetos com valores de potencial químico de carbono μ_C intermediários aos da orto e paracementita. μ_C é diretamente relacionado à energia livre do carboneto G pela relação termodinâmica:

$$G = \sum x_j \mu_j \quad (35)$$

em que x_j é a fração molar do elemento j no carboneto. Fica evidente que quanto maior μ_C , maior é G (i.e., *menos estável* é o carboneto), ainda que G dependa da estequiometria do carboneto considerado; por exemplo, para a orto e paracementita (ambos do tipo Fe_3C), $x_C = 0,25$. Por outro lado, carbonetos de transição usualmente são mais ricos em carbono do que a cementita, apresentando $x_C \approx 0,3$ (e.g., para o carboneto ϵ , $Fe_{2,2}C$, $x_C \approx 0,31$). Ou seja, nesses carbonetos μ_C possui um peso maior no cálculo de G. De toda a forma, a única informação necessária para determinação das condições de contorno nas simulações é a composição interfacial na austenita c_{int}^γ , calculada pelo modelo ECCθ. Para o cálculo de c_{int}^γ é necessário apenas o valor de μ_C e, assim, a determinação do valor correto de G é um procedimento redundante.

Tabela 7 - Parâmetros termodinâmicos utilizados para as simulações da partição de carbono entre $\alpha' + \theta$ e γ .

Condição	μ_C (kJ/mol)	c_{int}^γ (% massa)	Valor relativo de c_{int}^γ
Ortomentita (Fig. 62a) (Fig. 62c)	8,189	0,227	$c_{int}^\gamma < c_0 < ECC$
	16,434	0,757	$c_{int}^\gamma = c_0 < ECC$
	20,000	1,151	$c_0 < c_{int}^\gamma < ECC$
	23,207	1,590	$c_0 < ECC < c_{int}^\gamma$
	25,000	1,866	$c_0 < ECC < c_{int}^\gamma$
	30,000	2,729	$c_0 < ECC < c_{int}^\gamma$
Paracementita (Fig. 62b)	35,511	3,795	$c_0 < ECC < c_{int}^\gamma$

Na Figura 62a são mostrados os perfis de carbono obtidos assumindo que o carboneto precipitado é a ortocementita. A precipitação de ortocementita leva a uma composição interfacial na austenita ($c_{int}^\gamma = 0,17\%$) inferior ao carbono inicial (0,76%). Assim, nessa condição a difusão de carbono ocorre da austenita para a martensita e o aumento de carbono em $\alpha' + \theta$ é refletido no aumento da fração de carbonetos.

A Figura 62b mostra os perfis de carbono para a situação em que os carbonetos

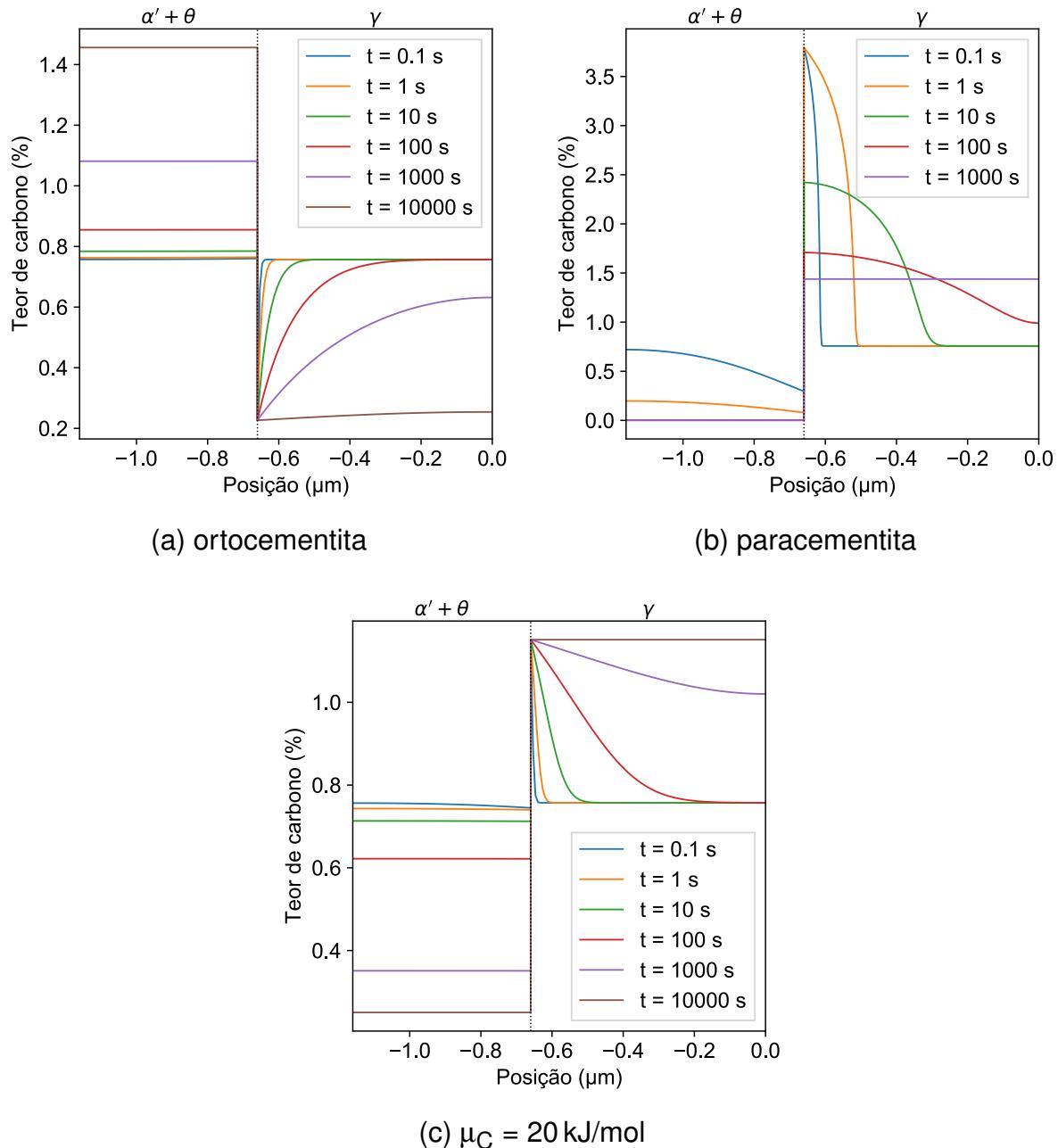


Figura 62 - Perfis de carbono calculados considerando a presença de carbonetos precipitados na martensita (pseudofase $\alpha' + \theta$).

precipitados são de paracementita. Para tempos curtos, c_{int}^{γ} é determinado pelo modelo ECC0, sendo equivalente a 3,82%, maior do que a composição inicial. Assim, ao contrário do caso anterior, a partição de carbono de $\alpha' + \theta$ para γ de fato ocorre. Devido ao efeito do carbono na difusividade da austenita, o alto carbono na interface se reflete em uma difusão de carbono rápida e a partição de carbono de $\alpha' + \theta$ para γ também ocorre rapidamente. Uma vez que o carbono na austenita decresce para valores inferiores à solubilidade de carbono na ferrita (0,012%) a fração de carbonetos

atinge zero. Assim, na ausência de carbonetos as composições interfaciais deixam de ser determinadas pela condição ECC0 e passam a ser ditadas pela condição ECC, como na primeira simulação. Essa situação é observada, por exemplo, a $t = 10$ s.

Os perfis de carbono relativos ao caso em que $\mu_C = 20$ kJ/mol são mostrados na Figura 62c. Como pode ser observado na Tabela 7, tanto o valor de $\mu_C = 20$ kJ/mol quanto a composição interfacial na austenita calculada pelo modelo ECC0 ($c_{int}^\gamma = 1,15\%$) correspondem a valores intermediários aos obtidos para orto e paracementita. c_{int}^γ é maior do que a composição inicial, logo a partição de carbono para a austenita ocorre. No entanto, ao contrário do que acontece na presença de paracementita, o carbono em $\alpha' + \theta$ não decresce a zero. Isto acontece em decorrência do fato de que c_{int}^γ calculado pelo modelo ECC0 é inferior à composição calculada pelo modelo ECC a 170°C (1,355%). Nessas condições, o carbono em γ se homogeniza antes de que todo o carbono em $\alpha' + \theta$ seja particionado.

O efeito da energia livre dos carbonetos na cinética de redistribuição de carbono é mostrado na Figura 63, na qual são apresentadas as curvas da evolução do teor médio de carbono em $\alpha' + \theta$ ($\overline{c^{\alpha'+\theta}}$) com o tempo de partição. Fica evidente que na presença de carbonetos com maiores valores de μ_C — isto é, carbonetos menos estáveis, com maior energia livre — a partição de carbono da martensita para a austenita é acelerada. Quanto maior μ_C , o comportamento da curva de $\overline{c^{\alpha'+\theta}}$ mais se aproxima da condição em que a precipitação de carbonetos é suprimida. Como discutido anteriormente, um maior μ_C implica em uma composição c_{int}^γ mais elevada, levando à uma difusão de carbono mais rápida na interface. Por outro lado, caso os carbonetos sejam muito estáveis, causando $c_{int}^\gamma < c_0$, a difusão de carbono acontece de $\alpha' + \theta$ para γ .

Vale notar que para um valor crítico de $\mu_C = 16,434$ kJ/mol, que causa $c_{int}^\gamma = c_0$, não há formação de um gradiente de carbono na austenita e, portanto, não há redistribuição de carbono entre $\alpha' + \theta$ e γ .

Para $\mu_C = 20$ kJ/mol a partição de carbono não é completa e $\overline{c^{\alpha'+\theta}}$ estabelece um patamar ao final da etapa de partição. Isto acontece porque c_{int}^γ assume um valor maior do que c_0 , mas menor do que a composição da austenita calculada pelo modelo ECC de Speer. É importante ressaltar que a composição ECC da austenita é dependente da fração inicial de martensita, sendo para a temperatura de têmpera de 170°C igual a 1,355%. O valor de μ_C correspondente à composição $c_{int}^\gamma = 1,355\%$ é de 21,556 kJ/mol. Dessa forma, em sistemas com carbonetos com μ_C inferiores a 21,556 kJ/mol a partição de carbono não é completa. Apenas se μ_C for superior a 21,556 kJ/mol a partição será completa.

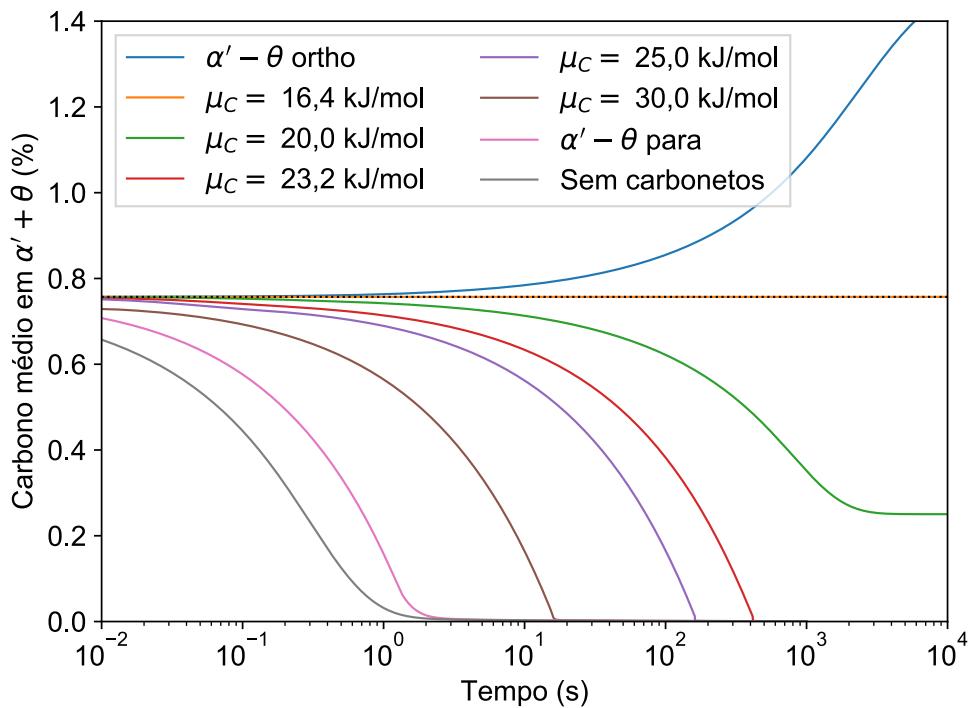


Figura 63 - Evolução do teor de carbono médio na pseudofase $\alpha' + \theta$ ($c^{\overline{\alpha'}+\theta}$) com o tempo de partição calculada para cenários considerando carbonetos com diferentes energias livres.

5.6.3 Influência da reação bainítica na redistribuição de carbono

Os perfis de carbono para a condição de simulação que assume que há reação bainítica, mas não há precipitação de carbonetos na martensita, são mostrados na Figura 64. Na figura os perfis de carbono originais da simulação foram refletidos ao longo da coordenada $z = 0$ (isso é somente possível devido à condição de contorno de Neumann aplicada nesta posição), de modo a representar a nucleação das três placas de ferrita bainítica na extensão total do grão original não-transformado de austenita. De modo a facilitar a explicação dos resultados, as diferentes regiões são nomeadas da seguinte forma:

- α_{b1} : placas de ferrita bainítica nucleadas a $z = -0,33 \mu\text{m}$ e $z = 0,33 \mu\text{m}$ (as duas são equivalentes devido à condição de simetria em $z = 0$);
- α_{b2} : placa de ferrita bainítica nucleada a $z = 0$;
- γ_1 : blocos de austenita adjacentes à martensita e a α_{b1} ;
- γ_2 : bloco de austenita entre as placas de ferrita bainítica α_{b1} e α_{b2} ;
- int_1 : interfaces entre α_{b1} e γ_1 ;

- int_2 : interfaces entre α_{b1} e γ_2 ;
- int_3 : interfaces entre α_{b2} e γ_2 .

