

ARTHUR SEIJI NISHIKAWA

TÊMPERA E PARTIÇÃO DE FERROS FUNDIDOS NODULARES:
MICROESTRUTURA E CINÉTICA

São Paulo
2014

RESUMO

No presente trabalho a microestrutura e cinética de redistribuição de carbono foram estudadas em um ferro fundido nodular tratado termicamente pelo processo de Têmpera e Partição (T&P). A análise cinética foi feita por meio de ensaios de dilatometria e difração de raios X em tempo real conduzida na estação experimental XTMS no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Análise microestrutural foi feita por microscopia óptica e eletrônica de varredura nas dependências do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Os resultados mostram que a reação bainítica se trata do principal mecanismo de enriquecimento em carbono da austenita e que a redistribuição de carbono entre martensita e austenita é mínima. Adicionalmente, diferenças sutis na cinética da reação baínica foram observadas com a variação dos parâmetros de tratamento térmico.

Palavras-chave: Têmpera e Partição, Ferro fundido nodular, Tratamentos térmicos, Martensita, Austenita.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	4
2 OBJETIVOS	6
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1 FERROS FUNDIDOS NODULARES	7
3.1.1 Solidificação	9
3.1.1.1 Microsegregação de elementos durante a solidificação	10
3.1.2 Transformações no estado sólido	13
3.1.3 Ferro fundido nodular austemperado (ADI)	15
3.2 CONSIDERAÇÕES SOBRE TRANSFORMAÇÕES DIFUSIONAIS EM LIGAS MULTICOMPONENTES	19
3.2.1 Equilíbrio local (EL)	19
3.2.2 Paraequilíbrio (PE)	21
3.3 TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA	22
3.3.1 Estabilidade mecânica da austenita e efeito TRIP	26
3.4 O PROCESSO DE TÊMPERA E PARTIÇÃO (T&P)	28
3.4.1 Termodinâmica da partição de carbono no processo T&P	31
3.4.1.1 Cálculo do ERC para ligas Fe-C	33
3.4.1.2 Determinação da temperatura ótima de têmpera	35
3.4.2 Reações competitivas durante o processo T&P	36
3.4.2.1 Precipitação de carbonetos	36
3.4.2.2 Reação bainítica e decomposição da austenita em temperaturas próximas à temperatura Ms	38
4 MATERIAL E MÉTODOS	41
4.1 MATERIAL	41
4.2 METODOLOGIA	42
4.2.1 Determinação dos parâmetros de tratamento térmicos	42
4.2.2 Experimentos de dilatometria	43
4.2.3 Difração de raios X <i>in situ</i>	45
4.2.3.1 Análise dos resultados de DRX	47
4.2.4 Caracterização microestrutural	50

5 RESULTADOS PARCIAIS E DISCUSSÃO	52
5.1 EXPERIMENTOS PRELIMINARES	52
5.2 DILATOMETRIA	55
5.2.1 Determinação da temperatura Ms	55
5.2.2 Resposta dilatométrica durante ciclos térmicos T&P	58
5.2.3 Resposta dilatométrica durante ciclos térmicos de austêmpera	64
5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X <i>IN SITU</i>	67
5.3.1 Carbono dissolvido na martensita particionada/ferrita formada isotermicamente	72
5.3.2 Quantidades finais de austenita após o resfriamento final	73
5.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	76
5.4.1 Microscopia óptica	76
5.4.2 Microscopia eletrônica	82
6 CONCLUSÕES PARCIAIS	88
REFERÊNCIAS	89

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 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 àquele que acompanha a grafita lamelar — e tratamentos térmicos para obtenção de matrizes que forneçam resistência mecânica e/ou ductilidade superior.

Ferros fundidos nodulares, por terem sua microestrutura composta de grafita nodular, têm a ductilidade uma propriedade importante do material. Uma notável família de ferros fundidos nodulares é a dos austemperados (ADI, abreviatura de *Austempered Ductile Iron*). Estes nodulares apresentam uma matriz de ausferrita, i.e., uma 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. Pickering na década de 1970 sugeriu que microestruturas bifásicas contendo ferrita e austenita retida poderiam ser produzidas pelo interrompimento da decomposição eutetóide da austenita, sendo úteis no projeto de ligas com elevadas resistência e tenacidade (GOLDENSTEIN, 2002). 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; GARCIA-MATEO; CABALLERO; BHADESHIA, 2003; 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 “Têmpera e Partição” (T&P) para obtenção de uma microestrutura constituída de uma mistura de martensita em equilíbrio metaestável com austenita. O conceito deste processo envolve a têmpera parcial da austenita em temperaturas intermediárias ao Ms e ao Mf, seguido de um tratamento térmico de partição, para que ocorra a redistribuição do carbono da martensita para a austenita. Uma vez que a austenita é tão mais estável quanto mais enriquecida em elementos de liga, o tratamento de partição visa a estabilização desta fase mesmo à temperatura ambiente. No entanto, 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 é conseguido pela adição de elementos como o Si e o Al na liga.

Speer também sugeriu que o processo T&P poderia ser utilizado na substituição do processo de produção de 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 microsegregação 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 do fenômeno que circunda o processo de Têmpera e Partição para o específico caso de ferros fundidos nodulares.

2 OBJETIVOS

Neste trabalho um ferro fundido nodular foi tratado termicamente segundo a rota de Têmpera e Partição. 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.

O presente trabalho tem como objetivo caracterizar os microconstituintes presentes em um ferro fundido nodular submetida ao processo de Têmpera e Partição. Derivam do objetivo principal:

1. O estudo do efeito da intensa segregação presente em ferros fundidos na microestrutura final;
2. A identificação de reações competitivas durante o tratamento de partição, como a reação bainítica e a precipitação de carbonetos;

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 microsegregação 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. Procurou-se omitir aspectos sobre a cristalografia da transformação e a discussão sobre o mecanismo da reação bainítica, ainda alvo de controvérsia.

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 o modelo termodinâmico desenvolvido por Speer e colaboradores (SPEER et al., 2003). 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 (líquido → austenita + grafita), ou metaestável (líquido → austenita + 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. Durante 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 não é favorecido e, em consequência, a grafita preponderantemente na direção dos planos basais, adquirindo a morfologia de glóbulos esféricos. A utilização de magnésio no tratamento 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; GAGNÉ, 1998; GUESSER, 2009).

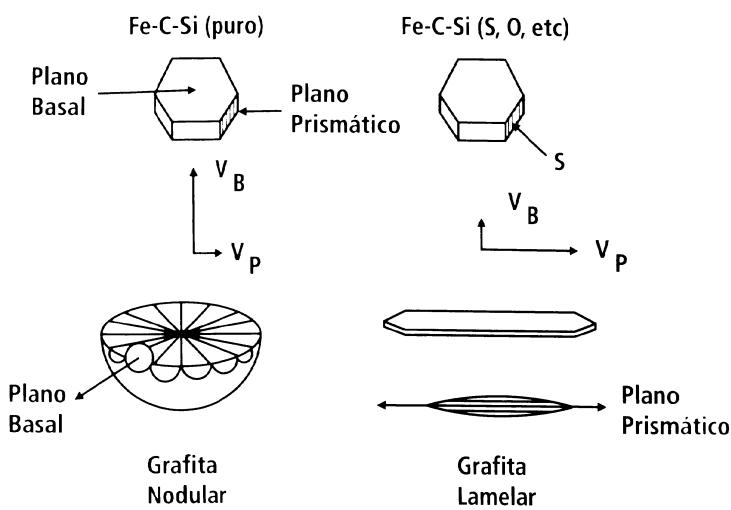


Figura 1 - Esquema de crescimento da grafita nas direções normais aos planos basais e prismáticos (GUESSER, 2009).

É comum a prática de inoculação do ferro fundido com elementos de ação grafitizante, pouco antes de seu vazamento, com o objetivo diminuir o super-resfriamento para o início da formação da grafita e, assim, evitar que o eutético metaestável seja formado (SANTOS; BRANCO, 1991). 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, ligas contendo 2% em massa de silício tem essa faixa ampliada para 35 °C (SANTOS; BRANCO, 1991). O silício e outros elementos que possuem a propriedade de aumentar a diferença entre os dois eutéticos, como o alumínio, níquel e cobre, são chamados de elementos grafitizantes. Por outro lado, elementos que são fortes formadores de carbonetos, como o cromo, vanádio e o tungstênio tendem a aproximar os 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 após a aplicação de um super-resfriamento ao líquido 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; BRANCO, 1991).

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; BRANCO, 1991).

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; BRANCO, 1991).

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; BRANCO, 1991).

3.1.1.1 Microsegregação de elementos durante a solidificação

Microsegregação é o termo que define a condição de não-uniformidade de composição química no material a nível microestrutural. Em complemento à definição de microsegregação, macrosegregação trata-se da não-uniformidade de composição química em larga escala, comparável ao tamanho da peça. A macrosegregação é um defeito do processo de fundição do metal e, portanto, seu controle possui caráter tecnológico. Por outro lado, a microsegregação é inerente ao produto fundido e, dessa forma, tem sua devida importância reconhecida nesta seção do texto.

A microsegregação 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; esta construção hipotética leva à elaboração dos diagramas de fase. No entanto, nas situações reais, em que taxas de resfriamento elevadas são impostas ao material, a rejeição do soluto da fase sólida para a fase líquida estabelece 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 microsegregação 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 no líquido em função da

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 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 microsegregação 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 (PORTER; EASTERLING; SHERIF, 2009):

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.

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 $F = C - P + 1$.

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, ambas consultadas no diagrama de fases:

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

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 pacotes de software 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 microsegregação 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 (tal 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 carece da 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 trata-

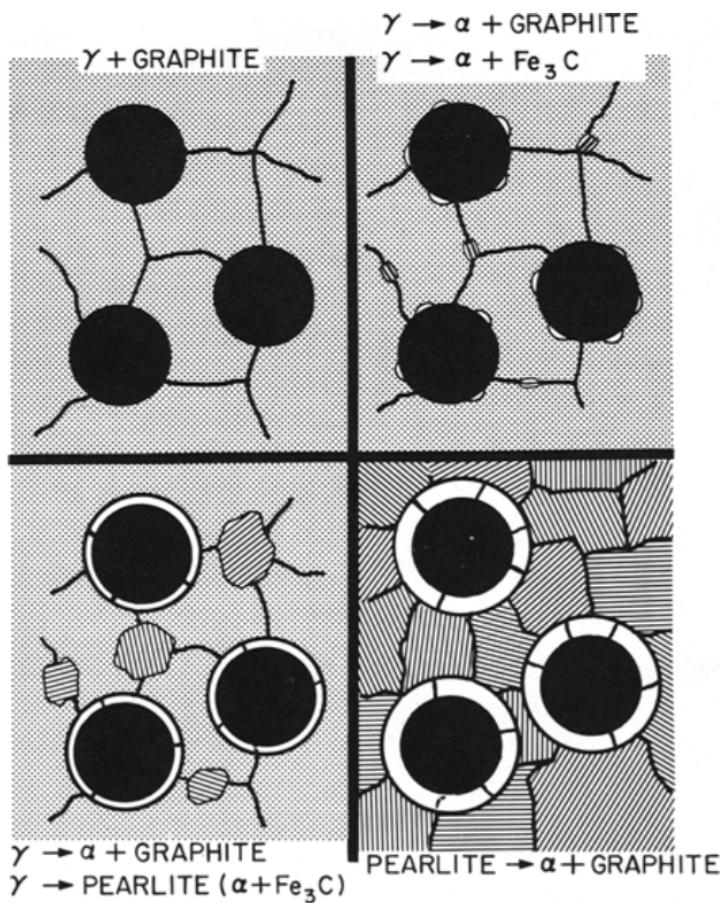


Figura 2 - Ilustração esquematizando a decomposição eutetóide em ferros fundidos nodulares (JOHNSON; KOVACS, 1978).

mentos 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).

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 ou 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 pró-bainítica, prosseguida 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, 2002). 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 carbono possui pouca tendência de se transformar durante o resfriamento. Assim, dependendo do teor médio de carbono da liga, se a reação é interrompida durante a estase, uma grande quantidade de austenita estabilizada em carbono pode ser retida na 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 de austenita — produto chamado de “ausferrita” na literatura de fundição. Nos ferros fundidos o fenômeno da estase é prolongado 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, 2006) 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 ductilidade devido à ocorrência do efeito TRIP (*Transformation Induced Plasticity*) (GOLDENSTEIN, 2002). 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 entre austenita e grafita (austenitização), na qual o material é mantido durante um determinado tempo de encharque. Em seguida, as peças são mergulhadas em banho de sal fundido, pré-aquecidos na temperatura de austêmpera, onde são mantidas por tempo suficiente para que a austenita enriquecida em carbono seja retida à temperatura ambiente (TRUDEL; GAGNE, 1997).

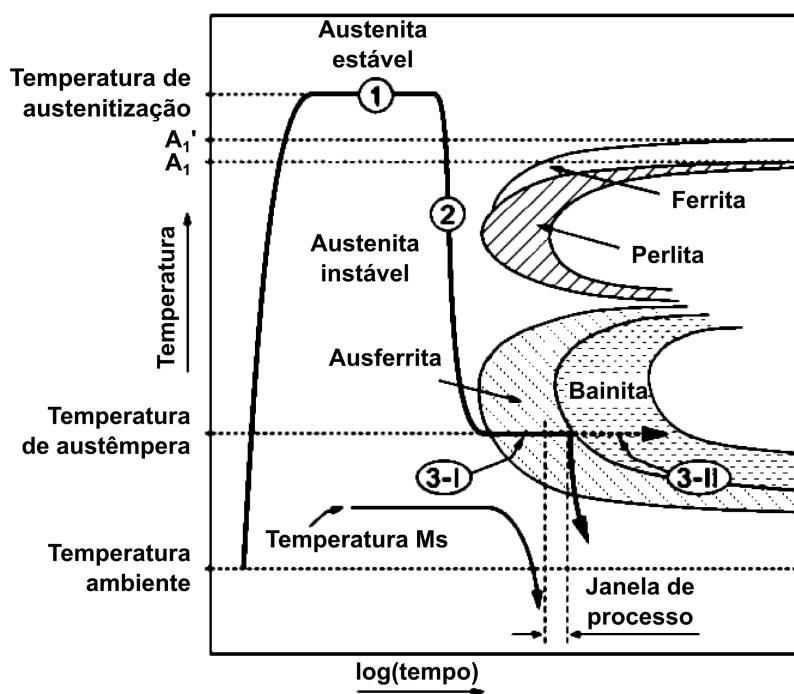


Figura 3 - Diagrama TTT esquemático ilustrando o processo de austêmpera de ferros fundidos (MEIER et al., 2013).

A temperatura de austenitização controla a composição da austenita em equilíbrio com a grafita. Temperaturas mais elevadas ajudam na redistribuição do manganês segregado para os contornos de célula eutética e atribuem um maior teor de carbono à austenita, conferindo, portanto, também maior temperabilidade ao material. Nesse caso, 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. A elevada temperabilidade também confere menor tendência de formação de perlita durante o resfriamento, indesejável para o alcance das propriedades mecânicas (TRUDEL; GAGNE, 1997). 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; LORIMER, 1995; VELEZ; 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 o papel mais 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 e resistência ao desgaste (LIN; LAI; SHIH, 1996; ARANZABAL et al., 1997; MAGALHAES; 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.

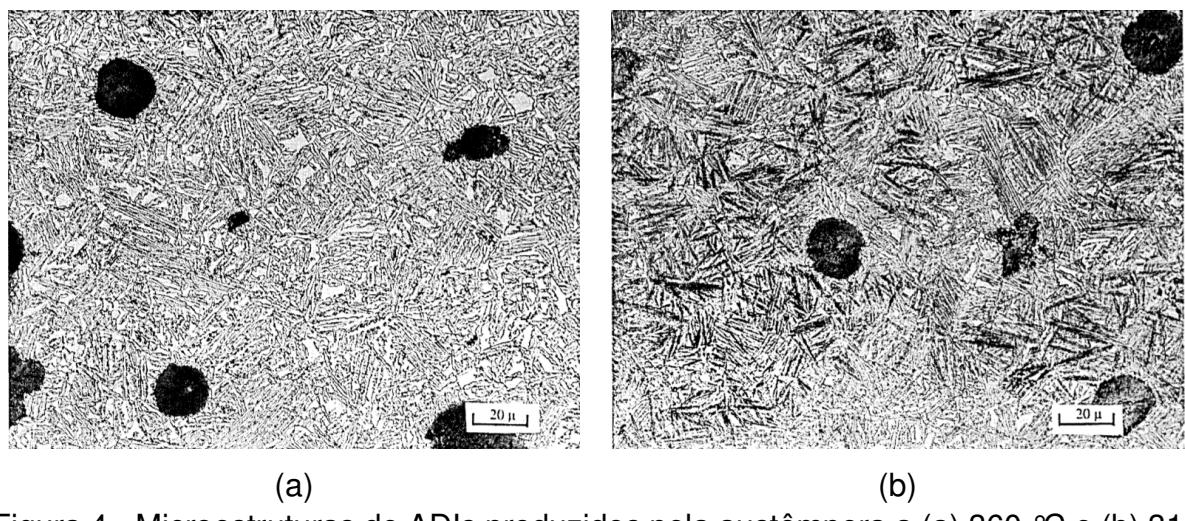


Figura 4 - Microestruturas de ADIs produzidos pela austêmpera a (a) 360 °C e (b) 310 °C por uma hora. Imagens reproduzidas de (TRUDEL; GAGNE, 1997).

Um aspecto importante da produção do ADI é o efeito da microsegregação na transformação bainítica no material. Como mencionado anteriormente, alguns autores reportam que é conveniente eliminar a microsegregação durante a etapa de austenitzação. 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 uma cinética mais lenta de transformação. TRUDEL e GAGNE (1997) reportam que estas regiões, por não se transformarem, devem estar empobrecidas em carbono e, dessa forma, embora já estejam enriquecidas por elementos que auxiliam na retenção da austenita, podem não reter totalmente a austenita na temperatura ambiente, se transformado parcialmente em martensita. Bayati, Elliott e Lorimer (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 as regiões intercelulares ainda estão enriquecendo a austenita em carbono no primeiro estágio da reação, nas primeiras regiões a se transformar a precipitação de carbonetos já se iniciara. 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.

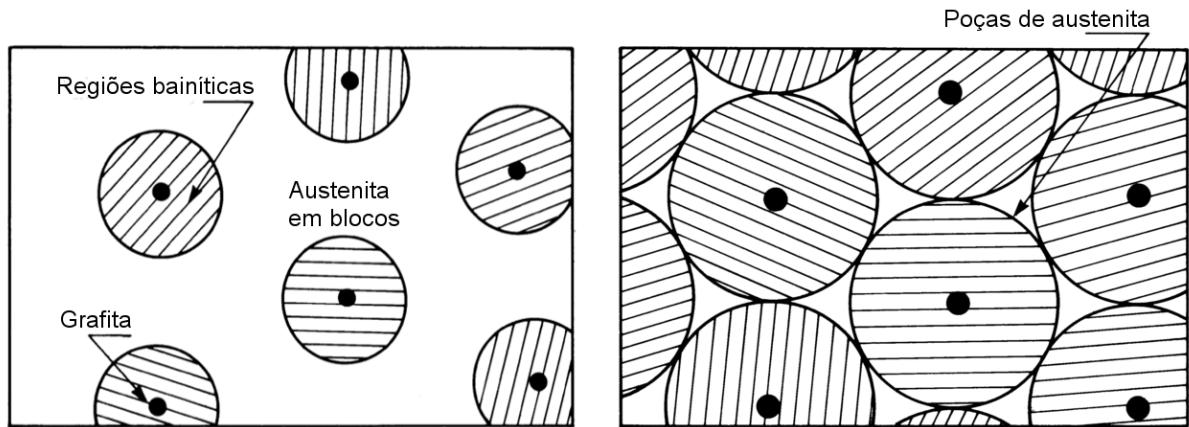


Figura 5 - Esquema representando, de forma simplificada, a evolução da formação de ausferrita em um ADI. A região hachurada corresponde à estrutura de ferrita bainítica entremeada por filmes de austenita enriquecida em carbono. As últimas poças não-trasformadas de austenita geralmente correspondem a contornos de célula eutética. Extraído 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 do fenômeno. 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-se 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 dos elementos na interface entre as duas fases 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 uma “crista” (*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.

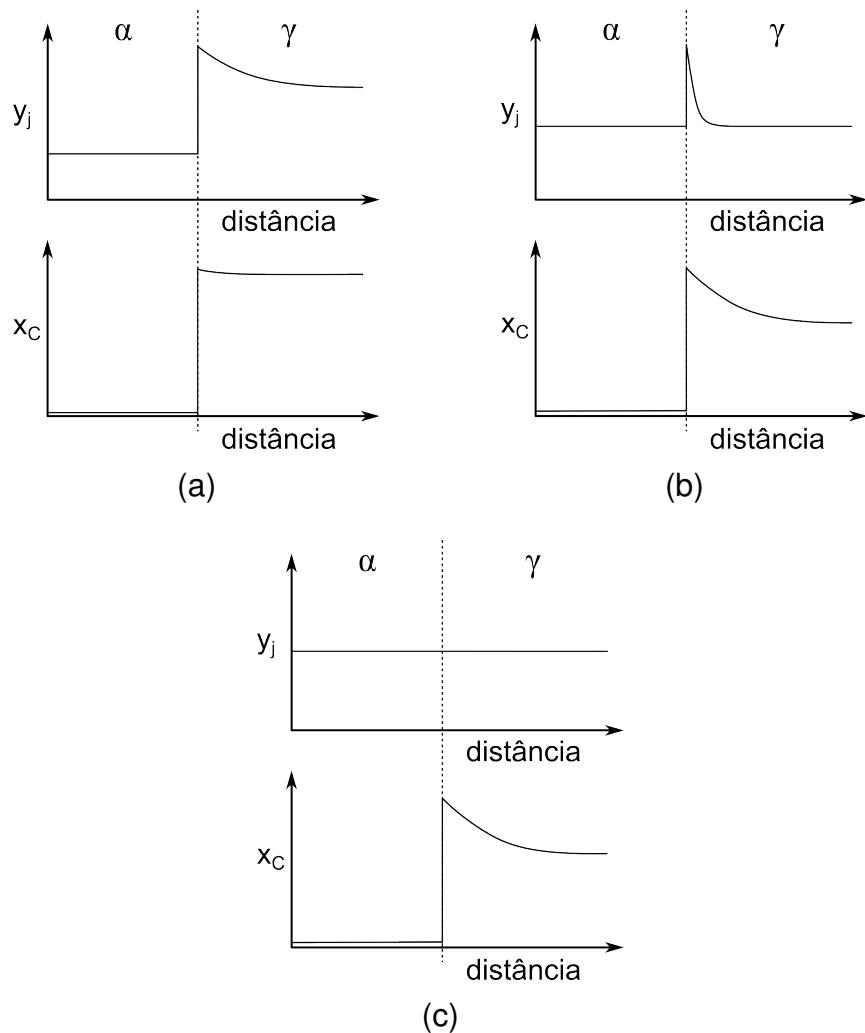


Figura 6 - Perfis de composição (x_C) e fração de sítios substitucionais (y_j) na ferrita (α) e na austenita (γ) segundo os modelos cinéticos de (a) equilíbrio local com partição de soluto (EL-P); (b) equilíbrio local com partição desprezível de soluto (EL-PD); e (c) paraequilíbrio (PE).

3.2.2 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, 1953). 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:

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

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

$$\mu_Z^\alpha \left(\equiv \sum y_j^\alpha \mu_j^\alpha \right) = \mu_Z^\gamma \left(\equiv \sum y_j^\gamma \mu_j^\gamma \right) \quad (4c)$$

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. 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:

$$y_j = \frac{x_j}{1 - x_C} \quad (5)$$

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 paraquilibrium, quanto pelo mecanismo de equilíbrio local com participação 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; AGREN, 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 autenização, 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 M_s). 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 de plano invariante (HONEYCOMBE; BHADESHIA, 2006) e em magnitude é tão maior quando maior a

tetragonalidade da martensita. 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.

