

ARTHUR SEIJI NISHIKAWA

TÊMPERA E PARTIÇÃO DE FERROS FUNDIDOS NODULARES:
MICROESTRUTURA E CINÉTICA

São Paulo
2015

ARTHUR SEIJI NISHIKAWA

TÊMPERA E PARTIÇÃO DE FERROS FUNDIDOS NODULARES:
MICROESTRUTURA E CINÉTICA

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

São Paulo
2015

RESUMO

No presente trabalho as transformações de fases durante a aplicação do tratamento térmico de Têmpera e Partição (T&P) em um ferro fundido nodular foi estudada com ênfase na evolução da microestrutura e na cinética de redistribuição de carbono. A análise cinética foi feita por meio de ensaios de dilatometria de alta resolução e difração de raios X *in situ* usando radiação síncrotron. Análise microestrutural foi feita por microscopia óptica e eletrônica de varredura. Os resultados fortemente sugerem que a formação de ferrita bainítica (ausferrita) é o principal mecanismo de enriquecimento em carbono da austenita, ao invés da partição de carbono da martensita para a austenita. Adicionalmente, a cinética desta transformação e da partição de carbono demonstrou-se sensível às quantidades iniciais de martensita e à temperatura de partição. O tratamento T&P produziu uma microestrutura final multifásica composta de martensita revenida, ferrita bainítica e austenita retida enriquecida em carbono na forma de blocos e filmes. A proporção destes microconstituintes pode ser modificada alterando os parâmetros de tratamento térmico, demonstrando o potencial do tratamento térmico na obtenção de microestruturas com propriedades adaptadas.

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

ABSTRACT

In the present work the phase transformations during the application of the Quenching and Partitioning (Q&P) process in a ductile cast iron were studied with emphasis on the microstructural evolution and kinetics of carbon redistribution. The kinetics analysis was performed by means of high resolution dilatometry and time-resolved *in situ* X-ray diffraction using synchrotron radiation. Microstructural evaluation was performed by optical and scanning electron microscopy. Results strongly suggest that formation of bainitic ferrite (ausferrite) is the main mechanism of austenite carbon-enrichment, instead of carbon partitioning from martensite to austenite. Besides, the kinetics of this reaction and carbon redistribution was sensitive to the initial amounts of martensite and the partitioning temperature. The Q&P process was able to produce a multiphase microstructure constituted of tempered martensite, bainitic ferrite and carbon-stabilized austenite in the form of blocks and inter-lath films. The proportion of these microconstituents has been modified by changing the heat treatment parameters, evidencing the potential of the Q&P process on the development of tailored microstructures.

Keywords: Quenching and Partitioning, Ductile cast iron, Heat treatments, Martensite, Bainite, Austenite

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Esquema de crescimento da grafita nas direções normais aos planos basais e prismáticos (GUESSER, 2009).	19
Figura 2	Ilustração esquematizando a decomposição eutetóide em ferros fundidos nodulares (JOHNSON; KOVACS, 1978).	25
Figura 3	Diagrama TTT esquemático ilustrando o processo de austêmpera de ferros fundidos (MEIER et al., 2013).	27
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).	28
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).	29
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 participação de soluto (EL-P); (b) equilíbrio local com participação desprezível de soluto (EL-PD); e (c) paraequilíbrio (PE).	31
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).	34
Figura 8	Variação das temperaturas início de formação da martensita escorregada ou em ripas (M_{sMR}) e martensita maclada ou em placas (M_{sMP}) em função da composição de ligas Fe-C. Adaptado de (ZHAO; NOTIS, 1995).	35

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 austentita e da martensita, respectivamente. Adaptado da referência (EDMONDS et al., 2006)	39
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)	41
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.	46
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.	51
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.	54
Figura 14	Fotografia da seção de um bloco em Y do material utilizado mostrando os orifícios para retirada dos corpos de prova de dilatometria.	54
Figura 15	Ilustração esquemática do ciclo térmico de Têmpera e Partição aplicado nas amostras de dilatometria.	55
Figura 16	Desenho esquemático do corpo de prova utilizado na estação experimental XTMS. Dimensões em milímetros.	57

Figura 17	Representação do sistema de condicionamento do feixe de raios X para os experimentos de DRX <i>in situ</i> na estação XTMS. Os ângulos ω da superfícies da amostra com o feixe e o ângulo de Bragg 2θ do feixe difratado são também representados.	57
Figura 18	Ilustração esquemática do teste programado na instalação XTMS.	58
Figura 19	Comportamento das frações de fases (a) e teor de carbono dissolvido nas fases em equilíbrio (b) em função da temperatura.	64
Figura 20	Curva de dilatação (ΔL) em função da temperatura para o ferro fundido aquecido a 10 °C/min (0,167 °C/s) até a temperatura de 880 °C. (a) Curva completa. (b) Detalhe da curva (a) indicado pelo retângulo tracejado. A linha sólida corresponde à derivada numérica (dL/dT) da curva de dilatação em função da temperatura.	65
Figura 21	Curva de dilatação obtida durante o ciclo de austenitização e têmpera. (a) Curva completa. (b) Detalhe da expansão linear decorrente da transformação martensítica.	67
Figura 22	Fração não transformada de austenita (f') em função da temperatura de têmpera determinada pelos dados do experimento de dilatometria.	68
Figura 23	Curvas de dilatação e temperatura em função do tempo para a amostra temperada a 170 °C e particionada a 250 °C por duas horas (120 min). (a) Curvas completas. (b) Detalhe da etapa de têmpera e do início da etapa de partição.	70
Figura 24	Curvas de dilatação na etapa isotérmica de partição das amostras temperadas a 170 °C e particionadas por duas horas entre 200 e 450 °C. No detalhe é mostrada a dilatação durante os cinco minutos iniciais da etapa de partição.	71
Figura 25	Curvas de dilatação das amostras austemperadas entre 200 e 450 °C por 15 minutos.	72
Figura 26	Curvas de dilatação da amostra austemperada a 300 °C por 15 minutos e de durante a etapa de partição para as amostras temperadas a 140, 170 e 200 °C e particionadas a 300 °C.	73

Figura 27	Curvas de dilatação em função da temperatura das amostras temperadas a 170 °C e particionadas por duas horas entre 200 e 450 °C. A linha tracejada representa a dilatação linear esperada decorrente da agitação térmica durante o aquecimento entre TT e TP. Note-se o desvio desse comportamento linear a 320 °C.	75
Figura 28	Curvas de dilatação em função da temperatura das amostras temperadas a 170 °C e particionadas por 15 minutos entre 200 e 450 °C. As linhas tracejadas representam a dilatação linear esperada durante o resfriamento final.	75
Figura 29	Mapa de cores representando a evolução dos picos de difração da austenita (γ) e da ferrita (α) ao longo da etapa de partição. No eixo das abscissas é representado o ângulo de difração 2θ , enquanto no eixo das ordenadas é representado o tempo de partição em segundos. As tonalidades de cores correspondem à raiz quadrada da intensidade segundo a escala mostrado ao lado do mapa.	76
Figura 30	Detalhe do mapa de cores mostrado na figura 29.	77
Figura 31	(a) Evolução da fração volumétrica do produto isotérmico α -iso durante a partição após têmpera a 170 °C. (b) Fração volumétrica de austenita não-transformada (γ) durante a partição.	78
Figura 32	Evolução do teor de carbono dissolvido na austenita durante a etapa de partição.	79
Figura 33	Difratograma da amostra temperada a 170 °C e particionada a 300 °C obtido pela varredura de 2θ entre 26 e 86°.	80
Figura 34	Comparação da porcentagem de austenita (em volume) prevista com a obtida experimentalmente após a aplicação do processo T&P.	81
Figura 35	Amostra T&P, TT = 170 °C, TP = 375 °C / 15 minutos. (a) MO, aumento de 1000x. Áreas brancas são correspondentes a regiões de γ , enquanto regiões tingidas correspondem a α (b) MEV, aumento de 25kx. É possível observar detalhe da martensita em morfologia de placas (alto carbono) e do produto isotérmico, indicados, respectivamente, pelas setas azul e vermelha. Rugosidade observada na martensita parece ser um artefato de ataque.	83

Figura 36	Amostra T&P, TT = 170 °C, TP = 300 °C / 15 minutos. (a) MO, aumento de 1000x. Áreas brancas são correspondentes a regiões de γ , enquanto regiões tingidas correspondem a α (b) MEV, aumento de 25kx. Produto isotérmico, indicado pelas setas vermelhas, é mais refinado do que o formado a 375 °C.	83
Figura 37	Amostra T&P, TT = 170 °C, TP = 300 °C / 15 minutos, aumento de 100x. Os retângulos vermelhos destacam algumas áreas brancas com maior predominância de austenita retida, correspondentes aos antigos contornos de célula eutética.	84
Figura 38	Amostra T&P, TT = 170 °C, TP = 250 °C / 15 minutos. (a) MO, aumento de 1000x. (b) MEV, aumento de 25kx. (c) MEV, aumento 50kx. A fração volumétrica do produto isotérmico (setas vermelhas) é menor do que nas condições anteriores. O produto também parece ser ainda mais refinado.	85
Figura 39	Amostra T&P, TT = 170 °C, TP = 200 °C / 15 minutos. (a) MO, aumento de 1000x. (b) MEV, aumento de 25kx. Não é possível identificar os produtos aciculares observados para temperaturas mais elevadas de partição, apenas placas de martensita.	86
Figura 40	Amostra T&P, TT = 170 °C, TP = 200 °C / 2h. (a) MEV, aumento de 10kx. (b) MEV, aumento de 25kx. As setas azuis indicam as placas de martensita e as setas vermelhas o produto isotérmico. O retângulo vermelho destaca uma região em que o produto isotérmico cresceu em “zigue-zague”	87
Figura 41	Amostra T&P, TT = 170 °C, TP = 450 °C / 15 minutos. (a) MO, aumento de 1000x. (b) MEV, aumento de 10kx. (c) MEV, aumento de 25kx. As setas verdes indicam as regiões com maior quantidade de austenita retida, em contornos de célula eutética. As setas azuis indicam as placas de martensita. . .	88
Figura 42	Amostra T&P, TT = 170 °C, TP = 450 °C / 2h. (a) MEV, aumento de 10kx. O retângulo azul indica a região em que foi obtido (b) MEV, aumento de 50kx. Observa dispersão muito fina de carbonetos no interior da placa de martensita.	89

Figura 43 Amostras T&P, (a) TT = 140 °C, (b) TT = 170 °C, (c) TT = 200 °C. TP = 300 °C / 2h, MEV, aumento de 10kx. Setas azuis indicam placas de martensita e setas vermelhas indicam o produto isotérmico, mais refinado para menores temperaturas de têmpera.

90

Figura 44 Amostra austemperada a 300 °C / 15 minutos. (a) MEV, 2500x. (b) MEV, 10kx. Nota-se que a bainita é ainda mais alongada do que nas amostras T&P. É possível também ver detalhes da subestrutura dos feixes de bainita, como subunidades e filmes de austenita entre ripas.

91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Composição química da liga fundida (% em massa).	51
Tabela 2	Coeficientes R_{hkl} calculados para as fases ferrita (α) e austenita (γ) do ferro puro.	60
Tabela 3	Composição química da austenita determinada por cálculo termodinâmico no software Thermo-Calc®.	65
Tabela 4	Porcentagem (em volume) de austenita não transformada obtida para diferentes temperaturas de têmpera.	69
Tabela 5	Frações volumétricas de austenita retida (f^γ) e variações nas porcentagens de carbono dissolvidas na austenita (Δw_C^γ) após o processo T&P para cada condição estudada.	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADI	<i>Austempered Ductile Iron</i>
CALPHAD	<i>Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry</i>
DSI	<i>Dynamic Systems Inc.</i>
EBSD	Difração de Elétrons Retroespalhados
EDS	Análise de Energia Dispersiva
EL	Equilíbrio local
EL-P	Equilíbrio local com partição de soluto
EL-PD	Equilíbrio local com partição desprezível de soluto
ERC	Equilíbrio Restringido de Carbono
LabMicro	Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica
LCMHC	Laboratório de Caracterização Microestrutural Hubertus Colpa- ert
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
LNNano	Laboratório Nacional de Nanotecnologia
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
PE	Paraequilíbrio
PER	Paraequilíbrio Restringido
PMT-USP	Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP
T&P	Têmpera e Partição
XTMS	<i>X-ray Scattering and Thermo-Mechanical Simulation</i>
MEV-FEG	Microscópio Eletrônico de Varredura de Feixe de Emissão de Campo

LISTA DE SÍMBOLOS

Ms	Temperatura de início da transformação martensítica
TA	Temperatura de austenitização
TT	Temperatura de têmpera
TP	Temperatura de partição
ω	Ângulo estabelecido entre o feixe de raios X incidente e a superfície da amostra
2θ	Ângulo de Bragg