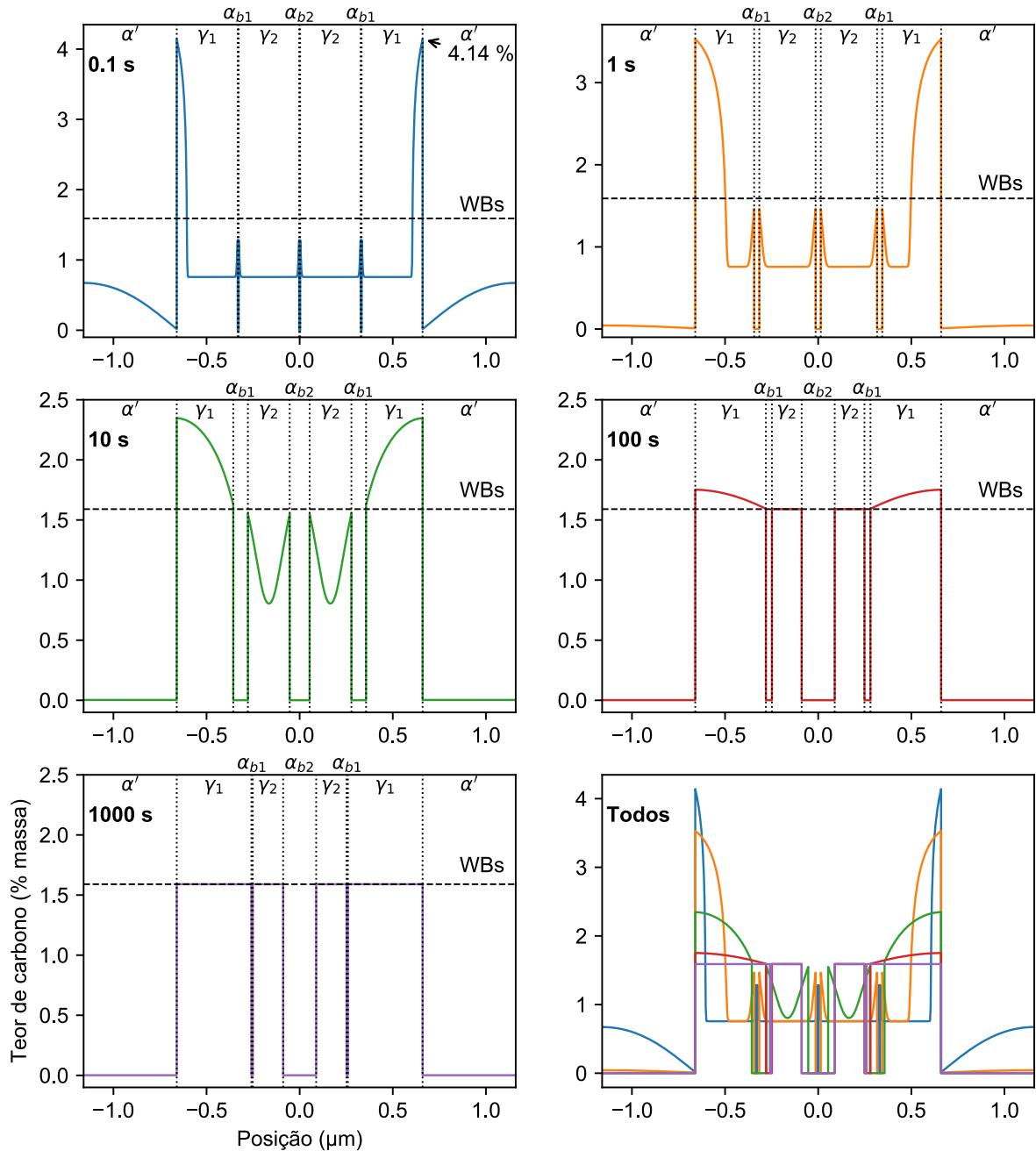


Figura 64 - Perfis de carbono calculados para o caso em que não há precipitação de carbonetos na martensita e ocorre reação bainítica na austenita.

Como na situação em que a reação bainítica não é considerada, para tempos curtos os perfis de carbono na austenita são acentuados nas proximidades da interface martensita/austenita e se atenuam para tempos crescentes. A composição interfacial

da martensita descrece rapidamente para valores próximos de zero, levando a um processo de partição de carbono controlado pela difusão na martensita. Por sua vez, a redistribuição de carbono nas proximidades das placas de α_b é melhor analisada utilizando Figura 65, que mostra em detalhe estas regiões. As linhas pontilhadas representam os lugares geométrico dos pares ordenados posição-teor de carbono da austenita na interface (c_{int}^γ).

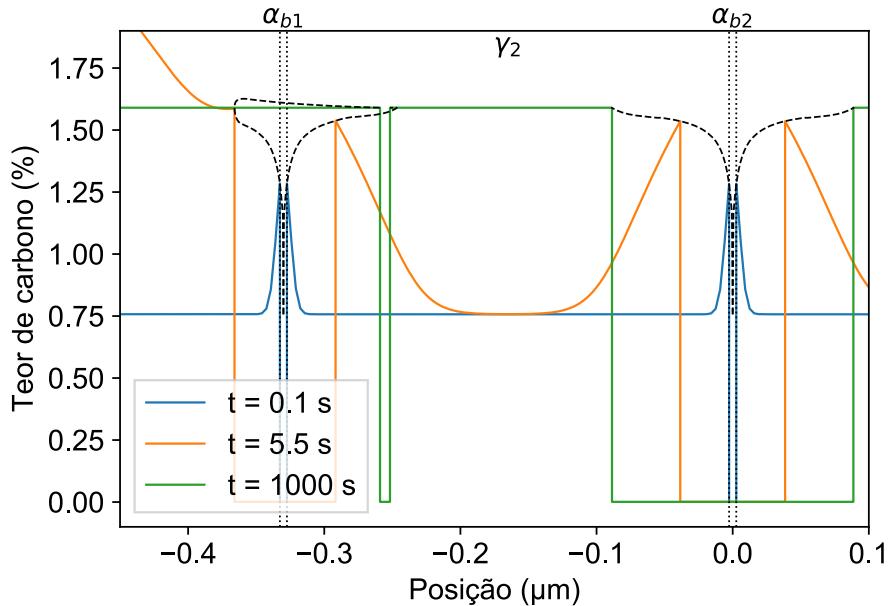


Figura 65 - Detalhe da Figura 64 mostrando a evolução das posições das interfaces entre as placas de ferrita bainítica e a austenita. Nota-se que a placa α_{b1} inicialmente cresce, mas se redissolve para tempos longos de partição.

Observa-se que as composições interfaciais c_{int}^γ aumentam conforme as interfaces avançam. Isso decorre da natureza do modelo de modo misto. Ao contrário da suposição de equilíbrio local de Zener, em que as composições interfaciais são definidas pelo equilíbrio termodinâmico, no modelo de modo misto é assumido o equilíbrio local de carbono (isto é, $\mu_C^\gamma = \mu_C^{\alpha_b}$). De fato, a força motriz para o avanço da interface se origina das diferenças de potenciais químicos do ferro e dos elementos substitucionais, isto é, a força motriz é gerada a partir da própria situação de não-equilíbrio na interface. Conforme a interface avança e carbono é rejeitado para a austenita, o teor de carbono aumenta gradativamente até atingir o equilíbrio termodinâmico e a interface para. Nas considerações do presente modelo o teor de carbono no equilíbrio é a composição WBs.

Nota-se que o comportamento da movimentação da interface é diferente dependendo da interface analisada. As interfaces int_2 e int_3 se movimentam de forma seme-

lhante, avançando para o interior do bloco de austenita γ_2 , de acordo com a descrição de acima. Por outro lado, a interface int_1 inicialmente avança em direção à austenita γ_1 , mas a aproximadamente $t \approx 5,5$ s o sentido da movimentação da interface se reverte e α_{b1} passa a redissolver. Isto é acompanhado de um rápido aumento da composição interfacial $c_{\text{int}_1}^\gamma$. Tal comportamento pode ser também visualizado na Figura 66a, que mostra a evolução de $c_{\text{int}_1}^\gamma$ e da posição da interface int_1 com o tempo. Esse fenômeno pode ser explicado pela rápida partição de todo carbono da martensita para austenita, que acontece para tempos curtos (≈ 1 s). O carbono acumulado na austenita faz com que a composição na interface int_1 aumente, fazendo que o potencial químico de carbono aumente localmente. Isto faz com que a força motriz para movimentação da interface, que antes era positiva — favorecendo o crescimento de α_{b1} — passe a ser negativa (vide Figura 66b), e a interface int_1 passa a receder. Uma vez que α_{b1} começa a redissolver e, consequentemente, γ_1 passa a crescer, o carbono se espalha pela austenita e a composição $c_{\text{int}_1}^\gamma$ volta a decrescer, até eventualmente atingir a composição WBs de equilíbrio. Nesse caso em específico, após 1000 s a placa de ferrita bainítica α_{b1} não se dissolve por completo. A possibilidade de um placa α_b se dissolver por completo é condicionada à geometria de simulação. Caso a placa de α_b esteja mais próxima da martensita, α_b será mais intensamente afetado pelo fluxo de carbono proveniente da martensita e, neste caso, maior é a possibilidade da placa se dissolver por completo. Tal situação seria observada, por exemplo, quando o material é temperado em temperaturas mais baixas e os blocos de austenita são menores.

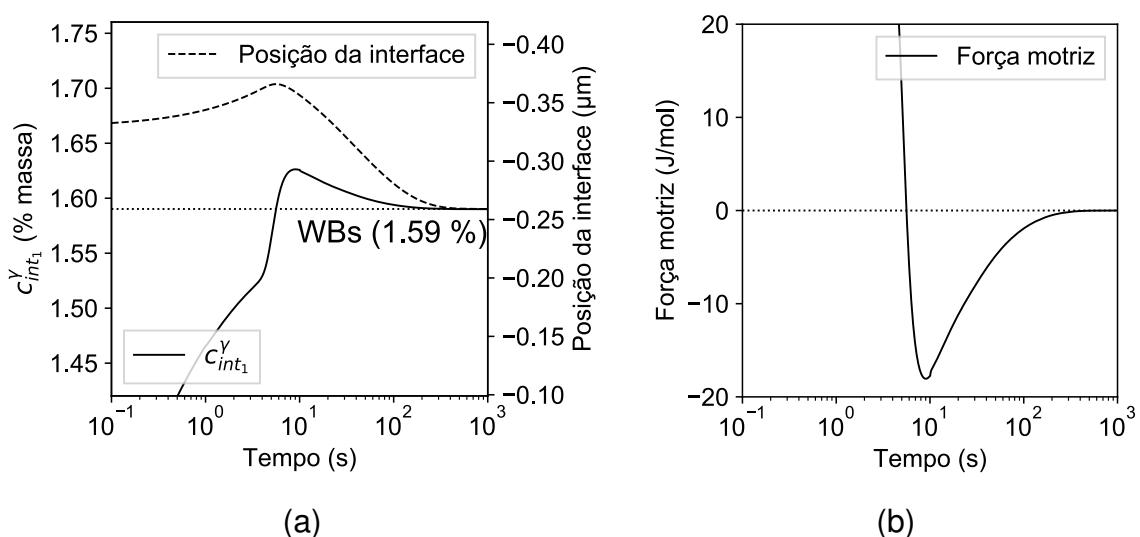


Figura 66 - Evolução de diferentes parâmetros da interface int_1 entre α_{b1} e γ_1 . (a) Composição interfacial $c_{\text{int}_1}^\gamma$ (linha sólida) e posição da interface (linha tracejada). (b) Força motriz para movimentação da interface.

A redistribuição de carbono no material também pode ser entendida como um processo de homogeneização do potencial químico de carbono μ_C . De fato, a verdadeira força motriz para difusão se origina de gradientes de energia livre, que, para pressão e temperatura constantes, emerge dos gradientes de potenciais químicos. A Figura 67 mostra os perfis de μ_C correspondentes aos perfis de carbono mostrados na Figura 64. Percebe-se que os perfis de μ_C tendem a se homogeneizar para tempos crescentes. Nas interfaces entre austenita e martensita ou ferrita bainítica, μ_C é um ponto invariante, de acordo com a hipótese de equilíbrio local de carbono assumida nas simulações.

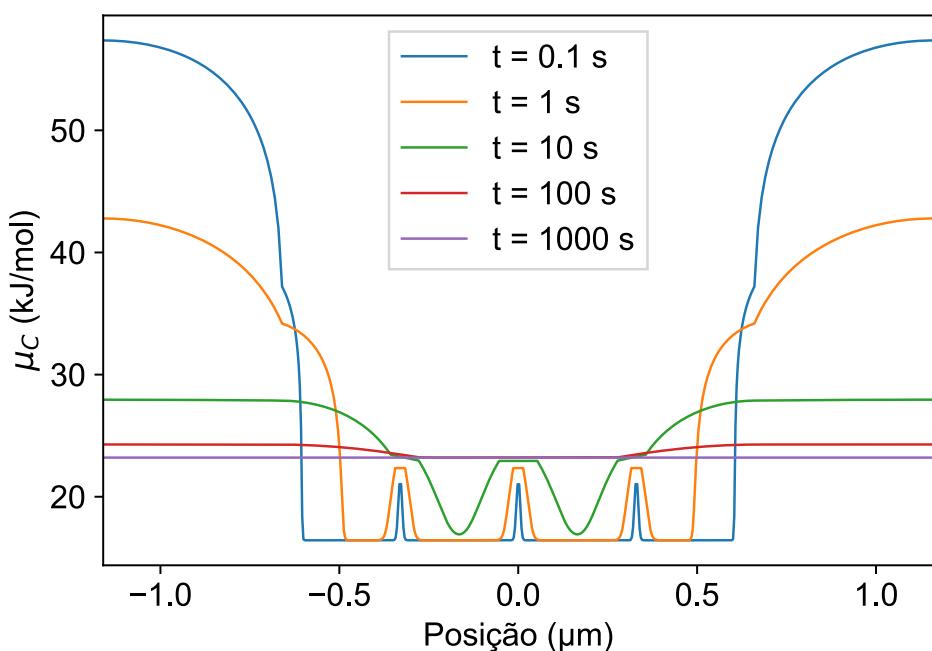


Figura 67 - Perfis de potencial químico de carbono μ_C correspondentes aos perfis de carbono mostrados na Figura 64, isto é, para o caso em que a reação bainítica é considerada e a precipitação de carbonetos é desprezada.

5.6.4 Interação entre reação bainítica e precipitação de carbonetos

Os casos mais complexos avaliados pelo presente modelo são aqueles em que tanto a reação bainítica quanto a precipitação de carbonetos na martensita são considerados. Em relação à reação bainítica, a mesma disposição utilizada no exemplo anterior foi usada nos problemas apresentados nesta seção. Em relação à precipitação de carbonetos, foram avaliados carbonetos com diferentes energias livres, tal qual a avaliação apresentada na seção 5.6.2. As informações termodinâmicas relativas às

diferentes condições de simulação são resumidas na Tabela 7.

Tabela 8 - Parâmetros termodinâmicos utilizados para as simulações de redistribuição de carbono assumindo tanto a precipitação de carbonetos quanto a reação bainítica.