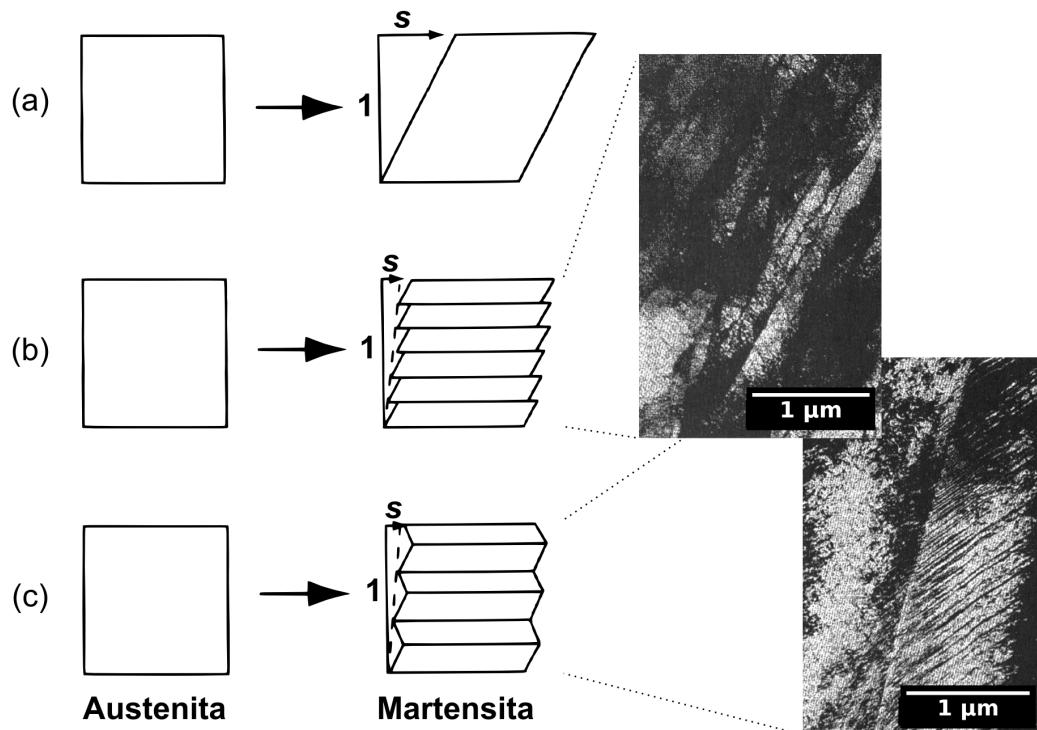


Figura 7 - Figura ilustrando que tanto (b) escorregamento quanto (c) maclação podem compensar o cisalhamento s produzido pela deformação de Bain esquematizada em (a). No detalhe, imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão das microestruturas dos dois tipos de martensita. Adaptado de (PORTER;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

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 morfologia da martensita. Assim, a martensita acomodada pela formação de discor-

dâncias 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 Ms. O aumento do teor de carbono leva à diminuição simultânea das duas temperaturas Ms, 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.

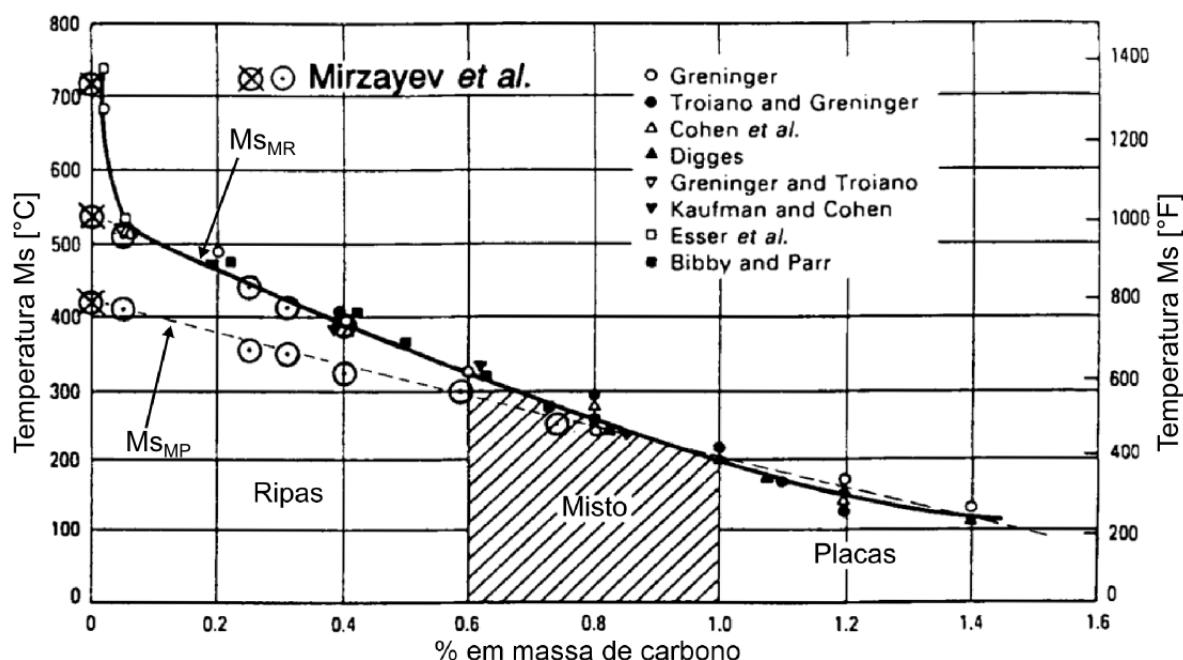


Figura 8 - Variação das temperaturas início de formação da martensita escorregada ou em ripas (Ms_{MR}) e martensita maclada ou em placas (Ms_{MP}) em função da composição de ligas Fe-C. Adaptado de (ZHAO; NOTIS, 1995).

Outros elementos de liga também são conhecidos por desempenhar a diminuição da temperatura Ms. 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 Ms (HONEYCOMBE; BHADESHIA, 2006). Várias equações empíricas 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):

$$Ms = 539 - 423\%w_C^\gamma - 30,4\%w_{Mn}^\gamma - 17,7\%w_{Ni}^\gamma - 12,1\%w_{Cr}^\gamma - 7,5\%w_{Mo}^\gamma \quad (6)$$

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 Ms , e não do tempo de permanência na temperatura de têmpera TT , como expresso na equação empírica de Koistinen e Marburger (1959):

$$f^\gamma = 1 - f^{\alpha'} = \exp[\beta(Ms - TT)] \quad (7)$$

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 (De Moor, 2009).

Um fato previsto pela equação de Koistinen-Marburger é que ligas com baixas temperaturas Ms devem reter grandes quantidades de austenita não-transformada na temperatura ambiente. Assim, tendo em vista a interpretação da equação de Andrews

(equação 6), salvo o caso citado do elemento cobalto, quanto maior o teor de elementos de liga na austenita, maior sua capacidade de ser retida na temperatura ambiente.

É importante ser ressaltado, porém, 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. Honeycombe e Bhadeshia (2006) classificam elementos de liga nos aços em duas categorias: alfagênicos e gamagênicos, 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 sua retenção 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 (HONEYCOMBE; BHADESHIA, 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 (HONEYCOMBE; BHADESHIA, 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, maior a força motriz para que a transformação ocorra. Logo, a temperatura M_d define termodinamicamente o ponto em que o trabalho de deformação aplicado ao material é compensado pela EDE (De Cooman, 2004).

A estabilidade mecânica da austenita, no entanto, define se o fenômeno TRIP trará os benefícios enumerados acima ao material. 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; MEYER; VANDERSCHUEREN; COOMAN, 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; HONEYCOMBE; BHADESHIA, 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 virgem 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 (HONEYCOMBE; BHADESHIA, 2006). Assim, as reações do revenimento promovem 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.

A redistribuição do carbono da martensita para a austenita durante o revenimento é um fato conhecido a longa data (MATAS; HEHEMANN, 1960). No entanto, sobretudo 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 em altas temperaturas. Nesse trabalho, os autores apresentaram um modelo termodinâmico para determinar o teor de carbono na austenita após a partição de carbono e predição da microestrutura de uma nova rota de tratamento térmico denominada Têmpera e Partição (T&P) baseada nos conceitos de controle da fração transformada de martensita e de estabilização da austenita pelo seu enriquecimento de carbono.

O processo T&P é esquematizado na figura 9. Após a austenitização total ou parcial da liga, o material é temperado até uma temperatura TT abaixo da temperatura M_s para produzir uma mistura controlada de martensita e austenita. Na sequência, na etapa de partição, o material é mantido em um patamar isotérmico em uma temperatura TT (T&P em uma etapa) ou em uma temperatura de partição TP mais elevada (T&P em duas etapas) para permitir a partição de carbono da martensita para a austenita. Como discutido anteriormente, o carbono em solução sólida diminui a tempera-

tura Ms da austenita, eventualmente para temperaturas inferiores à ambiente e, nesse caso, mantém-na estabilizada à temperatura ambiente. A viabilidade do processo T&P depende da supressão da precipitação de carbonetos durante a etapa de partição, que consumiriam parcela do carbono da austenita. Para tanto, são empregados elementos de liga que retardam essas reações, como os já citados silício, alumínio e fósforo.

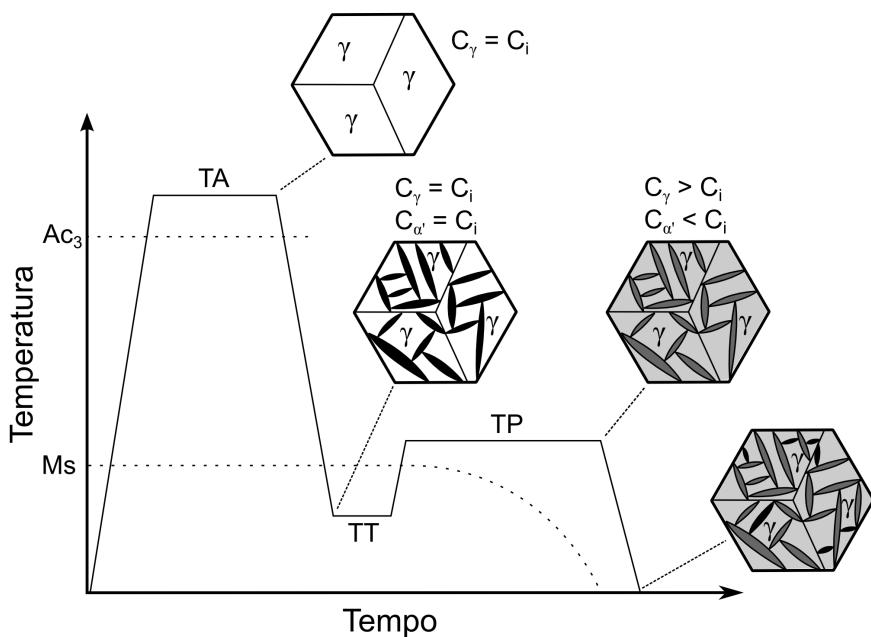


Figura 9 - Figura esquemática do tratamento de Têmpera e Partição (T&P). TA, TT e TP representam as temperaturas de austenitização, de têmpera e do tratamento de partição, enquanto C_i , C_γ e $C_{\alpha'}$ representam as concentrações de carbono inicial, da austenita e da martensita, respectivamente.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

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 à obtida durante o tratamento de revenimento, enquanto a austenita confere ductilidade e tenacidade em virtude da ocorrência 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 atribuídas a uma classe inteiramente nova de aços.

Matlock, Bräutigam e Speer (2003) conduziram 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 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 fora 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 alongamento mais elevados do que a classe de aços martensíticos. Estes resultados, comparados a outras classes de aços modernos, são mostrados na figura 10.

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 fora 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 deve ser realizada para melhor caracterização do fenômeno (SPEER et al., 2004).

Inserido do presente grupo de pesquisa, Silva (2013) avaliou a microestrutura e o comportamento mecânico de duas ligas comerciais de ferro fundido com alto manganes (> 0,5%) tratadas pelo processo T&P. Silva observou extensas regiões de austerrita na microestrutura dos materiais tratados termicamente e a ocorrência de uma

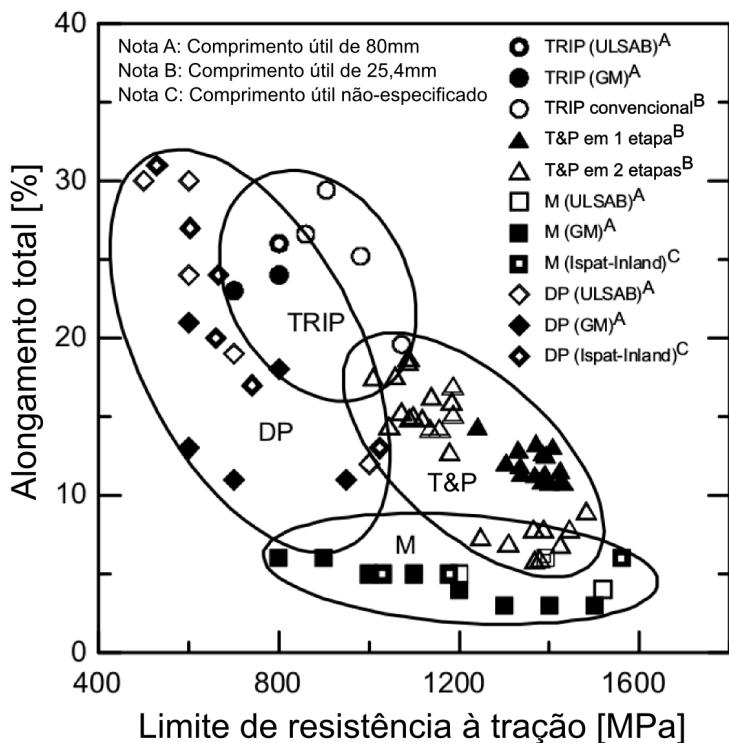


Figura 10 - Alongamento total versus limite de resistência à tração agrupados segundo classes de aços TRIP, Dual Phase (DP), martensítico (M) e T&P tratados em uma ou duas etapas (STREICHER et al., 2004).

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 — ou entre suas atividades, desde que definidas em relação a um estado padrão comum — 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 (ERC), após discussão realizada entre Speer e colaboradores e Hillert e Ågren (HILLERT; AGREN, 2004; SPEER et al., 2005; HILLERT; AGREN, 2005). Hillert e Agren (2004) argumentaram que a relação entre paraequilíbrio e a definição de paraequilíbrio restrinido seria mínima, pois: a) paraequilíbrio já se trata de um equilíbrio restrinido; b) paraequilíbrio se refere a condições em que ocorre movimentação de interface; c) a redistribuição de elementos substitucionais próximos 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 é controlada pelas atividades do carbono. O resultado da equilíbriação 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 Agren (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; COELHO, 2008). Neste trabalho, a utilização da tradução alternativa Equilíbrio Restringido de Carbono foi adotada por acreditar-se que ela se adéqua melhor à descrição do fenômeno.

3.4.1.1 Cálculo do ERC para ligas Fe-C

O cálculo do ERC 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 aplicada ao material e pode ser estimada pela equação de Koistinen-Marburger (equação 7), apresentada anteriormente. Além disso, uma vez que a condição de equilíbrio restrinrido de carbono impõe uma restrição geométrica ao sistema (imobilidade da interface), o cálculo do ERC 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, 1976a; LOBO; GEIGER, 1976b) 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 ERC para um aço carbono. É conveniente, neste caso, expressar os dados na seguinte forma simplificada obtida por Bhadeshia (1981):

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

em que Γ^α e Γ_C^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 constante universal dos gases, equivalente a aproximadamente $8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$, 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:

$$x_C^\alpha = x_C^\gamma \exp \left[-\frac{76789 - 43,8T - (169105 - 120,4T)x_C^\gamma}{RT} \right] \quad (9a)$$

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

As demais equações constitucionais definem o problema por completo:

$$f_{ERC}^\gamma (1 - x_{C_{ERC}}^\gamma) = f_i^\gamma (1 - x_{C_i}^\gamma) \quad (9b)$$

$$f_{ERC}^\alpha x_{C_{ERC}}^\alpha + f_{ERC}^\gamma x_{C_{ERC}}^\gamma = x_{C_i}^\gamma \quad (9c)$$

$$f_{ERC}^\alpha + f_{ERC}^\gamma = 1 \quad (9d)$$

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

A equação 9b estabelece o balanço de massa dos átomos de substitucionais entre a austenita não-transformada inicial e austenita na condição de ERC. É curioso notar que a fração molar da austenita varia dependendo do teor de carbono adquirido após a relaxação de carbono. Essa percepção, inicialmente contraintuitiva, 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 9c denota um balanço de carbono pela soma ponderada dos teores de carbono na martensita e na austenita. A equação 9d 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 ERC é representada pela solução simultânea das quatro equações 9a–9d para as quatro variáveis desconhecidas $x_{C_{ERC}}^\alpha$, $x_{C_{ERC}}^\gamma$, f_{ERC}^α e f_{ERC}^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, a equação 8 deve ser modificada 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 Determinação da temperatura ótima de têmpera

O cálculo do ERC para diferentes temperaturas de têmpera permite a determinação dos parâmetros de tratamento térmico que levam a uma maior retenção de austenita estabilizada por carbono no material. Uma simples metodologia desenvolvida por Speer et al. apud (EDMONDS et al., 2006) faz uso de equações empíricas para determinação da temperatura M_s (tal qual a equação de Andrews) e da equação de Koistinen-Marburger (equação 7) para a computação da fração inicial de austenita não transformada (f_i^γ) em função da temperatura de têmpera T_T .

Tendo como parâmetros de entrada f_i^γ e o teor de carbono inicial da austenita $x_{C_i}^\gamma$, o ERC é resolvido para uma temperatura de partição P_T . P_T é necessário para o cálculo da relação entre as frações molares de carbono na ferrita e na austenita, expressa pela equação 9a. Por fim, novamente a equação para determinação do M_s e a equação Koistinen-Marburger são aplicadas para o cálculo da quantidade de martensita formada durante o resfriamento final até a temperatura ambiente a partir da austenita não suficientemente estabilizada. Essa martensita é diferente daquela formada após a primeira têmpera, pois ela herda a composição química da austenita enriquecida em carbono durante a partição.

A figura 11 ilustra o resultado da predição dos componentes da microestrutura de uma liga hipotética Fe-0,4% C particionada a 300 °C. É possível perceber que há uma temperatura ótima de têmpera que produz uma fração máxima de austenita retida. Para temperaturas de têmpera superiores à temperatura ótima, há a formação de pequena fração de martensita durante a primeira têmpera, levando a um menor enriquecimento da austenita ao final da etapa partição. Consequentemente, esta austenita não é suficientemente estabilizada e transforma-se parcialmente em martensita durante o resfriamento final.

Para temperaturas menores do que a temperatura ótima, o volume de martensita

formado inicialmente é grande e, dessa maneira, há carbono disponível para que toda a austenita não-transformada seja estabilizada durante a partição. A quantidade final de austenita retida ao final do processo, nesse caso, é limitada pela fração de austenita não-transformada durante a têmpera que, como previsto pela equação de Koistinen-Marburger, é tão menor quanto menor a temperatura de têmpera.

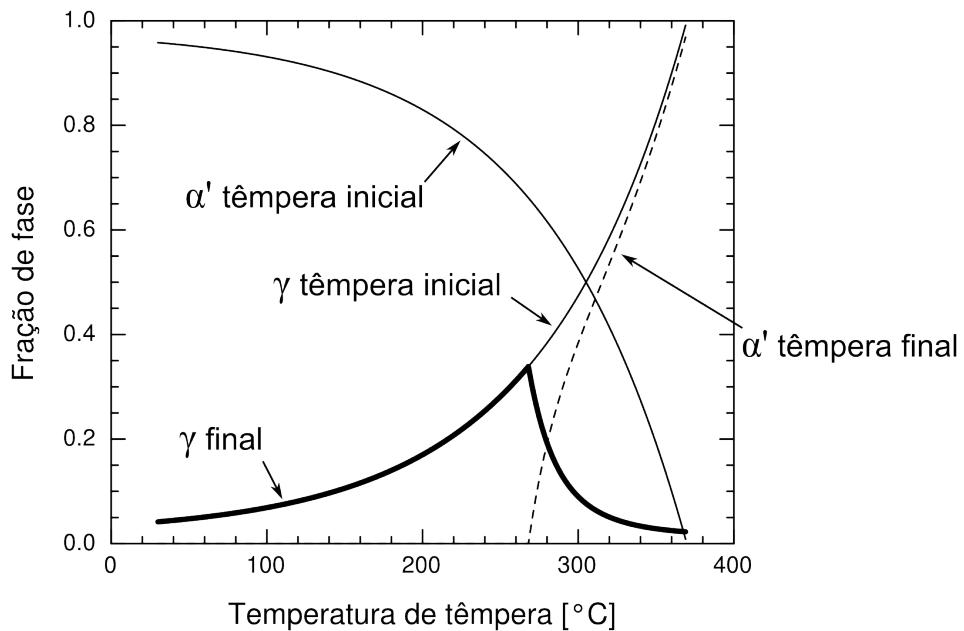


Figura 11 - Predição dos componentes da microestrutura de uma liga Fe-0,4% C particionada a 300 °C. A linha sólida espessa representa a fração de austenita (γ) ao final do processo T&P. As demais linhas representam a variação das frações de austenita e martensita (α' após a têmpera inicial e a fração de martensita formada no resfriamento final a partir da austenita não suficientemente estabilizada. Curvas recalculadas a partir da metodologia descrita no texto.

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. Em 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 de quando é permitida a redistribuição de substitucionais. No entanto, isto não elimina a evidência experimental de que a precipitação de cementita é retardada na presença de silício. Ghosh e Olson (2002) estudaram este possível cenário realizando simulações de cinética de precipitação assumindo condições interfaciais de paraquilíbrio. 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 predizer o mesmo fenômeno na precipitação da cementita a partir da ferrita supersaturada em carbono. 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 um aço contendo 0,4%C e 1,40%Si que 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 (1948) 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 mu-

dança 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. Schaaber (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 reportaram a observação de 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 do 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., 2010; 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 atérmino.

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 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 cadinho 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).

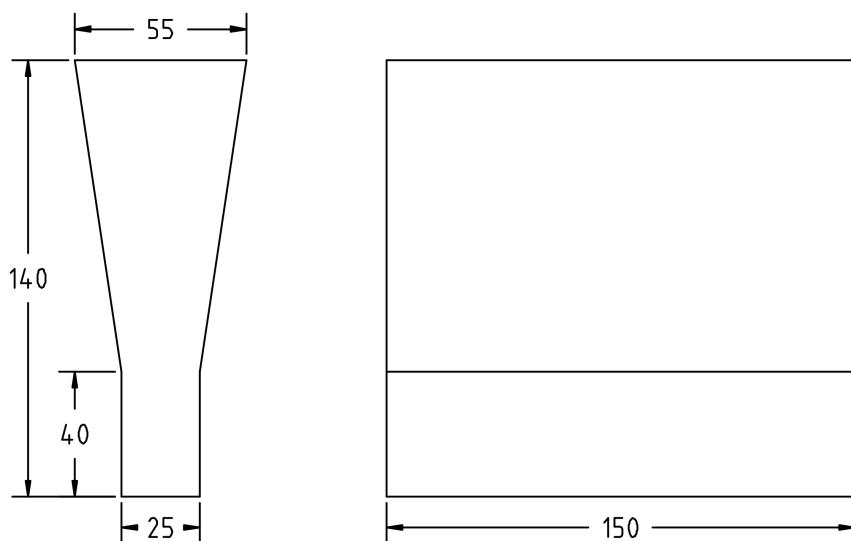


Figura 12 - Desenho esquemático do bloco em Y especificado pela norma NBR 6916 para extração de corpos de prova de ensaios mecânicos. Dimensões em milímetros.

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. Dessa forma, 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 tratamento 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, tal qual a “temperatura de austenitização”, foram mantidas fixas.

Temperatura de austenitização (TA)

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.

Adicionalmente, uma amostra de ferro fundido foi submetida a um ensaio de dilatometria no dilatômetro Bähr 805A para determinação das temperaturas críticas de transformação do material. A amostra foi aquecida até a temperatura de 880 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, em que 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 1800 segundos (30 minutos). Embora

alguns trabalhos na literatura utilizem tempos mais prolongados para a austenitização plena de ferros fundidos (TRUDEL; GAGNE, 1997), foi considerado 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 como recebido.

Temperaturas de têmpera (TT)

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 M_s , de modo que quantidades substanciais de martensita atérmica fossem produzidas durante a etapa de têmpera. Por sua vez, a determinação da temperatura M_s foi feita preliminarmente por meio de um ensaio de dilatometria que reproduziu o ciclo de austenitização e têmpera.

Temperaturas de partição (TP)

Cinco diferentes temperaturas de partição foram utilizadas neste estudo: 200, 250, 300, 375 e 450 °C. As condições de 300, 375 e 450 °C foram utilizadas por serem comumente reportadas como parâmetros para os tratamentos isotérmicos na produção do ferro fundido nodular austemperado. Por sua vez, as temperaturas de 200 e 250 °C foram escolhidas por serem próximas à temperatura M_s determinada experimentalmente. Consequentemente, para estas condições poderiam ser esperadas reações competitivas semelhantes às reportadas na seção 3.4.2.2.

4.2.2 Experimentos de dilatometria

Ensaios de dilatometria foram realizados para a determinação da temperatura M_s 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 (figura 13a) 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, 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.