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 FERROS FUNDIDOS NODULARES	18
3.1.1 Solidificação	20
3.1.1.1 <i>Microsegregação de elementos durante a solidificação</i>	21
3.1.2 Transformações no estado sólido	24
3.1.3 Ferro fundido nodular austemperado (ADI)	25
3.2 CONSIDERAÇÕES SOBRE TRANSFORMAÇÕES DIFUSIONAIS EM LIGAS MULTICOMPONENTES	29
3.2.1 Equilíbrio local (EL)	30
3.2.2 Paraequilíbrio (PE)	30
3.3 TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA	32
3.3.1 Estabilidade mecânica da austenita e efeito TRIP	36
3.4 O PROCESSO DE TÊMPERA E PARTIÇÃO (T&P)	38
3.4.1 Termodinâmica da partição de carbono no processo T&P	42
3.4.1.1 Cálculo do ERC para ligas Fe-C	43
3.4.1.2 Determinação da temperatura ótima de têmpera	45
3.4.2 Reações competitivas durante o processo T&P	47
3.4.2.1 Precipitação de carbonetos	47
3.4.2.2 Reação bainítica e decomposição da austenita em temperaturas próximas à temperatura M_s	48
4 MATERIAL E MÉTODOS	51
4.1 MATERIAL	51
4.2 METODOLOGIA	52
4.2.1 Determinação dos parâmetros de tratamento térmicos	52
4.2.2 Experimentos de dilatometria	53
4.2.3 Difração de raios X <i>in situ</i>	55
4.2.3.1 Análise dos resultados de DRX	58
4.2.4 Caracterização microestrutural	61
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
5.1 EXPERIMENTOS PRELIMINARES	63

5.2 DILATOMETRIA	66
5.2.1 Determinação da temperatura Ms e da curva de transformação martensítica	66
5.2.2 Resposta dilatométrica durante ciclos térmicos T&P	69
5.2.2.1 <i>Dilatação durante a etapa isotérmica de partição</i>	69
5.2.2.2 <i>Reações durante as etapas de aquecimento e resfriamento</i>	74
5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	76
5.3.1 Análise <i>in situ</i> da evolução de fases e redistribuição de carbono durante a partição	76
5.3.2 Quantidades finais de austenita após T&P	79
5.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	82
5.4.1 Amostras Temperadas e Particionadas	82
5.4.1.1 <i>Efeito da temperatura de partição na microestrutura final</i>	82
5.4.1.2 <i>Efeito da temperatura de têmpera na microestrutura final</i>	87
6 CONCLUSÕES PARCIAIS	92
7 PRÓXIMAS ETAPAS	94
Referências	95

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 eutetoíde 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 microestruc-

tura 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. 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.

2 OBJETIVOS

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

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

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 ($\text{líquido} \rightarrow \text{austenita} + \text{grafita}$), ou metaestável ($\text{líquido} \rightarrow \text{austenita} + \text{cementita}$).

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

A grafita é formada pelo empilhamento de camadas planas constituídas de átomos de carbono ligados covalentemente na forma de uma estrutura hexagonal. 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; YEARS; CONTINUOUS, 1998; GUESSER, 2009).

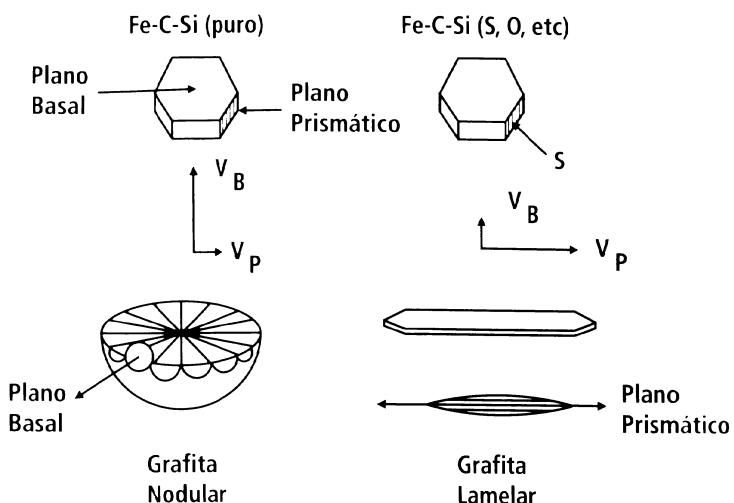


Figura 1 - Esquema de crescimento da grafita nas direções normais aos planos basais e prismáticos (GUESSER, 2009).

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, elemen-

tos 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.

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

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 $F = C - P + 1$.

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 tratamentos térmicos, como é o caso da normalização. Matrizes completamente ferríticas também podem ser obtidas por meio tratamentos térmicos. O recozimento é um tratamento térmico em que a peça é aquecida a temperaturas próximas à de início de eutetóide estável que leva à dissociação da perlita para formação da estrutura de equilíbrio ferrita + grafita (GUESSER, 2009).

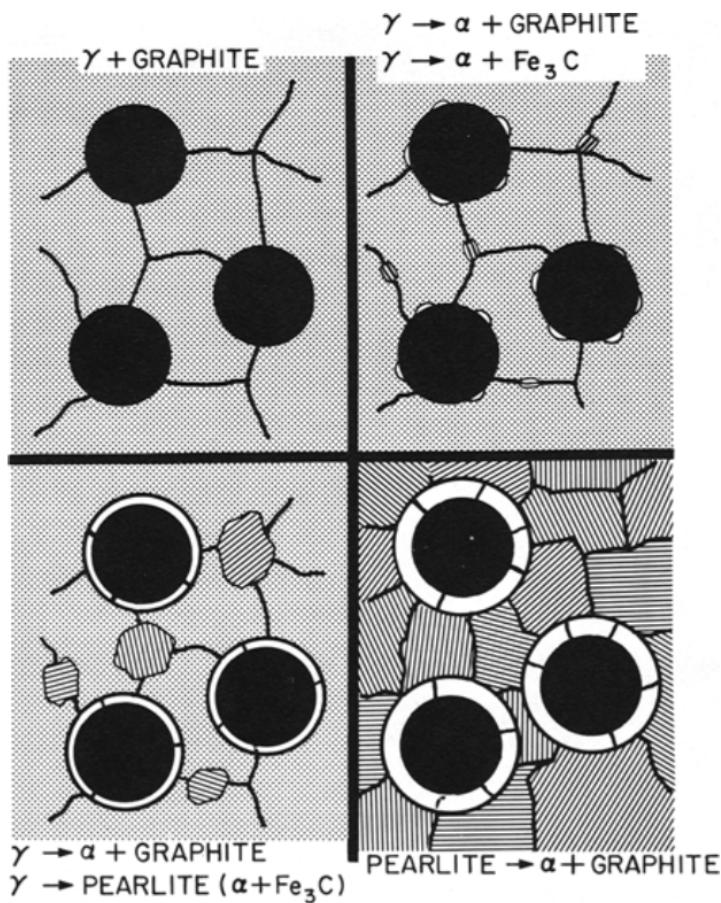


Figura 2 - Ilustração esquematizando a decomposição eutetóide em ferros fundidos nodulares (JOHNSON; KOVACS, 1978).

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

3.1.3 Ferro fundido nodular austemperado (ADI)

Em aços carbono, tratamentos isotérmicos aplicados à austenita em temperaturas inferiores às de formação da perlita geram um microconstituinte 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 prolongando devido aos elevados teores de silício inerentes a esse material. Ainda assim, o processo é somente viável em uma “janela de processo”, que corresponde ao intervalo de tempos e temperaturas em que o produto austemperado confere propriedades dentro das faixas de propriedades estabelecidas pela norma ASTM A897 (BAYATI; ELLIOTT, 1999; SPECIFICATION, 2013) 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 25, 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-aquecido 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).

A temperatura de austenitização controla a composição da austenita em equilíbrio com a grafita. Temperaturas mais elevadas ajudam na redistribuição do manganês se-

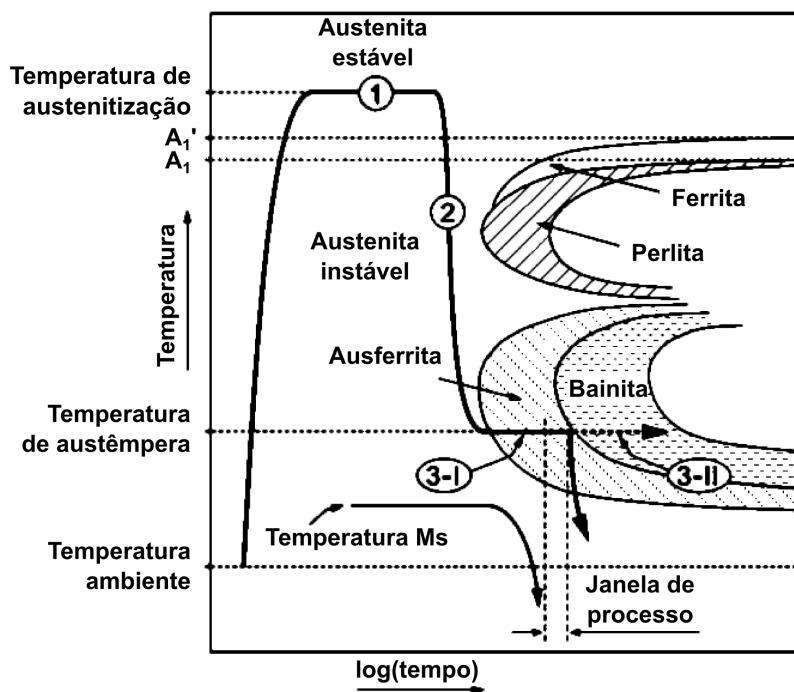


Figura 3 - Diagrama TTT esquemático ilustrando o processo de austêmpera de ferros fundidos (MEIER et al., 2013).

gregado 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 estabe-

lecionamento 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.

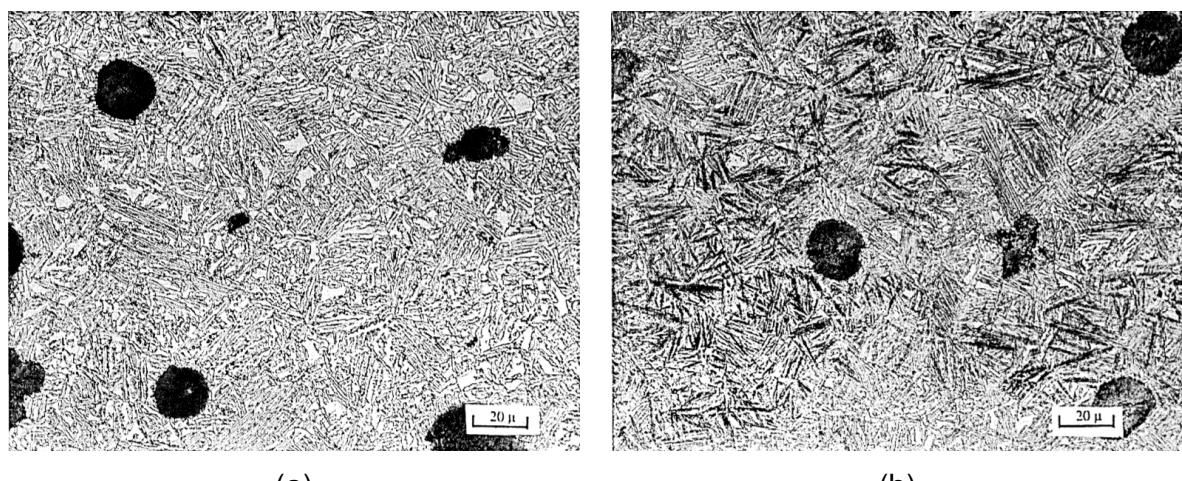


Figura 4 - Microestruturas de ADIs produzidos pela austêmpera a (a) 360 °C e (b) 310 °C por uma hora. Imagens reproduzidas de (TRUDEL; GAGNE, 1997).

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 austenitização. A justificativa para aplicação de tal medida é ilustrada na figura 5, que mostra esquematicamente o crescimento das colônias de ausferrita no ferro fundido. Devido à segregação nos contornos de células eutéticas, estas regiões possuem maior temperabilidade e, consequentemente, apresentam 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.