Condição	μ_C (kJ/mol)	c_{int}^γ (% massa)	Valor relativo de c_{int}^γ
Ortocementita (Fig. 68)	8,189	0,227	$c_{int}^\gamma < c_0 < WBs$
	16,434	0,757	$c_{int}^\gamma = c_0 < WBs$
	20,000	1,151	$c_0 < c_{int}^\gamma < WBs$
	23,207	1,590	$c_0 < c_{int}^\gamma = WBs$
	25,000	1,866	$c_0 < WBs < c_{int}^\gamma$
	30,000	2,729	$c_0 < WBs < c_{int}^\gamma$
Paracementita (Fig. 70)	35,511	3,795	$c_0 < WBs < c_{int}^\gamma$

Na Figura 68 são mostrados os perfis de carbono relativos à simulação em que a precipitação de ortocementita é considerada. Assim como demonstrado na simulação sem presença de bainita, a formação de ortocementita faz com que a composição interfacial c_{int}^γ seja menor do que a composição c_0 . O carbono que é rejeitado pelo crescimento de ferrita bainítica α_{b1} se acumula na austenita γ_1 , criando um gradiente de composição à frente da interface $(\alpha' + \theta)/\gamma_1$, favorecendo a difusão de carbono de γ_1 para $\alpha' + \theta$. Por outro lado, os blocos de austenita centrais γ_2 , que não estão em contato com a martensita, não são susceptíveis aos efeitos do acúmulo de carbono na austenita proveniente da partição da martensita. Assim, para tempos longos estes blocos de austenita atingem a composição WBs de equilíbrio.

O gradiente de carbono em γ_1 persiste mesmo para tempos longos de partição, já que a composição c_{int}^γ é fixada pela condição ECC0. Consequentemente, devido às leis de conservação, $\alpha' + \theta$ necessariamente tem de absorver o carbono proveniente da austenita, e o carbono em $\alpha' + \theta$ aumenta. Deve ser notado que o carbono em $\alpha' + \theta$ não representa os teores de carbono individuais da martensita e dos carbonetos, mas são referentes à composição média da pseudofase $\alpha' + \theta$. Assim, as mudanças observadas de carbono são interpretadas como mudanças na proporção de fases α' e θ e o aumento do carbono indica o aumento da fração de carbonetos.

O gradiente de carbono persistente na austenita também implica que há sempre uma força motriz positiva para crescimento da placa de ferrita bainítica. Dessa forma, α_{b1} continua crescendo até que consuma toda austenita γ_1 e se colida com a martensita, quando cessa seu movimento. No presente modelo, assume-se que a nova interface entre α_{b1} e $\alpha' + \theta$ permanece estável e não são definidas novas condições

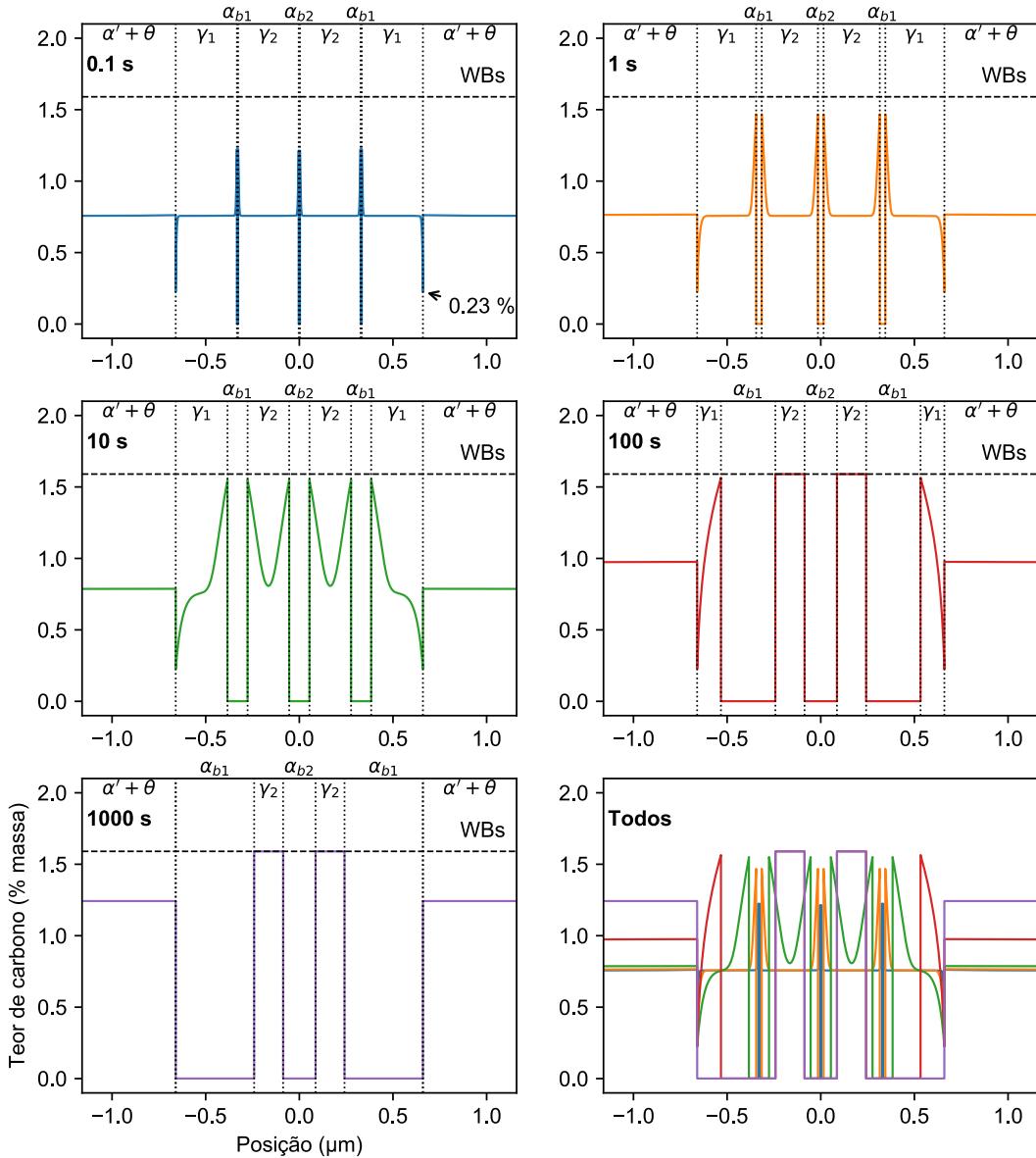


Figura 68 - Perfis de carbono calculados para o caso em que é assumida a precipitação de ortocementita na martensita e ocorre reação bainítica na austenita.

de contorno. Isto faz com que nesta interface passe a haver uma descontinuidade de no perfil de potencial químico μ_C , em que μ_C em $\alpha' + \theta$ é menor do que no resto do material, como mostra a Figura 69. Ou seja, a situação limite não é de equilíbrio, ao contrário dos exemplos anteriores. De modo a contornar esse problema, poderia-se assumir que, por exemplo, $\alpha' + \theta$ e α_{b1} se juntam formando uma nova pseudofase. No entanto, isto esbarraria no problema da difícil escolha da correta energia livre da pseudofase resultante, já que diferentes modelos termodinâmicos são assumidos para a ferrita bainítica e a martensita. Além disso, não parece ser razoável que enquanto carbonetos estáveis estão precipitados na martensita, a bainita permaneça isenta de

carbonetos. Uma vez que a precipitação de cementita na bainita acontecesse, haveria força motriz para a reação se completar nas placas α_2 , consumindo completamente a austenita γ_2 . Por sua vez, o potencial químico de carbono seria diminuído, fazendo que a descontinuidade descrita acima e na Figura 69 fosse eliminada.

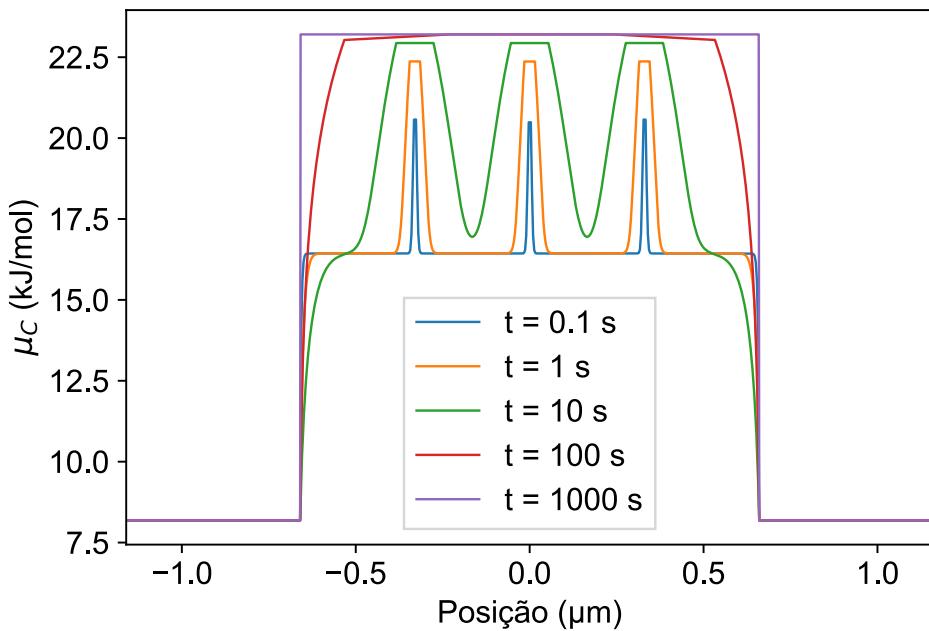


Figura 69 - Perfis de potencial químico de carbono μ_C correspondentes aos perfis de carbono mostrados na Figura 69, isto é, para o caso em que são considerados a reação bainítica e a precipitação de ortocementita na martensita.

A Figura 70 mostra os perfis de carbono para quando a precipitação de paracementita na martensita é considerada. De forma semelhante ao que acontece nos casos em que não há bainita, quando há a precipitação de paracementita, a cinética de redistribuição de carbono se assemelha muito à situação em que não há qualquer precipitação de carbonetos. Para tempos curtos ocorre rápida partição da martensita para a austenita, acompanhada da dissolução total dos carbonetos, e para tempos longos as placas de ferrita bainítica próximas à martensita dissolvem parcialmente.

Como discutido anteriormente, isto está diretamente relacionado ao fato de que a composição interfacial c_{int}^γ resultante assume um valor alto, elevando o coeficiente de difusão do carbono na austenita na interface. Tanto neste caso, quanto na situação sem carbonetos, todo o carbono é particionado da martensita para a austenita antes de que os perfis de difusão de carbono na austenita sofram *soft impingement*. Isto é, quando a partição de carbono já está praticamente finalizada, o perfil de carbono decorrente do crescimento da ferrita bainítica ainda não se interage com o perfil de carbono particionado da martensita. Este fenômeno pode ser claramente observado

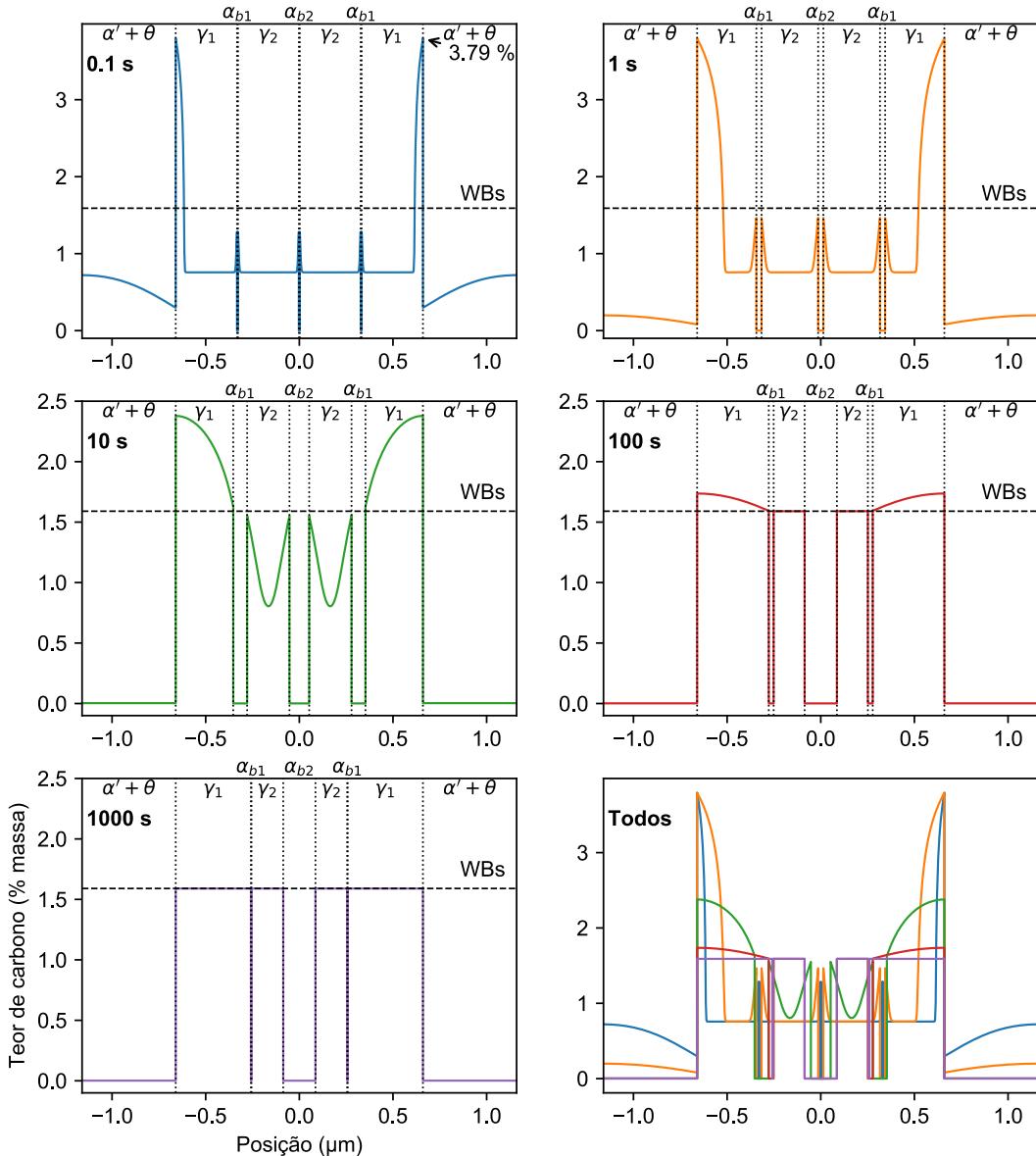


Figura 70 - Perfis de carbono calculados para o caso em que é assumida a precipitação de paracemita na martensita e ocorre reação bainítica na austenita.

a $t = 1$ s nas simulações mencionadas.