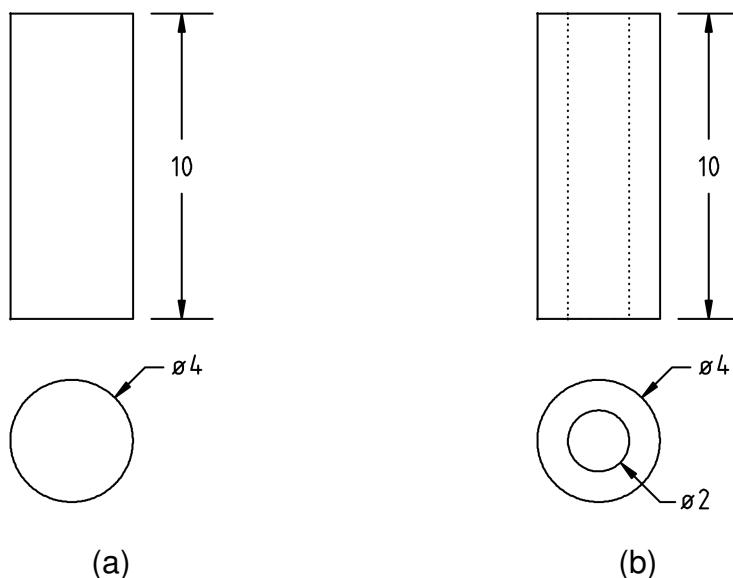


Figura 13 - Desenhos esquemáticos dos corpos de prova de dilatometria. (a) Amostra cilíndrica para simulação de tratamentos T&P. (b) Amostra no formato de cilindro oco para experimentos subzero. Dimensões em milímetros.

O ciclo térmico empregado nos ensaios de dilatometria consistiu da austenitização das amostras por 1800 segundos, seguido de rápido resfriamento até as temperaturas de têmpera (TT) e reaquecimento até as temperaturas de partição (TP), nas quais as amostras foram mantidas por 900 segundos. 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.

O experimento para determinação da temperatura M_s consistiu do aquecimento da amostra até a temperatura de austenitização selecionada, seguindo rampa de

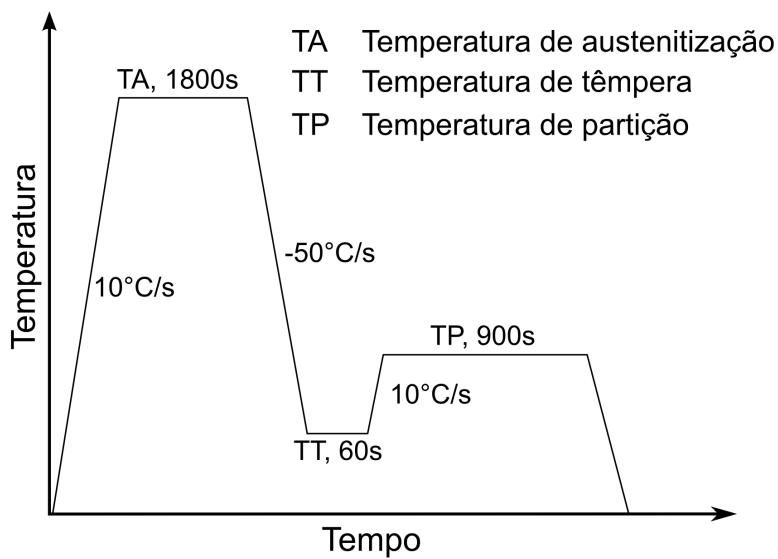


Figura 14 - Ilustração esquemática do ciclo térmico de Têmpera e Partição aplicado nas amostras de dilatometria.

aquecimento de 10 °C/s, sendo mantida nesta temperatura por 1800 segundos. 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 completamente determinada. Para que o resfriamento até temperaturas abaixo de zero pudesse ser realizado no equipamento, a geometria da amostra utilizada foi de cilindro oco, como representado na figura 13b.

4.2.3 Difração de raios X *in situ*

Tratamentos térmicos com acompanhamento em tempo real (*in situ*) da evolução de fases por difração de raios X gerados por fonte de luz síncrotron foram realizados na estação experimental *X-ray Scattering and Thermo-Mechanical Simulation* (XTMS), operada pelo Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) com suporte do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) na cidade de Campinas. A instalação da linha XTMS consiste de um avançado simulador termomecânico especialmente construído para ser usado em experimentos de difração de raios X. O simulador, chamado de Gleebel® 3S50, foi desenvolvido em cooperação da empresa estadunidense *Dynamic Systems Inc.* (DSI) e de corpo técnico-científico do LNLS e do LNNano para o propósito de efetuar testes termomecânicos com controle de temperatura e solicitação

mecânica em amostras macroscópicas, enquanto aquisições simultâneas de difração de raios X são efetuadas.

No interior da câmara do simulador Gleeble os corpos de prova são presos por garras de cobre, por meio das quais é conduzida corrente elétrica para aquecimento das amostras por efeito Joule. O controle da potência é feito por algoritmo proporcional integral derivativo (PID), sendo que a resposta de temperatura é obtida por meio de termopares (tipo K) 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 detetores para contagem de fótons ficam localizados no goniômetro e podem ser posicionados em ângulos entre 0 e 150° e a uma distância mínima da superfície da amostra de 361 mm. Neste trabalho, foram utilizados dois detetores Mythen 1K, cada um possuindo 1280 canais de aquisição (pixels) de 50 µm de largura. Na distância mínima de trabalho, cada detector cobre uma faixa de ângulos de aproximadamente 10°, totalizando um ângulo de cobertura de cerca de 20°.

Para os experimentos, 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 austenitizadas durante 30 min, resfriadas até as temperaturas de têmpera e em seguida reaquecidas até as temperaturas de partição, em que foram mantidas durante 1800 segundos. 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.

Paralelamente à realização dos tratamentos térmicos foram feitas aquisições de difração de raios X. A energia do feixe foi estabelecida em 12 keV, equivalente ao comprimento de onda $\lambda = 1,033\text{\AA}$, utilizando monocromador de Si(111). As fendas de limitação de fluxo de fótons foram ajustadas para permitirem que apenas uma região de $2 \times 0,5 \text{ mm}^2$ do feixe incidisse sobre a superfície da amostra. Durante as aquisições em tempo real, o goniômetro foi fixado no ângulo 2θ de 31° e os detetores Mythen fo-

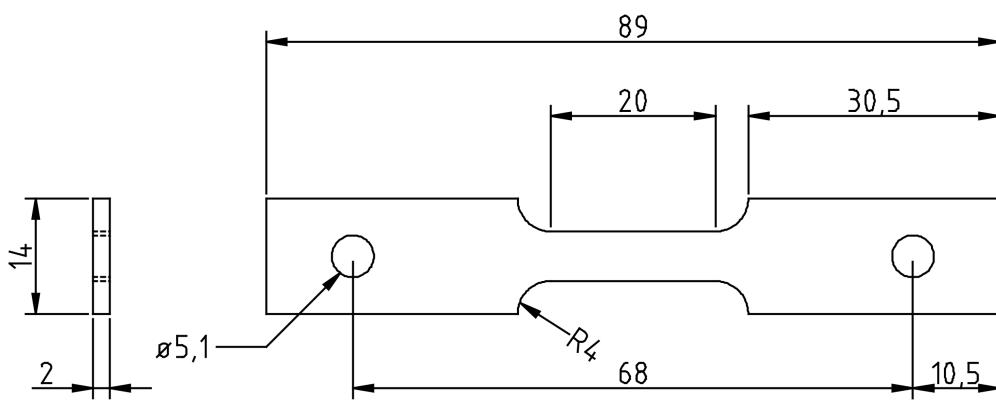


Figura 15 - Desenho esquemático do corpo de prova utilizado na estação experimental XTMS. Dimensões em milímetros.

ram aproximados até a distância mínima de trabalho de 361 mm. Nesta configuração, os detetores cobriram a faixa de ângulos de difração de 26 a 47°, na qual foi possível monitorar a evolução dos picos de difração (110) e (200) da ferrita e (111) e (200) da austenita.

Dependendo da etapa do tratamento térmico, foram utilizados diferentes tempos e frequências de aquisição de dados. Durante a etapa isotérmica de partição, aquisições foram feitas a cada 3,5 segundos, utilizando o tempo de exposição de 3 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 16 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 atingidos 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.

4.2.3.1 Análise dos resultados de DRX

Uma vez que a amostra fica posicionada em um ângulo fixo em relação ao feixe de raios X, a geometria de difração ω -2 θ utilizada difere fundamentalmente das geometrias convencionais dos métodos de Bragg-Brentano (θ -2 θ) e Debye-Scherrer (feixe transmitido). A interpretação dos padrões de difração, no entanto, seguiu procedimen-

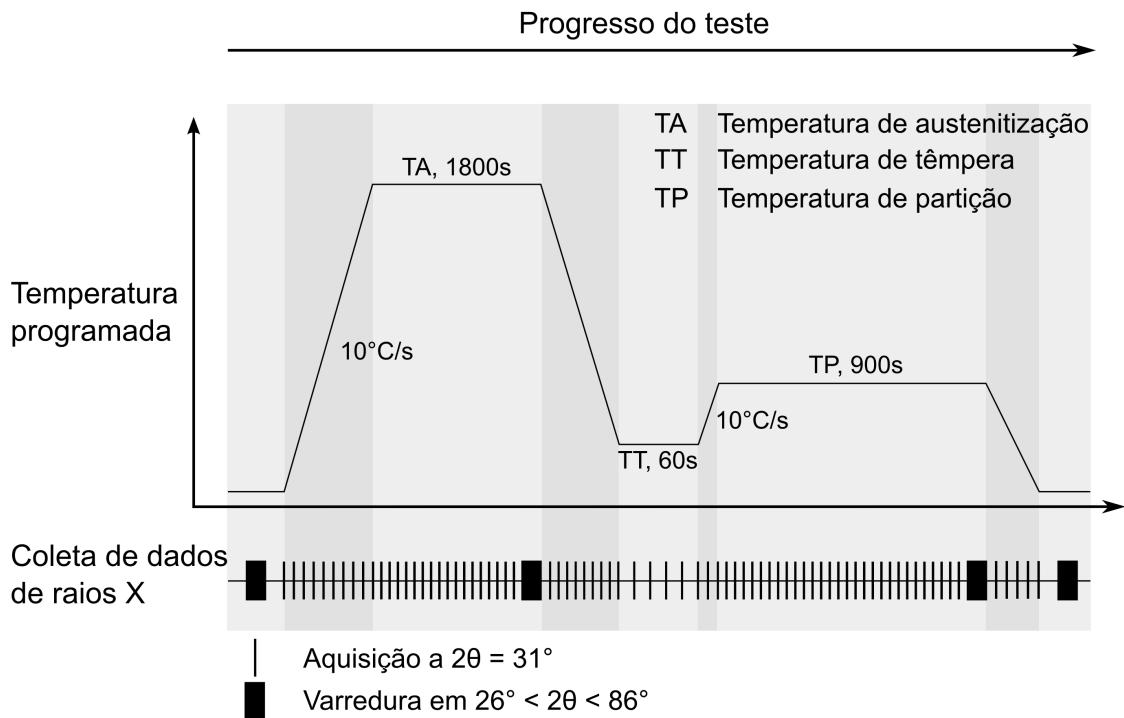


Figura 16 - Ilustração esquemática do teste programado na instalação XTMS.

tos semelhantes de indexação e determinação dos parâmetros de rede das fases.

A análise dos difratogramas obtidos durante os tratamentos isotérmicos foi feita utilizando uma rotina programada no software WaveMetrics IGOR Pro® por Babu et al. (2005). Os picos de difração obtidos foram ajustados segundo a equação de distribuição Gaussiana dada por:

$$I = I_0 \exp \left[- \left(\frac{2\theta - 2\theta_0}{w} \right)^2 \right] + bck \quad (10)$$

em que 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 do pico Gaussiano e bck contabiliza o ruído 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 11, sendo convertidas para frações volumétricas de fases pela equação 12, conforme metologia descrita por Cullity e Stock (2001).

$$\begin{aligned} A &= \int_{-\infty}^{\infty} I_0 \exp \left[- \left(\frac{2\theta - 2\theta_0}{w} \right)^2 \right] d\theta \\ &= I_0 |w| \sqrt{\pi} \end{aligned} \quad (11)$$

$$f^\gamma = 1 - f^\alpha = \frac{\sum A_{hkl}^\gamma / R_{hkl}^\gamma}{\sum A_{hkl}^\alpha / R_{hkl}^\alpha + \sum A_{hkl}^\gamma / R_{hkl}^\gamma} \quad (12)$$

A equação 12 faz uso dos coeficientes R_{hkl} que contabilizam o efeito dos fatores que compõem o cálculo da intensidade teórica dos picos de difração. Na tabela 2 são apresentados os valores de R_{hkl} utilizados para quantificação das fases neste trabalho.

Tabela 2 - Coeficientes R_{hkl} calculados para as fases ferrita (α) e austenita (γ) do ferro puro (CULLITY; STOCK, 2001).

Fase	hkl	R_{hkl}	Fase	hkl	R_{hkl}
α	110	1840	γ	111	1351
	200	288,6		200	644,3
	211	530,0		220	376,7
	220	142,5		311	390
	310	172,8		222	107,9

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 13), o parâmetro de rede da austenita a^γ foi determinado pela equação 14, 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.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta_0) \quad (13)$$

$$d_{hkl}^\gamma = \frac{a^\gamma}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (14)$$

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:

$$a^\gamma = 3,5780 + 3,30 \cdot 10^{-2}\%w_C^\gamma + 9,5 \cdot 10^{-4}\%w_{Mn}^\gamma + 1,5 \cdot 10^{-3}\%w_{Cu}^\gamma \quad (15)$$

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, portanto, sua contribuição não é 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 15, o efeito da expansão térmica no parâmetro de rede da austenita foi corrigido utilizando a equação desenvolvida por Bohemen (2013):

$$\frac{\Delta L^\gamma}{L_0^\gamma} = B_\gamma T + B_\gamma \Theta_D^\gamma \left[\exp\left(-\frac{T}{\Theta_D^\gamma}\right) \right] \quad (16)$$

A equação 16 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 $B^\gamma = 24,8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ e $\Theta_D^\gamma = 280 \text{K}$.

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 ataques metalográficos com reagentes químicos adequados para cada propósito. Para observação no microscópio óptico, as amostras foram pré-atacadas com o reagente Nital 2% (etanol + 2%vol HNO_3), sendo logo em seguida lavadas sob água corrente com detergente neutro e algodão, e subsequentemente imersas em solução do reagente Beraha ($3\text{g K}_2\text{S}_2\text{O}_5 + 10\text{g Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 100\text{mL H}_2\text{O}$) por 60 segundos. O reagente Beraha, assim como outros reagentes que produzem ataques seletivos em ligas ferrosas, colore a ferrita, deixando-a marrom quando observada no microscópio óptico. De forma semelhante acontece com a martensita, que se apresenta amarelada sob ação deste reagente. Por sua vez, a austenita fica isenta do ataque e, consequentemente, aparece branca nas micrografias (ASM International, 2002). Para observação no Micros-

cópio Eletrônico de Varredura (MEV), as amostras foram apenas atacadas utilizando o reagente Nital 2%.

Para obtenção de imagens de microscopia óptica foi utilizado o microscópio óptico Olympus BX60M com câmera CCD acoplada, localizado nas dependências do Laboratório de Caracterização Microestrutural Hubertus Colpaert (LCMHC) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP (PMT-USP). As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas tanto no microscópio de feixe de emissão de campo (MEV-FEG) FEI Inspect F50 com sistemas de Análise de Energia Dispersiva (EDS) e Difração de Elétrons Retroespalhados (EBSD) acoplados a ele. Estes equipamentos estão situados no Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica (LabMicro), também vinculado ao PMT-USP.

5 RESULTADOS PARCIAIS E DISCUSSÃO

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

5.1 EXPERIMENTOS PRELIMINARES

Nas figuras 17a e 17b são mostrados o mapa de predominância de fases para a liga estudada e a variação da concentração de carbono dissolvido nas fases em equilíbrio. Ambas as figuras foram construídas por meio de simulações no software Thermo-Calc® utilizando o banco de dados TCFE. Para simplificação do problema, foram consideradas no cálculo apenas os principais elementos presentes na elaboração da liga, isto é, Fe, C, Si, Mn e Cu.

É possível perceber que a grafita é presente em uma ampla faixa de temperaturas no ferro fundido. Isso se dá devido à composição da liga, próxima à do eutético. 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. Em temperaturas intermediárias a 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 as fases ferrita, austenita e grafita.

Os resultados obtidos no Thermo-Calc® também mostram como varia o teor de carbono dissolvido na austenita em função da temperatura. Nota-se que temperaturas maiores implicam em uma maior solubilidade do carbono na austenita, como já fora apontado na seção 3.1.3. 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 durante a têmpera após a austenitização em temperaturas mais elevadas tende a possuir morfologia de placas grossas e frágeis, enquanto temperaturas mais baixas devem gerar uma mistura de martensita em ripas e martensita em placas.

Para aferir as temperaturas correspondentes aos campos intercrítico e de austenitização plena previstas pelo Thermo-Calc® foi realizado um experimento de dilato-

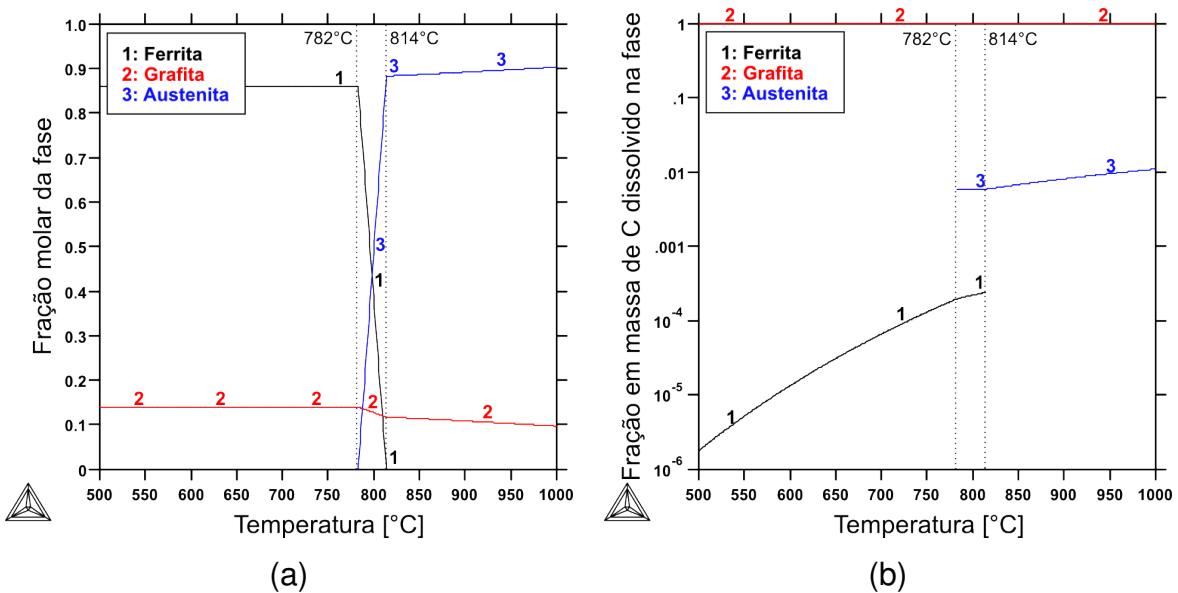


Figura 17 - Comportamento das frações de fases (a) e teor de carbono dissolvido nas fases em equilíbrio (b) em função da temperatura.

metria para determinar as temperaturas críticas de transformação do material. Nas figuras 18a e 18b é mostrada a curva de dilatação para o ciclo de aquecimento do material e o resfriamento final. Em temperaturas inferiores a 737 °C (região A na figura 18b) o material se dilata de forma aproximadamente linear, condizente com a expansão material em função do aumento da agitação térmica. A 737 °C, no entanto, é observada um súbito aumento da velocidade de expansão, observada em detalhe na figura 18b, tendência que persiste até a temperatura de 783 °C (região B). Esta expansão é interpretada como a dissolução de carbonetos da microestrutura como recebida e formação de grafita, fase estável nesta temperatura. Entre 783 °C e 854 °C (região C) o material sofre outra transformação de fase, que leva a contração do material. Esta transformação, por sua vez, é associada à formação da fase compacta austenita, mais densa que os demais constituintes do ferro fundido. A partir de 854 °C (região D) a dilatação do material volta a ser aproximadamente linear, compatível com a expansão térmica da mistura de austenita e grafita.

Quando comparada com os resultados da simulação termodinâmica, a interpretação da curva de dilatação mostra uma relação coerente entre a temperatura inferior do campo intecrítico (782 °C pelo Thermo-Calc® e 783 °C pela dilatometria), mas mostra uma discrepância entre as temperaturas de austenitização plena obtidas pelos dois métodos (814 °C pelo Thermo-Calc® e 854 °C pela dilatometria). Essa diferença pode ser justificada pela microsegregação do ferro fundido, que produz regiões com menor concentração de elementos gamagênicos, elevando localmente a temperatura

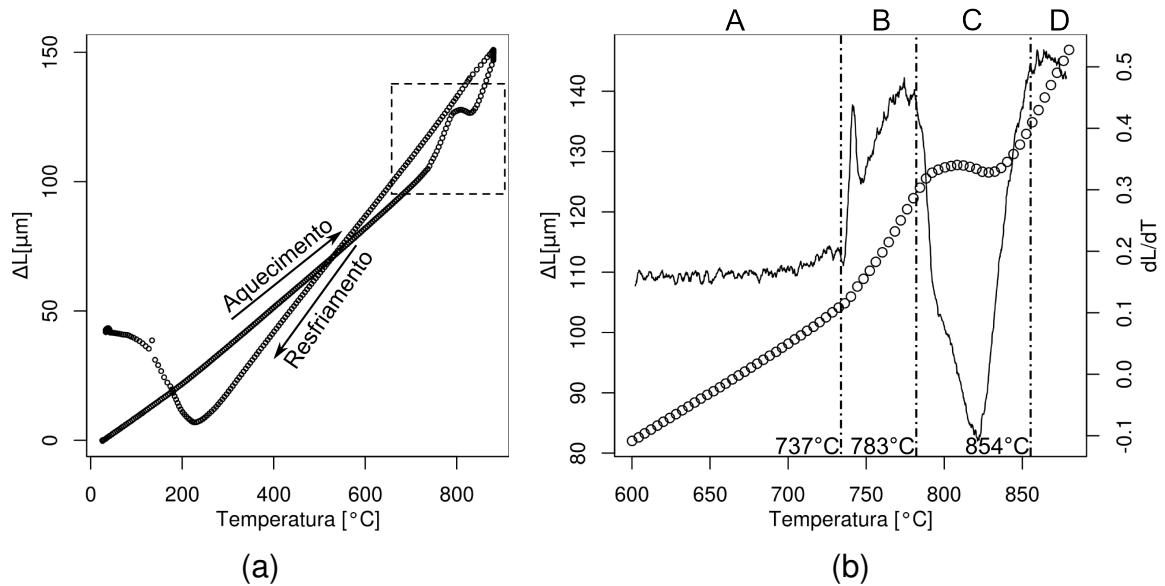


Figura 18 - Curva de dilatação (ΔL) em função da temperatura para o ferro fundido aquecido a 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 880 $^{\circ}\text{C}$. (a) Curva completa. (b) Detalhe da curva (a) indicado pelo retângulo tracejado. A linha sólida corresponde à derivada numérica (dL/dT) da curva de dilatação em função da temperatura.

de austenitização plena. Outra possibilidade é a própria inabilidade do banco de dados TCFE prever acuradamente o equilíbrio termodinâmico em sistemas complexos, uma vez que o software realiza extrapolações de informações termodinâmicas para prever os potenciais químicos dos elementos.

Para escolha da temperatura de austenitização, tomou-se como referência a menor temperatura em que se dá a austenitização plena do material, isto é, 854 $^{\circ}\text{C}$. 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. Por outro lado, temperaturas elevadas beneficiam a homogeneização da segregação presente no material. Dessa forma, procurou-se adotar uma temperatura intermediária, que gerasse uma martensita de aspecto 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 $^{\circ}\text{C}$ para os experimentos subsequentes. Nesta temperatura, o cálculo termodinâmico no software Thermo-Calc® prevê a composição química na austenita segundo a tabela 3.

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

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

5.2 DILATOMETRIA

5.2.1 Determinação da temperatura Ms

A figura 19a mostra a curva de dilatação completa do ensaio de dilatometria 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). Essa conclusão somente é possível de ser tomada caso a taxa de resfriamento de –50 °C/s aplicada à amostra tenha sido suficiente para garantir que a decomposição difusional da austenita tenha sido evitada. Análise metalográfica posterior (seção 5.4) confirma essa observação.

Na figura 19b a expansão associada à reação martensítica é mostrada em detalhe. Em temperaturas superiores à Ms, a matriz do material é completamente austenítica. A dilatação da amostra nestas temperaturas é aproximadamente linear e é atribuída à agitação térmica. Em temperaturas inferiores à Ms a formação da martensita é acompanhada de uma forte expansão que cessa em uma temperatura de término da transformação martensítica (Mf) em que toda a austenita é consumida; nesse caso, a temperatura Mf se encontra em torno de –50 °C.