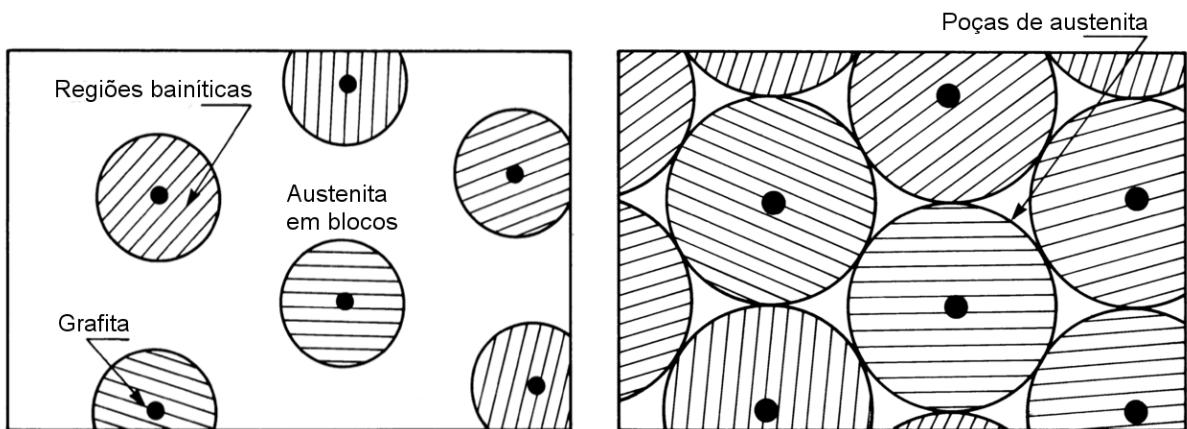


Figura 5 - Esquema representando, de forma simplificada, a evolução da formação de ausferrita em um ADI. A região hachurada corresponde à estrutura de ferrita bainítica entremeada por filmes de austenita enriquecida em carbono. As últimas poças não-trasformadas de austenita geralmente correspondem a 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 velo-

cidade 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.

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

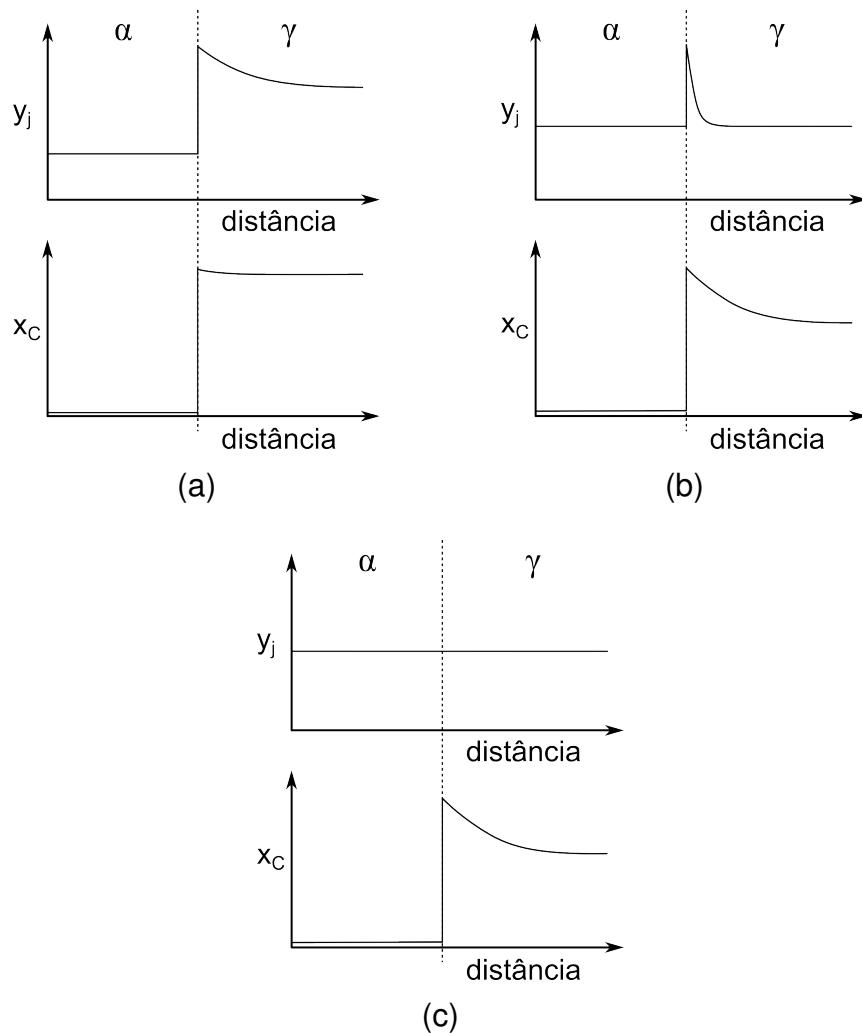


Figura 6 - Perfis de composição (x_C) e fração de sítios substitucionais (y_j) na ferrita (α) e na austenita (γ) segundo os modelos cinéticos de (a) equilíbrio local com partição de soluto (EL-P); (b) equilíbrio local com partição desprezível de soluto (EL-PD); e (c) paraequilíbrio (PE).

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:

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

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

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

em que y_j são as frações de sítios substitucionais do elemento j (= Mn, Si, Cr, Ni, etc.) nas fases matriz γ e em crescimento α . Note-se que o potencial químico do elemento teórico Z é definido como a soma dos potenciais químicos dos elementos substitucionais ponderados pelas suas respectivas frações de sítios na fase. 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 paraquilíbrio, quanto pelo mecanismo de equilíbrio local com partição desprezível de soluto são consideradas parafases. Na situação de EL-PD, embora as composições na interface obedeçam o equilíbrio pleno local, os teores médios de substitucionais em cada fase são praticamente os mesmos (HILLERT; GREN, 2004).

3.3 TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA

Nas ligas ferrosas contendo carbono, quando a decomposição eutetóide da austenita, controlada pela difusão dos elementos de liga, é evitada pelo rápido resfriamento do material a partir da temperatura de autenitização, a austenita tende a se decompor por um mecanismo não difusional na fase metáestável martensita. Nestas ligas a transformação martensítica normalmente gera uma fase de estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado em temperaturas inferiores à temperatura de início da transformação martensítica (temperatura Ms). Em situações especiais é possível que uma martensita de estrutura hexagonal compacta se forme a partir da austenita. Outros sistemas de ligas também apresentam transformação do tipo martensítica, mas

a importância tecnológica da martensita de ligas baseadas no elemento ferro supera todas as aplicações dos demais sistemas.

A transformação martensítica em aços carbono é acompanhada de expansão volumétrica do material, tal qual ocorre na formação da ferrita a partir da austenita. Como não há redistribuição de soluto entre as duas fases, o produto resultante herda a composição química da fase ancestral de austenita. A presença dos elementos químicos em solução sólida na martensita, em especial o carbono, desempenha papel crítico em seu endurecimento. A formação da martensita é acompanhada da ocupação de posições assimétricas nos sítios intersticiais octaédricos pelos átomos de carbono, fenômeno que leva ao estabelecimento da tetragonalidade da martensita (ZENER, 1946; HILLERT, 1986). Adicionalmente, a cristalografia da transformação martensítica requer que uma deformação cisalhante seja aplicada à célula unitária da austenita, como teorizado por Bain (BAIN, 1924). Para compensar este cisalhamento, de modo que um plano invariante macroscópico seja mantido entre as duas fases, é necessário que a martensita recém formada sofra uma distorção para ser acomodada na austenita. Essa distorção é conhecida como deformação de plano invariante (HONEYCOMBE; BHADESHIA, 2006) e em magnitude é tão maior quanto 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.

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 discordâncias e acionamento de planos de escorregamento é denominada martensita escorregada ou, em virtude de sua morfologia característica, martensita em ripas. Por sua vez, a martensita constituída de maclas é chamada de martensita maclada ou em placas. A predominância da ocorrência de uma morfologia ou outra está normalmente

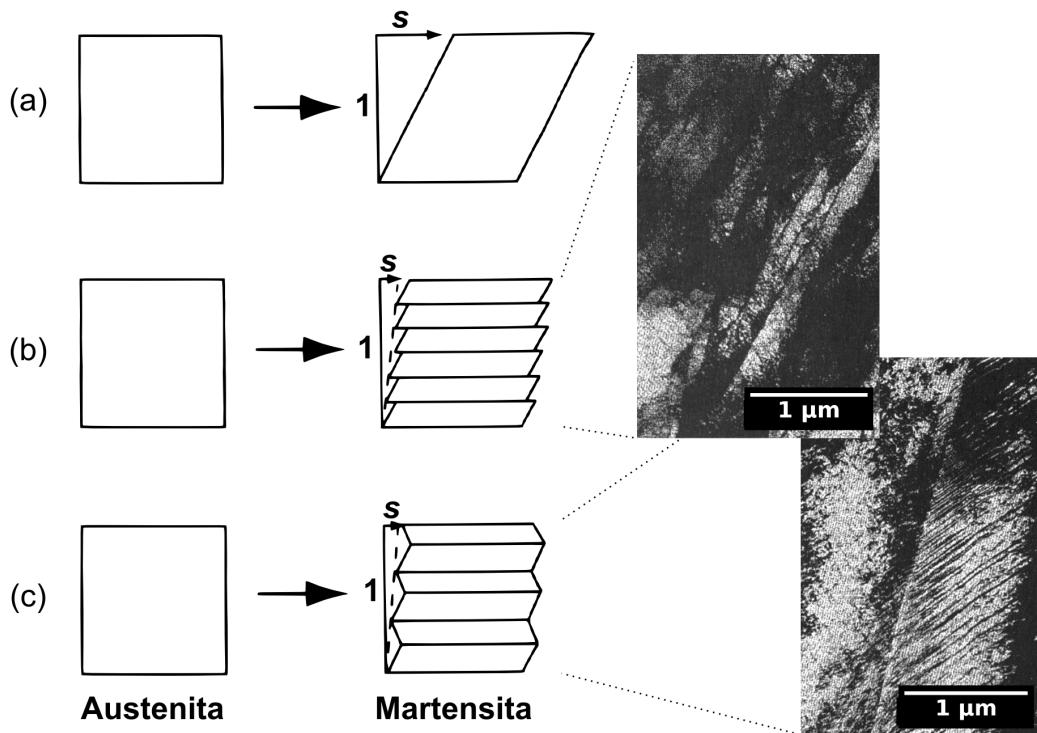


Figura 7 - Figura ilustrando que tanto (b) escorregamento quanto (c) maiação podem compensar o cisalhamento s produzido pela deformação de Bain esquematizada em (a). No detalhe, imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão das microestruturas dos dois tipos de martensita. Adaptado de (PORTER;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

associada à composição química da austenita antecessora. Como mostra a figura 8, dada uma composição fixa, a cada morfologia de martensita é associada uma temperatura M_s . O aumento do teor de carbono leva à diminuição simultânea das duas temperaturas M_s , mas esta tendência é maior para a martensita em ripas. Assim, teores de carbono mais elevados favorecem a formação de martensita em placas, enquanto para aços pouco ligados a martensita em ripas predomina. Por sua vez, a têmpera em aços com teores de carbono intermediários gera microestruturas mistas.

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

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

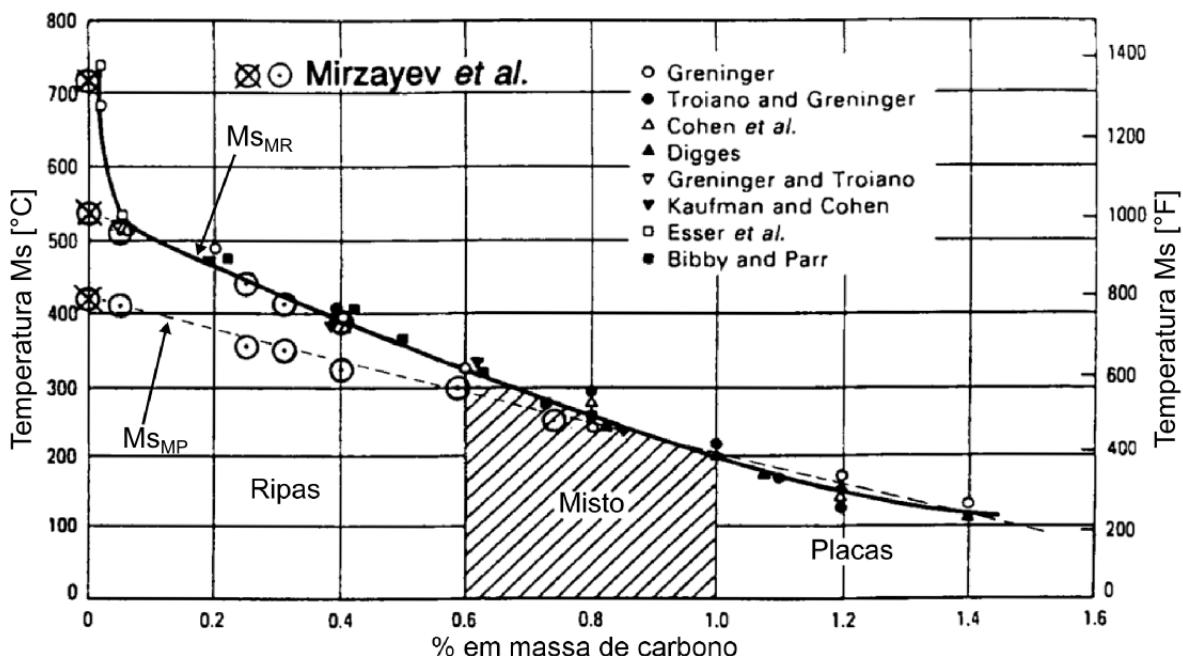


Figura 8 - Variação das temperaturas início de formação da martensita escorregada ou em ripas (Ms_{MR}) e martensita maclada ou em placas (Ms_{MP}) em função da composição de ligas Fe-C. Adaptado de (ZHAO; NOTIS, 1995).