Um terceiro cenário simulado é mostrado na Figura 71. Neste caso a energia livre dos carbonetos foi deliberadamente escolhida para representar uma situação intermediária em que a composição interfacial na austenita determinada pelo modelo ECC θ coincide com a composição WBs. Nesta situação, o potencial químico local de carbono é $\mu_C = 23,207 \text{ kJ/mol}$. Uma vez que neste caso os limites termodinâmicos para crescimento de α_b e partição de carbono são ambos a composição WBs, ao final da simulação os perfis de carbono em todos os blocos de austenita estabelecem um patamar. O carbono em $\alpha' + \theta$ descrece até também atingir um patamar a aproxima-

damente 0,58%, correspondente a $\approx 8,9\%$ vol. de carbonetos na martensita. Nesta situação de equilíbrio, portanto, martensita, carbonetos, austenita e ferrita bainítica estabelecem o equilíbrio entre si.

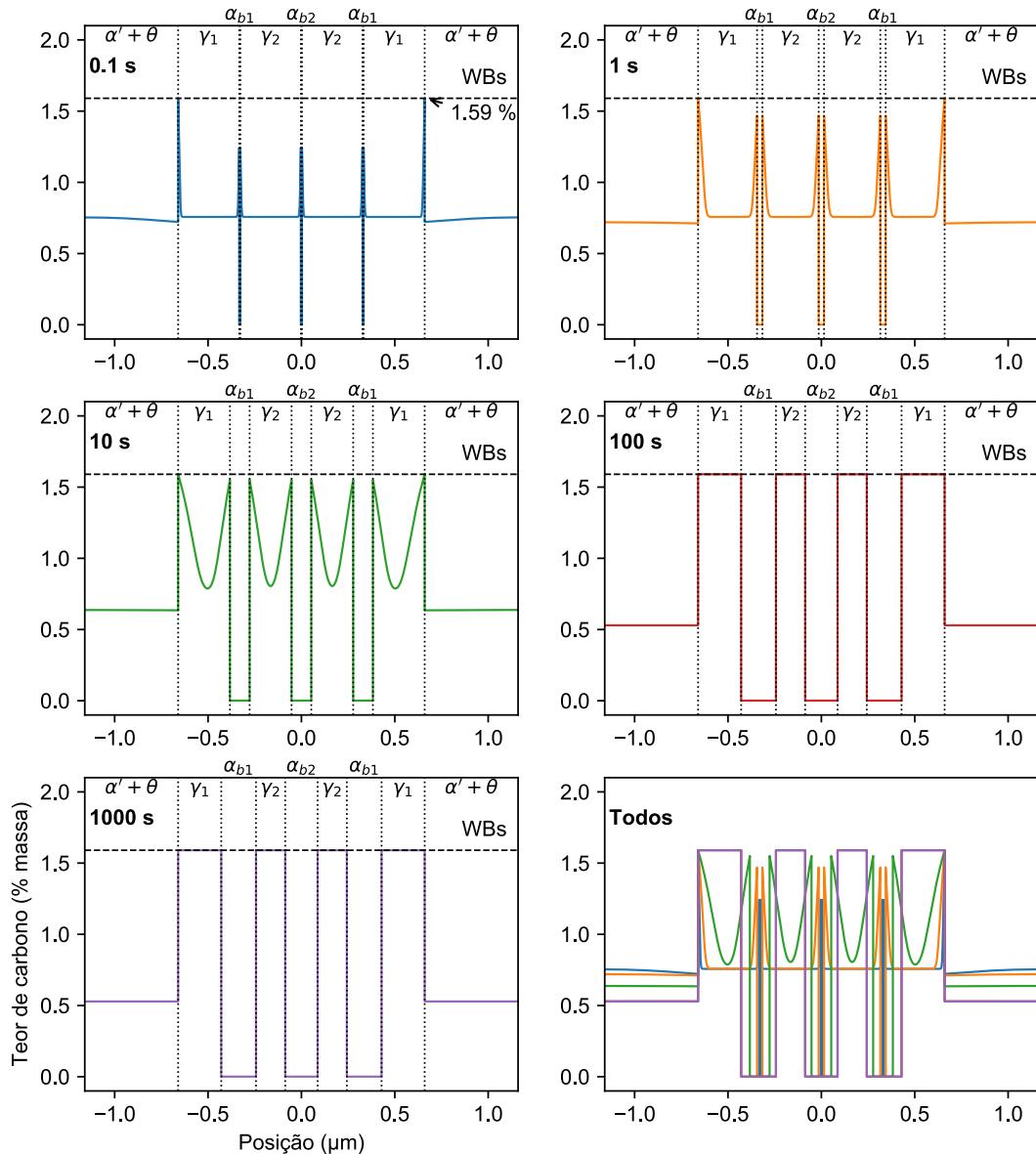


Figura 71 - Perfis de carbono calculados para o caso em que é assumida a ocorrência de reação bainítica e considera-se a precipitação na martensita de um carboneto com o potencial químico de carbono correspondente a $\mu_C = 23 \times 10^3$ J/mol. Nesta condição, a composição da austenita na interface $\alpha' + \theta/\gamma$ equivale à composição WBs.

Na Figura 72 a cinética da partição do carbono da martensita ou pseudofase $\alpha' + \theta$ para a austenita é avaliada em termos da evolução da composição média de $\alpha' + \theta$ ($c_{\overline{\alpha' + \theta}}$) para tempos crescentes de partição. Na figura são apresentados não somente os resultados dos perfis de carbono, mas todas as condições simuladas assumindo

formação de bainita, sumarizadas na Tabela 8.

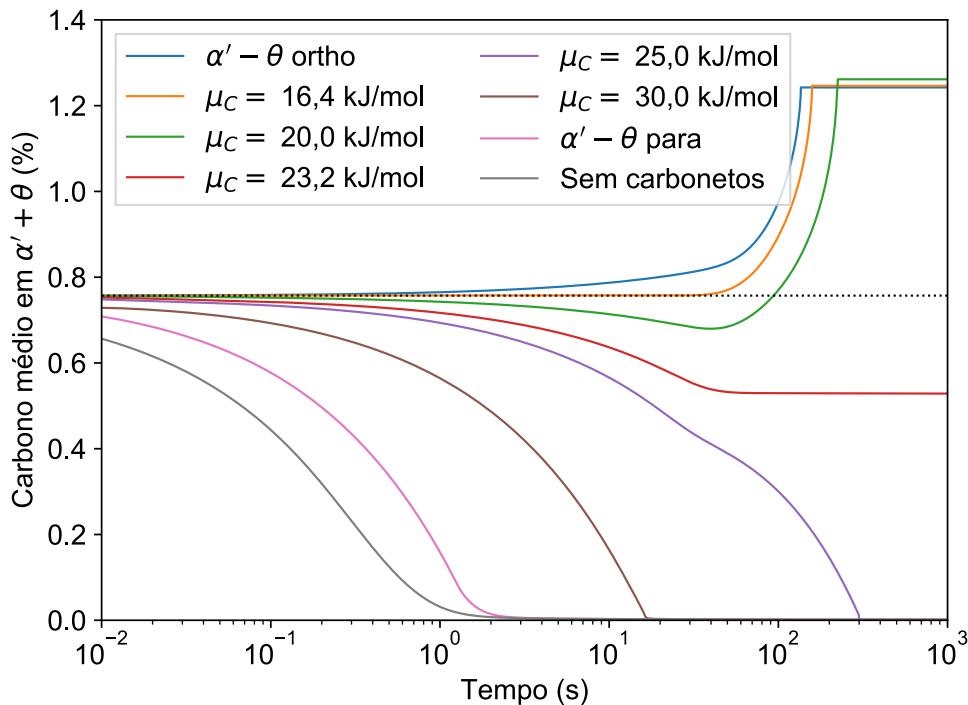


Figura 72 - Evolução do teor de carbono médio na pseudofase $\alpha' + \theta$ ($c_{\alpha'+\theta}^\gamma$) com o tempo de partição calculada para os cenários em que é considerada a reação bainítica e precipitação de carbonetos com diferentes energias livres.

As condições de simulação e os diferentes comportamentos cinéticos observados na Figura 72 podem ser separados nas seguintes diferentes categorias, de acordo com o valor de c_{int}^γ relativo às composições inicial e WBs:

- $c_{int}^\gamma \leq c_0 < \text{WBs}$: A composição interfacial na austenita é inferior ao teor inicial de carbono;
- $c_0 < c_{int}^\gamma \leq \text{WBs}$: A composição interfacial é maior do que a composição inicial, mas é inferior à composição WBs;
- $c_0 < \text{WBs} < c_{int}^\gamma$: A composição interfacial é superior à composição WBs.

Quando c_{int}^γ é inferior a c_0 ($\mu_C < 16,434$ kJ/mol), como acontece quando há precipitação de ortocementita, a configuração do sistema favorece a difusão de carbono da austenita para a mistura de martensita + cementita. Tal situação pode ocorrer em qualquer cenário em que os carbonetos precipitados são suficientemente estáveis. Para tempos longos o carbono rejeitado para a austenita pelo crescimento da ferrita bainítica passa a interagir com o carbono proveniente de $\alpha' + \theta$, aumentando ainda

mais o gradiente de carbono à frente da interface $(\alpha' + \theta)/\gamma$. Isso faz com que o enriquecimento em carbono de $\alpha' + \theta$ — traduzido na forma do aumento da fração de carbonetos — acelere. Na Figura 73, em que é mostrada a sobreposição das curvas de $c^{\alpha'+\theta}$ calculadas com e sem a presença de carbonetos, esta aceleração é claramente visível pelo desvio da curva sólida, correspondente à condição com formação de bainita, da curva tracejada, sem formação de bainita.

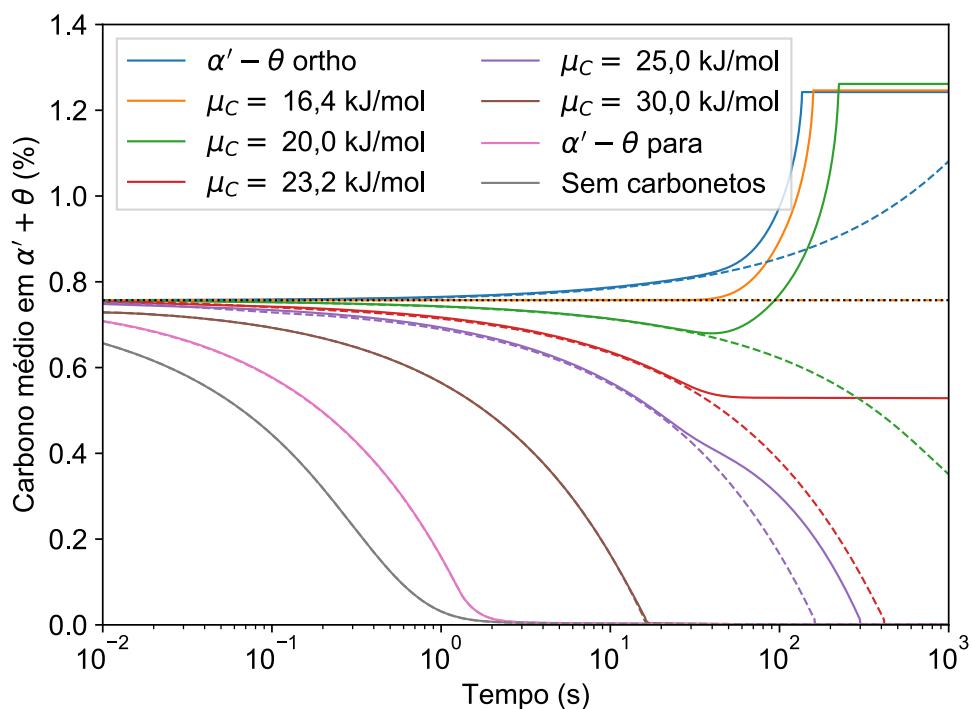


Figura 73 - Evolução de $c^{\alpha'+\theta}$ para todos os casos simulados em que é assumida a precipitação de carbonetos. Linhas sólidas representam os cenários em que também é assumida a reação bainítica (equivalente à Figura 72); linhas tracejadas correspondem aos cenários sem bainita (Figura 63).

Por outro lado, como mostrado na seção 5.6.2, para qualquer outra condição em que c_{int}^γ é maior do que c_0 , a partição de carbono da martensita para a austenita é termodinamicamente possível. Isso leva inicialmente à diminuição de $c^{\alpha'+\theta}$. Entretanto, a interação (*soft impingement*) na austenita do carbono proveniente de $\alpha' + \theta$ e α_b determina a evolução de $c^{\alpha'+\theta}$ para tempos longos. Nas simulações sem bainita o *soft impingement* tem o efeito de atenuar os gradientes de carbono até que um patamar de carbono é atingido na austenita. Nos casos que levam em conta a ferrita bainítica, como diferentes composições interfaciais são definidas nas interfaces $(\alpha' + \theta)/\gamma$ e α_b/γ , tal atenuação ocorre apenas para condições muito específicas.

Caso c_{int}^γ seja maior do que c_0 , mas menor do que WBs, como para $\mu_C = 20 \text{ kJ/mol}$, o gradiente de carbono à frente da interface martensita/austenita produzido pela inte-

ração dos perfis de carbono faz com que a partição mude de sentido e passe a enriquecer a $\alpha' + \theta$ em carbono. Para $\mu_C = 20 \text{ kJ/mol}$ isto acontece a aproximadamente 40 s. No entanto, note-se que $c_{\text{int}}^{\alpha'+\theta}$ vem a se tornar maior do que a composição inicial apenas após cerca de 100 s. Dessa forma, para tratamentos curtos, inferiores a 100 s, o balanço de carbono é favorável ao enriquecimento da austenita pela partição de carbono da martensita. Caso c_{int}^{γ} seja exatamente igual a WBs ($\mu_C = 23,207 \text{ kJ/mol}$), tem-se a condição específica em que um patamar de carbono é obtido na austenita, tal qual mostrado nos perfis de carbono na Figura 71. Consequentemente, a curva de $c_{\text{int}}^{\alpha'+\theta}$ também estabelece um patamar a $\approx 0,58\%$, equivalente a $\approx 8,9\% \text{ vol.}$ de θ .