A fração transformada de martensita a partir da austenita $f^{\alpha'}$ foi calculada utilizando a regra das alavancas, expressa pela equação 17 expressa a seguir:

$$f^{\alpha'} = 1 - f^{\gamma} = \frac{A}{A + B} \quad (17)$$

em que f^{γ} é a fração não transformada de austenita.

A determinação das variáveis “A” e “B” são mostradas na construção da figura 19b. “A” consiste da expansão associada à transformação martensítica em relação ao comprimento do corpo de prova caso ele permanecesse austenítico na temperatura de têmpera TT. Esse comprimento é determinado pela extrapolação do trecho de expansão térmica linear da austenita para a temperatura TT. A+B é a expansão teórica do corpo de prova caso a amostra se transformasse completamente em martensita na

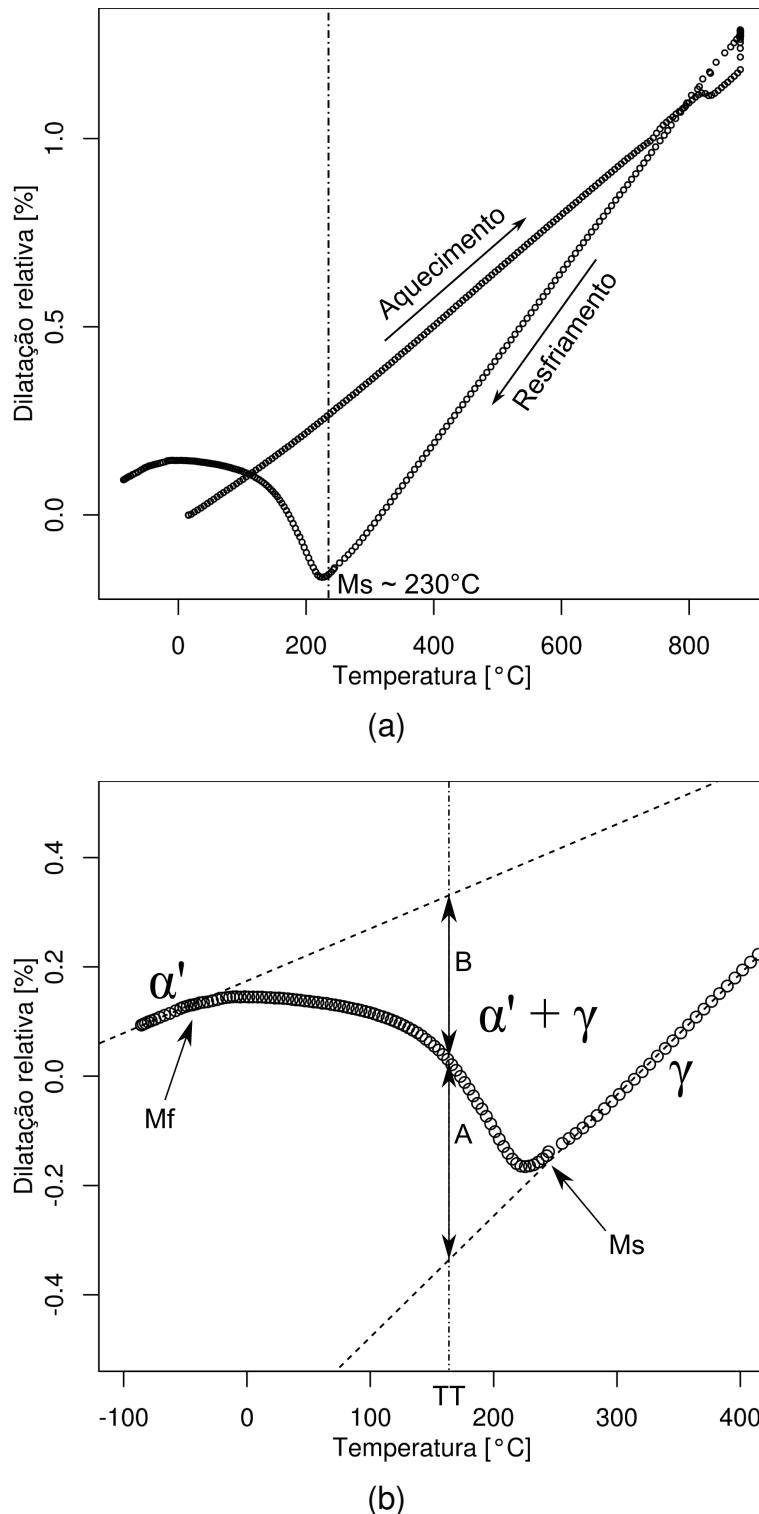


Figura 19 - Curva de dilatação obtida durante o ciclo de austenitização e têmpera. (a) Curva completa. (b) Detalhe da expansão linear decorrente da transformação martensítica.

temperatura TT.

A fração não transformada de austenita em função da temperatura de têmpera calculada pelo método exposto é mostrada na figura 20. Os dados experimentais,

representados pelos círculos abertos, foram ajustados pelo método dos mínimos quadrados pelo modelo proposto por Koistinen e Marburger (equação 7). Na equação obtida o parâmetro de ajuste β e a temperatura M_s foram determinados em $-1,23 \times 10^{-2} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ e $221,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Nota-se que a temperatura M_s determinada como parâmetro de ajuste da equação de Koistinen-Marburger é ligeiramente inferior àquela que corresponde ao início da expansão do corpo de prova em função da formação de martensita. Isso se deve a uma inércia para desencadeamento dos *bursts* de martensita na austenita. 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).

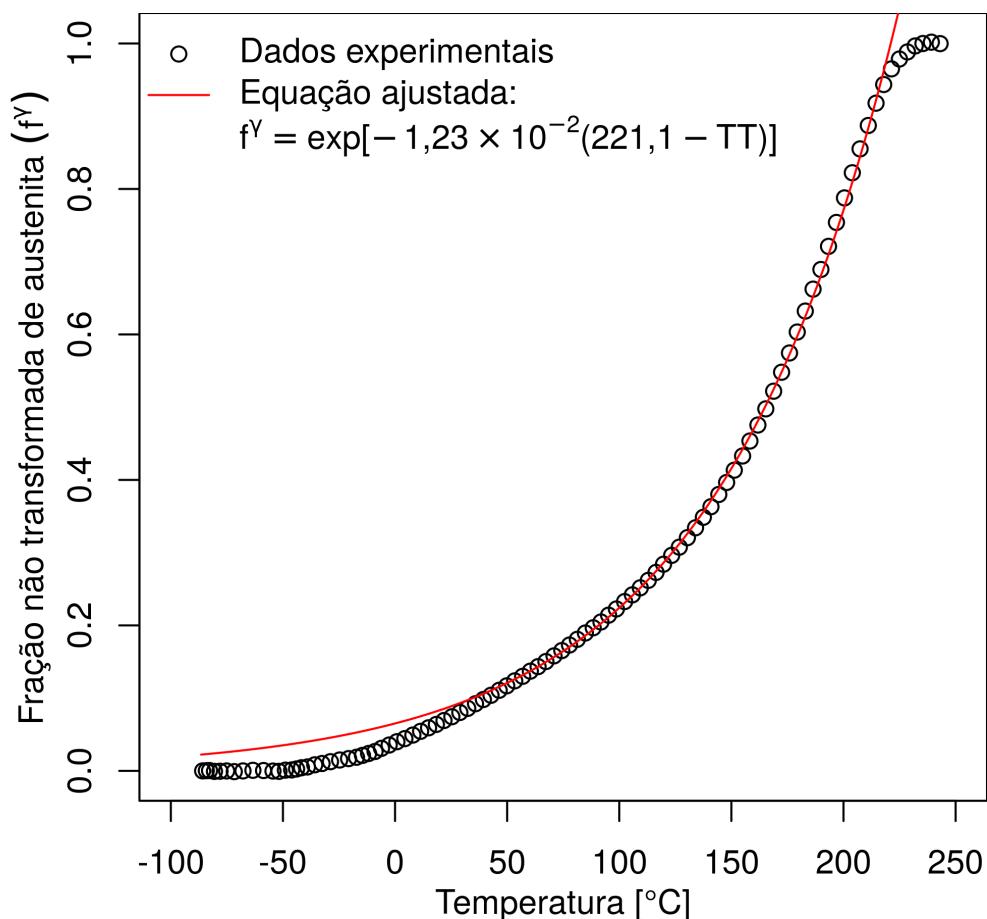


Figura 20 - Fração não transformada de austenita (f_γ) em função da temperatura de témpera determinada pelos dados do experimento de dilatometria.

Adicionalmente, a equação de Koistinen-Marburger não se ajusta bem aos valores experimentais para baixas temperaturas. Isso pode ser explicado pelo desvio da linearidade da expansão térmica para temperaturas muito baixas, tanto para a martensita, quanto para a austenita, como pontuado por Bohemen (2013). A equação, no entanto, é perfeitamente válida para as temperaturas de témpera utilizadas neste

trabalho. Pela equação obtida, prevê-se que cerca de 9% (em volume) de austenita é retida quando o material é temperado diretamente à temperatura ambiente (25 °C). A tabela 4 mostra as quantidades de austenita não transformada que devem ser obtidas após a etapa de têmpera do ciclo T&P programadas nos experimentos deste trabalho.

Tabela 4 - Porcentagem (em volume) de austenita não transformada obtida para diferentes temperaturas de têmpera.

Temperatura de têmpera (TT) [°C]	% em volume de austenita
25	9,0
140	36,9
170	53,3
200	77,1

5.2.2 Resposta dilatométrica durante ciclos térmicos T&P

As curvas representativas da dilatação e temperatura de um experimento de T&P são mostradas na figura 21a. Nesta condição, após a austenitização a 880 °C a amostra de dilatometria foi resfriada até a temperatura de 170 °C, na qual foi mantida por 60 segundos, sendo em seguida reaquecida até 300 °C e mantida por 15 minutos durante a etapa de partição. O final da etapa de resfriamento da têmpera é mostrado em detalhe na figura 21b. Percebe-se que imediatamente após o início da etapa de têmpera a amostra sofre uma significativa expansão volumétrica, decorrente da transformação martensítica. Paralelamente, ocorre uma rápida elevação da temperatura, seguida de sua gradativa diminuição até o estabelecimento da temperatura de têmpera programada (i.e., 170 °C). Essa observação foi feita 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 — utilizando no resfriamento forçado — para, a temperatura da amostra tende a se homogeneizar, de modo que a superfície é reaquecida 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 a elevação da temperatura.

As figuras 22 a 26 mostram as curvas de dilatação durante a etapa isotérmica de partição em função do tempo (figuras com índice “a”) e as curvas de dilatação em função da temperatura nas etapas adjacentes à etapa de partição (figuras com índice

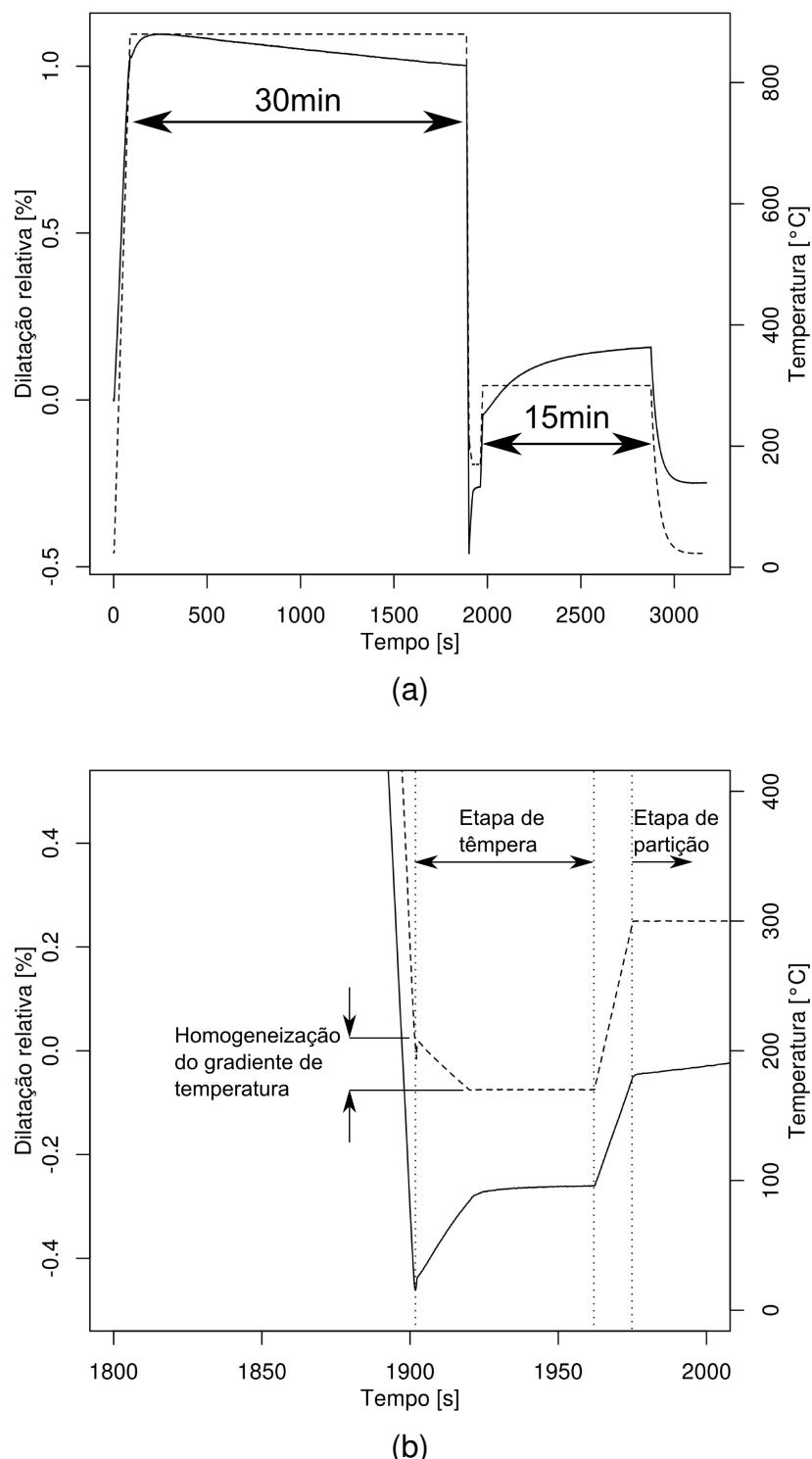


Figura 21 - Curvas de dilatação e temperatura em função do tempo para a amostra temperada a 170 °C e particionada a 300 °C por 15 minutos. (a) Curvas completas. (b) Detalhe do trecho final do resfriamento e do início da etapa de partição.

“b”). Cada figura foi agrupada de acordo com uma temperatura de partição.

Mudanças no comprimento das amostras são previstas pela redistribuição de carbono da martensita para a austenita. Como pontuado na seção 3.4.1.1, a redistribui-

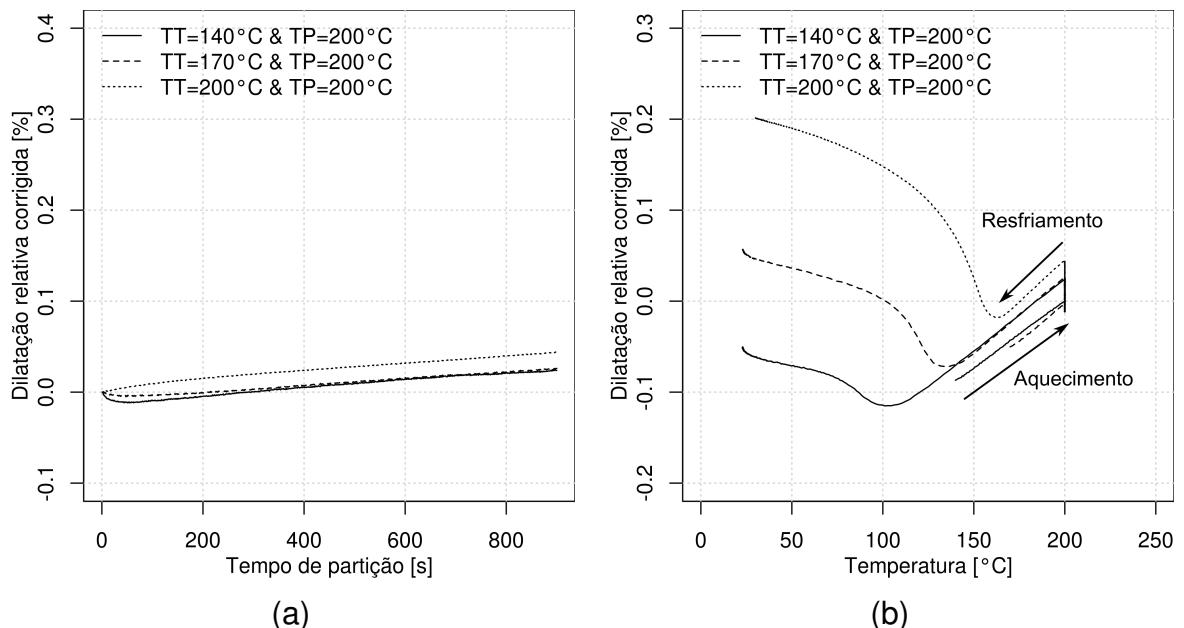


Figura 22 - Curvas de dilatação das amostradas particionadas a 200 °C. (a) Dilatação relativa durante a etapa de partição em função do tempo. (b) Dilatação relativa em função da temperatura.

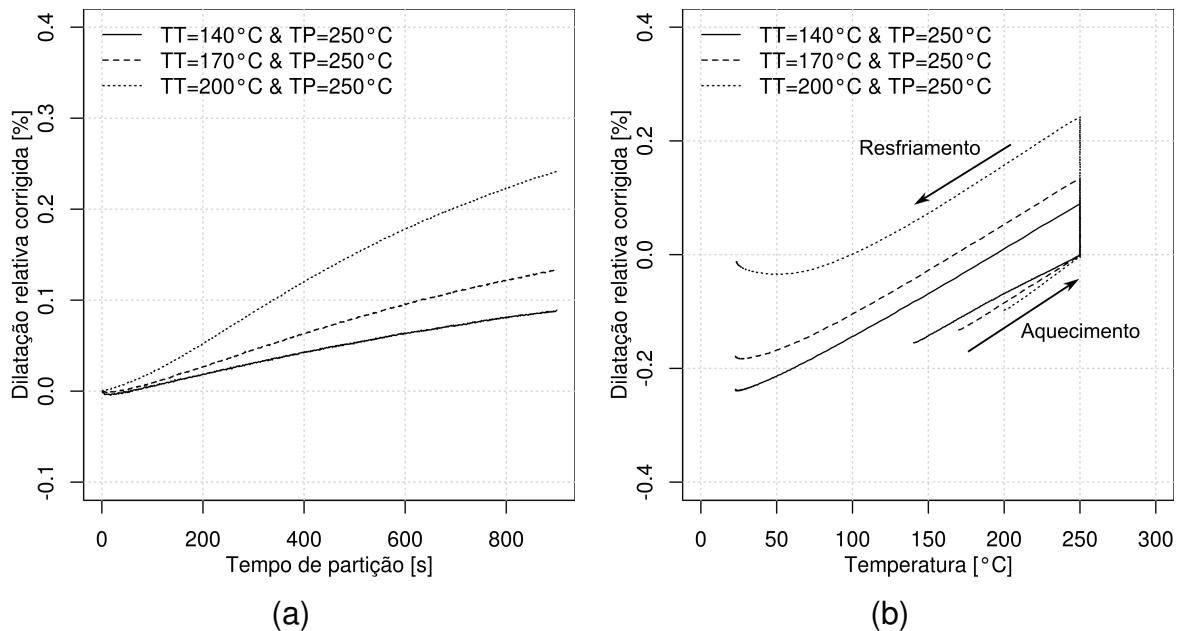


Figura 23 - Curvas de dilatação das amostradas particionadas a 250 °C. (a) Dilatação relativa durante a etapa de partição em função do tempo. (b) Dilatação relativa em função da temperatura.

ção de carbono segundo o modelo de equilíbrio restrinido de carbono (ERC) leva a um ligeiro aumento da fração molar de austenita no material. Consequentemente, nesta situação a partição de carbono poderia vir acompanhada de uma pequena contração do material. Isto é observado apenas nas amostras particionadas a 200 °C tem-

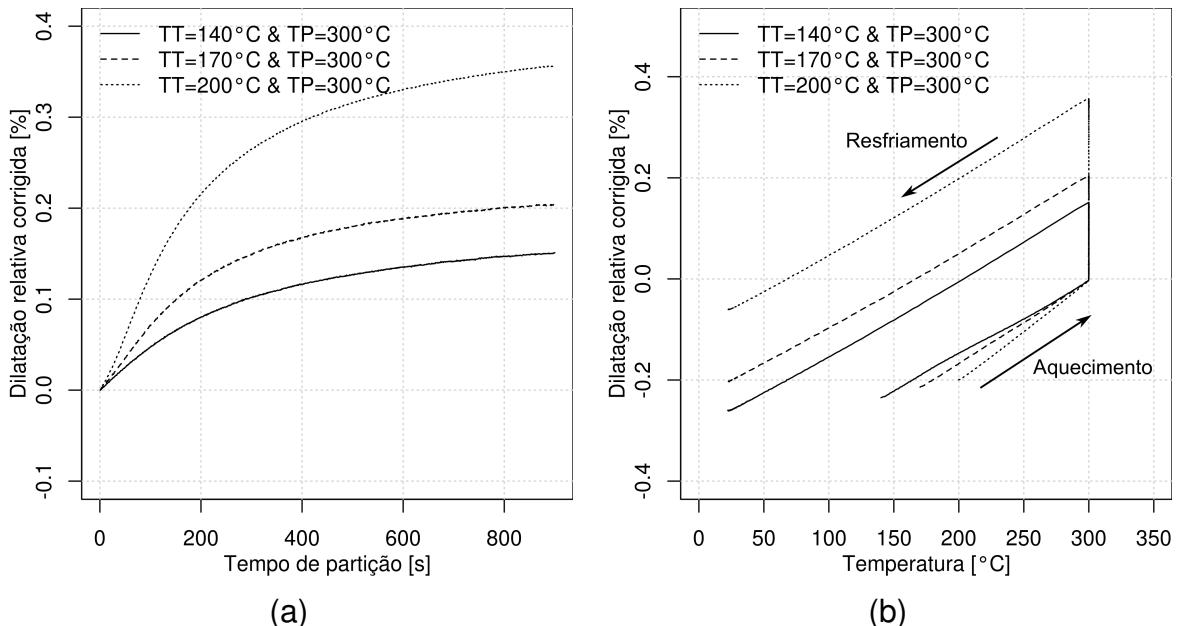


Figura 24 - Curvas de dilatação das amostradas particionadas a 300 °C. (a) Dilatação relativa durante a etapa de participação em função do tempo. (b) Dilatação relativa em função da temperatura.