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 têm-

pera 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 sis-

tema. 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 Ms 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 TP (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 temperatura 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.

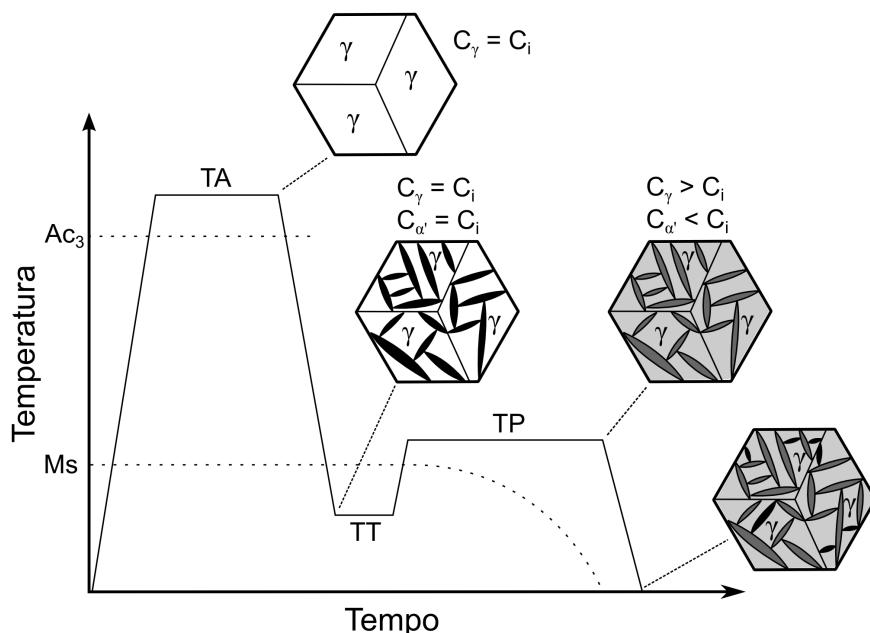


Figura 9 - Figura esquemática do tratamento de Têmpera e Partição (T&P). TA, TT e TP representam as temperaturas de austenitização, de têmpera e do tratamento de partição, enquanto C_i , C_γ e $C_{\alpha'}$ representam as concentrações de carbono inicial, da austenita e da martensita, respectivamente.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

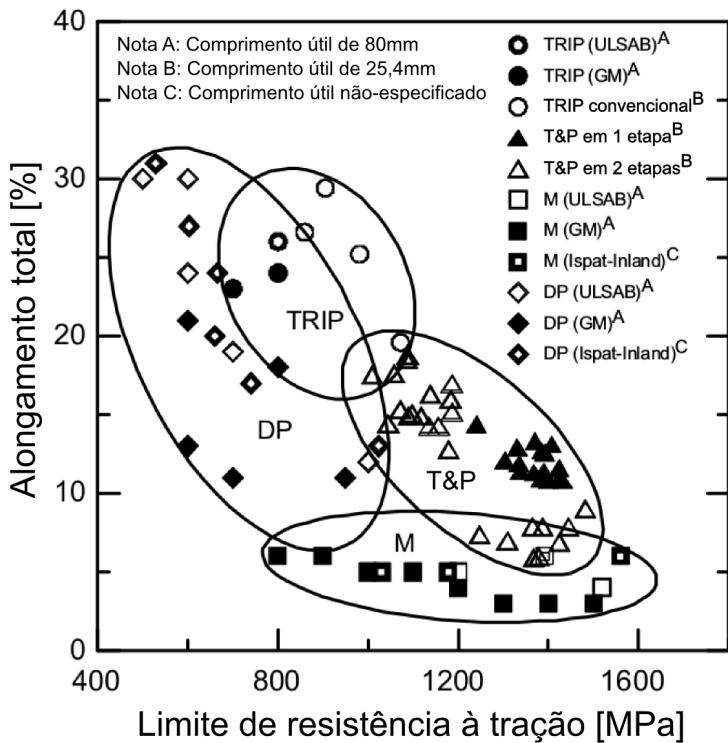


Figura 10 - Alongamento total versus limite de resistência à tração agrupados segundo classes de aços TRIP, Dual Phase (DP), martensítico (M) e T&P tratados em uma ou duas etapas (STREICHER et al., 2004).

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 mangane (>> 0,5%) tratadas pelo processo T&P. Silva observou extensas regiões de austenita na microestrutura dos materiais tratados termicamente e a ocorrência de uma janela de processo, análoga à precipitação de carbonetos no segundo estágio da reação bainítica no ADI. Os materiais produzidos apresentaram propriedades nos limites da especificação da norma ASTM A897 para ferros fundidos austemperados. Em um trabalho recente, Silva et al. (2014) discutiram que as propriedades baixas, ainda que dentro das especificações para ADIs, foram consequência da superposição das janelas de processo das regiões de contorno de célula eutética e próximas aos nódulos. Dessa forma, para incremento das propriedades do ferro fundido T&P, o teor de mangane 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; GREN, 2004; SPEER et al., 2005; HILLERT; GREN, 2005). Hillert e gren (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 gren (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 TT 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 restringido 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, 1976; LOBO; GEIGER, 1976) determinaram as atividades para o carbono na ferrita e na austenita no sistema Fe-C em relação ao estado padrão da grafita. Para este caso simplificado, é possível ilustrar o problema do cálculo do 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^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 restrinido 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 não intuitiva, dada a hipótese de interface imóvel, encontra justificativa no fato de que a fração molar da fase depende também da fração de sítios intersticiais ocupados. Assim, variações sutis na fração molar da austenita são oriundas da maior ou menor ocupação dos sítios intersticiais por átomos de carbono.

Por sua vez, a equação 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 Ms (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 TT.

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 PT. PT 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 Ms 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.

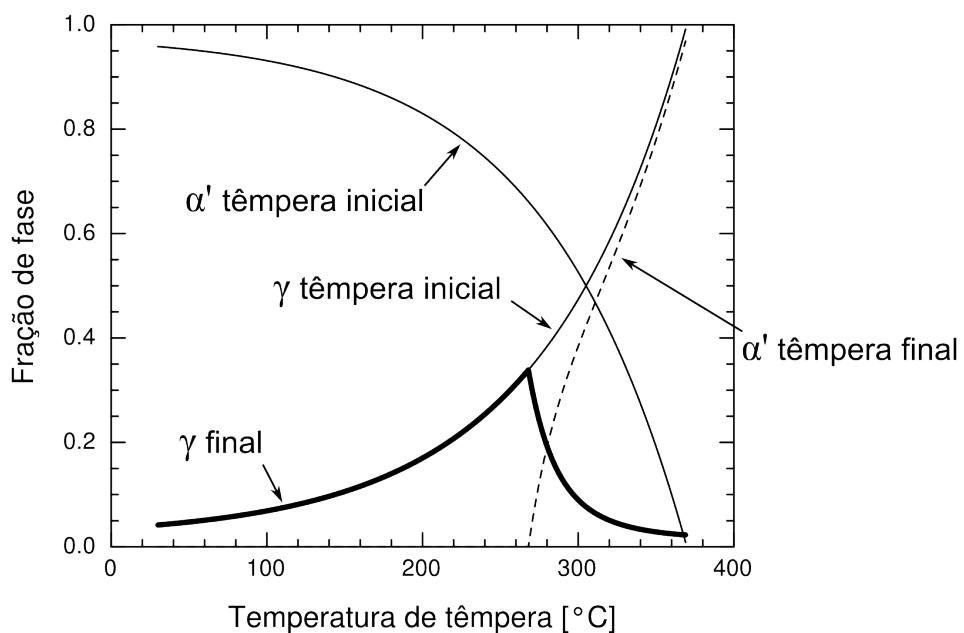


Figura 11 - Predição dos componentes da microestrutura de uma liga Fe-0,4% C particionada a 300 °C. A linha sólida espessa representa a fração de austenita (γ) ao final do processo T&P. As demais linhas representam a variação das frações de austenita e martensita (α') após a têmpera inicial e a fração 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 M_s

A decomposição isotérmica da austenita em temperaturas próximas à temperatura M_s 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 mudança anômala na cinética do início da reação em temperaturas ligeiramente acima do Ms, microestruturalmente associada com a formação de um produto em formato de placa finas. Schaabber (1955) determinou por medidas dilatométricas e magnéticas uma reação em dois estágios em temperaturas próximas à temperatura Ms em uma liga Fe-1,16%C, sugerindo que o primeiro estágio estaria associado à formação de martensita isotérmica, enquanto o estágio subsequente estaria relacionado à reação bainítica.

Radcliffe e Rollason (1959) observaram a ocorrência da aceleração da reação bainítica em temperaturas próximas da temperatura Ms, em ligas hipo e hipereutetóides. Os autores chamaram este fenômeno de *swing back*. Este fenômeno ocorreria em temperaturas abaixo do Ms em ligas hipoeutetóides e acima do Ms em ligas hipereutetóides. Oka e Okamoto (OKAMOTO; OKA, 1985; OKA; OKAMOTO, 1988) realizaram um estudo sistemático sobre o comportamento da cinética da decomposição da austenita em tratamentos isotérmicos em temperaturas próximas ao Ms em várias ligas Fe-C hipereutetóides, também observando o fenômeno da aceleração da decomposição da austenita nesta faixa de temperaturas. Eles 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 às aquelas preditas pelo cálculo teórico considerando a formação de ferrita bainítica e que, portanto, o mecanismo de partição de carbono a partir da martensita é mais consistente com os resultados experimentais. Os autores veem a formação de bainita isenta de carbonetos um mecanismo competitivo no sentido de diminuir a fração de austenita durante a etapa de partição.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

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

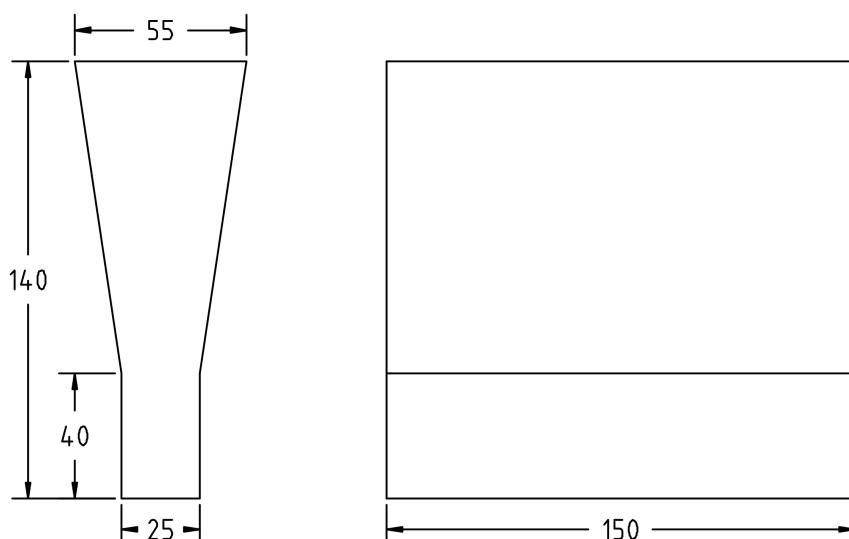


Figura 12 - Desenho esquemático do bloco em Y especificado pela norma NBR 6916 para extração de corpos de prova de ensaios mecânicos. Dimensões em milímetros.

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

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

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

4.2 METODOLOGIA

4.2.1 Determinação dos parâmetros de 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, como 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.

Para determinação das temperaturas críticas de transformação do material uma amostra de ferro fundido foi submetida a um ensaio de dilatometria no dilatômetro Bähr 805A. A amostra foi aquecida até a temperatura de 880 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min (0,167 °C/s), 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 30 minutos. Embora alguns trabalhos na literatura utilizem tempos mais prolongados para a austenitização plena de ferros fundidos (TRUDEL; GAGNE, 1997), assume-se que, devido ao alto grau de inoculação da liga estudada (cerca de quatro vezes maior do que o utilizado em ligas comerciais), o tempo empregado neste trabalho pode ser considerado suficiente para dissolução das fases presentes na matriz do material na condição como recebida.

Temperaturas de têmpera (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 Ms (230 °C), de modo que quantidades substanciais de martensita atérnica fossem produzidas durante a etapa de têmpera. Por sua vez, a determinação da temperatura Ms foi feita preliminarmente por meio de um ensaio de dilatometria que reproduziu o ciclo de austenitização e têmpera.

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

Amostras cilíndricas de 10 mm de comprimento e 4 mm de diâmetro (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 (vide figura 14), 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.