Para qualquer valor de c_{int}^{γ} superior a WBs, tem-se uma situação semelhante ao caso em que não há precipitação nenhuma de carbonetos. Embora a presença de carbonetos claramente diminua a cinética de partição de carbono de $\alpha' + \theta$ para γ , termodinamicamente não há impedimento para que todo carbono seja particionado. Caso a diferença entre c_{int}^{γ} e WBs seja pequena, é possível que o *soft impingement* ocorra antes de que todo o carbono seja particionado de $\alpha' + \theta$ para γ , de modo que a cinética de partição é atrasada em relação ao caso em que não há bainita. Na Figura 73 é possível ver que isto acontece para a condição em que $\mu_C = 25 \text{ kJ/mol}$. Para maiores valores de μ_C , observa-se que a ocorrência da reação bainítica não exerce nenhuma influência na cinética de partição de carbono. Isso é explicado pelo fato de a partição de carbono ser completada antes de que o *soft impingement* na austenita ocorra.

O modelo prevê que a partição de carbono para a austenita depende de qual fase a austenita faz fronteira. O teor de carbono de blocos de austenita presos entre placas de ferrita bainítica irão atingir a composição WBs. Blocos de austenita entre a martensita e a bainita atingirão composições entre as composições determinadas pelos modelos ECC θ e WBs, pelo menos para tempos curtos, enquanto a austenita não for completamente consumida. Finalmente, blocos de austenita entre placas de martensita terão o carbono limitado pela composição ECC θ . A última situação é menos frequente, uma vez que interfaces α'/γ são parcialmente eliminadas por nucleação simpática de placas de bainita. As outras duas situações ocorrem mais frequentemente. Uma vez que placas de bainita são mais finas do que placas de martensita na liga simulada de alto carbono, é esperado que o primeiro caso seja dominante. Em particular, austenita retida em regiões de contorno de célula, que apresentam fração próxima de zero de martensita, terá sua composição definida pela composição WBs. Abaixando a temperatura de têmpera tem o efeito de criar mais interfaces α'/γ , abalizando assim a composição da austenita após a etapa de partição para valores mais

próximos daqueles estimados pelo modelo ECCθ.

6 DISCUSSÃO

6.1 INTERDEPENDÊNCIA DOS FENÔMENOS DE MICROSSEGREGAÇÃO E REAÇÃO BAINÍTICA

Os resultados experimentais do presente trabalho mostram que a ocorrência de reações competitivas é inevitável durante a aplicação do processo de têmpera e partição à presente liga de ferro fundido nodular. Em particular, a cinética global da reação bainítica é acelerada pela presença de martensita. No entanto, a rejeição de carbono durante o crescimento da ferrita bainítica, isenta de carbonetos, auxilia no enriquecimento em carbono da austenita.

Embora a formação de ferrita bainítica beneficie a estabilização da austenita no ferro fundido, aços modernos planejados para serem submetidas ao processo T&P levam adições de elementos de liga que aumentam a temperabilidade e, portanto, atrasam a reação bainítica (SANTOFIMIA et al., 2011; De Knijf et al., 2015). A reação bainítica consome a austenita, diminuindo assim as quantidades finais de austenita estabilizada. Por sua vez, a ocorrência da reação bainítica pode ser entendida com base na temperatura B_s , acima da qual a reação bainítica não ocorre. Algumas equações empíricas para o cálculo da temperatura B_s são disponíveis na literatura, tal como a equação proposta por Van Bohemen (BOHEMEN, 2012):

$$B_s (\text{°C}) = 839 - 86\%w_{\text{Mn}}^{\gamma} - 23\%w_{\text{Si}}^{\gamma} - 67\%w_{\text{Cr}}^{\gamma} - 33\%w_{\text{Ni}}^{\gamma} - 75\%w_{\text{Mo}}^{\gamma} - 270 \left[1 - \exp \left(-1,33\%w_{\text{C}}^{\gamma} \right) \right] \quad (36)$$

Caso a etapa de partição seja conduzida acima da temperatura B_s , a reação bainítica não ocorrerá. Note-se que na equação 36 o manganês é o elemento cujo efeito na temperatura B_s é mais pronunciado, uma vez que o termo $\%w_{\text{Mn}}^{\gamma}$ é acompanhado do coeficiente de maior magnitude. Devido a este efeito, ligas modernas fazem uso de adições significativas de Mn. Na Tabela 9 são mostradas as composições de algumas ligas exploradas na literatura para o tratamento T&P e as respectivas temperaturas B_s calculadas pela equação 36.

Nota-se que as ligas apresentadas na Tabela 9 apresentam teores de Mn mais elevados e, portanto, B_s significativamente menores do que o ferro fundido estudado neste trabalho, em que a B_s é igual 591,7 °C. A realização da etapa de partição a temperaturas superiores a 591,7 °C na presente liga é inviável, uma vez que nessas temperaturas o material é passível de precipitar cementita a partir da martensita, o que

Tabela 9 - Temperaturas Bs calculadas para diferentes ligas em que se foi aplicado o processo T&P.

Referência	Composição da austenita	Bs (°C)
Santofimia et al. (2011)	Fe–0,204C–2,5Mn–1,47Ni–1,01Cr–1,5Si	409,2
HajyAkbary et al. (2016)	Fe–0,3C–1,6Si–3,5Mn	412,4
Toji, Miyamoto e Raabe (2015)	Fe–1,07C–2,2Si–2,9Mn	334,1
Toji, Miyamoto e Raabe (2015)	Fe–0,59C–2Si–2,9Mn	396,8
Presente trabalho	Fe–0,76C–0,21Mn–2,5Si	591,7

inviabilizaria a partição de carbono. Por outro lado, o aumento em 2% em peso no teor de Mn no ferro fundido abaixaria a temperatura Bs para aproximadamente 400 °C, na qual o tratamento de partição seria possível sem a ocorrência de precipitação de cementita e reação bainítica. No entanto, ligas elevadas adições de manganês e outros elementos de liga tendem a possuir os efeitos de microssegregação aumentados.

Ao contrário de produtos siderúrgicos, que são submetidos a etapas de deformação (e.g., laminação, forjamento) e tratamentos de homogeneização, que contribuem para a diminuição da segregação inerente da etapa de lingotamento, ferros fundidos não são submetidos a tais processos. Ainda que fosse tecnologicamente viável aplicar etapas de deformação e tratamentos de homogeneização a ferros fundidos nodulares, tais etapas impediriam fazer uso de uma das principais vantagens da produção de peças fundidas, a produção de peças próximas da forma final (*near net shape*). Dessa forma, a microssegregação inerente ao processo de solidificação, embora indesejada, é uma variável que sempre deve ser considerada.

Um dos efeitos da microssegregação na evolução microestrutural durante o tratamento T&P é a heterogeneidade na distribuição da martensita formada na etapa de têmpera. Contornos de célula eutética apresentam menores frações de martensita, enquanto regiões próximas a nódulos de grafita apresentam maiores frações transformadas. Isto tem como principais efeitos diminuir a quantidade local de carbono (na forma de martensita) disponível para partição de carbono para a austenita e alterar a cinética local da reação bainítica. Na ausência de martensita, a reação bainítica torna-se mais lenta e a estabilização da austenita nestas regiões tende a demorar mais para acontecer. Os resultados de EBSD mostram que para tempos curtos de partição a estabilização da austenita ocorre nas regiões de maior fração de martensita, enquanto que regiões de contornos de célula apresentam grandes quantidades de martensita fresca, detérnital para as propriedades mecânicas do material. Assim, tempos de partição mais longos são necessários para que toda a austenita retida seja estabi-

lizada no material. Caso a martensita fosse mais homogeneamente distribuída no material, tempos menores de partição seriam suficientes para que a austenita fosse estabilizada. Isto é conseguido abaixando a temperatura de têmpera, mas isto tem como efeito prejudicial a diminuição das quantidades finais de austenita retida.

Em suma, os efeitos de microssegregação e reação bainítica estão relacionados um ao outro. Adições de elementos de liga tendem a diminuir a temperatura B_s , mas ao mesmo tempo levam ao aumento da microssegregação. Por sua vez, a microssegregação leva a uma distribuição heterogênea de martensita ao longo do material, que causa a cinética da reação bainítica ser diferente em diferentes regiões do material.

6.2 EFEITO DA PRECIPITAÇÃO DE CARBONETOS NA MARTENSITA NA PARTIÇÃO DE CARBONO

A precipitação de carbonetos na martensita foi observada diretamente pela caracterização metalográfica das amostras temperadas e particionadas. A cinética de precipitação dos carbonetos é rápida, de modo que carbonetos foram observados mesmo nas amostras particionadas nos menores tempos (0 e 30 s). Não foram observados carbonetos na amostra temperada a 170 °C, mantida nesta temperatura por 1 min e resfriada até a temperatura ambiente. Isto evidencia que a formação dos carbonetos acontece durante a etapa de aquecimento desde a temperatura de têmpera até a temperatura de partição.

Análises de difração de raios X com radiação síncrotron possibilitaram identificar os carbonetos formados após partição a 450 °C como sendo cementita. Para as menores temperaturas de 300 e 375 °C os carbonetos foram identificados como sendo de transição do tipo η , de estrutura ortorrômbica. A precipitação de carbonetos de transição a baixas temperaturas e cementita a altas temperaturas foi corroborada por um experimento crítico de dilatometria, em que uma amostra temperada foi revenida por aquecimento contínuo até 700 °C a uma taxa de 12 °C/s. As curvas de dilatometria deste teste apresentaram contrações características das reações de precipitação de carbonetos de transição e de cementita durante o revenimento da martensita a 120 e 430 °C, respectivamente.

Apesar da presença de carbonetos na martensita, resultados de EBSD revelaram uma evidência indireta da partição de carbono desde a mistura de martensita + carbonetos ($\alpha' + \theta$) para a austenita (γ) em uma amostra particionada a 375 °C por 30 s. Nesta condição, filmes de austenita retida próximos a placas de martensita foram observadas nos mapas de fases obtidos por EBSD. Assume-se que estes filmes foram

estabilizados pelo enriquecimento em carbono da austenita. Como não há placas de ferrita bainítica próximas a estas regiões, que também poderiam explicar o enriquecimento em carbono desta austenita, conclui-se que estes filmes de austenita foram enriquecidos pela partição de carbono da mistura de martensita + carbonetos para a austenita.

A partição de carbono da martensita para a austenita, mesmo com a presença de carbonetos, é justificada pelo modelo ECCθ proposto por Toji, Miyamoto e Raabe (2015). A força motriz para partição de carbono é a diferença de potenciais químicos do carbono μ_C entre uma fase e outra. A precipitação de carbonetos na martensita diminui a diferença de μ_C entre a $\alpha' + \theta$ e γ ($\mu_C^{\alpha'+\theta}$ e μ_C^γ , respectivamente), mas, desde que $\mu_C^{\alpha'+\theta} > \mu_C^\gamma$, a partição de carbono ainda é termodinamicamente possível. Caso contrário, o carbono difundiria de γ para $\alpha' + \theta$. Quanto menor é a energia livre do carboneto precipitado na martensita (quanto mais estável é o carboneto), menor é a diferença entre $\mu_C^{\alpha'+\theta}$ e μ_C^γ e mais difícil se torna a partição de carbono para a austenita.

Neste trabalho, o teor de carbono na austenita calculado assumindo o modelo ECCθ com a precipitação de ortocementita a 375 °C é menor (0,277%) do que a composição inicial da liga (0,76%). Isto significa que quando a precipitação de ortocementita acontece na martensita, a partição de carbono para a austenita é impossível. Em relação aos carbonetos de transição, embora não existam dados termodinâmicos disponíveis sobre estas fases, é seguro afirmar que estes carbonetos são mais energéticos (menos estáveis) do que a ortocementita. Carbonetos de transição toleram grandes quantidades de silício em solução sólida, enquanto que a ortocementita possui solubilidade em silício virtualmente igual a zero. Na cementita, o parâmetro de interação Si-C é negativo, o que significa que na cementita a formação de pares atômicos Si-Si e C-C é mais energeticamente favorável do que pares Si-C, o que explica a baixa solubilidade em Si da cementita. Não há motivos para acreditar que nos carbonetos de transição o parâmetro de interação Si-C seja significativamente diferente daquele na cementita. Como consequência, o alto teor de Si observado nos carbonetos de transição é refletido em uma maior energia livre em relação à da cementita. Dessa forma, é razoável esperar que a precipitação de carbonetos de transição na martensita não cause uma diminuição significativa de $\mu_C^{\alpha'+\theta}$ e a partição de carbono de $\alpha' + \theta$ para γ ainda seja termodinamicamente possível.

Com efeito, trabalhos na literatura tem demonstrado que a precipitação de carbonetos de transição na martensita durante o processo T&P não é impedimento para a partição de carbono (SEO et al., 2016; HAJYAKBARY et al., 2016). Por exemplo, HajyAkbary et al. (2016) observaram a precipitação de carbonetos ε de auto-

revenimento durante a etapa de têmpera do tratamento T&P. Durante a etapa de partição estes carbonetos foram redissolvidos, evidenciando que a partição de carbono de $\alpha' + \theta$ para γ acontece mesmo na presença de carbonetos ϵ .

Assim, a evidência de partição de carbono de $\alpha' + \theta$ para γ a 375 °C é justificada pelo fato de que os carbonetos de transição η não causam um abaixamento significativo do potencial químico de carbono $\mu_C^{\alpha'+\theta}$. De forma semelhante, a 300 °C, em que também é observada a precipitação de carbonetos η , a partição de carbono também é termodinamicamente possível. Por outro lado, a 450 °C, em que é observada a precipitação de cementita, a partição de carbono é desfavorecida, já que a cementita causa uma maior diminuição de $\mu_C^{\alpha'+\theta}$.

6.3 INTERAÇÃO ENTRE REAÇÃO BAINÍTICA E PRECIPITAÇÃO DE CARBONETOS NA REDISTRIBUIÇÃO DE CARBONO

Embora para tempos curtos haja evidência de partição de carbono de $\alpha' + \theta$ para γ , para longos tempos de partição não foram observadas mudanças apreciáveis na fração dos carbonetos. A análise de carbono por EPMA sobre uma placa de martenita com carbonetos em uma amostra particionada a 375 °C por 15 min mostra que o teor médio de carbono em $\alpha' + \theta$ ($\bar{c}^{\alpha'+\theta}$) é maior (0,85%) do que a composição inicial da austenita (0,76%).