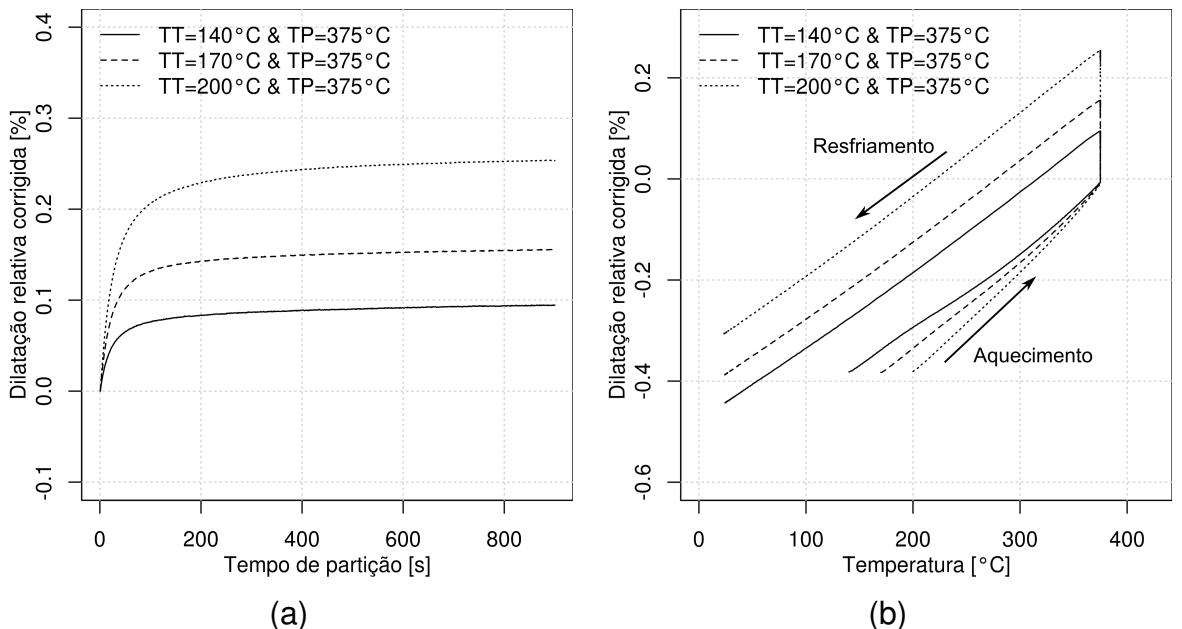


Figura 25 - Curvas de dilatação das amostradas particionadas a 375 °C. (a) Dilatação relativa durante a etapa de participação em função do tempo. (b) Dilatação relativa em função da temperatura.

peradas a 140 e 170 °C (figura 22a). Nestas amostras a contração inicial do material é procedida por uma pequena dilatação. Em todas as outras amostras há significativa expansão volumétrica durante os primeiros instantes de participação. Nas amostras particionadas a 450 °C (figura 26) o período de expansão volumétrica é curto (cerca de 60

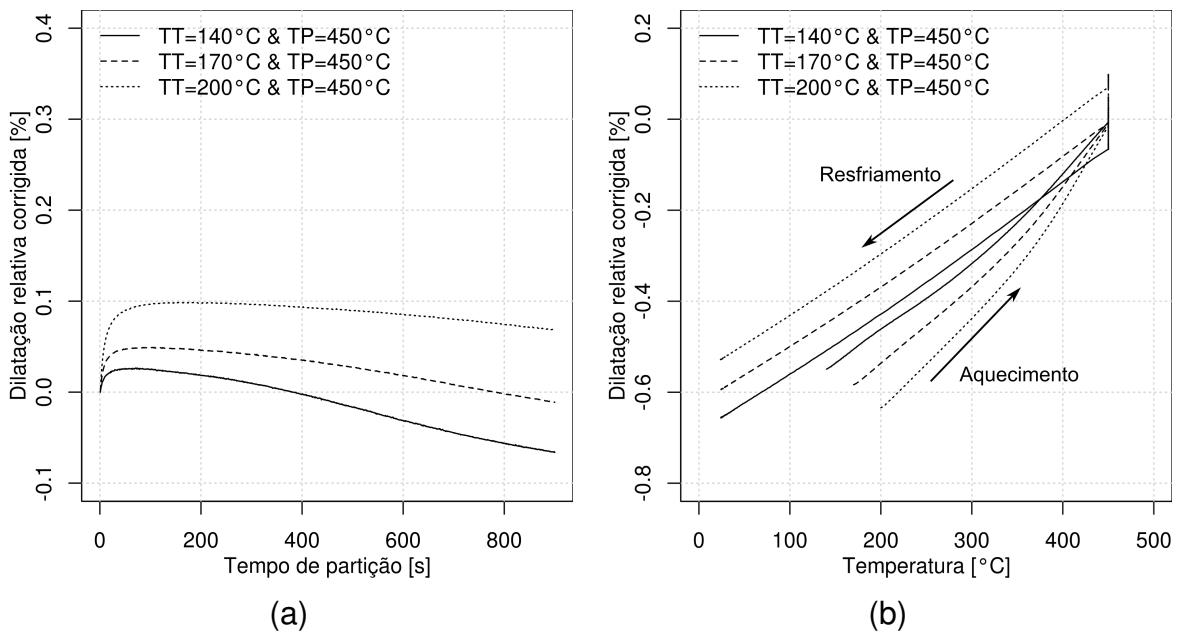


Figura 26 - Curvas de dilatação das amostradas particionadas a 450 °C. (a) Dilatação relativa durante a etapa de partição em função do tempo. (b) Dilatação relativa em função da temperatura.

segundos) e no intervalo de tempo subsequente ocorre a contração das amostras.

As mudanças no comprimento das amostras particionadas em temperaturas maiores que 200 °C não podem ser explicadas pela partição de carbono segundo o modelo ERC e, portanto, são indicativos da ocorrência de reações competitivas que consomem a austenita na etapa de partição. Uma vez que as temperaturas de partição utilizadas neste trabalho são semelhantes às utilizadas no tratamento de austêmpera nos ADIs, a suspeita óbvia é que as ilhas de austenita não-transformadas são gradativamente consumidas pela reação bainítica (formação de ausferrita) durante a partição. Como nos ADIs, a reação bainítica também deve funcionar como mecanismo de enriquecimento em carbono da austenita, desde que a precipitação de carbonetos do segundo estágio da reação seja retardada.

Observa-se também uma tendência bastante clara de que temperaturas maiores têmpera levam a maiores expansões volumétricas durante a etapa de partição. Isso decorre das maiores quantidades de austenita não-transformada presentes para temperaturas maiores têmpera, disponível para decompor para o produto bainítico durante a etapa isotérmica de partição. Além disso, as amostras particionadas a 300 °C foram as que sofreram maior expansão (em torno de 0,35% para a amostra temperada a 200 °C). Por outro lado, a contração observada durante a etapa de partição a 450 °C (figura 26a) é tão maior quanto maior a temperatura de têmpera.

No que diz respeito ao aspecto cinético da transformação isotérmica, nota-se que

as curvas de dilatação não apresentam uma etapa inicial lenta, tal qual é observada nas curvas cinéticas características previstas pelo modelo de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK). Isso possivelmente decorre da formação de núcleos do produto bainítico durante o aquecimento desde a temperatura de têmpera até a temperatura de partição. Outra possível hipótese é que as placas de martensita formadas durante a têmpera exercem algum efeito catalizador na reação isotérmica, diminuindo a barreira de ativação para nucleação da nova fase. Hipótese semelhante foi elaborada por Oka e Okamoto (1988) para justificar a aceleração da reação bainítica (*swing back*) em temperaturas próximas ao Ms em aços carbono.

Outra característica a ser notada é a ocorrência, durante o resfriamento final, da formação de martensita a partir da austenita que não foi suficientemente enriquecida em carbono após o término da etapa de partição. Pelas figuras 22b e 23b observa-se uma expansão associada à reação martensítica durante o resfriamento final nas amostras particionadas a 200 e 250 °C. Conclui-se que a austenita produzida nessas condições, de fato, não adquiriu estabilidade suficiente para ser completamente retida à temperatura ambiente. Por outro lado, nas demais amostras não foi observada expansão semelhante, ou seja, não é observada uma temperatura Ms durante o resfriamento final. Isto é associado a dois motivos: ou a austenita foi completamente estabilizada pela redistribuição de carbono durante a partição, ou a austenita foi completamente consumida pelas reações competitivas. A ocorrência de um ou outro fenômeno é discutida por meio dos resultados de difração de raios X (seção 5.3).

A tabela 5 sumariza as temperaturas Ms determinadas para cada condição estudada. Nas condições em que não houve suficiente estabilização da austenita a temperatura Ms obtida é tão maior quando menor a temperatura de têmpera. Menores temperaturas de têmpera geram maiores quantidades de martensita. Nessa condição há “mais carbono” disponível para ser redistribuído da martensita para a austenita não transformada durante a partição. Consequentemente, a austenita particionada após a têmpera em temperaturas mais baixas acaba adquirindo um caráter mais estável do que a obtida quando a têmpera é feita em temperaturas maiores.

Assumindo que a diminuição da temperatura Ms é consequente do enriquecimento em carbono da austenita, é possível estimar o acréscimo $\Delta\%w_C^\gamma$ em carbono da austenita durante a etapa de partição pela equação de Andrews (equação 6). Nesta equação, o coeficiente de valor 423 que acompanha a variável $\%w_C^\gamma$ significa que o aumento de 1% no teor de carbono da austenita provoca a diminuição de 423 °C na temperatura Ms desta fase. Com base nesse raciocínio, a tabela 6, sumarizando os valores de $\Delta\%w_C^\gamma$ para as condições de tratamento térmico foi obtida.

Tabela 5 - Temperaturas Ms determinadas para cada condição estudada após o processo T&P.

TT [°C]	TP [°C]	Ms [°C]	TT [°C]	TP [°C]	Ms [°C]
140	200	119	140	375	< 25
170	200	148	170	375	< 25
200	200	168	200	375	< 25
140	250	35	140	450	< 25
170	250	77	170	450	< 25
200	250	109	200	450	< 25
140	300	< 25			
170	300	< 25			
200	300	< 25			

Tabela 6 - Estimativa da variação no teor de carbono da austenita ($\Delta\%w_C^\gamma$) após o processo T&P para cada condição de tratamento térmico.

TT [°C]	TP [°C]	$\Delta\%w_C^\gamma$	TT [°C]	TP	$\Delta\%w_C^\gamma$
140	200	0,26	140	375	> 0,48
170	200	0,19	170	375	> 0,48
200	200	0,15	200	375	> 0,48
140	250	0,46	140	450	> 0,48
170	250	0,36	170	450	> 0,48
200	250	0,29	200	450	> 0,48
140	300	> 0,48			
170	300	> 0,48			
200	300	> 0,48			

5.2.3 Resposta dilatométrica durante ciclos térmicos de austêmpera

Uma vez que foram observadas expansões volumétricas significativas durante a etapa de partição do processo T&P e foi levantada a hipótese de que estas variações no comprimento estariam associadas a reações semelhantes às observadas durante a produção de ADIs, tratamentos isotérmicos de austêmpera foram realizados para se determinar o comportamento cinético da reação bainítica no ferro nodular estudado. A figura 27 ilustra este comportamento durante o patamar isotérmico de austêmpera.

Observa-se que em todas as condições estudadas há sensível expansão das amostras. Com exceção das amostras austemperadas a 200 °C, pode-se concluir

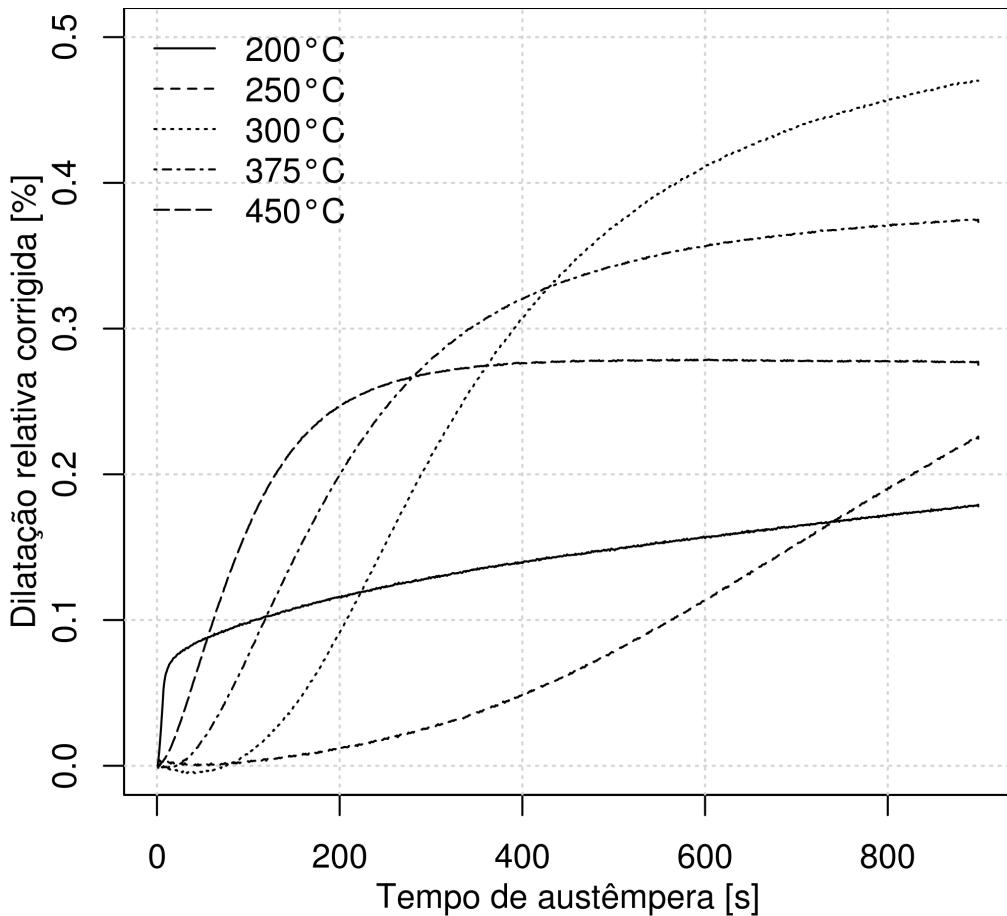


Figura 27 - Curvas de dilatação das amostradas tratadas isotermicamente entre 200 e 450 °C.

em todas as condições as curvas dilatométricas apresentaram um formato sigmoidal característico, compatível com a descrição cinética prevista pela equação de JMAK. Isto é interpretado pela lenta cinética no começo da transformação, associada à etapa de nucleação da fase produto, procedida por uma rápida expansão, relacionada ao crescimento do produto bainítico.

Dentre as amostras tratadas entre 300 e 450 °C, menores temperaturas de tratamento isotérmico produziram maiores expansões volumétricas dos corpos de prova. Isto é justificado pela diferença entre os valores dos coeficientes de expansão térmica da austenita e da ferrita, maior para a primeira a fase. Como pode ser observado na figura 28, estas diferenças afetam a dilatação produzida pela formação da ferrita (fase cúbica de corpo centrado) a partir da austenita (fase cúbica de face centrada). A mesma justificativa pode ser utilizada para explicar os resultados obtidos nas amostras tratadas pelo processo T&P.

O tratamento de austêmpera da amostra tratada a 200 °C é essencialmente o mesmo aplicado no processo T&P nas temperaturas de têmpera e partição de 200

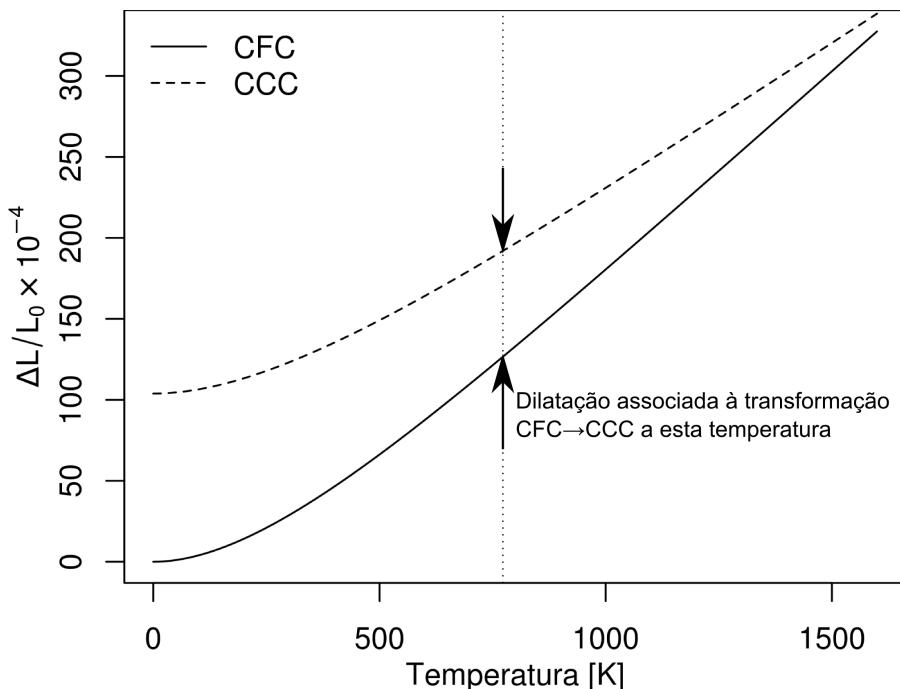


Figura 28 - Dilatação térmica relativa ($\Delta L/L_0$) das fases cúbica de corpo centrado (CCC) e cúbica de corpo centrado (CFC). Curvas calculadas por meio das equações empíricas obtidas por (BOHEMEN, 2013).

°C. Nessa situação, a forte expansão observada no início do tratamento térmico é decorrente da transformação martensítica, haja vista esta temperatura de austêmpera é inferior à temperatura Ms. A dilatação subsequente, no entanto, não é completamente compatível com modelo JMAK e pode ser associada à partição de carbono da martensita para a austenita, precipitação de carbonetos no interior da martensita, ou mesmo a ocorrência da decomposição da austenita abaixo da temperatura Ms.

A amostra austemperada a 450 °C não apresentou contração durante a etapa isotérmica, ao contrário das amostras temperadas e particionadas na mesma temperatura. Dessa forma, descarta-se a hipótese de que a contração volumétrica nas amostras submetidas ao ciclo têmpera e partição a 450 °C esteja associada à reação bainítica durante a etapa de partição e devem estar associadas à precipitação de carbonetos no revenimento da martensita. Isso é compatível com a literatura sobre o assunto, que indica que tanto a precipitação de carbonetos de transição, quanto a precipitação da cementita levam à contração do material (MORRA; BÖTTGER; MITTEMEIJER, 2001).

5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X *IN SITU*

O mapa de cores da figura 29 mostra a evolução dos padrões de difração ao etapa de partição da amostra temperada a 170 °C e particionada a 300 °C. Nesta figura as tonalidades representam a raiz quadrada da intensidade das reflexões do experimento de difração. É possível observar a evolução de diferentes picos associados ao obedecimento das condições de difração da austenita (fase γ) e da ferrita/martensita (fase α).

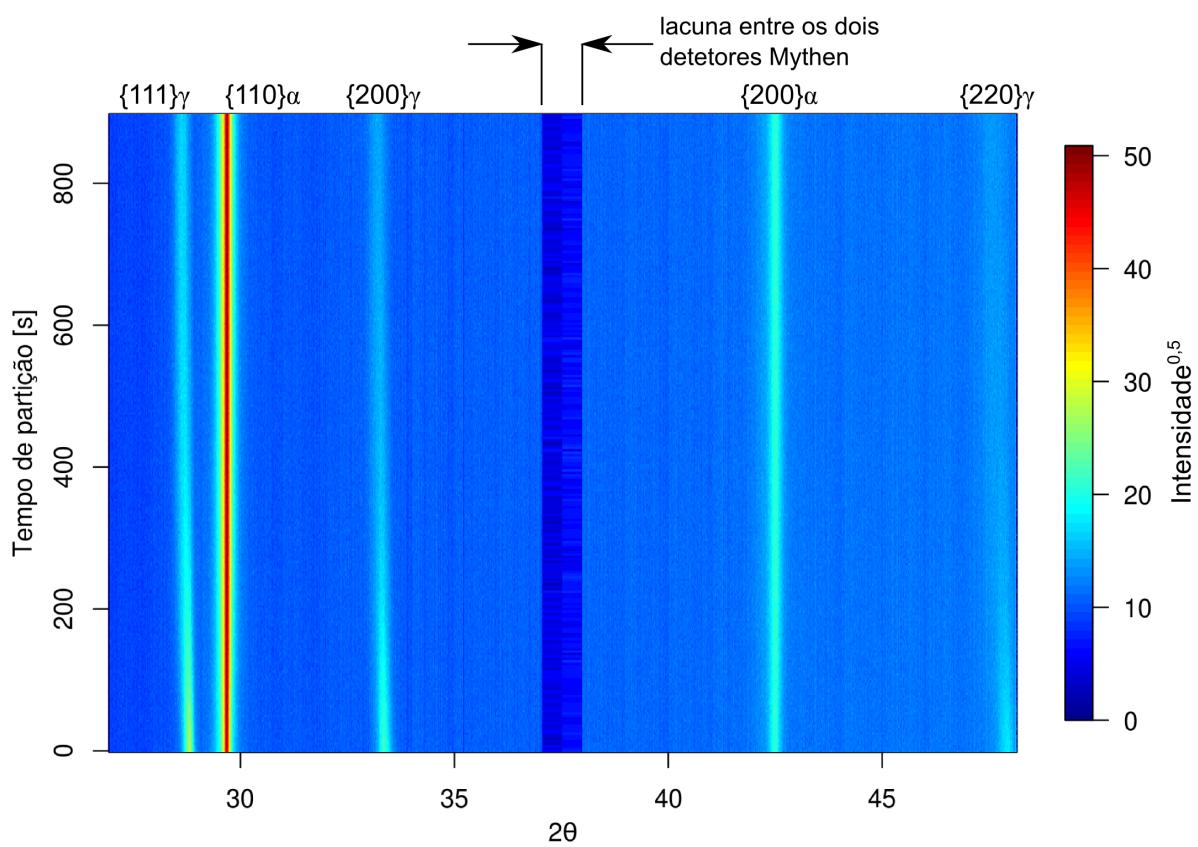


Figura 29 - Mapa de cores representado a evolução dos picos de difração da austenita (γ) e da ferrita (α) ao longo da etapa de partição. No eixo das abscissas é representado o ângulo de difração 2θ , enquanto no eixo das ordenadas é representado o tempo de partição em segundos. As tonalidades de cores correspondem à raiz quadrada da intensidade segundo a escala mostrado ao lado do mapa.

Na figura 30 é possível ver em detalhe o mapa de cores da figura 29. É possível observar dois principais comportamentos: o deslocamento do pico 111 da austenita para ângulos menores de difração e sua diminuição de intensidade ao longo da etapa de partição. A lei de Bragg (equação 13) prevê que valores menores do ângulo 2θ

estão associados a maiores distâncias interplanares e, consequentemente, a maiores parâmetros de rede. Por sua vez, o aumento do parâmetro de rede é associado ao enriquecimento em carbono da austenita. A diminuição da intensidade do pico da austenita é interpretado pelo consumo da fase por uma reação competitiva, confirmando os resultados de dilatometria.

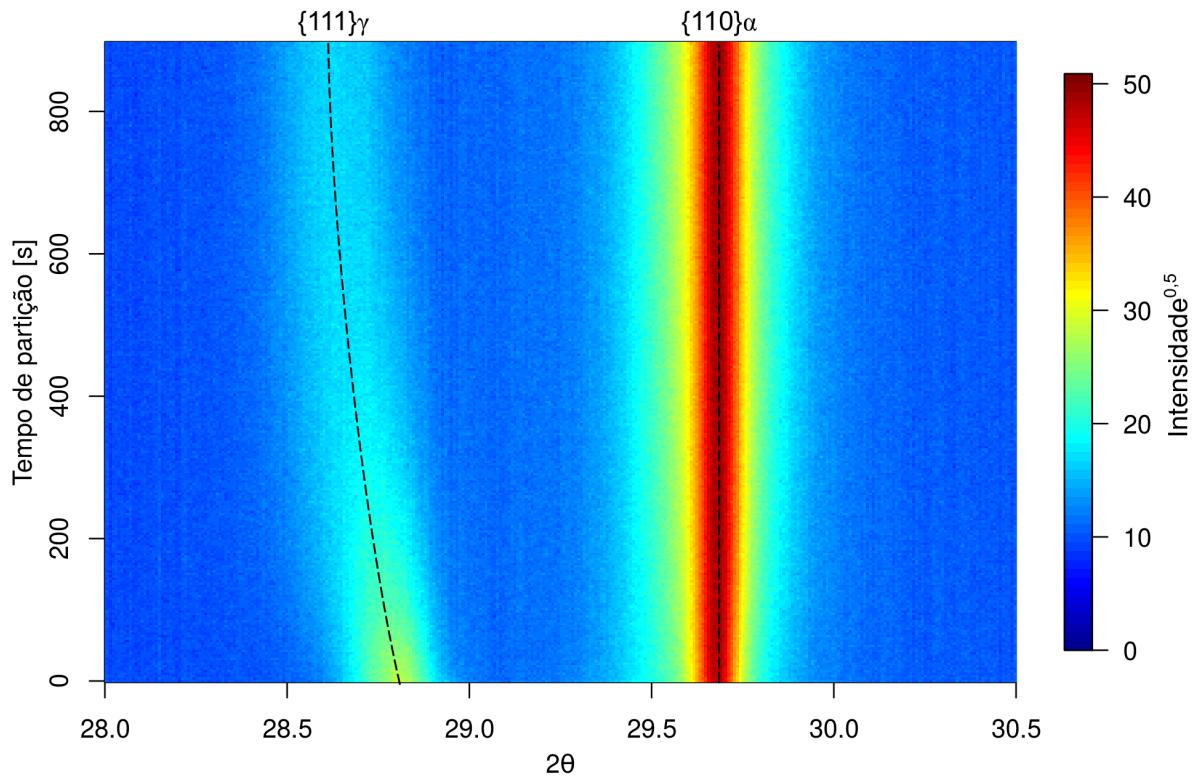


Figura 30 - Detalhe do mapa de cores mostrado na figura 29.

As figuras 31 a 35 mostram os resultados de difração tratados para determinação da fração do produto isotérmico ($f_{\alpha\text{-iso}}$) formado durante a etapa de partição e a variação do teor de carbono dissolvido na austenita ($\Delta\%w_C^\gamma$), obtido pela relação de Dyson e Holmes (equação 14).

Observam-se comportamentos semelhantes aos constatados nos resultados de dilatometria. Nota-se que, dentre as amostras particionadas a 200 °C, há, de fato, a formação de uma pequena quantidade do produto α -iso na amostra temperada a 200 °C (figura 31a). No entanto, o enriquecimento em carbono da austenita é praticamente imperceptível pela análise das curvas da figura 31b. Esse resultado vai contra a observação feita pelos resultados de dilatometria de que mesmo nas condições partição a 200 °C a temperatura M_s diminui consideravelmente (vide tabela 5).