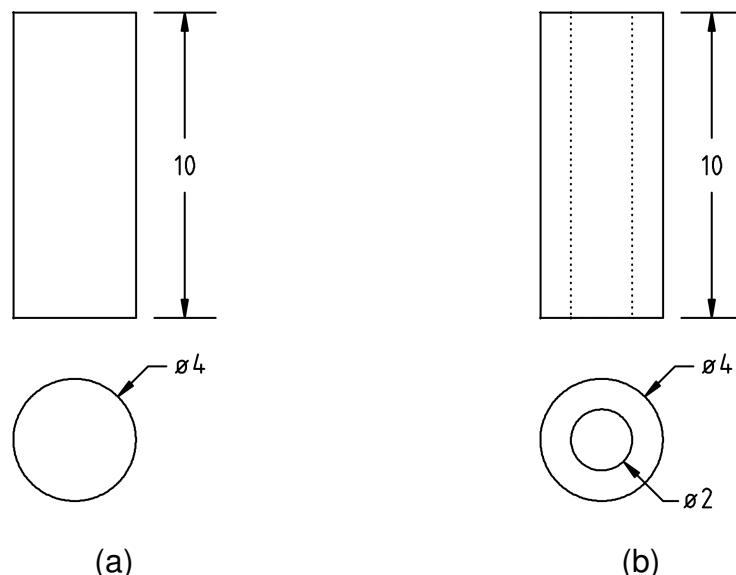


Figura 13 - Desenhos esquemáticos dos corpos de prova de dilatometria. (a) Amostra cilíndrica para simulação de tratamentos T&P. (b) Amostra no formato de cilindro oco para experimentos subzero. Dimensões em milímetros.



Figura 14 - Fotografia da seção de um bloco em Y do material utilizado mostrando os orifícios para retirada dos corpos de prova de dilatometria.

O ciclo térmico empregado nos ensaios de dilatometria consistiu da austenitização das amostras por 30 minutos, seguido de rápido resfriamento até a temperatura de têmpera (TT) e reaquecimento até a temperatura de partição (TP), na qual as amostras foram mantidas por 15 e 120 minutos. 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 15 representa esquematicamente o ciclo térmico de Têmpera e Partição utilizado ensaios nestes.

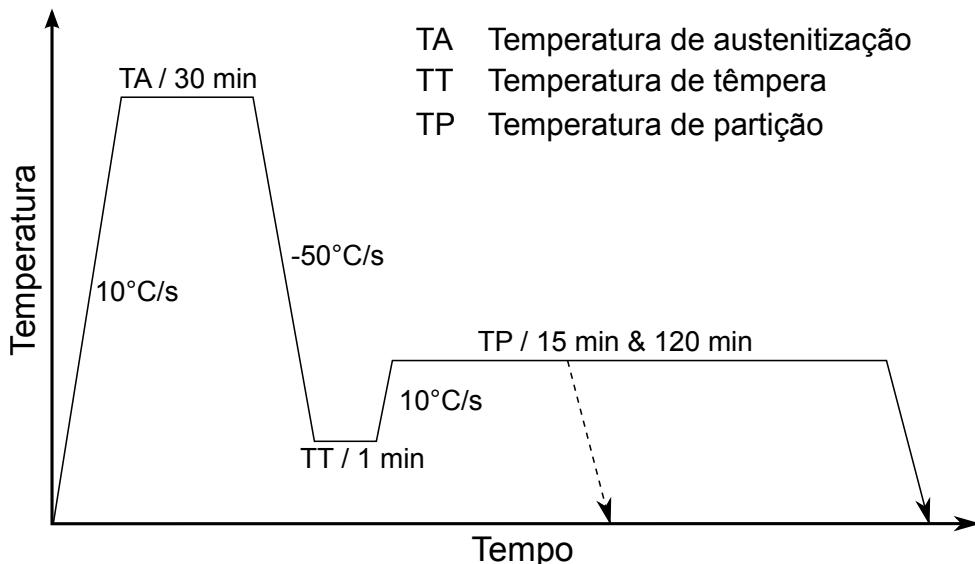


Figura 15 - Ilustração esquemática do ciclo térmico de Têmpera e Partição aplicado nas amostras de dilatometria.

O experimento para determinação da temperatura M_s consistiu do aquecimento da amostra até a temperatura de austenitização selecionada, seguindo rampa de aquecimento de 10 °C/s, sendo mantida nesta temperatura por 30 minutos. Em seguida, a amostra foi resfriada até a temperatura de -100 °C sob taxa de resfriamento de -50 °C/s utilizando gás He refrigerado por N₂ líquido. O resfriamento até esta temperatura permitiu que a curva da transformação martensítica fosse determinada por completo. Para que o resfriamento até temperaturas abaixo de zero pudesse ser realizado no equipamento, a geometria da amostra utilizada foi de cilindro 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 conjuntamente pelo Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) e pelo Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) na cidade de Campinas. A instalação da linha XTMS consiste de um avançado simulador termomecânico integrado à linha de difração de raios X XRD1 no LNLS. O simulador, chamado de Gleeble® 3S50, foi desenvolvido em cooperação da empresa estadunidense *Dynamic Systems Inc.* (DSI) e de corpo técnico-científico do LNNano com o propósito de efetuar testes termomecânicos com controle de temperatura e solicitação mecânica em amostras macroscó-

picas, enquanto aquisições simultâneas de difração de raios X são obtidas.

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

A instalação conta com um goniômetro de alta resolução montado ao redor do simulador. O goniômetro é montado sobre uma mesa de alinhamento que permite o posicionamento do plano de difração sobre a superfície da amostra. Os detetores para contagem de fótons ficam posiciobados sobre goniômetro, que pode ser deslocado para ângulos entre 0 e 150° a uma distância mínima de 365 mm da superfície da amostra. 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 16. Durante o posicionamento das amostras no interior da câmara do simulador procurou-se estabelecer o ângulo ω de 15° entre a superfície da amostra e o feixe incidente de raios X. Em sequência, as amostras foram submetidas a ciclos de Têmpera e Partição segundo as condições de tratamento térmico pré-determinadas.

Assim como nos ensaios de dilatometria realizados no dilatômetro Bähr, as amostras foram austenitizados durante 30 min, resfriadas até as temperaturas de têmpera e em seguida reaquecidas até as temperaturas de partição, em que foram mantidas durante 15 e 120 minutos. Nas etapas de resfriamento não foi utilizado resfriamento forçado por meio convectivo, de modo que a extração de calor foi feita unicamente por meio das garras de cobre em contato com os corpos de prova. Consequentemente, taxas de resfriamento inferiores às obtidas no dilatômetro Bähr foram conseguidas no simulador Gleeble. De toda forma, análise metalográfica posterior mostrou que a taxa de resfriamento utilizada foi suficiente para garantir a transformação martensítica na etapa de têmpera.

Simultaneamente 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 um par de cristais monocromadores de Si(111). 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 amo-

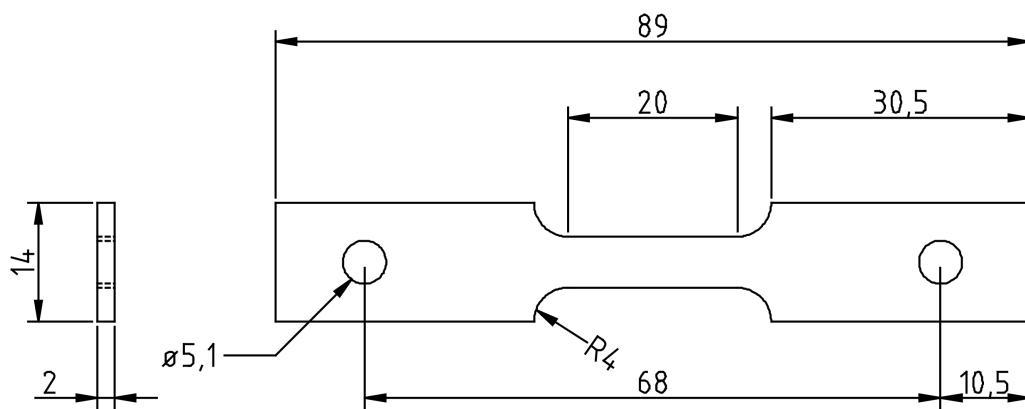


Figura 16 - Desenho esquemático do corpo de prova utilizado na estação experimental XTMS. Dimensões em milímetros.

tra. A figura 17 ilustra esquematicamente esse sistema de condicionamento do feixe. Durante as aquisições em tempo real, o goniômetro foi fixado no ângulo 2θ de 31° e os detektors Mythen foram aproximados até a distância mínima de trabalho de 365 mm. Nesta configuração, os detektors puderam cobrir uma faixa de ângulos de difração entre 26° e 47° , na qual foi possível monitorar a evolução dos picos de difração (110) e (200) da ferrita e (111) e (200) da austenita em tempo real. Embora o material possua grande quantidade de grafita, picos de difração desta fase não foram monitorados, nem visualizados nos difratogramas. Isto ocorre porque como o carbono é um elemento muito leve, sua seção de choque em relação ao fóton é muito baixa. Dessa forma, ainda que hajam picos desta fase, caso o tempo de exposição do detektor não seja suficientemente grande, eles são confundidos com o ruído de fundo do sinal.

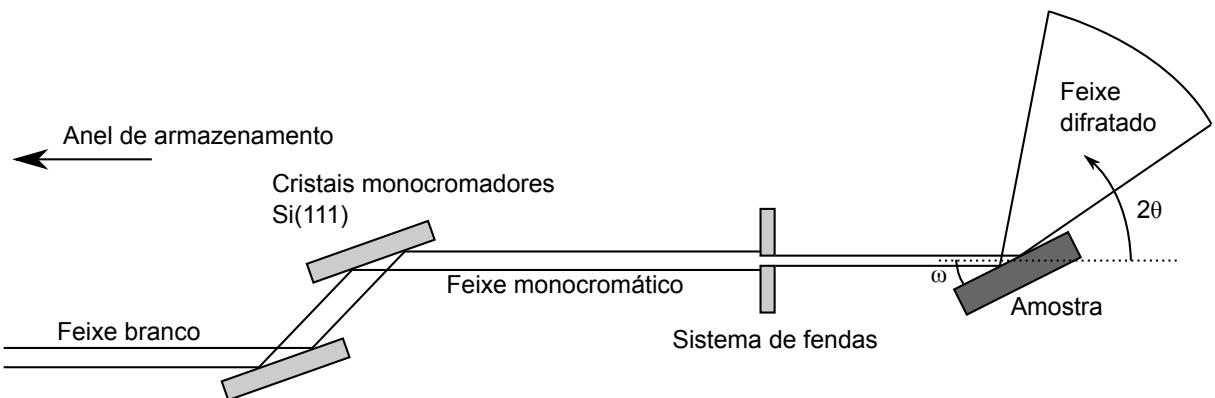


Figura 17 - Representação do sistema de condicionamento do feixe de raios X para os experimentos de DRX *in situ* na estação XTMS. Os ângulos ω da superfícies da amostra com o feixe e o ângulo de Bragg 2θ do feixe difratado são também representados.

Dependendo da etapa do tratamento térmico, foram utilizados diferentes tempos e frequências de aquisição de dados. Durante a etapa isotérmica de partição, cuja

análise é enfatizada neste trabalho, aquisições foram feitas usando tempo de exposição de 3 segundos, espaçadas a cada 0,5 segundos. Ao final da etapa de partição e do tratamento térmico foram feitas varreduras do ângulo de difração entre 26 e 86° a 10 segundos de exposição por passo, de modo a obter um número de picos de difração substantivo para quantificação das fases. A figura 18 ilustra a programação do experimento na instalação XTMS.

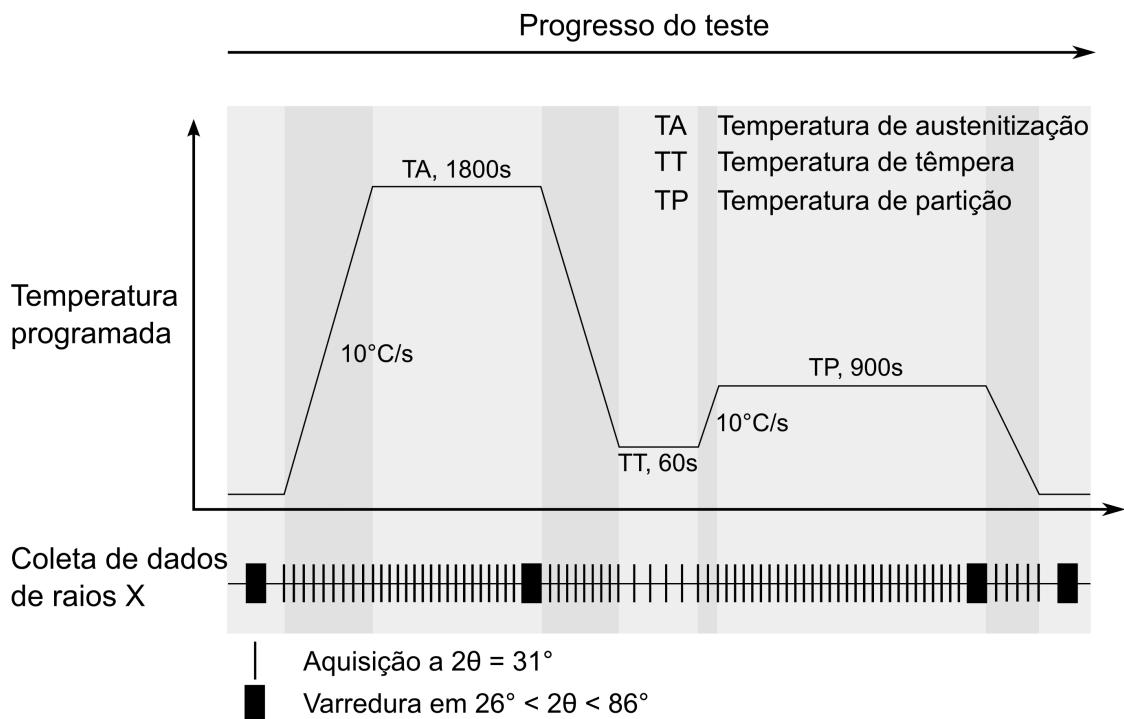


Figura 18 - Ilustração esquemática do teste programado na instalação XTMS.