Este comportamento pode ser explicado de acordo como o carbono particionado de $\alpha' + \theta$ para γ interage com o carbono rejeitado para γ durante o crescimento da ferrita bainítica α_b . No modelo cinético desenvolvido neste trabalho, diferentes considerações termodinâmicas são assumidas para as interfaces $\alpha' + \theta/\gamma$ e α_b/γ . Nas interfaces α_b/γ o limite WBs se aplica; nas interfaces $\alpha' + \theta/\gamma$ é assumido que as condições do modelo ECCθ se aplicam. A composição interfacial da austenita c_{int}^γ calculada pelo modelo ECCθ varia de acordo com a energia livre dos carbonetos precipitados. Assim, diferentes cenários são observados dependendo do valor de c_{int}^γ estabelecido para diferentes valores do potencial químico $\mu_C^{\alpha'+\theta}$. As simulações mostram que quando c_{int}^γ é maior do que a composição inicial da austenita e menor do que a composição WBs, $\alpha' + \theta$ inicialmente tem seu carbono particionado para γ . Para tempos longos, o carbono rejeitado para γ pelo crescimento de α_b passa a interagir com o carbono particionado de $\alpha' + \theta$ para γ e o carbono passa a fluir de γ para $\alpha' + \theta$. Este comportamento é observado, por exemplo, quando $\mu_C^{\alpha'+\theta} = 20$ kJ/mol (ver Figura 74) e consegue explicar os resultados experimentais obtidos neste trabalho.

Conclui-se que o carbono rejeitado durante a reação bainítica faz com que a par-

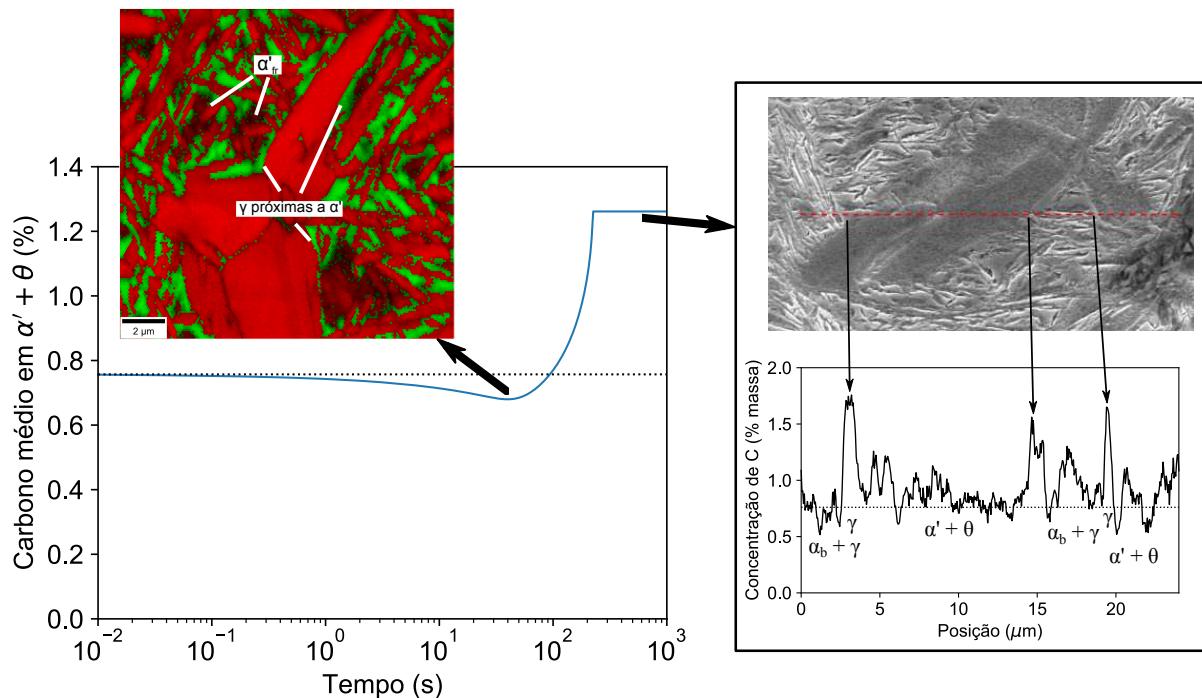


Figura 74 - Evolução do teor médio de carbono em $\alpha' + \theta$ ($c_{\overline{\alpha'+\theta}}$) calculado quando $\mu_C = 20$ kJ/mol mostrando que para tempos curtos $c_{\overline{\alpha'+\theta}}$ decresce, evidenciando a partição de carbono para γ , enquanto que para tempos longos $c_{\overline{\alpha'+\theta}}$ aumenta.

tição de carbono de $\alpha' + \theta$ para γ seja limitada aos primeiros instantes da etapa de partição. Dessa forma, a formação de ferrita bainítica é, efetivamente, o principal mecanismo de estabilização da austenita.

6.4 EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL DAS AMOSTRAS TEMPERADAS E PARTIONADAS

Com base nas evidências experimentais e na discussão realizada nesta seção, a evolução microestrutural do ferro fundido nodular durante o tratamento de Têmpera e Partição pode ser summarizada na seguinte sequência de etapas:

1. Na etapa de austenitização a matriz do ferro fundido se transforma em austenita durante o aquecimento até a temperatura de austenitização. A temperatura de austenitização controla o teor de carbono médio na austenita e a fração de grafita. Temperaturas mais elevadas de austenitização levam a uma maior dissolução da grafita e uma austenita mais enriquecida em carbono. A microssegregação de solidificação tende a ser diminuída para tempos longos de austenitização. Para os parâmetros de austenitização utilizados no presente trabalho — 880 °C por

30 min — a microssegregação persiste e seu efeito é observado na distribuição de martensita formada na etapa de têmpera. Devido à microssegregação, regiões de contornos de célula possuem maiores concentrações de carbono e manganês, enquanto regiões próximas aos nódulos de grafita apresentam maiores concentrações de silício e cobre.

2. Na etapa de têmpera a austenita se transforma em martensita com morfologia de placas. A distribuição da martensita é heterogênea devido à microssegregação proveniente da etapa de solidificação do material. A temperatura Ms calculada para regiões de contorno de célula é menor do que em regiões próximas de nódulos de grafita. Consequentemente, regiões de contorno de célula apresentam menores frações de martensita, enquanto que próximo aos nódulos a fração é maior. A diminuição da temperatura de têmpera causa a homogeneização da distribuição da martensita e refina as regiões não transformadas de austenita. Assim, a diminuição da temperatura também causa o refino da produto bainítico formado na etapa de partição.
3. Durante o aquecimento do material desde a temperatura de têmpera até a temperatura de partição ocorre a precipitação de carbonetos na martensita e o início da reação bainítica. O início da reação bainítica foi detectado por dilatometria a 320 °C sob a taxa de aquecimento de 10 °C/s. A reação bainítica nesta etapa poderia ser evitada utilizando uma taxa de aquecimento suficientemente elevada.
4. Carbonetos são observados na martensita na fase inicial da etapa de partição. Para tempos curtos ocorre a partição de carbono de $\alpha' + \theta$ para γ . A reação bainítica também se inicia para tempos curtos de partição, acontecendo inicialmente sem a precipitação de carbonetos, com a formação de apenas ferrita bainítica. A ferrita bainítica, pobre em carbono, cresce expulsando carbono para a austenita, que passa a interagir com o carbono proveniente de $\alpha' + \theta$. A interação dos campos de difusão de carbono faz com que o carbono se difunda de γ para $\alpha' + \theta$ para tempos longos de partição. Para tempos longos de partição é também observada a precipitação de carbonetos na bainita (segundo estágio da reação bainítica). Para 450 °C esta etapa é rápida e faz com que a reação bainítica consuma toda a austenita após 15 min. Para 300 e 375 °C a precipitação de carbonetos na bainita é lenta e, mesmo após 2 h, há quantidades significativas de austenita retida no material. Como discutido anteriormente, a cinética da reação bainítica é diferente para diferentes regiões do material, sendo mais rápida nas regiões de nódulos de grafita, em que a reação é acelerada pela maior fração de martensita.

5. Na etapa de resfriamento final a austenita não suficientemente estabilizada se transforma em martensita fresca. A martensita fresca se diferencia da martensita formada na etapa de têmpera por não ter sofrido reações de revenimento que diminuem o caráter frágil da martensita. A distribuição de martensita fresca é heterogênea ao longo do material, principalmente para tempos curtos de partição. Para tempos curtos, as regiões de contorno de célula, com pequena fração transformada de martensita, não tem tempo suficiente para se transformar em ferrita bainítica, que atua como mecanismo estabilizador da austenita retida. Dessa forma, a martensita fresca tende a se concentrar nestas regiões de contorno de célula.

Quando os parâmetros de tratamento térmico são ajustados de modo a garantir que não haja nem martensita fresca e que quantidades apreciáveis de austenita retida sejam obtidas, a microestrutura final do ferro fundido temperado e particionado é multifásica, consistindo de martensita revenida, com precipitação de carbonetos, ferrita bainítica e austenita retida.

A caracterização das propriedades mecânicas da liga de ferro fundido temperada e particionada estudada neste trabalho foi feita por Melado (2018), dentro do mesmo projeto em que se insere esta tese. Melado (2018) avaliou as propriedades mecânicas do material por ensaios de tração, tenacidade à fratura, ensaios de impacto e ensaios de fadiga. O estudo comparou as propriedades do ferro fundido temperado a 140 e 170 °C e particionado a 300 e 375 °C entre 15 min e 2 h com o ferro fundido austemperado (ADI) a 300 e 375 °C. Os resultados de Melado mostraram que o ferro fundido T&P apresenta alta resistência mecânica (limite de resistência à tração superior a 1450 MPa) com valores consideráveis de ductilidade (até 9%). O ferro fundido T&P apresenta maior resistência em relação ao ADI, mas menores valores de ductilidade e energia absorvida no impacto. A elevada resistência provém da martensita revenida e do efeito de refino da microestrutura bainítica pela repartição da austenita não transformada. A Figura 75 mostra como as propriedades de resistência (limite de resistência à tração) e ductilidade do ferro fundido T&P se relacionam com as propriedades de outras classes de ferros fundidos nodulares, mostrando que o material representa uma nova classe de ferros fundidos de alta resistência. Para a caracterização completa das propriedades mecânicas do ferro fundido T&P, o leitor é referenciado à tese de Melado (MELADO, 2018).

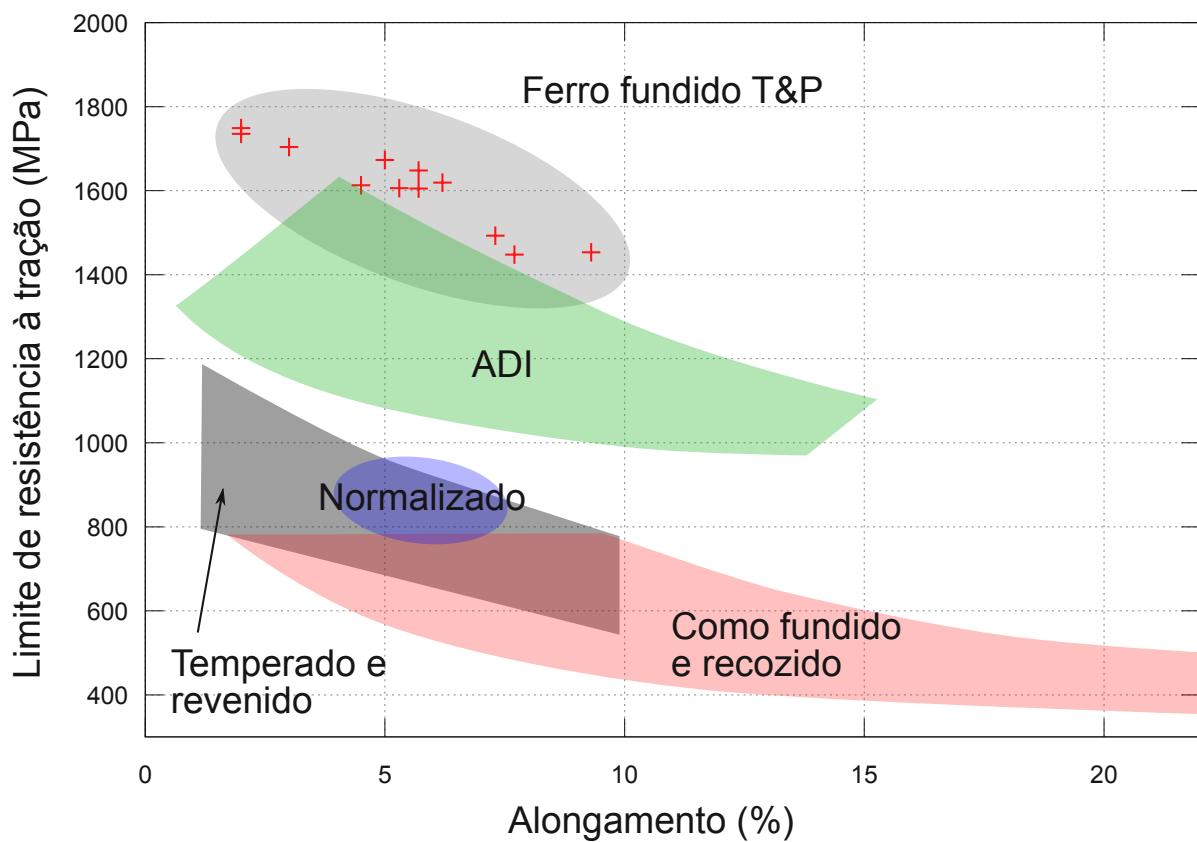


Figura 75 - Comparação das propriedades mecânicas do ferro fundido T&P com diferentes classes de ferros fundidos nodulares. Adaptado de (MELADO, 2018)

7 CONCLUSÕES

O presente trabalho procurou estudar aspectos de transformações de fases — com ênfase na evolução microestrutural e cinética das reações — do tratamento térmico de Têmpera e Partição (T&P) aplicado a uma liga de ferro fundido nodular. Em relação às observações experimentais, as seguintes conclusões foram obtidas:

1. A segregação de elementos de liga, proveniente da etapa de solidificação do metal, não foi completamente eliminada durante a austenitzação da liga. Regiões de contornos de célula apresentam maiores teores de C e Mn, enquanto que regiões próximas a nódulos de grafita apresentam maiores teores de Mn e Cu.
2. A distribuição da martensita formada durante a etapa de têmpera é afetada pela microssegregação. Regiões de contorno de célula apresentam maiores quantidades de martensita do que nas regiões próximas a nódulos de grafita. A distribuição da martensita no material se torna mais homogênea com a diminuição da temperatura de têmpera.
3. A precipitação de carbonetos na martensita acontece durante a etapa de aquecimento desde a etapa de têmpera até a temperatura de partição. Carbonetos de transição do tipo η são precipitados nas menores temperaturas de partição (300 e 375 °C), enquanto que a cementita é precipitada na maior temperatura (450 °C).
4. A reação bainítica acontece durante a etapa de partição do tratamento T&P, sendo observada para todas as condições. Nas menores temperaturas de partição (300 e 375 °C) a reação não é acompanhada por quantidades apreciáveis de carbonetos e promove o enriquecimento da austenita em carbono. Para a maior temperatura (450 °C) sob tempos curtos (< 5 min) a reação bainítica também promove o enriquecimento em carbono da austenita. Após 5 min a precipitação de carbonetos acontece, consumindo toda a austenita após 15 min.
5. A partição de carbono entre a mistura de martensita + carbonetos e a austenita é observada para tempos curtos de partição (30 s) a 375 °C.
6. O carbono rejeitado durante a reação bainítica faz com que a partição de carbono da mistura martensita + carbonetos para a austenita seja limitada aos primeiros instantes da etapa de partição. Assim, a formação de ferrita bainítica é o principal mecanismo de enriquecimento em carbono da austenita.
7. A diminuição da temperatura de partição tem o efeito de refinar o produto bainítico.