Nas demais condições de tratamento térmico também é possível observar substancial aumento da fração volumétrica da fase cúbica de corpo centrado (α) e consequente diminuição da fração volumétrica da austenita não transformada. Confirmando

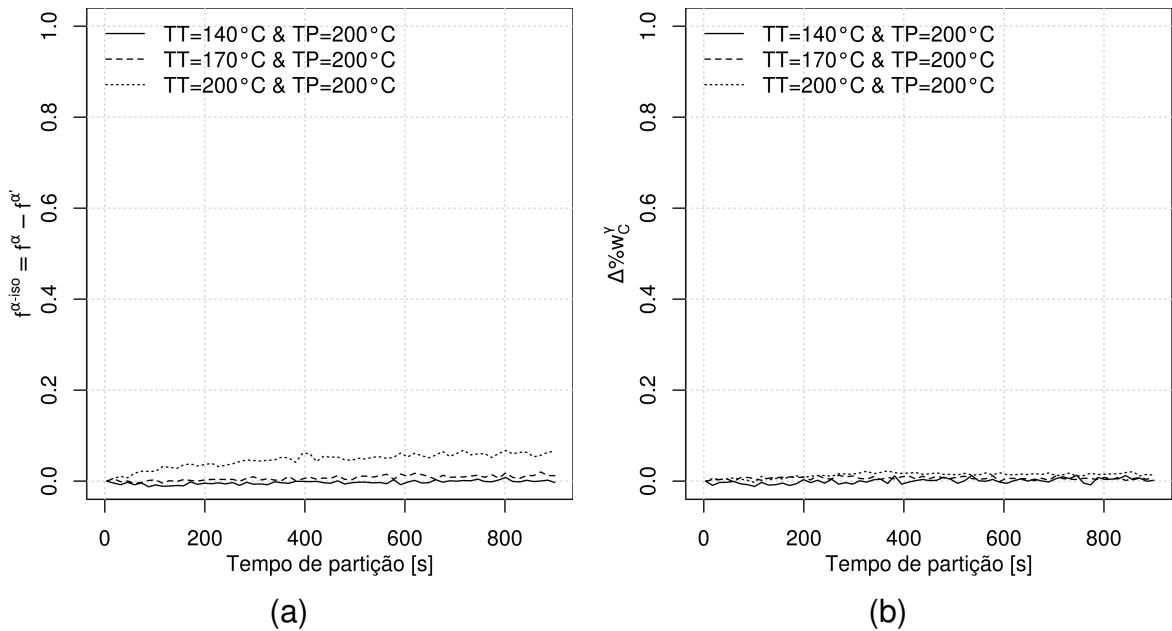


Figura 31 - Fração volumétrica do produto isotérmico formado durante a partição (a) e teor de carbono dissolvido na austenita (b) para as amostradas particionadas a 200 °C.

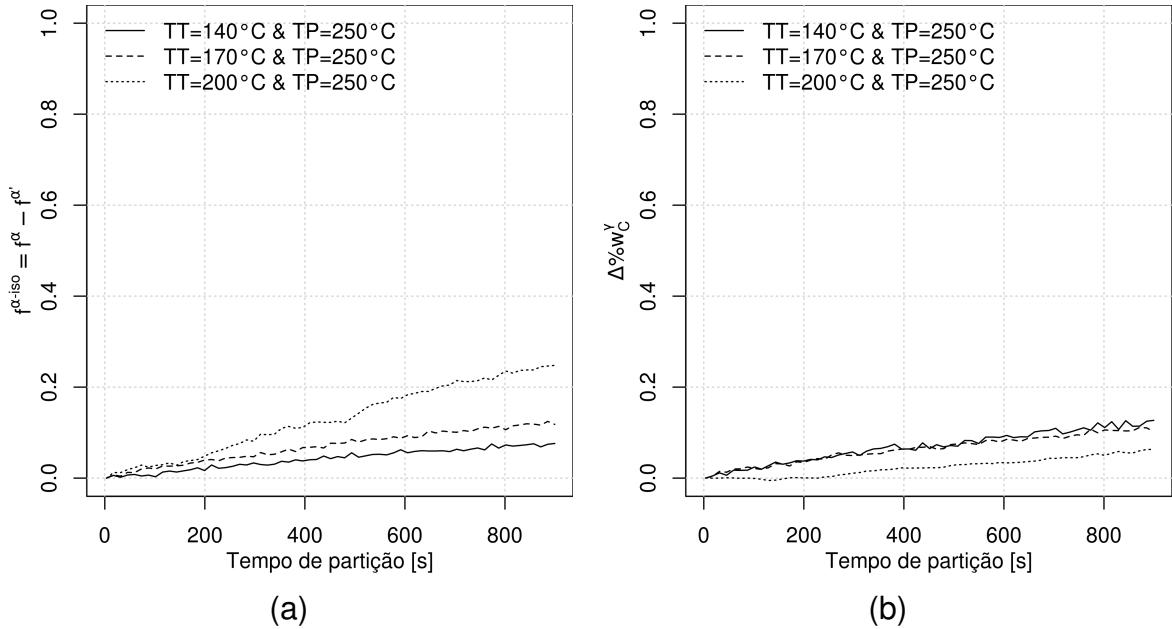


Figura 32 - Fração volumétrica do produto isotérmico formado durante a partição (a) e teor de carbono dissolvido na austenita (b) para as amostradas particionadas a 250 °C.

os resultados apontados pela dilatometria, maiores temperaturas de têmpera produziram maiores frações do produto isotérmico. Em contrapartida, com exceção das amostras particionadas a 450 °C, o enriquecimento em carbono da austenita também é significativo. Além disso, o comportamento das curvas de variação do carbono na

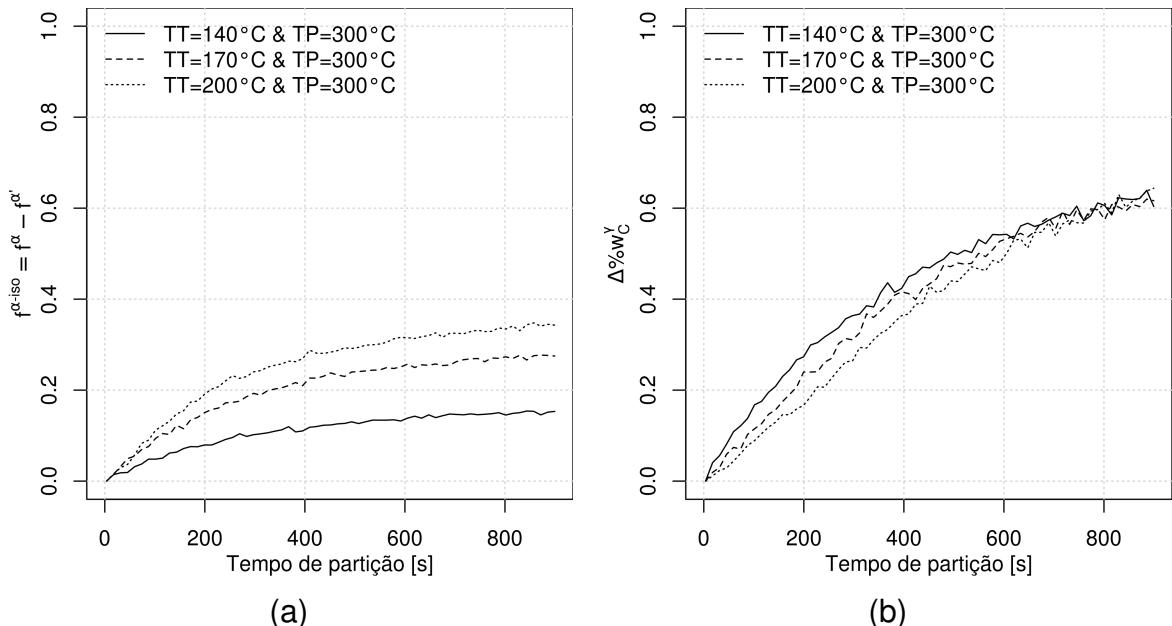


Figura 33 - Fração volumétrica do produto isotérmico formado durante a partição (a) e teor de carbono dissolvido na austenita (b) para as amostradas particionadas a 300 °C.

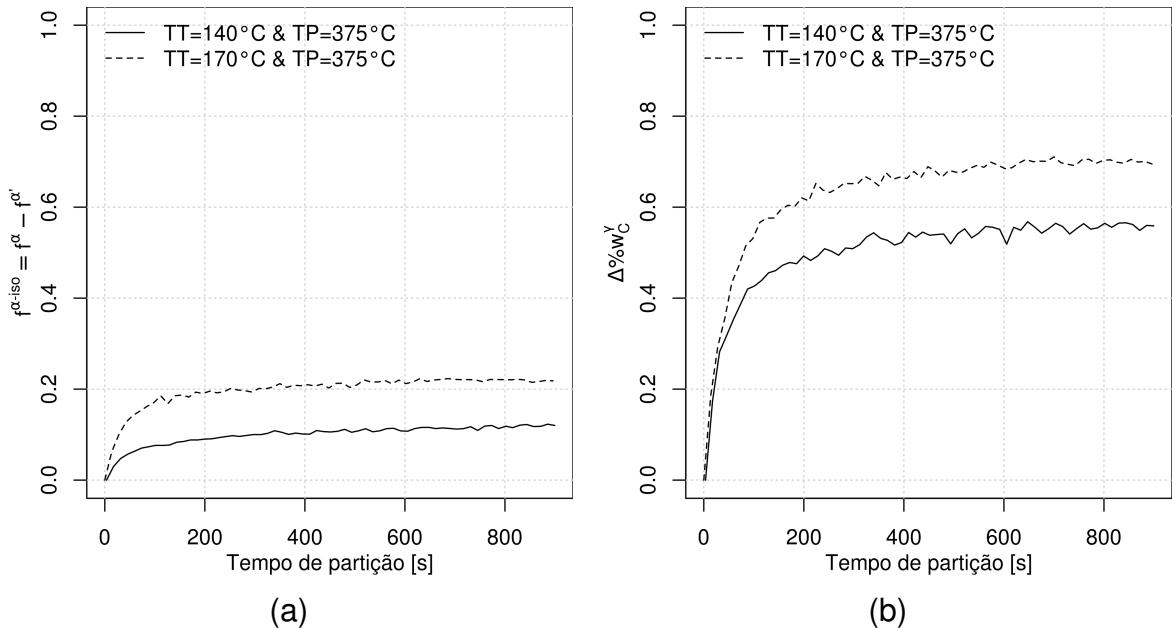


Figura 34 - Fração volumétrica do produto isotérmico formado durante a partição (a) e teor de carbono dissolvido na austenita (b) para as amostradas particionadas a 375 °C.

austenita é bastante similar às curvas de fração transformada. Isso leva à conclusão de que a formação do produto isotérmico α -iso contribui fortemente para o enriquecimento em carbono e estabilização da austenita.

Nas amostras particionadas a 300 °C, após os 15 minutos da etapa de partição

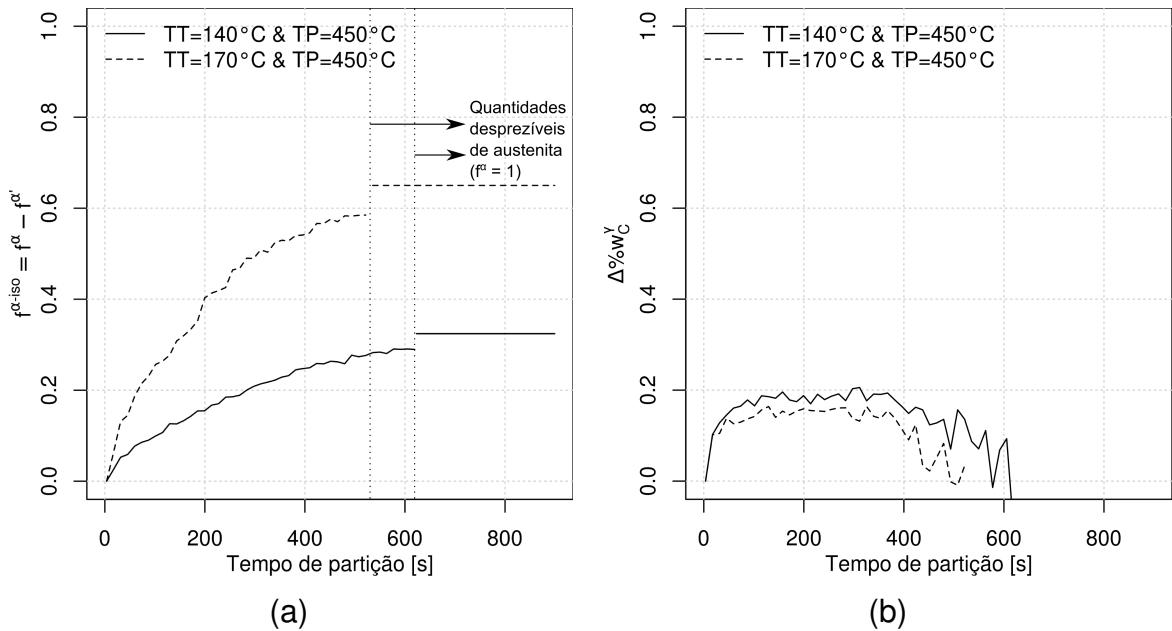


Figura 35 - Fração volumétrica do produto isotérmico formado durante a participação (a) e teor de carbono dissolvido na austenita (b) para as amostradas particionadas a 450 °C.

todas as condições de têmpera produziram aproximadamente o mesmo acréscimo no teor de carbono de austenita, cerca de 0,6% (figura 33b). O que se mostra diferente entre as três diferentes condições de têmpera é o comportamento cinético nos primeiros segundos da etapa de participação: a amostra temperada a 140 °C leva ao enriquecimento em carbono da austenita de forma mais rápida do que nas demais condições. Esse resultado complementa a análise feita com os resultados de dilatometria. Parece razoável concluir que a quantidade de martensita formada durante a etapa de têmpera — tanto maior, quanto menor a temperatura de têmpera — desempenha papel fundamental na cinética da reação isotérmica.

As amostras particionadas a 375 °C não apresentam a mesma convergência do teor de carbono na austenita após a etapa de participação. A condição de têmpera a 170 °C produziu cerca de 0,7% de acréscimo no teor de carbono da austenita, contra 0,6% obtido para a amostra temperada a 140 °C. Nessa situação, diferenças no comportamento cinético não foram observadas.

Nas amostras tratadas a 450 °C observa-se uma descontinuidade nas curvas de fração transformada (figura 35a). Isto é consequente da dificuldade da rotina numérica quantificar as quantidades muito pequenas de austenita restantes no final da etapa de participação. Esta foi a única condição de participação que levou ao consumo completo da austenita ao final da etapa de participação. Por este motivo, o teor de carbono dissolvido na austenita gerou resultados bastante ruidosos para os instantes finais de participação

(figura 35b). Dessa forma, embora se observe uma aparente diminuição no teor de carbono da austenita ao final da partição, esta conclusão pode estar sendo prejudicada pelo método de medição em si.

5.3.1 Carbono dissolvido na martensita particionada/ferrita formada isotermicamente

Assumindo que as únicas fases presentes na matriz do ferro fundido são a austenita γ e a martensita particionada/ferrita isotérmica α , o teor de carbono médio dissolvido na fase α pode ser determinado a partir dos resultados de DRX utilizando as equações de balanço de massa de carbono e de balanço das quantidades das fases:

$$\%w_C^\alpha \cdot f^\alpha + \%w_C^\gamma \cdot f^\gamma = \%w_C^0 \quad (18a)$$

$$f^\alpha + f^\gamma = 1 \quad (18b)$$

em que w_C^α e w_C^γ são as porcentagens em massa de carbono dissolvido nas fases α e γ , respectivamente, w_C^0 é o teor de carbono inicial dissolvido na austenita e f^α e f^γ são as frações volumétricas de α e γ . A partir das equações acima e, assumindo o teor de carbono inicial da austenita determinado pelos cálculos termodinâmicos pelo Thermo-Calc® (0,76%, segundo a tabela 3, a evolução do teor de carbono na ferrita/martensita ao longo da etapa de partição foi determinada para cada condição estudada, sendo mostrada na figura 36.

Nota-se que nas condições de partição a 450 °C há uma inicial diminuição do carbono na fase α , seguida de um rápido aumento, até o reestabelecimento da fração inicial de carbono. Esse resultado é incompatível com a segunda lei da termodinâmica, pois o enriquecimento em carbono da ferrita ao longo de um tratamento isotérmico provocaria o aumento da energia livre do sistema. O que acontece nesta situação é que, como as equações 18 não incorporam no balanço de massa a presença de uma terceira fase, a precipitação de uma terceira fase rica em carbono levaria a esse tipo de distorção dos resultados. Dessa forma, o acréscimo do teor de carbono observado para a fase α é provavelmente decorrente da precipitação de cementita no segundo estágio da reação baínitica durante a etapa de partição.

Nas demais condições de partição não são observadas inversões de tendências para o carbono dissolvido em α . É possível observar que em todos os casos ocorre o empobrecimento monotônico do carbono médio. No entanto, em nenhum caso o

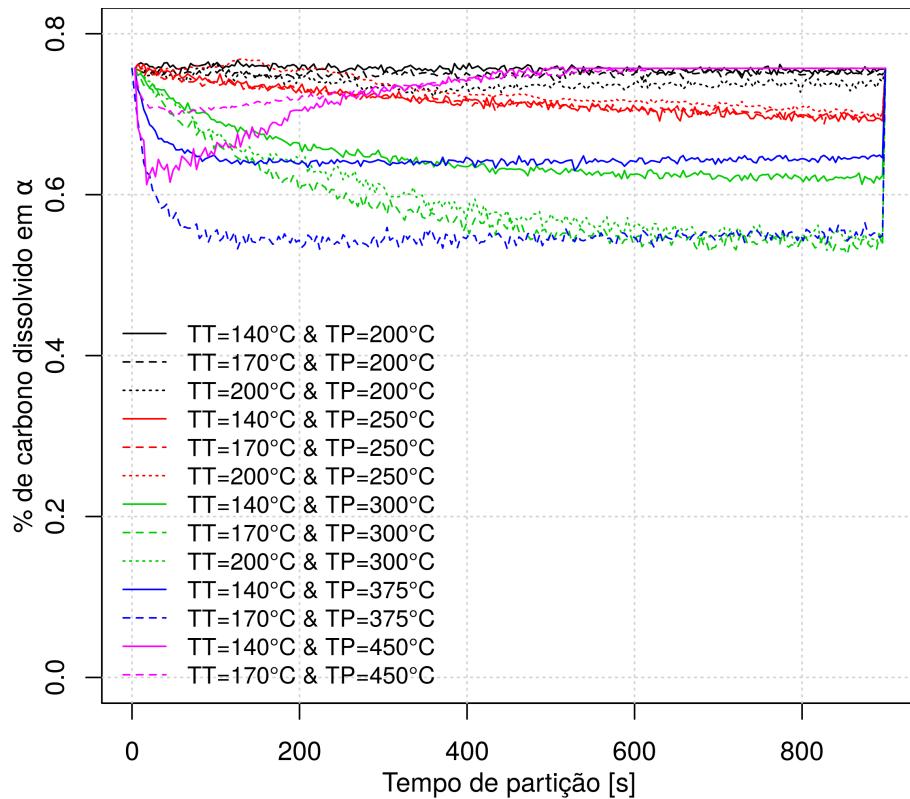


Figura 36 - Teor de carbono dissolvido na ferrita/martensita em função do tempo de partição.

teor de carbono ficou abaixo de 0,5%. Essa composição é correspondente à de martensita de médio carbono e, portanto, conclui-se que nem todo o potencial de enriquecimento da austenita foi atingido. Este teor de carbono dissolvido em α pode ser justificado ou pela permanência da supersaturação de carbono na martensita mesmo após a etapa de partição, ou pela precipitação de carbonetos de revenimento na martensita.

Face a essas observações, formula-se a hipótese de que o principal mecanismo de enriquecimento em carbono da austenita nas amostras temperadas e particionadas é, de fato, a reação isotérmica durante a etapa de partição e que a partição de carbono da martensita para a austenita é mínima, ou não chega a ocorrer, prevalecendo a supersaturação da martensita, ou a precipitação de carbonetos de revenimento.

5.3.2 Quantidades finais de austenita após o resfriamento final

A figura 37 mostra o difratograma obtido após o resfriamento final da amostra temperada a 170 °C e particionada a 300 °C. Os picos de difração indexados das

fases α e γ foram utilizados para quantificar a fração de austenita retida. A tabela 7 sumariza as quantidades de austenita retida e as variações de carbono na austenita produzidas para cada condição de tratamento térmico.

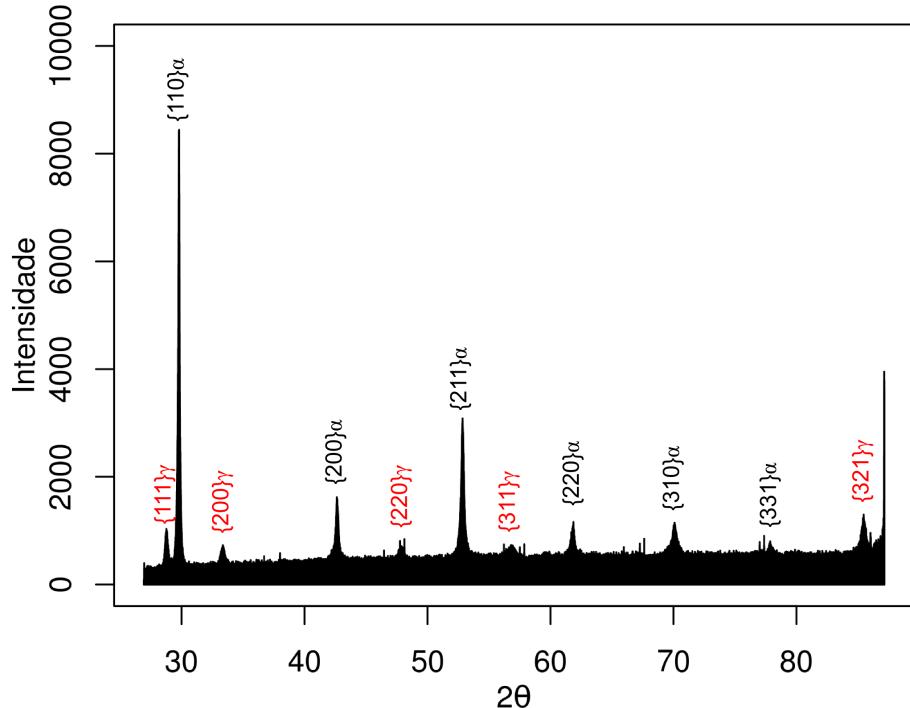


Figura 37 - Difratograma da amostra temperada a 170 °C e particionada a 300 °C obtido pela varredura de 2θ entre 26 e 86°.

Tabela 7 - Frações volumétricas de austenita retida (f^γ) e variações nas porcentagens de carbono dissolvidas na austenita ($\Delta\%w_C^\gamma$) após o processo T&P para cada condição estudada.

TT [°C]	TP [°C]	f^γ	$\Delta\%w_C^\gamma$	TT [°C]	TP [°C]	f^γ	$\Delta\%w_C^\gamma$
140	200	0,22	0,01	140	375	0,16	0,57
170	200	0,20	0,01	170	375	0,23	0,71
200	200	0,21	0,01				
140	250	0,22	0,13	140	450	0	-
170	250	0,23	0,10	170	450	0	-
200	250	0,27	0,06				
140	300	0,14	0,60				
170	300	0,15	0,62				
200	300	0,15	0,64				

Como pode ser notado, as condições de partição a 200 e 250 °C produziram as maiores quantidades de austenita retida ao processo T&P. No entanto, deve ser res-

saltado que nessas condições a austenita não atingiu completa estabilidade à temperatura ambiente pela insuficiente partição de carbono. Dessa forma, nessas amostras há significativas quantidades de martensita fresca formada durante o resfriamento final que, por não ter sido submetida a processo subsequente de revenimento, deve conferir caráter frágil ao material.

Como já fora pontuado anteriormente, as amostras particionadas a 450 °C tiveram toda a austenita consumida pela reação isotérmica durante a etapa de partição e, portanto, não apresentam austenita à temperatura ambiente.

As amostras particionadas a 300 e 375 °C foram as únicas que conseguiram reter completamente a austenita enriquecida em carbono durante a etapa de partição. As amostras particionadas a 375 °C apresentaram frações de austenita ligeiramente superiores às encontradas nas amostras particionadas a 300 °C. A condição de têmpera a 170 °C e partição a 375 °C foi a que apresentou maior retenção de austenita.