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 ω 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 procedimentos semelhantes de indexação e determinação dos parâmetros de rede das

fases.

A análise dos difratogramas obtidos durante os tratamentos isotérmicos foi feita por meio de rotinas programadas em Rscript. Os picos de difração obtidos foram ajustados segundo a equação de distribuição Gaussiana (equação 10) que representa uma função sino que descreve o formato os picos de difração. O autor é ciente que para esta tarefa costuma ser utilizada uma função do tipo Pseudo-Voigt, que descreve melhor o alargamento instrumental associado aos picos de difração. Todavia, devido ao custo de processamento computacional e problemas no ajuste de picos superpostos utilizando essa função, optou-se pelo uso de perfis Gaussianos, que demonstraram fornecer resultados satisfatórios.

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

Na equação 10, 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 sinal de fundo (*background*), que tem seu valor assumido como constante. As áreas integradas (A_{hkl}) sob os picos foram calculadas pela integração da curva Gaussiana usando a equação 11, sendo convertidas para frações volumétricas de fases pela equação 12, conforme metologia descrita por Stock e Cullity (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 consistem das intensidades teóricas calculadas para cada fase. A contabilização de R_{hkl} passa pelo produto de vários fatores instrumentais e ambientais que contribuem para a intensidade do feixe espalhado. Comumente é possível expressar R_{hkl} pela contribuição de três principais fatores, estrutura (F_{hkl}), Lorentz-Polarização (LP) e multiplicidade [de planos] (p), como mostra a equação a seguir:

$$R_{hkl} = |F_{hkl}|^2 \cdot LP \cdot p \quad (13)$$

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

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

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	390,0
	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 14), o parâmetro de rede da austenita a^γ foi determinado pela equação 15, que, para sistemas cristalinos cúbicos, estabelece a relação entre o parâmetro de rede da fase e a distância interplanar entre planos de índices de Miller hkl.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \operatorname{sen}(\theta_0) \quad (14)$$

$$d_{hkl}^\gamma = \frac{a^\gamma}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (15)$$

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:

$$a^\gamma = 3,5780 + 3,30 \cdot 10^{-2}\%w_C^\gamma + 9,5 \cdot 10^{-4}\%w_{Mn}^\gamma + 1,5 \cdot 10^{-3}\%w_{Cu}^\gamma \quad (16)$$

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

apresenta efeito desprezível na distorção do reticulado da austenita e, por esse motivo, sua contribuição não foi incorporada à equação.

Uma vez que as aquisições foram feitas a temperaturas elevadas, para que os valores de a^γ obtidos pelos difratogramas pudessem ser interpretados na temperatura ambiente pelo método descrito acima, previamente à aplicação da equação 16, o efeito da expansão térmica no parâmetro de rede da austenita foi corrigido utilizando a equação desenvolvida por Bohemen (2013):

$$\frac{\Delta L^\gamma}{L_0^\gamma} = B_\gamma T + B_\gamma \Theta_D^\gamma \left[\exp\left(-\frac{T}{\Theta_D^\gamma}\right) \right] \quad (17)$$

A equação 17 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 tingida 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 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), as amostras foram apenas atacadas utilizando o reagente Nital 2%.

Para obtenção de imagens de microscopia óptica foi utilizado um 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 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 19a e 19b 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 considerados no cálculo apenas os principais elementos presentes na elaboração da liga, isto é, Fe, C, Si, Mn e Cu.

É possível perceber, em consequência do alto teor de carbono da liga, a grafita é presente em toda faixa de temperaturas considerada no cálculo. Por este motivo, durante a austenitização do material, necessariamente a grafita coexistirá em equilíbrio com a austenita. Neste trabalho, a terminologia “austenitização plena” é utilizada para descrever a etapa de austenitização neste campo de duas fases, sendo que os cálculos termodinâmicos apontam que essa condição é obtida em temperaturas superiores a 814 °C. 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 entre as fases ferrita (cúbica de corpo centrado), austenita (cúbica de fases centradas) 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 deve 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 dilatometria para determinar as temperaturas críticas de transformação do material. Nas figuras 20a e 20b é mostrada a curva de dilatação para o ciclo de aquecimento do

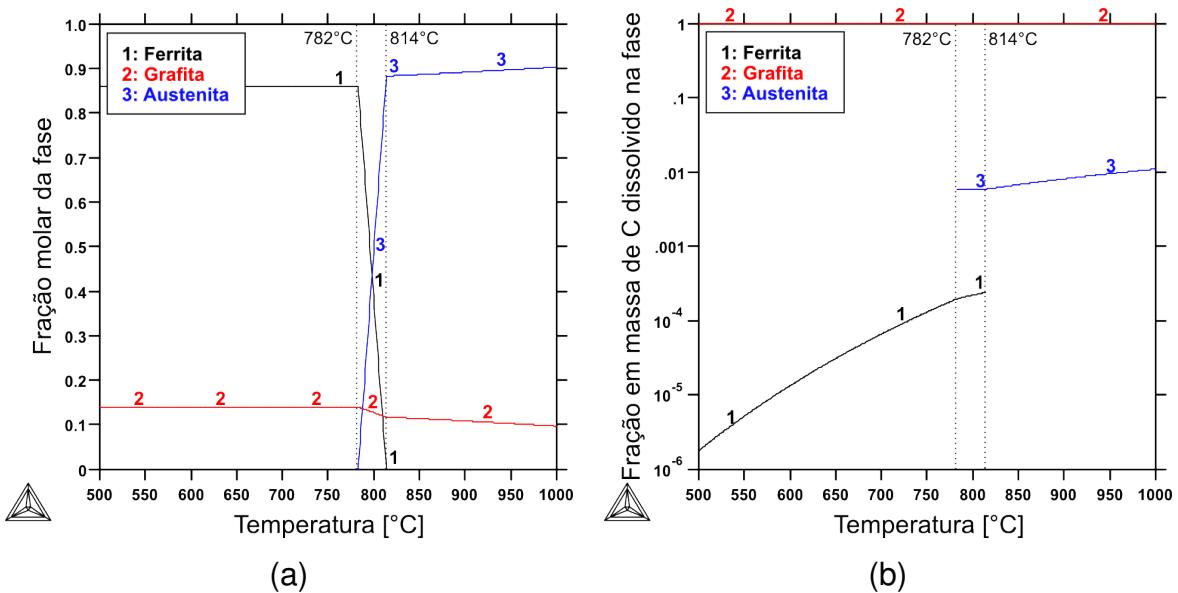


Figura 19 - Comportamento das frações de fases (a) e teor de carbono dissolvido nas fases em equilíbrio (b) em função da temperatura.

material e o resfriamento final. Em temperaturas inferiores a 737 °C (região A na figura 20b) o material se dilata de forma aproximadamente linear, condizente com o aumento da agitação térmica. A 737 °C, contudo, é observado um súbito aumento da taxa de expansão, mostrada em detalhe na figura 20b; esta tendência 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 de austenitização plena.

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 °C. Uma

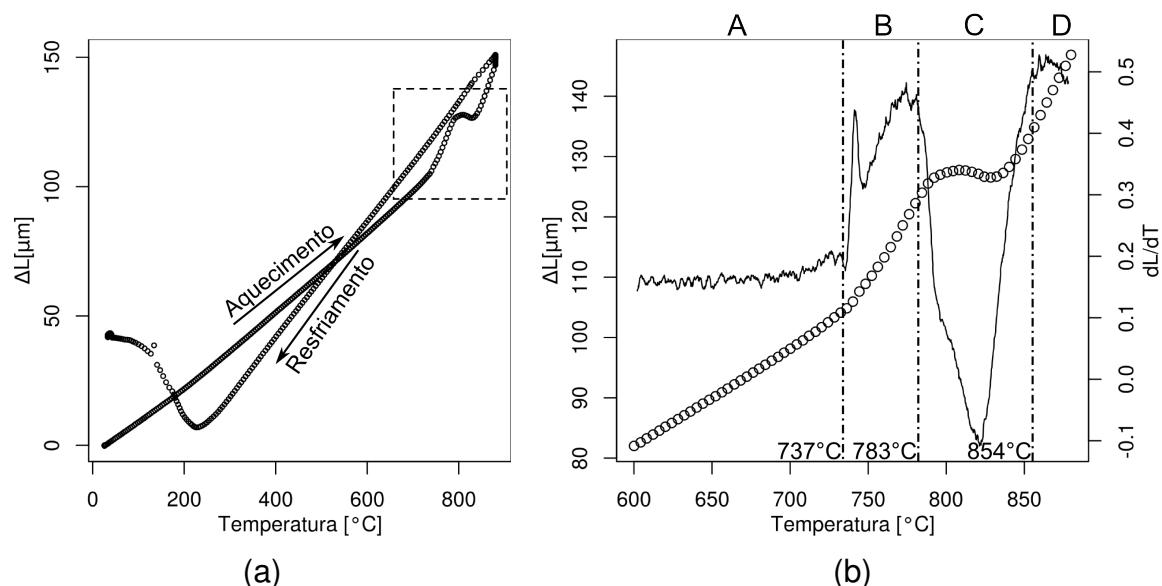


Figura 20 - Curva de dilatação (ΔL) em função da temperatura para o ferro fundido aquecido a $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ($0,167\text{ }^{\circ}\text{C/s}$) até a temperatura de $880\text{ }^{\circ}\text{C}$. (a) Curva completa. (b) Detalhe da curva (a) indicado pelo retângulo tracejado. A linha sólida corresponde à derivada numérica (dL/dT) da curva de dilatação em função da temperatura.

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 $880\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 e da curva de transformação martensítica

A figura 21a 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 caso a taxa de resfriamento de -50 °C/s aplicada à amostra tenha sido suficientemente elevada para garantir que a decomposição difusional da austenita tenha sido evitada. Análise metalográfica posterior (ver seção 5.4) confirma essa observação.

Na figura 21b 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 a seguir:

$$f^{\alpha'} = 1 - f^{\gamma} = \frac{A}{A + B} \quad (18)$$

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

A determinação das variáveis "A" e "B" são mostradas na construção da figura 21b. "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 temperatura TT.