8. A diminuição da temperatura de têmpera refina a microestrutura do produto bainítico pela repartição dos grãos de austenita pela maior fração de placas de martensita.
9. A microestrutura final produzida pelo tratamento T&P aplicado ao ferro fundido consiste de martensita revenida com carbonetos, ferrita banítica e austenita enriquecida estabilizada pelo carbono.

Adicionalmente, foi desenvolvido um modelo computacional que calcula a cinética da redistribuição local de carbono durante a etapa de partição do tratamento T&P assumindo os efeitos da precipitação de carbonetos e a ocorrência do crescimento de placas de ferrita bainítica a partir da austenita. O modelo mostrou que a cinética de partição de carbono da martensita para a austenita é mais lenta quando os carbonetos precipitação são mais estáveis e que, quando a energia livre dos carbonetos é suficientemente baixa, o fluxo de carbono acontece da austenita para a martensita. Quando a reação bainítica é considerada, o modelo prevê diferentes cenários dependendo da energia livre dos carbonetos. Carbonetos com alta energia livre são dissolvidos rapidamente e causam rápida partição de carbono da martensita + carbonetos para a austenita. Carbonetos mais estáveis dissolvem-se para tempos curtos de partição, mas na medida que o carbono rejeitado durante o crescimento da ferrita bainítica interage como o carbono proveniente da martensita, o fluxo de carbono é revertido.

APÊNDICE A – Discretização implícita da segunda lei de Fick

A segunda lei de Fick na forma unidimensional para coordenadas cartesianas é expressa como:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial c}{\partial z} \right) \quad (37)$$

em que c é a concentração de soluto, t é o tempo, z a posição e D o coeficiente de difusão.

Usando a regra das cadeias, tem-se:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + \frac{\partial D}{\partial z} \frac{\partial c}{\partial z} \quad (38)$$

Utilizando a aproximação de diferenças centrais para calcular as derivadas, a equação 38 é discretizada da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \frac{c_i^{t+1} - c_i^t}{\Delta t} &= D_i^t \frac{c_{i+1}^{t+1} - 2c_i^{t+1} + c_{i-1}^{t+1}}{\Delta z^2} + \frac{D_{i+1}^t - D_{i-1}^t}{2\Delta z} \frac{c_{i+1}^{t+1} - c_{i-1}^{t+1}}{2\Delta z} \\ &= \frac{1}{\Delta z^2} \left(c_{i+1}^{t+1} D_i^t - 2c_i^{t+1} D_i^t + c_{i-1}^{t+1} D_i^t \right) \\ &\quad + \frac{1}{\Delta z^2} \left(c_{i+1}^{t+1} \frac{D_{i+1}^t - D_{i-1}^t}{4} - c_{i-1}^{t+1} \frac{D_{i+1}^t - D_{i-1}^t}{4} \right) \Rightarrow \\ c_i^{t+1} - c_i^t &= \frac{\Delta t}{\Delta z^2} \left[c_{i+1}^{t+1} \left(D_i^t + \frac{D_{i+1}^t - D_{i-1}^t}{4} \right) - 2c_i^{t+1} D_i^t \right. \\ &\quad \left. + c_{i-1}^{t+1} \left(D_i^t - \frac{D_{i+1}^t - D_{i-1}^t}{4} \right) \right] \end{aligned} \quad (39)$$

em que o índice i representa a posição do nó da malha de simulação e o índice t representa o tempo. Note-se que os termos referentes à derivada da concentração foram discretizados implicitamente, enquanto que o coeficiente de difusão foi discretizado explicitamente. Finalmente:

$$\begin{aligned} c_i^t &= -c_{i+1}^{t+1} \left(D_i^t + \frac{D_{i+1}^t - D_{i-1}^t}{4} \right) \frac{\Delta t}{\Delta z^2} + c_i^{t+1} \left(1 + 2D_i^t \frac{\Delta t}{\Delta z^2} \right) \\ &\quad - c_{i-1}^{t+1} \left(D_i^t - \frac{D_{i+1}^t - D_{i-1}^t}{4} \right) \frac{\Delta t}{\Delta z^2} \end{aligned} \quad (40)$$

A equação 40 pode ser simplificada ao nomear os seguintes termos:

$$r_i^t = D_i^t \frac{\Delta t}{\Delta z^2} \quad (41)$$

$$g_i^t = \left(\frac{D_{i+1}^t - D_{i-1}^t}{4} \right) \frac{\Delta t}{\Delta z^2} \quad (42)$$

Assim, a discretização assume a forma mais familiar abaixo:

$$c_i^t = - (r_i^t + g_i^t) c_{i+1}^{t+1} + (1 + 2r_i^t) c_i^{t+1} - (r_i^t - g_i^t) c_{i-1}^{t+1} \quad (43)$$

REFERÊNCIAS

- ÅGREN, J. Diffusion in phases with several components and sublattices. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 43, n. 5, p. 421–430, jan 1982. DOI: 10.1016/0022-3697(82)90152-4.
- ÅGREN, J. A revised expression for the diffusivity of carbon in binary Fe-C austenite. **Scripta Metallurgica**, Elsevier BV, v. 20, n. 11, p. 1507–1510, nov 1986. DOI: 10.1016/0036-9748(86)90384-4.
- ANDREWS, K. W. Empirical formulae for calculation of some transformation temperatures. **Iron and Steel Institute Journal**, Iron and Steel Institute (ISI), v. 203, n. 7, p. 721–727, 1965.
- ARANZABAL, J. et al. Influence of the amount and morphology of retained austenite on the mechanical properties of an austempered ductile iron. **Metallurgical and Materials Transactions A**, Springer Nature, v. 28, n. 5, p. 1143–1156, may 1997. DOI: 10.1007/s11661-997-0280-6.
- BAI, D.; Di Chiro, A.; YUE, S. Stability of Retained Austenite in a Nb Microalloyed Mn-Si TRIP Steel. **Materials Science Forum**, v. 284-286, p. 253–262, 1998. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.284-286.253.
- BAIN, E. C. The nature of martensite. **Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers**, v. 70, n. 1921, p. 25–46, 1924. DOI: 10.1007/sll098-009-9453-z.
- BARNARD, S. et al. Influence of Silicon on the tempering of Steel. **Advances in the physical metallurgy and applications of steels**. p. 33–37, 1981.
- BAYATI, H.; ELLIOTT, R. Austempering process in high manganese alloyed ductile cast iron. **Materials Science and Technology**, v. 11, n. 2, p. 118–129, feb 1995. DOI: 10.1179/026708395790164751.
- BAYATI, H.; ELLIOTT, R. The concept of an austempered heat treatment processing window. **International Journal of Cast Metals Research**, C/O ELIZABETH G PARR, 7 EAST BANK RD, SHEFFIELD S2 3PT, ENGLAND, v. 11, n. 5, p. 413–417, 1999.
- BHADESHIA, H.; HONEYCOMBE, R. **Steels: Microstructure and Properties**. 3rd. ed. Boston: Butterworth-Heinemann, 2006. 344 p. DOI: 10.1016/B978-0-7506-8084-4.X5000-6.

BHADESHIA, H. K. D. H. Driving force for martensitic transformation in steels. **Metal Science**, v. 15, n. 4, p. 175–177, apr 1981. DOI: 10.1179/030634581790426714.

BHADESHIA, H. K. D. H.; EDMONDS, D. V. Mechanism of Bainite Formation in Steels. **Acta Metallurgica**, v. 28, n. 9, p. 1265–1273, sep 1980. DOI: 10.1016/0001-6160(80)90082-6.

BOHEMEN, S. M. C. van. Bainite and martensite start temperature calculated with exponential carbon dependence. **Materials Science and Technology**, Informa UK Limited, v. 28, n. 4, p. 487–495, apr 2012. DOI: 10.1179/1743284711Y.0000000097.

BOHEMEN, S. van; SANTOFIMIA, M.; SIETSMA, J. Experimental evidence for bainite formation below M_s in Fe–0.66C. **Scripta Materialia**, Elsevier BV, v. 58, n. 6, p. 488–491, mar 2008. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2007.10.045.

CABALLERO, F. G.; GARCÍA-MATEO, C.; García de Andrés, C. Dilatometric Study of Reaustenitisation of High Silicon Bainitic Steels: Decomposition of Retained Austenite. **Materials Transactions, JIM**, Japan Institute of Metals, v. 46, n. 3, p. 581–586, 2005. DOI: 10.2320/matertrans.46.581.

CHEN, H.; Van Der Zwaag, S. A general mixed-mode model for the austenite-to-ferrite transformation kinetics in Fe-C-M alloys. **Acta Materialia**, Acta Materialia Inc., v. 72, p. 1–12, 2014. DOI: 10.1016/j.actamat.2014.03.034.

CHEN, Q.; SUNDMAN, B. Computation of Partial Equilibrium Solidification with Complete Interstitial and Negligible Substitutional Solute Back Diffusion. **Materials Transactions, JIM**, Japan Institute of Metals, v. 43, n. 3, p. 551–559, 2002. DOI: 10.2320/matertrans.43.551.

CLARKE, A. J. et al. Carbon partitioning to austenite from martensite or bainite during the quench and partition (Q&P) process: A critical assessment. **Acta Materialia**, Elsevier BV, v. 56, n. 1, p. 16–22, jan 2008. DOI: 10.1016/j.actamat.2007.08.051.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray diffraction**. 3rd. ed. [S.I.]: Prentice Hall, 2001. DOI: citeulike-article-id:3998040.

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.cosscsm.2004.10.002.

De Knijf, D. et al. In situ austenite-martensite interface mobility study during annealing. **Acta Materialia**, v. 90, p. 161–168, 2015. DOI: 10.1016/j.actamat.2015.02.040.

DYSON, D. J.; HOLMES, B. Effect of alloying additions on the lattice parameter of austenite. **Journal of the Iron and Steel Institute**, INST MATERIALS, 1 CARLTON HOUSE TERRACE, LONDON SW1Y 5DB, ENGLAND, v. 208, p. 469–474, 1970.

EDMONDS, D. et al. Quenching and partitioning martensite—A novel steel heat treatment. **Materials Science and Engineering: A**, v. 438-440, p. 25–34, nov 2006. DOI: 10.1016/j.msea.2006.02.133.

FLEET, M. E. The structure of magnetite: Symmetry of cubic spinels. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 62, n. 1, p. 75–82, mar 1986. DOI: 10.1016/0022-4596(86)90218-5.

GAMSJÄGER, E. et al. Interface mobility in case of the austenite-to-ferrite phase transformation. **Computational Materials Science**, v. 37, n. 1-2, p. 94–100, aug 2006. DOI: 10.1016/j.commatsci.2005.12.011.

GARCIA-MATEO, C.; CABALLERO, F. C.; BHADESHIA, H. K. D. H. Superbainita. Una nueva microestructura bainítica de alta resistencia. **Revista de metalurgia**, CENIM-CSIC (<http://revistademetalurgia.revistas.csic.es/index.php/revistademetalurgia>), v. 41, p. 186–193, 2005.

GARCIA-MATEO, C. et al. Mechanical stability of retained austenite during plastic deformation of super high strength carbide free bainitic steels. **Journal of Materials Science**, v. 44, n. 17, p. 4617–4624, jul 2009. DOI: 10.1007/s10853-009-3704-4.

GHOSH, G.; OLSON, G. B. Simulation of paraequilibrium growth in multicomponent systems. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 32, n. March, p. 455–467, 2001. DOI: 10.1007/s11661-001-0062-5.

GHOSH, G.; OLSON, G. B. Precipitation of paraequilibrium cementite: Experiments, and thermodynamic and kinetic modeling. **Acta Materialia**, v. 50, p. 2099–2119, 2002. DOI: 10.1016/S1359-6454(02)00054-X.

GIBBS, J. W. On the equilibrium of heterogeneous substances. **American Journal of Science**, A, s3-16, n. 96, p. 441–458, dec 1878. DOI: 10.2475/ajs.s3-16.96.441.

GUESSER, W. L. **Propriedades mecânicas dos ferros fundidos**. São Paulo: Edgar Blücher Ltda., 2009. 336 p.

HAJYAKBARY, F. et al. Interaction of carbon partitioning, carbide precipitation and bainite formation during the Q&P process in a low C steel. **Acta Materialia**, Elsevier BV, v. 104, p. 72–83, feb 2016. DOI: 10.1016/j.actamat.2015.11.032.

HAYRYNEN, K. L.; BRANDENBERG, K. R.; KEOUGH, J. R. Applications of Austempered Cast Irons. **Transactions of the American Foundry Society**, v. 110, n. 02-084, p. 1–10, 2002.

HILLERT, M. Impact of Clarence Zener upon metallurgy. **Journal of Applied Physics**, v. 60, n. 6, p. 1868, 1986. DOI: 10.1063/1.337235.

HILLERT, M. Paraequilibrium (Original paper published as an Internal Report, Swedish Institute of Metals (1953)). In: **Thermodynamics and Phase Transformations - The selected works of Mats Hillert**. [S.I.]: EDP Sciences, 2006. cap. 2, p. 9–24.

HILLERT, M.; ÅGREN, J. On the definitions of paraequilibrium and ortho-equilibrium. **Scripta Materialia**, v. 50, n. 5, p. 697–699, mar 2004. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2003.11.020.

HILLERT, M.; ÅGREN, J. Reply to comments on “On the definition of paraequilibrium and ortho-equilibrium”. **Scripta Materialia**, Elsevier BV, v. 52, n. 1, p. 87–88, jan 2005. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2004.08.026.