Em comparação com as estimativas de $\Delta\%w_C^\gamma$ feitas a partir dos resultados de dilatometria (tabela 6), os valores determinados pela dilatometria mostraram-se consistentemente mais elevados. Com efeito, como já discutido, os resultados de DRX mostram variações desprezíveis no carbono dissolvido na austenita durante as etapas de partição a 200 °C. No entanto, considerável diminuição da temperatura Ms foi observada para estas condições nos experimentos de dilatometria. É possível que esta diferença resulta de outros mecanismos de diminuição da temperatura Ms não previstos pela equação de Andrews. Por exemplo, o tamanho dos blocos não transformados de austenita a redistribuição do carbono em seu interior para as discordâncias (formação de atmosferas de Cottrell) poderiam exercer alguma influência sobre a estabilidade da austenita.

Os resultados expostos na tabela 7 também foram comparados com os valores previstos pelo modelo de equilíbrio restrinrido de carbono, tal como descrito na seção 3.4.1.2. Na figura 38 a curva sólida representam os valores previstos pelo modelo ERC, construído utilizando como parâmetro de entrada o teor de carbono da austenita calculado pelo software Thermo-Calc® (i.e., 0,76%). Os dados experimentais são apresentados na forma de pontos superpostos à figura.

Nota-se que, com exceção das amostras temperadas a 200 °C, todas as condições apresentaram frações volumétricas de austenita consideravelmente inferiores à previsão do modelo ERC. Isso é provavelmente decorre do fato de que nem todo o potencial de partição de carbono foi atingido após o tratamento térmico em função da não-eliminação da supersaturação do carbono da austenita, ou pela precipitação de carbonetos do revenimento, como pontuado na seção 5.3.1.

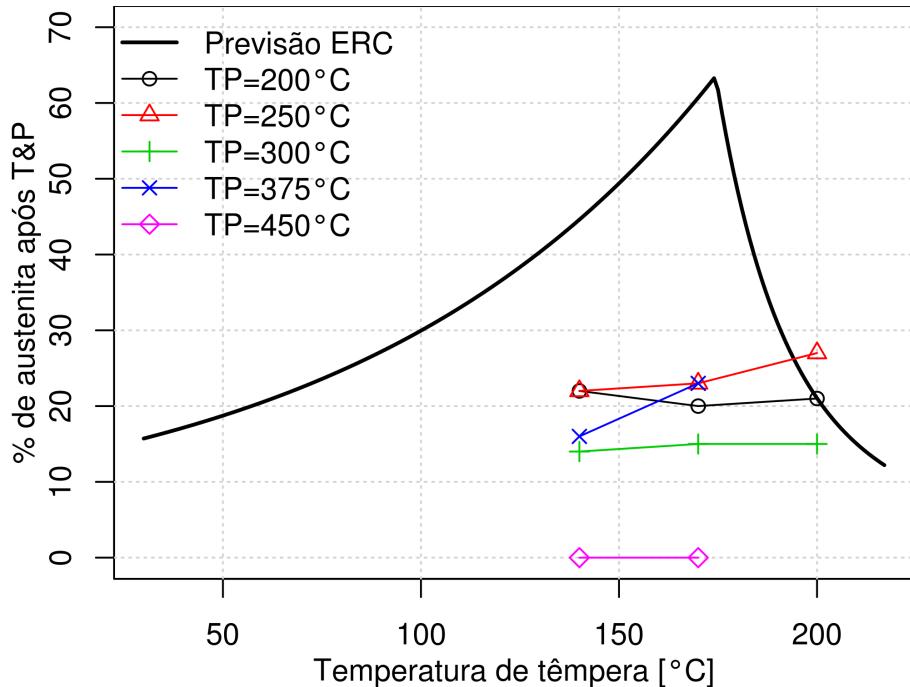


Figura 38 - Comparação da porcentagem de austenita (em volume) prevista com a obtida experimentalmente após a aplicação do processo T&P.

5.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

5.4.1 Microscopia óptica

A figura 39 mostra a microestrutura da amostra austenitizada a 880 °C e temperada à temperatura ambiente no dilatômetro Bähr. Além dos nódulos de grafita do ferro fundido, nota-se a presença de martensita em morfologia de placas, colorida em tons azulados castanhos, e áreas brancas presentes entre as placas de martensita. Essa tonalidade branca corresponde à resposta da fase austenita quando exposta ao reagente Beraha.

As figuras 40a e 40b mostram a microestrutura da amostra temperada a 140 °C e particionada a 300 °C. Em baixo aumento (100x) é possível observar extensas áreas brancas, associadas a regiões com maior predominância de austenita retida. Por sua vez, a localização da austenita é relacionada aos contornos de célula eutética formados durante a solidificação. Devido à segregação de elementos gamagênicos para estas regiões, espera-se que uma quantidade maior de austenita retida seja observada nesses locais. Esse mesmo comportamento é observado nas demais amostras tratadas termicamente.

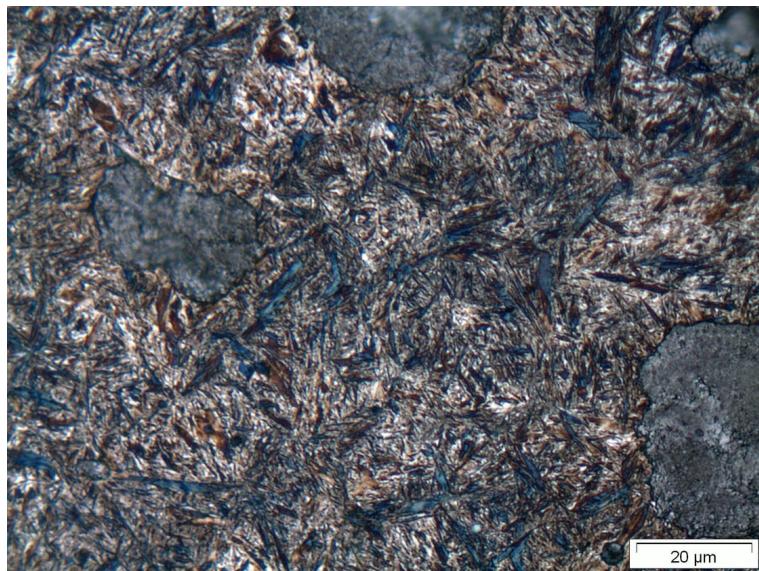


Figura 39 - Imagens obtidas por microscopia óptica da amostra temperada a temperatura ambiente. Aumento de 1000x.

Em maiores aumentos (figura 40b) nota-se a presença de placas mais grosseiras, correlatas a placas de martensita formadas durante a etapa de têmpera do processo T&P, e um produto muito mais refinado, associado ao produto isotérmico formado durante a partição. A morfologia desse produto é característica da bainita isenta de carbonetos, ou ausferrita, observada nos ferros fundidos nodulares austemperados. Adicionalmente, constata-se que as regiões de austenita não se limitam somente aos contornos de célula eutética, mas se estendem também às regiões entrecortadas pelos feixes de ausferrita e placas de martensita.

Nas figuras 41 e 42 são mostradas as microestruturas das amostras também particionadas a 300 °C, mas temperadas nas temperaturas de 170 e 200 °C, respectivamente. Observa-se que, embora os resultados de dilatometria e de difração de raios X apontem a existência de menores quantidades de placas martensita do que na amostra temperada a 140 °C (figura 40b), essa diferença é pouco perceptível na análise microestrutural. Nota-se uma nítida diferença na dimensão longitudinal dos feixes de ausferrita, aparentando ser mais longos quanto maior a temperatura de têmpera. Isso é condizente com a maior repartição do espaço produzida em menores temperaturas de têmpera, tendo em vista as maiores quantidades produzidas de martensita.

Além da mudança da escala dos feixes de ausferrita, a alteração da temperatura de têmpera não parece ter qualquer outro efeito na morfologia do produto isotérmico. Por outro lado, é razoável esperar que mudanças na morfologia da ausferrita sejam observadas para diferentes condições de temperaturas de partição.

As figuras 43 a 46 mostram as microestruturas das amostras temperadas a 170

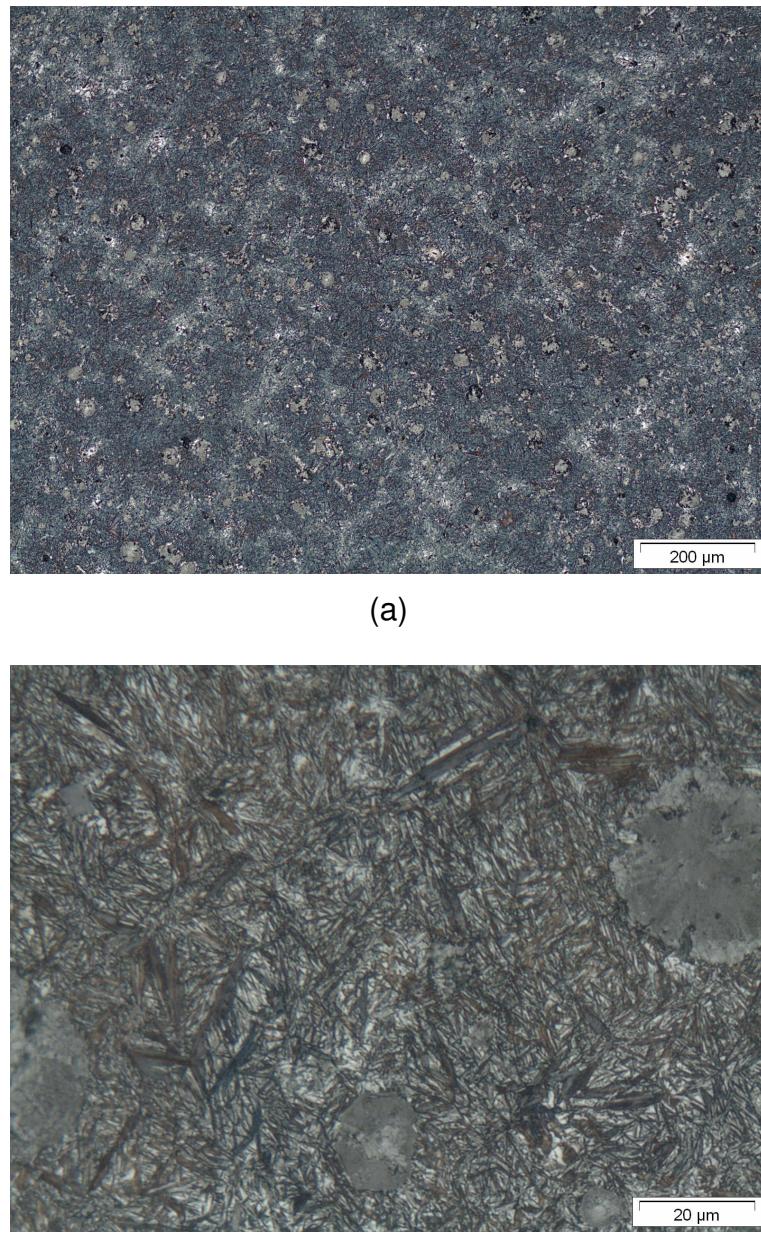


Figura 40 - Imagens obtidas por microscopia óptica da amostra temperada a 140 °C e particionada a 300 °C. (a) Aumento de 100x. (b) Aumento de 1000x.

°C e particionadas a 200, 250, 375 e 450 °C (a amostra particionada a 300 °C é mostrada na figura 42). Para estas condições de tratamento térmico não são esperadas diferenças nas quantidades de placas de martensita formadas durante a etapa de têmpera. Por outro lado, diferenças significativas na morfologia do produto isotérmico são observadas.

Na amostra particionada na temperatura de 200 °C (figura 43) as setas vermelhas indicam a presença de ferrita pró-eutetóide formada durante o resfriamento da temperatura de austenitização até a temperatura de têmpera. A caracterização nesta

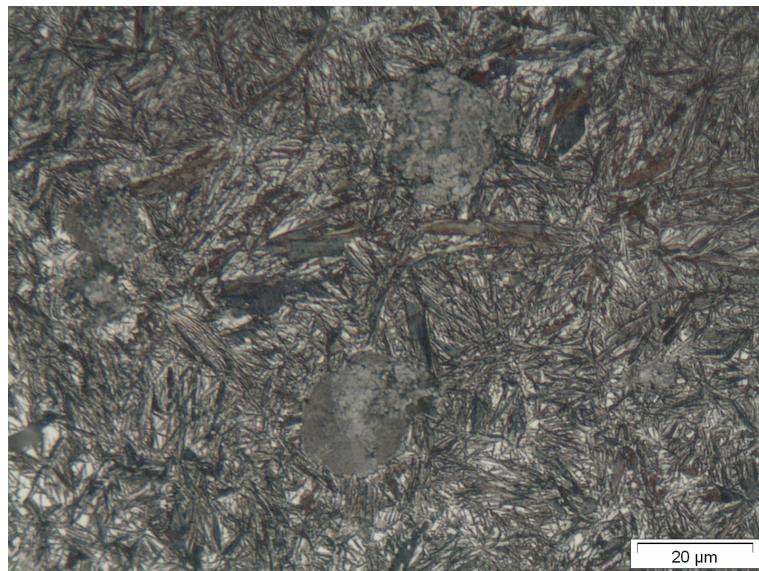


Figura 41 - Imagem obtida por microscopia óptica da amostra temperada a 170 °C e particionada a 300 °C. Aumento de 1000x.

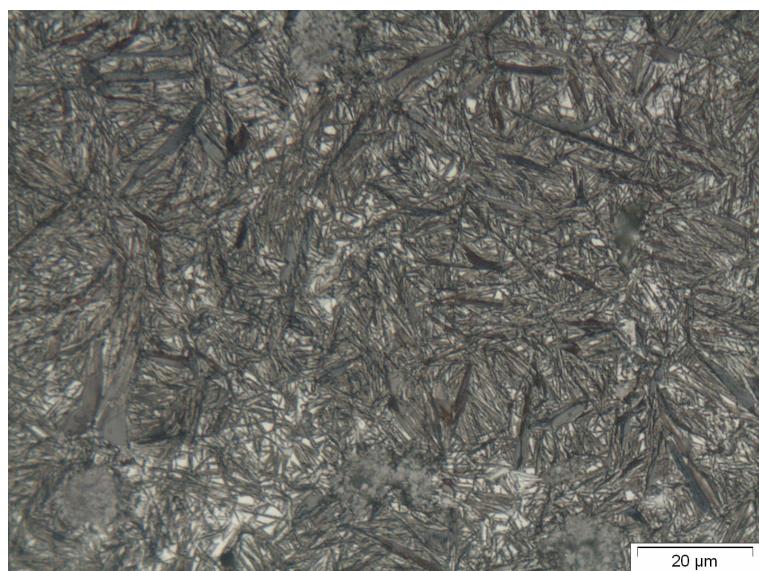


Figura 42 - Imagem obtida por microscopia óptica da amostra temperada a 200 °C e particionada a 300 °C. Aumento de 1000x.

condição foi feita em uma amostra tratada na linha XTMS, na qual taxas de resfriamento menores foram conseguidas. Consequentemente, permitiu-se a formação de pequenas quantidades de ferrita durante o resfriamento, devido à reduzida temperatura do material. Fora esse detalhe, não se observa produtos pró-bainíticos aciculares, como fora observado na condição de partição a 300 °C. De fato, a amostra particionada nesta temperatura se assemelha à obtida na condição temperada (figura 39).

A microestrutura da amostra particionada a 250 °C (figura 44) apresenta extensas

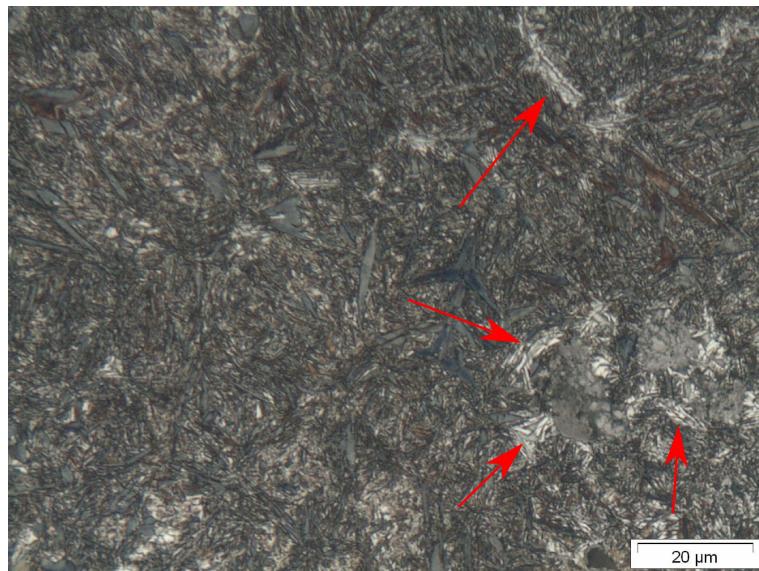


Figura 43 - Imagem obtida por microscopia óptica da amostra temperada a 170 °C e particionada a 200 °C. Aumento de 1000x.

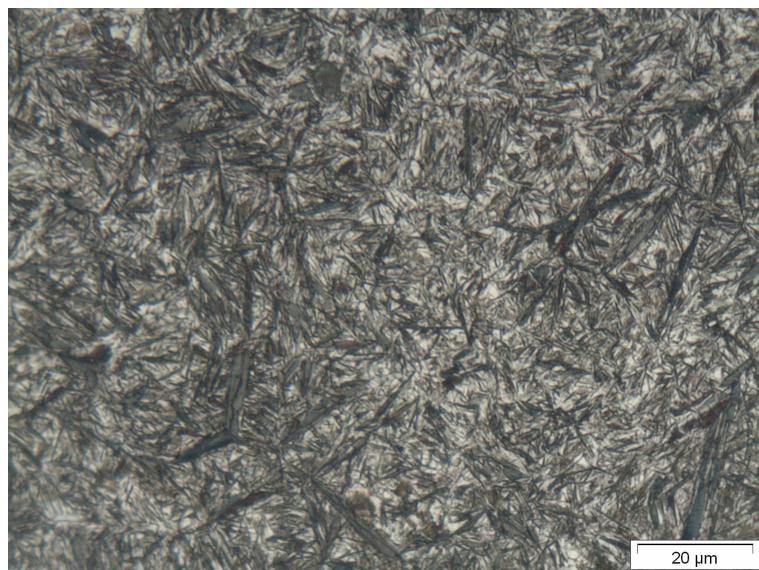


Figura 44 - Imagem obtida por microscopia óptica da amostra temperada a 170 °C e particionada a 250 °C. Aumento de 1000x.

regiões de austenita. No entanto, tendo em vista a estabilidade da austenita produzida nesta condição ($M_s = 77$ °C), é possível que estas regiões na verdade correspondam a uma mistura de austenita e martensita fresca produzida durante o resfriamento final. Observam-se também placas de martensita produzida durante a etapa de têmpera e finos produtos aciculares associados novamente à reação bainítica. Em comparação às imagens das amostras particionadas a 300 °C, nota-se que o produto produzido a 250 °C é mais refinado e é de difícil interpretação apenas por microscopia óptica.

Na amostra tratada isotermicamente a 375 °C (figura 45) o produto isotérmico é

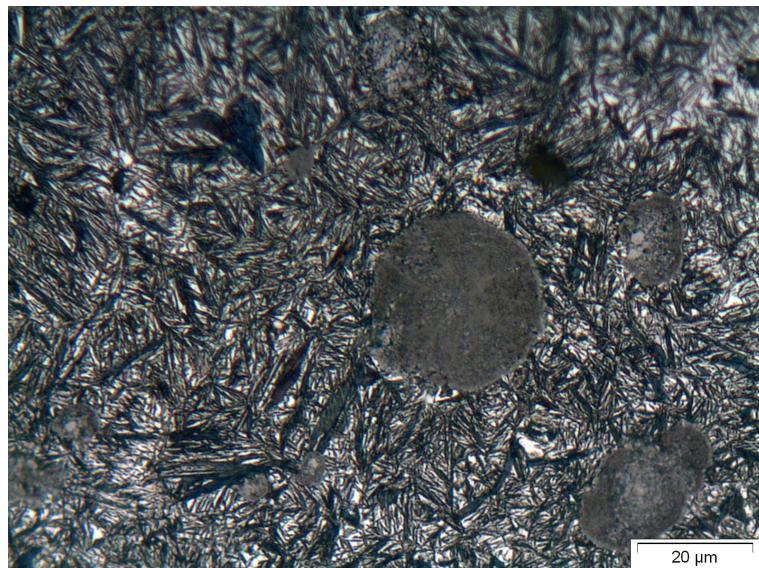


Figura 45 - Imagem obtida por microscopia óptica da amostra temperada a 170 °C e particionada a 375 °C. Aumento de 1000x.

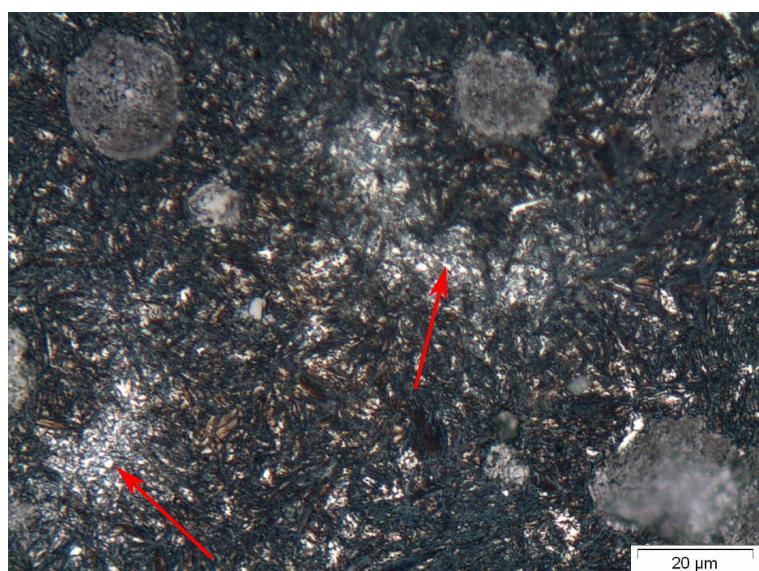


Figura 46 - Imagem obtida por microscopia óptica da amostra temperada a 170 °C e particionada a 450 °C. Aumento de 1000x.

semelhante ao observado a 300 °C, mas apresenta-se na forma de ripas mais grosseiras de ferrita. As regiões brancas nessa amostra são interpretadas sendo puramente austenita estabilizada pelo carbono. Nas amostras particionadas a 450 °C (figura 46), embora não tenham sido quantificados frações volumétricas de austenita pela difração de raios X, observam-se regiões brancas nas regiões de contornos de célula eutética (setas vermelhas). A natureza desse produto, no entanto, não pode ser determinada nas magnificações permitidas pelo microscópio óptico.

5.4.2 Microscopia eletrônica

A figura 47 mostra a imagem da microestrutura da amostra austenitizada a 880 °C e temperada à temperatura ambiente obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As figuras 48 a 55 mostram as imagens microestruturas das amostras temperadas a 170 °C e particionadas entre 200 e 450 °C também obtidas por MEV. Nas figura 50 a 53 as setas em vermelho indicam a ferrita bainítica formada durante a etapa de partição e as setas em azul indicam as placas de martensita formadas durante a etapa de têmpera. A análise nas magnificações permitidas pelo MEV mostram claramente as diferenças entre as escalas do microconstituente bainítico formado nas amostras particionadas a 250, 300, 375 e 450 °C.

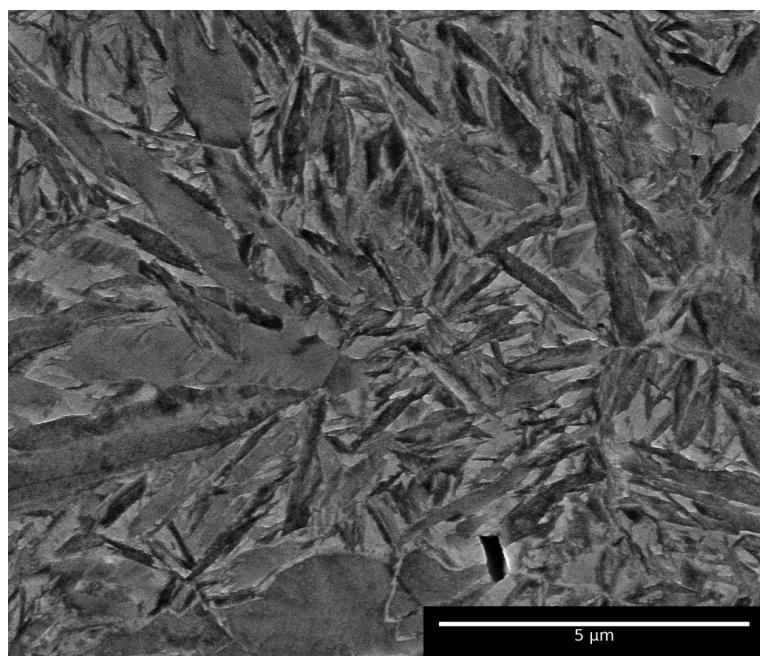


Figura 47 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra temperada à temperatura ambiente. Aumento de 25kx.