A fração não transformada de austenita em função da temperatura de têmpera calculada pelo método exposto é mostrada na figura 22. Os dados experimentais, representados pelos círculos abertos, foram ajustados por um método de regressão linear multivariável segundo o modelo proposto por Koistinen e Marburger (equação 7). Na equação obtida, o parâmetro de ajuste β e a temperatura Ms foram determina-

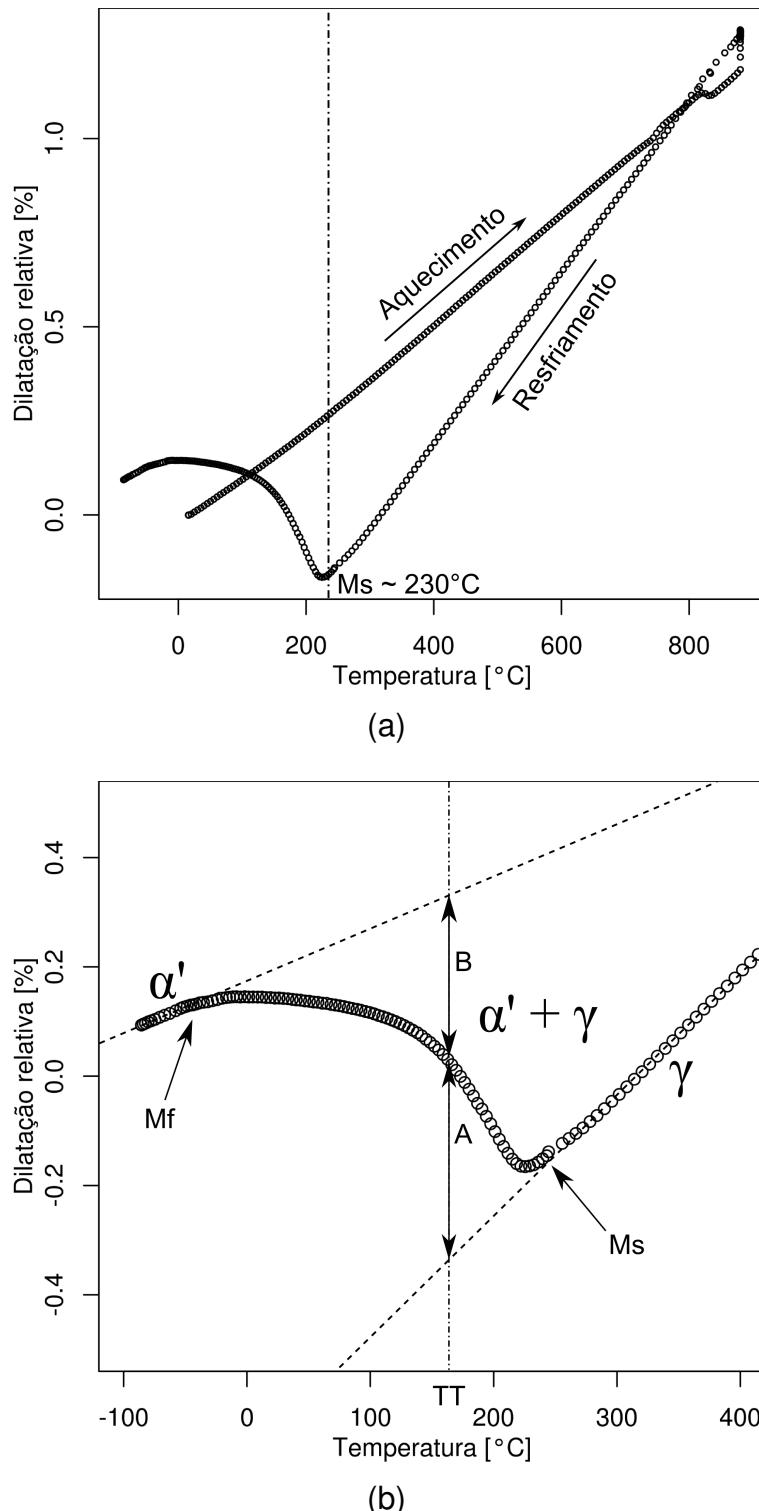


Figura 21 - Curva de dilatação obtida durante o ciclo de austenitzação e têmpera. (a) Curva completa. (b) Detalhe da expansão linear decorrente da transformação martensítica.

dos em $-1,23 \times 10^{-2} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ e $221,1$ °C, respectivamente. Nota-se que a temperatura Ms 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 desencadea-

mento dos *bursts* de martensita na austenita (BOHEMEN; SANTOFIMIA; SIETSMA, 2008). Também se percebe que o coeficiente β se mostrou bastante próximo ao valor de $-1,1 \times 10^{-2} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ obtido no trabalho original de Koistinen e Marburger (KOISTINEN; MARBURGER, 1959).

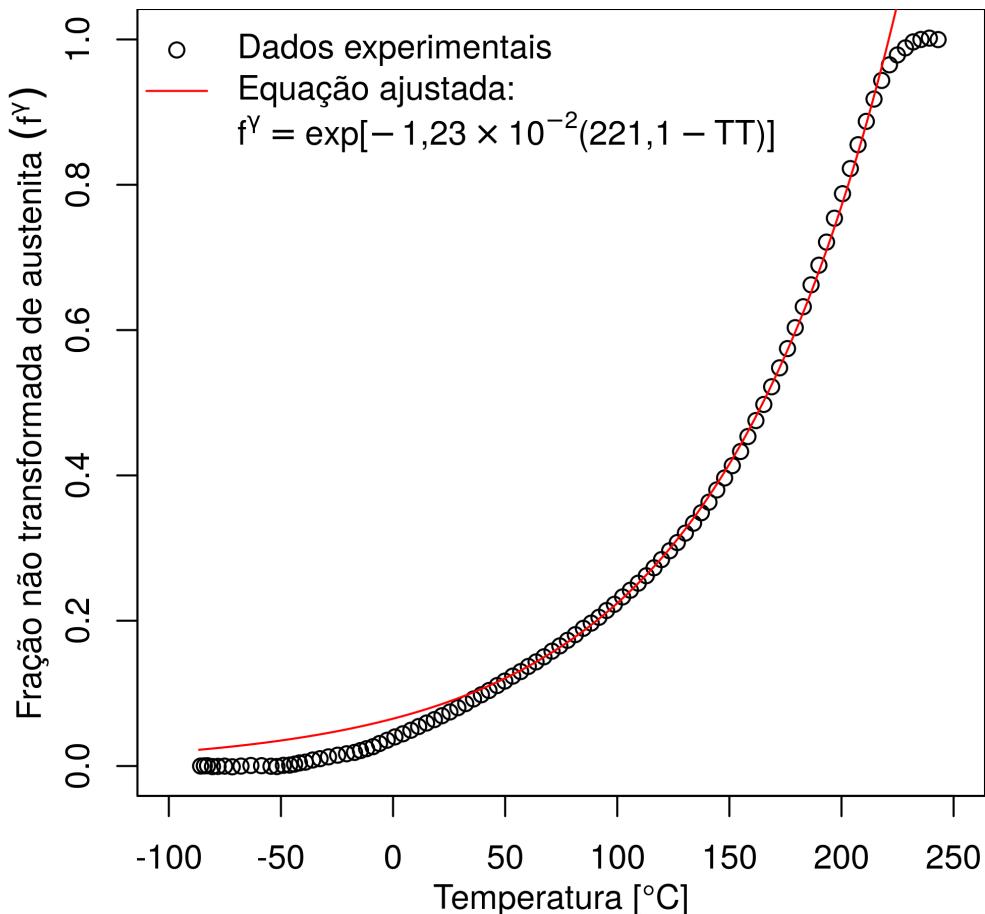


Figura 22 - Fração não transformada de austenita (f^γ) em função da temperatura de têmpera determinada pelos dados do experimento de dilatometria.

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 descrito por Bohemen (2013). A equação, no entanto, é perfeitamente válida para as temperaturas de têmpera 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 $^{\circ}\text{C}$). 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 23a. 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 250 °C e mantida por duas horas durante a etapa de partição. O final da etapa de resfriamento da têmpera é mostrado em detalhe na figura 23b. Percebe-se que imediatamente após o início da etapa de têmpera a amostra sofre uma significativa expansão volumétrica, atribuída à transformação martensítica. Simultaneamente, 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 — utilizado no resfriamento forçado — cessa, 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.

5.2.2.1 Dilatação durante a etapa isotérmica de partição

A figura 24 mostra as curvas de dilatação durante a etapa isotérmica de partição para a condição de têmpera a 170 °C e partição a 200, 250, 300, 375 e 450 °C por duas horas. Para todas as condições foi observada uma expansão inicial, que é mais rápida quanto mais elevada a temperatura (ver detalhe no gráfico). Contudo, na amostra particionada a 450 °C esta expansão foi seguida de uma forte contração da amostra. Pequenas mudanças no comprimento das amostras são previstas pela

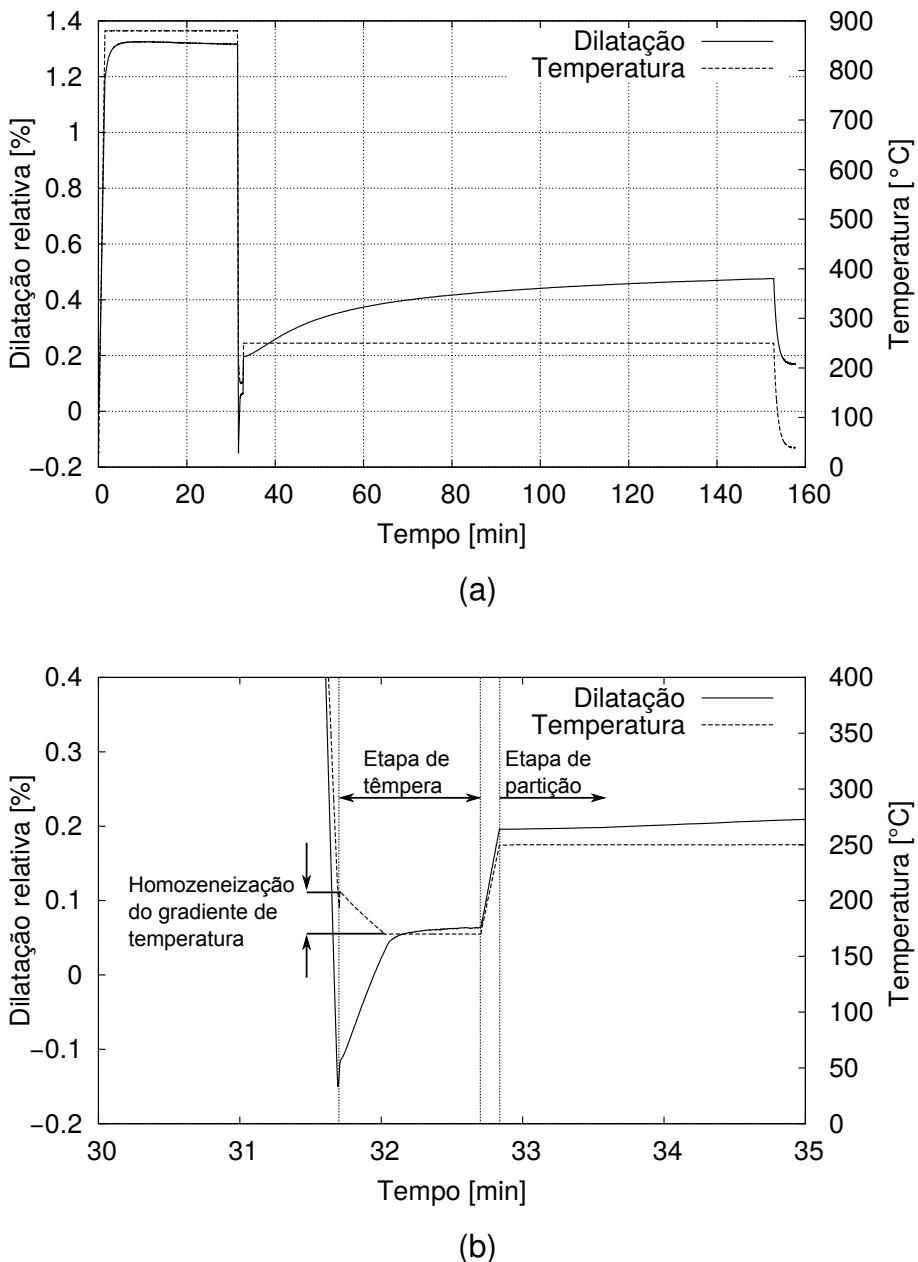


Figura 23 - Curvas de dilatação e temperatura em função do tempo para a amostra temperada a 170 °C e particionada a 250 °C por duas horas (120 min). (a) Curvas completas. (b) Detalhe da etapa de têmpora e do início da etapa de partição.

redistribuição de carbono da martensita para a austenita. Como pontuado na seção 3.4.1.1, a redistribuição de carbono segundo o modelo de equilíbrio restrin-gido de carbono (ERC) leva a um ligeiro aumento da fração molar de austenita no material, podendo ocasionar mudanças volumétricas.