HILLERT, M.; HÖGLUND, L.; ÅGREN, J. Escape of carbon from ferrite plates in austenite. **Acta metallurgica et materialia**, Elsevier, v. 41, n. 7, p. 1951–1957, jul 1993. DOI: 10.1016/0956-7151(93)90365-Y.

HOWARD, R. T.; COHEN, M. Austenite transformation above and within the martensite range. **Transactions AIME**, n. October, p. 384–400, 1947.

HULTGREN, A. Isothermal transformation of austenite. **Transactions of the ASM**, v. 39, p. 915–989, 1947.

JOHNSON, W. C.; KOVACS, B. V. The effect of additives on the eutectoid transformation of ductile iron. **Metallurgical Transactions A**, v. 9, n. 2, p. 219–229, feb 1978. DOI: 10.1007/BF02646704.

KAUFMAN, L.; COHEN, M. Thermodynamics and kinetics of martensitic transformations. **Progress in Metal Physics**, Elsevier BV, v. 7, p. 165–246, jan 1958. DOI: 10.1016/0502-8205(58)90005-4.

KENNEFORD, A.; WILLIAMS, T. Effect of Some Common Alloying Elements on the Breakdown of Martensite in a WQ 0.35% Carbon Steel. **J. Iron Steel Inst**, v. 185, n. April, p. 467–474, 1957.

KIM, D. et al. Microstructure of Low C Steel Isothermally Transformed in the M S to M f Temperature Range. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 43, n. 13, p. 4967–4983, oct 2012. DOI: 10.1007/s11661-012-1338-7.

KIM, D. et al. Isothermal Transformation of a CMnSi Steel Below the MS Temperature. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 42, n. 6, p. 1575–1585, dec 2011. DOI: 10.1007/s11661-010-0557-z.

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.

KOVACS, B. V. Pearlite Stabilization In Cast Irons. **AFS Transactions**, v. 89, p. 79–96, 1981.

KOZESCHNIK, E.; BHADESHIA, H. K. D. H. Influence of silicon on cementite precipitation in steels. **Materials Science and Technology**, v. 24, n. 3, p. 343–347, mar 2008. DOI: 10.1179/174328408X275973.

KRAUSS, G. Tempering and structural change in ferrous martensitic structures. **Phase Transformations in Ferrous Alloys**. p. 101–123, 1983.

LABRECQUE, C. Review ductile iron: fifty years of continuous development. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 37, n. 5, p. 343–378, jun 1998. DOI: 10.1016/S0008-4433(98)00031-7.

LAROCHE, D. Computation of solidification paths in multiphase alloys with back-diffusion. **Calphad**, v. 31, n. 4, p. 490–504, dec 2007. DOI: 10.1016/j.calphad.2007.04.002.

LIN, C. Influence of microstructure on the fatigue properties of austempered ductile irons—I. High-cycle fatigue. **International Journal of Fatigue**, v. 18, n. 5, p. 297–307, jul 1996. DOI: 10.1016/0142-1123(96)82895-7.

LIU, C. et al. A new empirical formula for the calculation of MS temperatures in pure iron and super-low carbon alloy steels. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 113, n. 1-3, p. 556–562, jun 2001. DOI: 10.1016/S0924-0136(01)00625-2.

LOBO, J. a.; GEIGER, G. H. Thermodynamics and solubility of carbon in ferrite and ferritic Fe-Mo alloys. **Metallurgical Transactions A**, v. 7, n. September, p. 1347–1357, sep 1976. DOI: 10.1007/BF02658820.

LOBO, J. a.; GEIGER, G. H. Thermodynamics of carbon in austenite and Fe-Mo austenite. **Metallurgical Transactions A**, v. 7, n. 9, p. 1359–1364, sep 1976. DOI: 10.1007/BF02658821.

MAGALHÃES, L.; SEABRA, J. Wear and scuffing of austempered ductile iron gears. **Wear**, Elsevier BV, v. 215, n. 1-2, p. 237–246, mar 1998. DOI: 10.1016/S0043-1648(97)00232-9.

MARTINS, A. R. F. D. A. **TÊMPERA E PARTIÇÃO EM AÇOS DE ALTA RESISTÊNCIA CONTENDO NI: MODELAGEM CINÉTICA, MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES MECÂNICAS**. 2007. 194 p. Tese (Doutorado) — PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO DE JANEIRO, Rio de Janeiro, Brazil. DOI: 10.17771/PUCRIO.acad.10952.

MASSARI DE SOUZA COELHO, D. **EFEITO DA TEMPERATURA DE AUSTENITIZAÇÃO NO PROCESSO DE TÊMPERA E PARTIÇÃO**. 2008. Tese (Doutorado) — PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO DE JANEIRO, Rio de Janeiro, Brazil. DOI: 10.17771/PUCRIO.acad.12177.

MATAS, S.; HEHEMANN, R. F. Retained Austenite and the Tempering of Martensite. **Nature**, Springer Nature, v. 187, n. 4738, p. 685–686, aug 1960. DOI: 10.1038/187685a0.

MATLOCK, D. K.; BRÄUTIGAM, V. E.; SPEER, J. G. Application of the Quenching and Partitioning (Q&P) Process to a Medium-Carbon, High-Si Microalloyed Bar Steel. **Materials Science Forum**, v. 426-432, n. 2, p. 1089–1094, jul 2003. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.426-432.1089.

MATLOCK, D. K.; SPEER, J. G. Processing Opportunities for New Advanced High-Strength Sheet Steels. **Materials and Manufacturing Processes**, Informa UK Limited, v. 25, n. 1-3, p. 7–13, mar 2010. DOI: 10.1080/10426910903158272.

MCSWAIN, R.; BATES, C. Surface and interfacial energy relationships controlling graphite formation in cast iron. **The metallurgy of cast iron: proceedings**. p. 423–440, 1975.

MEIER, L. et al. In-situ measurement of phase transformation kinetics in austempered ductile iron. **Materials Characterization**, Elsevier Inc., v. 85, p. 124–133, nov 2013. DOI: 10.1016/j.matchar.2013.09.005.

MELADO, A. C. **Ferros fundidos nodulares de alta resistência obtidos por tratamento térmico de têmpera e partição: microestrutura e comportamento mecânico**. 2018. 221 p. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo.

MOOR, E. D. **Assessment of Quenching and Partitioning as a Fundamentally New Way of Producing Advanced High Strength Martensitic Steel Grades with Improved Ductility**. 2009. Tese (Doutorado).

NAGAKURA, S. Study of Metallic Carbides by Electron Diffraction Part III. Iron Carbides. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 14, n. 2, p. 186–195, feb 1959. DOI: 10.1143/JPSJ.14.186.

OILA, A.; LUNG, C.; BULL, S. Elastic properties of eta carbide (η -Fe₂C) from ab initio calculations: application to cryogenically treated gear steel. **Journal of Materials Science**, v. 49, n. 5, p. 2383–2390, mar 2014. DOI: 10.1007/s10853-013-7942-0.

OKA, M.; OKAMOTO, H. Swing back in kinetics near Ms in hypereutectoid steels. **Metallurgical Transactions A**, Springer Nature, v. 19, n. 3, p. 447–452, mar 1988. DOI: 10.1007/BF02649258.

OKAMOTO, H.; OKA, M. Isothermal Martensite transformation in a 1.80wt%C steel. **Metallurgical Transactions A**, v. 16, n. DECEMBER, p. 2257–2262, 1985. DOI: 10.1007/BF02670425.

OWEN, W. S. The Carbide Phase In Iron Carbon Silicon Alloys. **Journal of the Iron and Steel Institute**, v. 167, n. February, p. 117–120, 1951.

PATI, S. R.; COHEN, M. Nucleation of the isothermal martensitic transformation. **Acta Metallurgica**, Elsevier BV, v. 17, n. 3, p. 189–199, mar 1969. DOI: 10.1016/0001-6160(69)90058-3.

PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E.; SHERIF, M. Y. **Phase Transformations in Metals and Alloys**. [S.I.]: CRC Press, 2009. 500 p.

RADCLIFFE, S. V.; ROLLASON, E. C. The kinetics of the formation of bainite in high-purity iron-carbon alloys. **Journal of the Iron and Steel Institute**, v. 191, p. 56–65, 1959.

REISDORF, B. G. The Tempering Characteristics of some 0.4 pct Carbon Ultrahigh-Strength Steels. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v. 227, p. 1334–1341, 1963.

REISNER, G. et al. The modeling of retained austenite in low-alloyed TRIP steels. **JOM**, v. 49, n. 9, p. 62–65, sep 1997. DOI: 10.1007/BF02914354.

SANTOFIMIA, M. J. et al. Influence of interface mobility on the evolution of austenite–martensite grain assemblies during annealing. **Acta Materialia**, Elsevier BV, v. 57, n. 15, p. 4548–4557, sep 2009. DOI: 10.1016/j.actamat.2009.06.024.

SANTOFIMIA, M. J. et al. Microstructural development during the quenching and partitioning process in a newly designed low-carbon steel. **Acta Materialia**, Elsevier BV, v. 59, n. 15, p. 6059–6068, sep 2011. DOI: 10.1016/j.actamat.2011.06.014.

SANTOFIMIA, M. J.; ZHAO, L.; SIETSMA, J. Model for the interaction between interface migration and carbon diffusion during annealing of martensite-austenite microstructures in steels. **Scripta Materialia**, v. 59, n. 2, p. 159–162, jul 2008. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2008.02.045.

SANTOS, A. B. S.; Castelo Branco, C. H. **Metalurgia dos ferros fundidos cíntezos e nodulares**. São Paulo: IPT, 1989. 205 p.

SCHAABER, O. Some observations on isothermal austenite transformation near the martensite start temperature. **Journal of Metals**, v. 199, p. 559–560, 1955.

SEO, E. J. et al. Microstructure-mechanical properties relationships for quenching and partitioning (Q&P) processed steel. **Acta Materialia**, Elsevier Ltd, v. 113, p. 124–139, jul 2016. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.04.048.

SILVA, A. J. S. T. da. **Têmpera e partição em ferros fundidos nodulares**. 2013. 132 p. Tese (Mestrado) — Universidade de São Paulo, São Paulo. DOI: 10.11606/D.3.2013.tde-10072014-152701.

SILVA, A. J. S. T. da et al. Quenching and partitioning heat treatment in ductile cast irons. **Materials Research**, Materials Research, v. 17, n. 5, p. 1115–1123, oct 2014. DOI: 10.1590/1516-1439.220713.

SPEER, J. et al. Carbon partitioning into austenite after martensite transformation. **Acta Materialia**, Elsevier BV, v. 51, n. 9, p. 2611–2622, may 2003. DOI: 10.1016/S1359-6454(03)00059-4.

SPEER, J. G. et al. Partitioning of carbon from supersaturated plates of ferrite, with application to steel processing and fundamentals of the bainite transformation. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 8, n. 3-4, p. 219–237, jun 2004. DOI: 10.1016/j.cossc.2004.09.003.

SPEER, J. G. et al. Influence of interface migration during annealing of martensite/austenite mixtures. **Philosophical Magazine Letters**, Informa UK Limited, v. 87, n. 6, p. 379–382, jun 2007. DOI: 10.1080/09500830701194173.

SPEER, J. G. et al. Comments on “On the definitions of paraequilibrium and ortho-equilibrium” by M. Hillert and J. Ågren, Scripta Materialia, 50, 697–9 (2004). **Scripta Materialia**, E, v. 52, n. 1, p. 83–85, jan 2005. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2004.08.029.

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

STREICHER, A. M. et al. Quenching and partitioning response of a Si-added TRIP sheet steel. **Advanced High Strength Sheet Steels for Auto Applications**. p. 51–62, 2004.

TAKAHASHI, M.; BHADESHIA, H. K. D. H. A Model for the Microstructure of Some Advanced Bainitic Steels. **Materials Transactions, JIM**, v. 32, n. 8, p. 689–696, 1991. DOI: 10.2320/matertrans1989.32.689.

TIMOKHINA, I. B.; HODGSON, P. D.; PERELOMA, E. V. Effect of microstructure on the stability of retained austenite in transformation-induced-plasticity steels. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 35, n. August, p. 2331–2341, 2004. DOI: 10.1007/s11661-006-0213-9.

TOJI, Y.; MIYAMOTO, G.; RAABE, D. Carbon partitioning during quenching and partitioning heat treatment accompanied by carbide precipitation. **Acta Materialia**, Elsevier BV, v. 86, p. 137–147, mar 2015. DOI: 10.1016/j.actamat.2014.11.049.

TRUDEL, A.; GAGNE, M. Effect of composition and heat treatment parameters on the characteristics of austempered ductile irons. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 36, n. 5, p. 289–298, dec 1997. DOI: 10.1016/S0008-4433(97)00028-1.

Van Bohemen, S. M. C. The nonlinear lattice expansion of iron alloys in the range 100–1600 K. **Scripta Materialia**, Acta Materialia Inc., v. 69, n. 4, p. 315–318, aug 2013. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2013.05.009.

VANDERSCHUEREN, D. et al. The Influence of the Substitution of Si by Al on the Properties of Cold Rolled C-Mn-Si TRIP Steels. **ISIJ International**, Iron and Steel Institute of Japan, v. 39, n. 8, p. 813–822, 1999. DOI: 10.2355/isijinternational.39.813.

VÉLEZ, J. M.; GARBOGGINI, A.; TSCHIPTSCHIN, A. P. Effect of silicon on Kinetics of bainitic reaction in austempered ductile cast iron. **Materials Science and Technology**, I, v. 12, n. 4, p. 329–337, apr 1996. DOI: 10.1179/mst.1996.12.4.329.

VIEIRA, I. et al. A Dilatometric Study of Tempering Complemented by Mössbauer Spectroscopy and other Characterization Techniques. **Scientific Reports**, Springer US, v. 7, n. 1, p. 17337, dec 2017. DOI: 10.1038/s41598-017-17654-x.

WATERSCHOOT, T.; VERBEKEN, K.; De Cooman, B. C. Tempering Kinetics of the Martensitic Phase in DP Steel. **ISIJ International**, Iron and Steel Institute of Japan, v. 46, n. 1, p. 138–146, 2006. DOI: 10.2355/isijinternational.46.138.

XIONG, X. et al. The effect of morphology on the stability of retained austenite in a quenched and partitioned steel. **Scripta Materialia**, Acta Materialia Inc., v. 68, n. 5, p. 321–324, mar 2013. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2012.11.003.

ZENER, C. Kinetics of the decomposition of austensite. **Transactions AIME**, Cambridge, v. 167, n. 9, p. 1689–1699, 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.