A análise da microestrutura da amostra particionada a 200 °C (figura 48) revela apenas a presença de placas de martensita, como já apontado nos resultados anteriores. No entanto, nota-se uma diferença no padrão de ataque da amostra tratada nesta condição da amostra temperada à temperatura ambiente (figura 47). Na amostra temperada e particionada a martensita parece ter sido consumida não-uniformemente pelo reagente durante o ataque metalográfico. Por outro lado, o ataque aplicado à amostra temperada produziu superfícies lisas em baixo relevo. A análise em maior magnificação da amostra T&P é mostrada na figura 49. Observa-se que o padrão de ataque desenvolvido na martensita revela pequenos alvéolos alinhados entre si

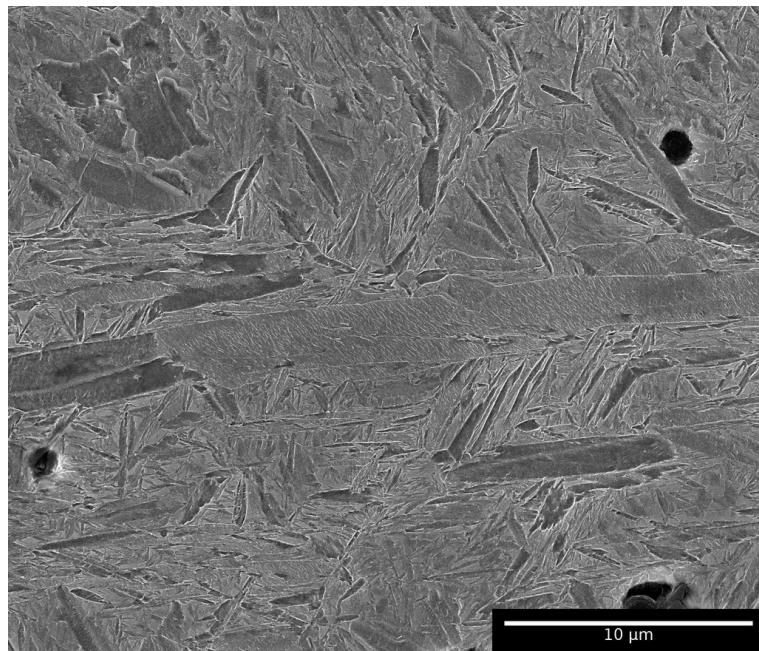


Figura 48 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra temperada a 170 °C e particionada a 200 °C. Aumento de 10kx.

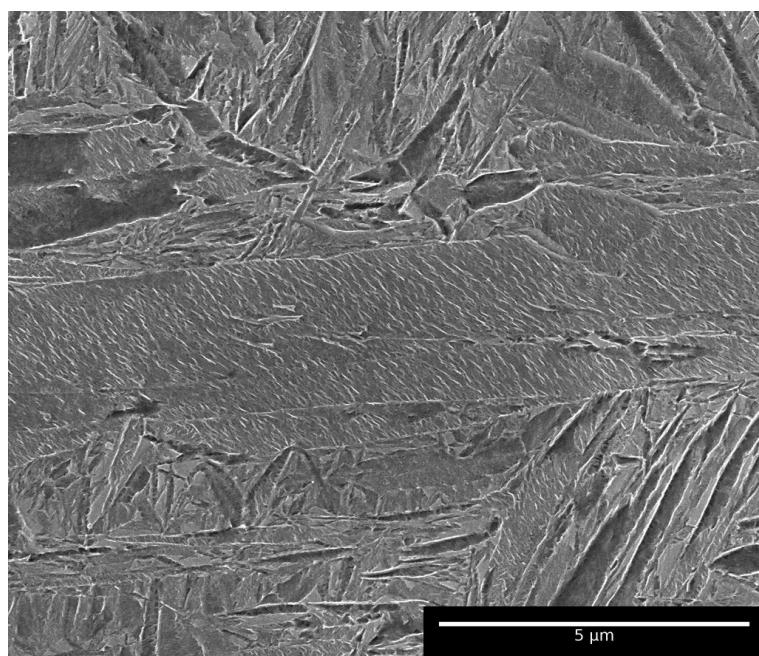


Figura 49 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra temperada a 170 °C e particionada a 200 °C. Aumento de 25kx.

no interior das placas de martensita. Padrão semelhante é observado nas placas de martensita particionadas nas demais condições.

Em um primeiro momento, chega-se a especular que estes alvéolos poderiam se tratar de carbonetos de transição do revenimento da martensita. No entanto, a literatura é clara em dizer que os carbonetos de revenimento precipitam-se inclinados

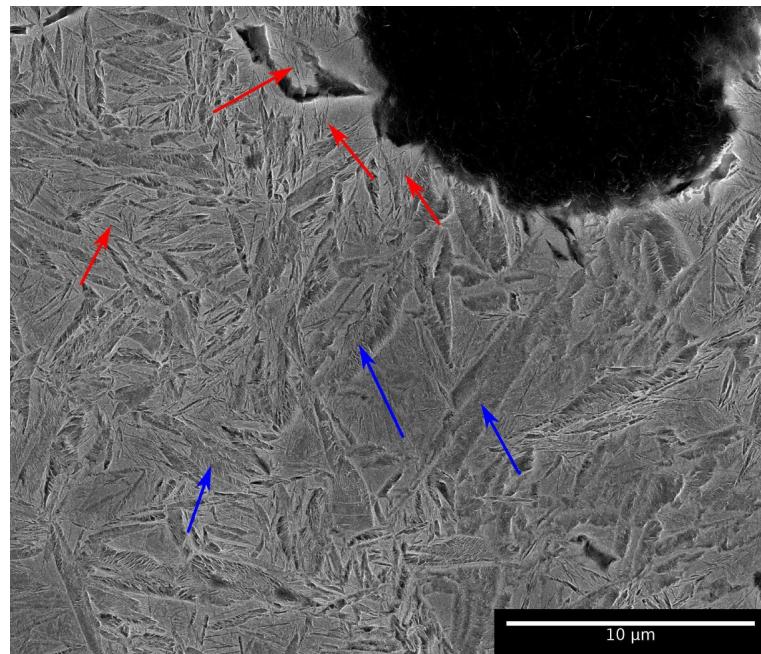


Figura 50 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra temperada a 170 °C e particionada a 250 °C. Aumento de 10kx.

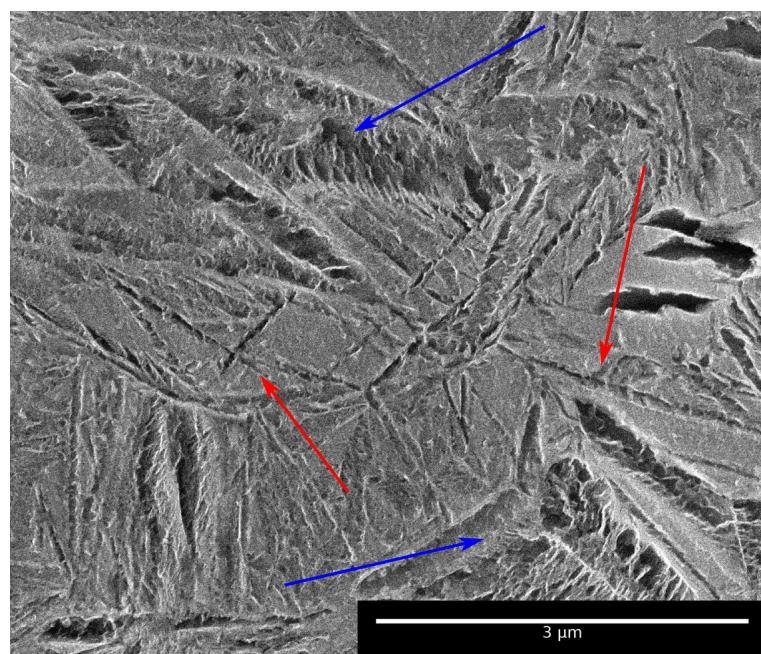


Figura 51 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra temperada a 170 °C e particionada a 250 °C. Aumento de 50kx.

em diferentes ângulos em relação ao eixo central da placa de martensita. Dessa forma, teoriza-se que o padrão de ataque produzido é decorrente de fenômenos de redistribuição de carbono no interior da própria placa de martensita, quando não da partição de carbono da martensita para a austenita.

Na amostra particionada a 250 °C observa-se que a fração da fase acicular é me-

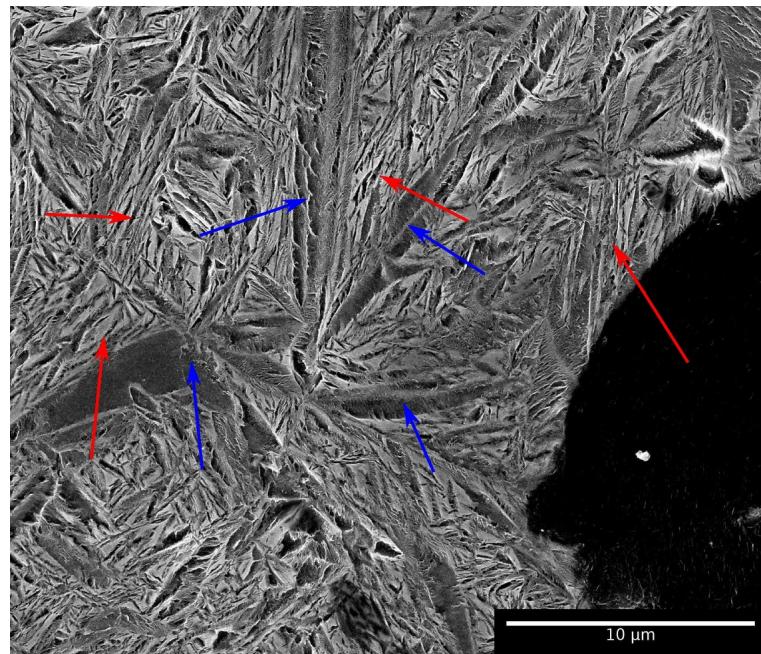


Figura 52 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra temperada a 170 °C e particionada a 300 °C. Aumento de 10kx.

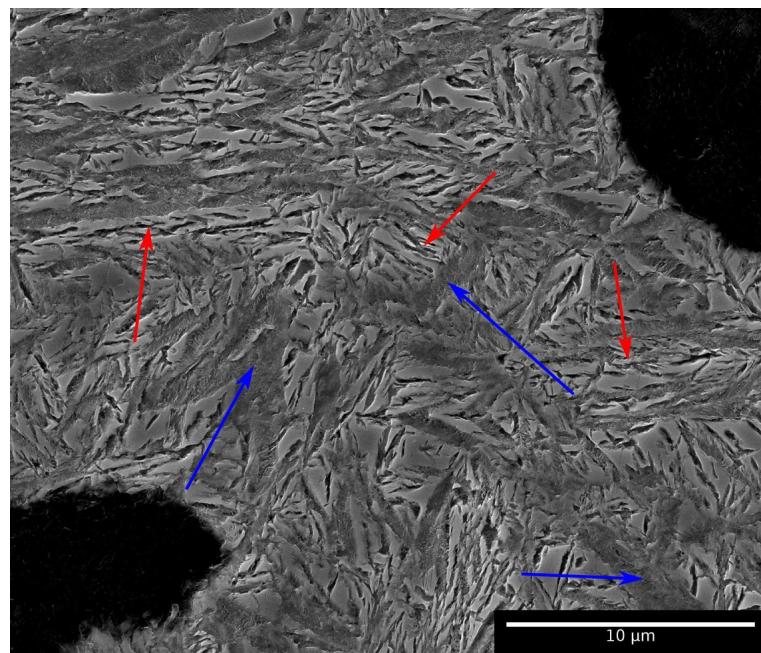


Figura 53 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra temperada a 170 °C e particionada a 375 °C. Aumento de 10kx.

nor do que à obtida nas amostras tratadas a 300 e 375 °C. Como pode ser observado na figura 51, as regiões em alto relevo correspondentes aos espaços não transformados entre as agulhas de ferrita bainítica e as placas de martensita formam blocos poligonais. O padrão de ataque não permite concluir, no entanto, se essas regiões foram ou não parcialmente transformadas em martensita durante o resfriamento final.

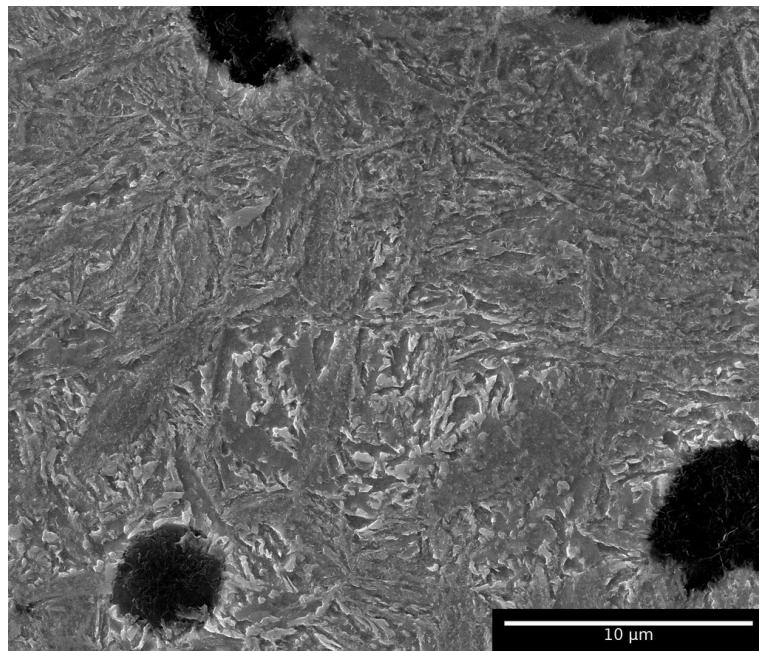


Figura 54 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra temperada a 170 °C e particionada a 450 °C. Aumento de 10kx.

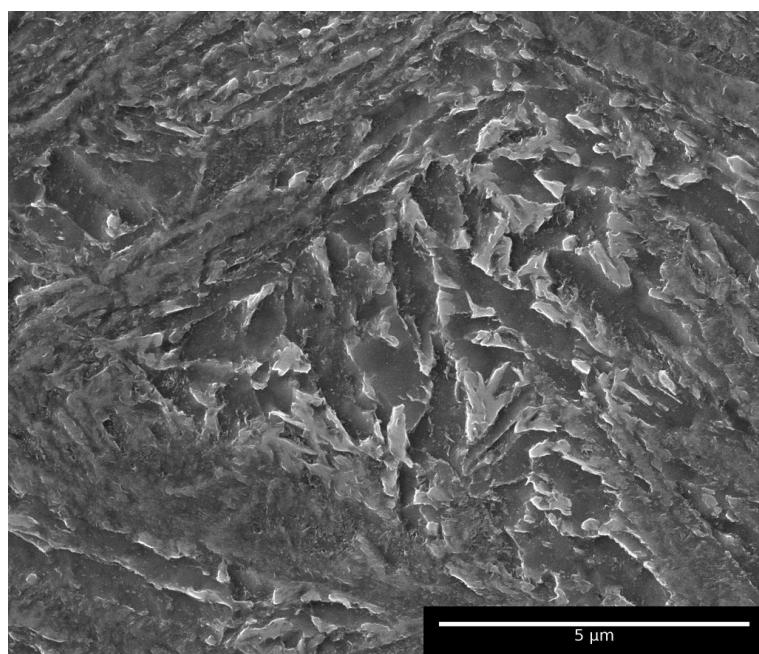


Figura 55 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra temperada a 170 °C e particionada a 450 °C. Aumento de 25kx.

Nas amostra particionada a 375 °C também são observados blocos poligonais não transformados (figura 52). Nesse caso, o compilados dos resultados apresentados até o momento permite afirmar que estas regiões consistem de austenita estabilizada pelo seu enriquecimento em carbono. A repartição do espaço pelo produto bainítico nesta condição é menor do que na amostra particionada a 300 °C, na qual

são observadas ilhas de austenita “mais finas”, tal qual o produto bainítico.

Por sua vez, na amostra particionada a 450 °C é observada uma fina dispersão de precipitados ao longo de todo o material (figura 54), provavelmente provenientes do segundo estágio da reação bainítica e do revenimento da martensita. A figura 55 foi obtida sobre uma região análoga à área branca observada na imagem de microscopia óptica na figura 46. O padrão de ataque revela uma microestrutura que se assemelha à ripas bastante grosseiras de ausferrita, sendo as regiões em alto relevo correspondentes a austenita não transformada. Embora austenita não tenha sido quantificada pelos resultados de raios X, é provável que a austenita observada se apresente em tão pequena quantidade que os picos de difração desta fase tenham se confundido com o ruído de fundo do difratograma.

6 CONCLUSÕES PARCIAIS

As seguintes conclusões podem ser tiradas do trabalho:

1. A reação bainítica se mostrou o principal mecanismo de enriquecimento de carbono na austenita durante o processo T&P aplicado à liga estudada. A temperatura de partição de 200 °C foi a única na qual não foi observado enriquecimento em carbono da austenita, embora o ciclo térmico tenha afetado a temperatura Ms da austenita durante o resfriamento final.
2. A partição de carbono da martensita em placas para a austenita é mínima, ou não chega a ocorrer. Foram obtidas evidências de que após o ciclo T&P ou a martensita prevalece supersaturada em carbono, ou a supersaturação é eliminada pela precipitação de carbonetos de revenimento. No entanto, apenas nas amostras particionadas a 450 °C foi constatada intensa formação de carbonetos.
3. Com exceção das amostras temperadas a 200 °C, as quantidades de austenita obtidas nas condições estudadas foram menores do que as previstas pelo modelo de Equilíbrio Restringido de Carbono.
4. A cinética da reação bainítica durante a etapa de partição é afetada pela quantidade de martensita formada durante a etapa de têmpera. Menores temperaturas de têmpera levam ao enriquecimento mais rápido da austenita. Propõe-se que isso resulta de um efeito catalizador provocado pela presença da martensita.
5. A temperatura de partição exerce forte efeito na cinética e na escala do produto formado na reação bainítica. Temperaturas de partição menores originam produtos mais refinados associados a uma cinética mais lenta de transformação.

REFERÊNCIAS

- ANDREWS, K. W. Empirical formulae for calculation of some transformation temperatures. **Iron and Steel Institute Journal**, Iron and Steel Institute (ISI), v. 203, n. Part 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**, v. 28, n. 5, p. 1143–1156, maio 1997. DOI: 10.1007/s11661-997-0280-6.
- ASM International. **Metals Handbook Vol 9 - Metallography and Microstructures**. [S.I.: s.n.], 2002.
- ASTM International. **ASTM A897/A897M-06 - Standard Specification for Austempered Ductile Iron Castings**. [S.I.: s.n.], 2006. DOI: 10.1520/A0897.
- BABU, S. S. et al. In-situ observations of lattice parameter fluctuations in austenite and transformation to bainite. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 36, n. 12, p. 3281–3289, dez. 2005. DOI: 10.1007/s11661-005-0002-x.
- 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**, MINERALS METALS MATERIALS SOC, v. 70, p. 25–46, 1924.
- 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. The concept of an austempered heat treatment processing window. **International Journal of Cast Metals Research**, v. 11, n. 5, p. 413–417, 1999.
- BAYATI, H.; ELLIOTT, R.; LORIMER, G. W. Influence of austenitising temperature on austempering kinetics of high manganese alloyed ductile cast iron. **Materials Science and Technology**, v. 11, n. August, p. 776–786, 1995. DOI: 10.1179/026708395790165363.
- BHADESHIA, H. K. D. H. Driving force for martensitic transformation in steels. **Metal Science**, n. April, p. 175–177, 1981.

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

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

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

CHEN, Q.; SUNDMAN, B. Computation of Partial Equilibrium Solidification with Complete Interstitial and Negligible Substitutional Solute Back Diffusion. **Materials Transactions, JIM**, 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**, v. 56, n. 1, p. 16–22, jan. 2008. DOI: 10.1016/j.actamat.2007.08.051.

COELHO, D. M. S. **Efeito da Temperatura de Austenitização no Processo de Têmpera e Partição**. 2008. 100 p. Tese (Mestrado) — Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. Elements of X-ray diffraction, 3rd edition. **Prentice Hall**, p. Chapter 1, 2001.

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

De Moor, E. **Assessment of Quenching and Partitioning as a Fundamentally New Way of Producing Advanced High Strength Martensitic Steel Grades with Improved Ductility**. 2009. 178 p. Tese (Doutorado) — Universiteit Gent.

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.

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

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. **Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences**, v. 3, p. 108–248;343–524, dez. 1878.

GOLDENSTEIN, H. Bainita nos Aços. In: **Aços: Perspectivas para os próximos 10 anos. Aços: Perspectivas para os próximos 10 anos.** [S.I.: s.n.], 2002. p. 77–88.

GUESSER, W. L. **Propriedades mecânicas dos ferros fundidos.** [S.I.]: Edgar Blücher Ltda., 2009. 336 p.

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. **Paraequilibrium.** [S.I.: s.n.], 1953. 10 p.

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

HONEYCOMBE, R. W. K.; BHADESHIA, H. **Steels: Microstructure and Properties.** 3rd. ed. [S.I.: s.n.], 2006.

HOWARD, R.; COHEN, M. Austenite transformation above and within the martensite range. **Trans. AIME**, 1948.

HULTGREN, A. Isothermal transformation of austenite. **Transactions of the American Institute for Metals**, v. 39, p. 915–1005, 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, fev. 1978. DOI: 10.1007/BF02646704.

KAUFMAN, L.; COHEN, M. Thermodynamics and kinetics of martensitic transformations. **Progress in Metal Physics**, 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, out. 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, dez. 2010. 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. **American Foundrymen's Society, 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, M.; GAGNÉ, M. Review ductile iron: fifty years of continuous development. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 37, n. 5, p. 343–378, jun. 1998.
- LAROUCHE, D. Computation of solidification paths in multiphase alloys with back-diffusion. **Calphad**, v. 31, n. 4, p. 490–504, dez. 2007. DOI: 10.1016/j.calphad.2007.04.002.
- LIN, C.; LAI, P.; SHIH, T. 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, 1996.
- 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. 9, p. 1347–1357, set. 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, set. 1976. DOI: 10.1007/BF02658821.
- MAGALHAES, L.; SEABRA, J. Wear and scuffing of austempered ductile iron gears. **Wear**, 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.
- MATAS, S.; HEHEMANN, R. Retained Austenite and the Tempering of Martensite. **Nature**, v. 187, n. 4738, p. 685–686, ago. 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, 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**, v. 25, n. 1-3, p. 7–13, mar. 2010. DOI: 10.1080/10426910903158272.
- 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.

MEYER, M. D.; VANDERSCHUEREN, D.; COOMAN, B. C. D. The Influence of the Substitution of Si by Al on the Properties of Cold Rolled C-Mn-Si TRIP Steels. **ISIJ International**, v. 39, n. 8, p. 813–822, 1999. DOI: 10.2355/isijinternational.39.813.

MORRA, P. V.; BÖTTGER, A. J.; MITTEMEIJER, E. J. Decomposition of iron-based martensite: A kinetic analysis by means of differential scanning calorimetry and dilatometry. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 64, p. 905–914, 2001. DOI: 10.1023/A:1011514727891.

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

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

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

OWEN, W. The effect of silicon on the kinetics of tempering. **Trans. ASM**, v. 46, p. 812–829, 1954.

PATI, S.; COHEN, M. Nucleation of the isothermal martensitic transformation. **Acta Metallurgica**, 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.; ROLLASON, E. 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. 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, set. 1997. DOI: 10.1007/BF02914354.

SANTOS, A.; BRANCO, C. **Metalurgia dos ferros fundidos cíntezos e nodulares**. 4a. ed. [S.I.]: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., 1991. 199 p.

SCHAABER, O. Some observations on the isothermal austenite transformation near the Ms temperature. **Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers**, v. 203, 1955.

SILVA, A. **Têmpera e Partição de Ferros Fundidos Nodulares**. 2013. 132 p. Tese (Mestrado) — Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

SILVA, A. J. S. T. et al. Quenching and Partitioning process in Ductile Cast Irons. **Proceedings of the 10th International Symposium on the Science and Processing of Cast Iron**. p. 29, 2014.

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

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

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.cossms.2004.09.003.

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

SPEICH, G. R.; LESLIE, W. C. Tempering of steel. **Metallurgical Transactions**, v. 3, n. 5, p. 1043–1054, maio 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.

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, dez. 1997. DOI: 10.1016/S0008-4433(97)00028-1.

VELEZ, M.; GARBOGGINI, A.; TSCHIPTSCHIN, A. P. Effect of silicon on Kinetics of bainitic reaction in austempered ductile cast iron. **Materials Science and Technology**, v. 12, n. April, p. 329–337, 1996.

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 Austenite. **Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers**, v. 167, n. 19, p. 550–595, 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.