No entanto, as variações de comprimento observadas nos ensaios de dilatometria são muito expressivas para serem atribuídas unicamente à redistribuição de carbono no material. A análise metalográfica (ver seção 5.4) mostra microestruturas constituídas de placas de martensita, formadas durante a têmpora, e um produto de morfologia

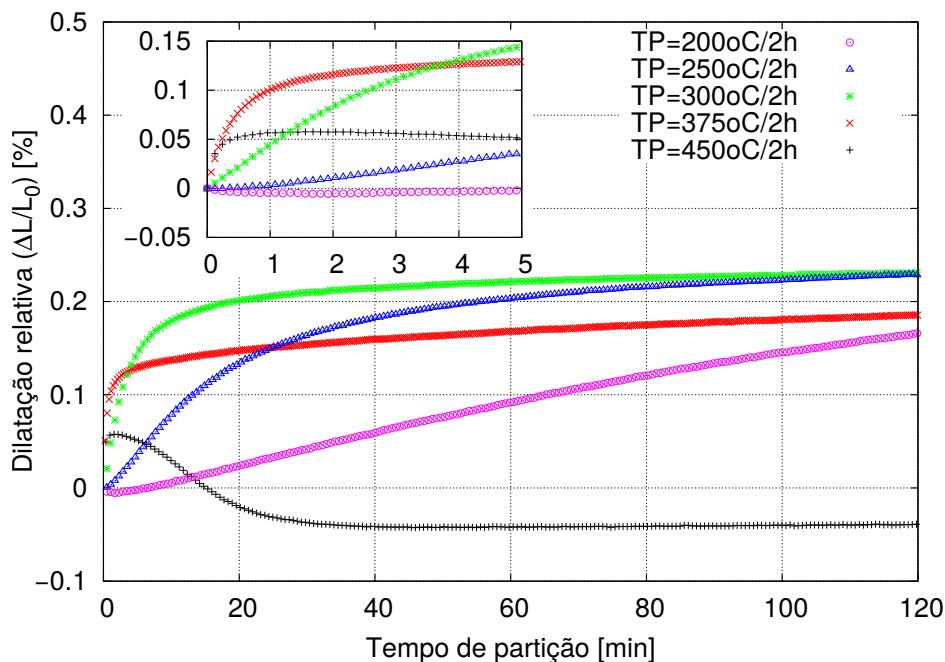


Figura 24 - Curvas de dilatação na etapa isotérmica de partição das amostras temperadas a 170 °C e particionadas por duas horas entre 200 e 450 °C. No detalhe é mostrada a dilatação durante os cinco minutos iniciais da etapa de partição.

acicular, que somente pode ter sido formado durante a etapa de partição, explicando a dilatação observada. Este produto isotérmico, dada a morfologia e a faixa de temperaturas em que é formado, é relacionado à formação de ferrita bainítica (bainita isenta de carbonetos, ou ausferrita) durante a etapa de partição, que gradativamente consome as ilhas de austenita não-transformadas. Uma vez que a ferrita bainítica formada nestas condições é uma fase pobre em carbono, a formação desse produto funciona como mecanismo de enriquecimento em carbono da austenita, desde que a precipitação de carbonetos do segundo estágio da reação seja retardada.

É notável que mesmo na condição de partição a 200 °C, abaixo da temperatura M_s , há uma considerável expansão associada à decomposição da austenita. Essa observação é surpreendente no sentido de que mesmo a temperaturas tão baixas há condições cinéticas para formação de um produto isotérmico. Por outro lado, a contração observada durante a partição a 450 °C não pode ser explicada pela decomposição isotérmica da austenita e é atribuída a reações de revenimento na martensita. Como a austenita é uma fase compacta, a formação de qualquer outra fase não compacta a partir de seu consumo acarreta em uma expansão. No entanto, é bem documentado na literatura que a precipitação de carbonetos a partir da martensita leva à contração do material. Isso acontece porque a precipitação de carbonetos acarreta na diminuição da supersaturação de carbono na martensita e, consequentemente, de seu

volume específico.

Para ilustrar que decomposição da austenita leva à expansão das amostras, amostras foram austemperadas nas temperaturas de partição empregadas no trabalho a dilatação durante a etapa isotérmica foi monitorada. A figura 25 mostra que, de fato, todas as amostras apresentaram expansão durante de tratamento térmico. As curvas obedecem à descrição de reação pelo modelo de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK), consistindo de uma curva sigmoidal. No entanto, observa-se que a dilatação da amostra austemperada a 450 °C é a única que estabelece um *plateau* após alguns minutos de tratamento, indicando que toda a austenita foi consumida pela reação. Isso necessariamente aponta que a austenita se decompõe em ferrita e carbonetos ($\gamma \rightarrow \alpha + \theta$), isto é, sofre decomposição eutetóide.

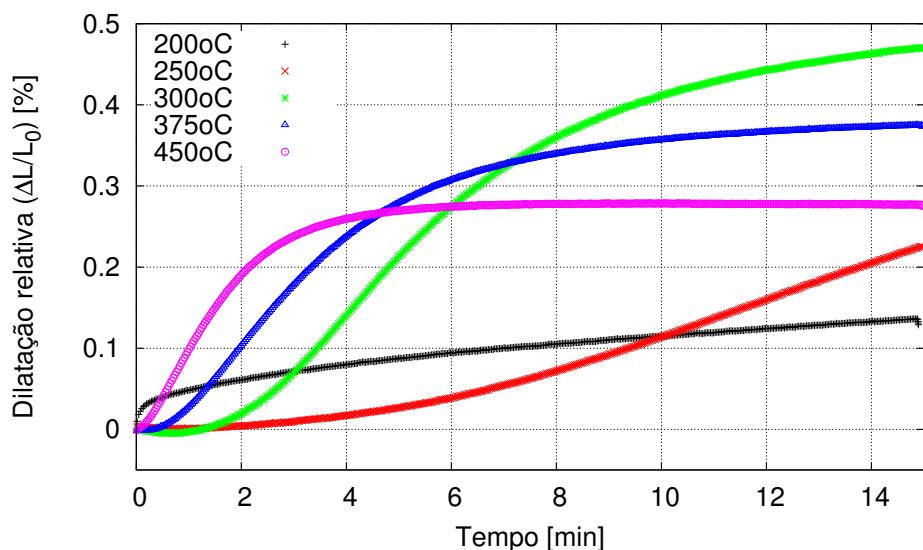


Figura 25 - Curvas de dilatação das amostras austemperadas entre 200 e 450 °C por 15 minutos.

Nas demais condições a transformação é incompleta, pois se observa que a dilatação apresenta uma tendência de continuar aumentando após 15 minutos. Esta situação é esperada para temperaturas suficiente baixas, em que a difusão do silício é suficiente lenta para agir suprimindo a precipitação de carbonetos e, portanto, não permite que a austenita seja completamente consumida.

A dilatação total é maior na condição de austêmpera a 300 °C. Isto ocorre porque o coeficiente de expansão térmica da austenita é maior do que o da ferrita. Dessa forma, a dilatação total esperada após a transformação $\gamma \rightarrow \alpha$ é maior quanto maior a temperatura. As dilatações totais a 200 °C e 250 °C não são maiores que a 300 °C porque nestas condições a reação está longe de ser completa.

O efeito da temperatura de têmpera na resposta dilatométrica durante os tratamento de T&P também foi avaliada. A figura 26 mostra as curvas de dilatação em

função do tempo para dos 15 primeiros minutos de partição das amostras particionadas a 300 °C após serem temperadas a 140, 170 e 200 °C. O gráfico também mostra a curva de dilatação da amostra austemperada a 300 °C. Observa-se que a amostra austemperada apresentou a maior dilatação em relação às amostras T&P. Dentre as amostras T&P, constata-se que quanto maior a temperatura de têmpera maior é a expansão durante a etapa de partição. Isso ocorre porque quando a têmpera é realizada em uma temperatura mais elevada, há uma menor formação de martensita. Consequentemente, há inicialmente uma maior quantidade de austenita não-transformada disponível para sofrer a reação de decomposição. Seguindo esse raciocínio, como não há martensita inicialmente na amostra austemperada, evidentemente a dilatação é maior.

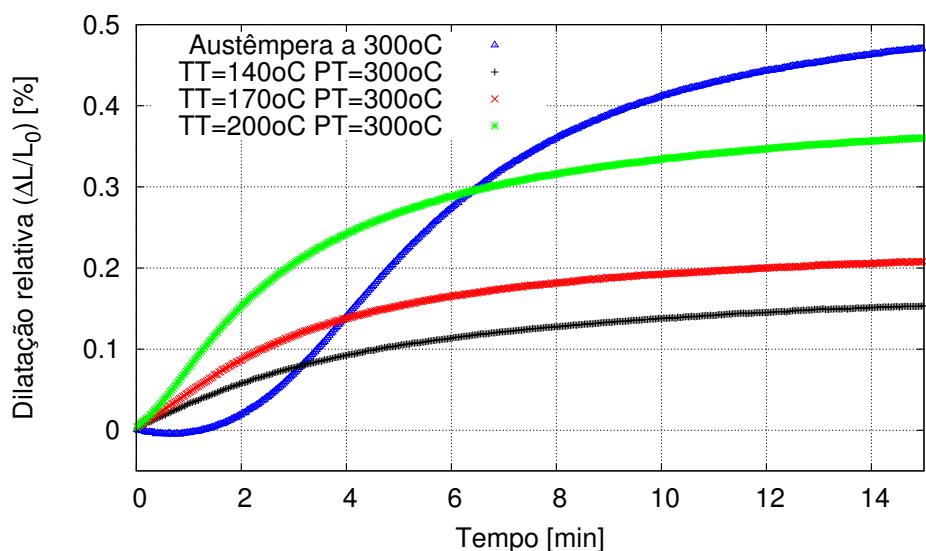


Figura 26 - Curvas de dilatação da amostra austemperada a 300 °C por 15 minutos e de durante a etapa de partição para as amostras temperadas a 140, 170 e 200 °C e particionadas a 300 °C.

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

- Um tamanho de grão austenítico reduzido, pela repartição de espaço pela martensita, implica em menor temperabilidade da austenita, devido ao aumento do número de interfaces para nucleação do produto isotérmico;
- A formação de martensita gera tensões e defeitos cristalinos (discordâncias) na austenita, facilitando a nucleação do produto isotérmico

- O processo de nucleação, responsável pela incubação, acontece durante o aquecimento desde a temperatura de têmpera até a temperatura de partição.

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

5.2.2.2 Reações durante as etapas de aquecimento e resfriamento

A figura 27 mostra a dilatação das amostras em função da temperatura de partição. Uma análise dos dados feita com esta disposição dos eixos permite analisar possíveis transformações de fases durante as etapas não-isotérmicas dos tratamentos térmicos (i.e., resfriamentos e aquecimento). O gráfico mostra as etapas do tratamento térmico correspondentes à têmpera das amostras a 170 °C, o reaquecimento a 10 °C/s até as temperaturas de partição e finalmente o resfriamento final até a temperatura ambiente. É possível observar que durante o aquecimento desde a temperatura de têmpera até as temperaturas de partição de 375 e 450 °C há uma expansão a aproximadamente 320 °C, antes das amostras atingirem os respectivos patamares isotérmicos. Isto é representado pelo desvio das curvas de dilatação do comportamento linear (representado pela linha tracejada na figura) esperado. Esta expansão revela que a decomposição da austenita é iniciada antes mesmo da temperatura de partição ser atingida.

Testes de T&P também foram feitos para apenas 15 minutos de partição. A figura 28 mostra as curvas de dilatação em função da temperatura, à semelhança da figura 27. Além de se observar uma menor expansão durante a etapa de partição, é interessante notar o comportamento da dilatação durante a etapa de resfriamento final. Para as condições de partição a 200 e 250 °C notam-se inflexões nas curvas de dilatação durante o resfriamento final, indicadas pelo desvio das linhas tracejadas. Este comportamento é associado à formação de martensita a partir da austenita não-transformada após o final da etapa de partição. Conclui-se que a austenita remanescente nestas condições não adquiriu estabilidade suficiente para ser completamente retida à temperatura ambiente.

Nas demais condições não foi observada essa expansão durante o resfriamento final. Isto indica que 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 pelos resultados de difração de raios X (seção 5.3.1).

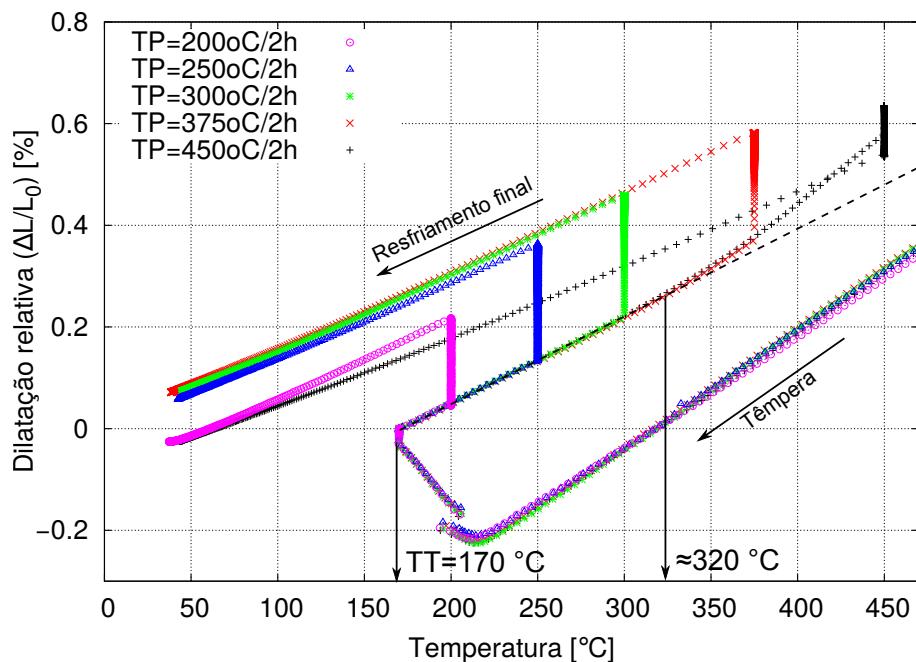


Figura 27 - Curvas de dilatação em função da temperatura das amostras temperadas a 170 °C e particionadas por duas horas entre 200 e 450 °C. A linha tracejada representa a dilatação linear esperada decorrente da agitação térmica durante o aquecimento entre TT e TP. Note-se o desvio desse comportamento linear a 320 °C.

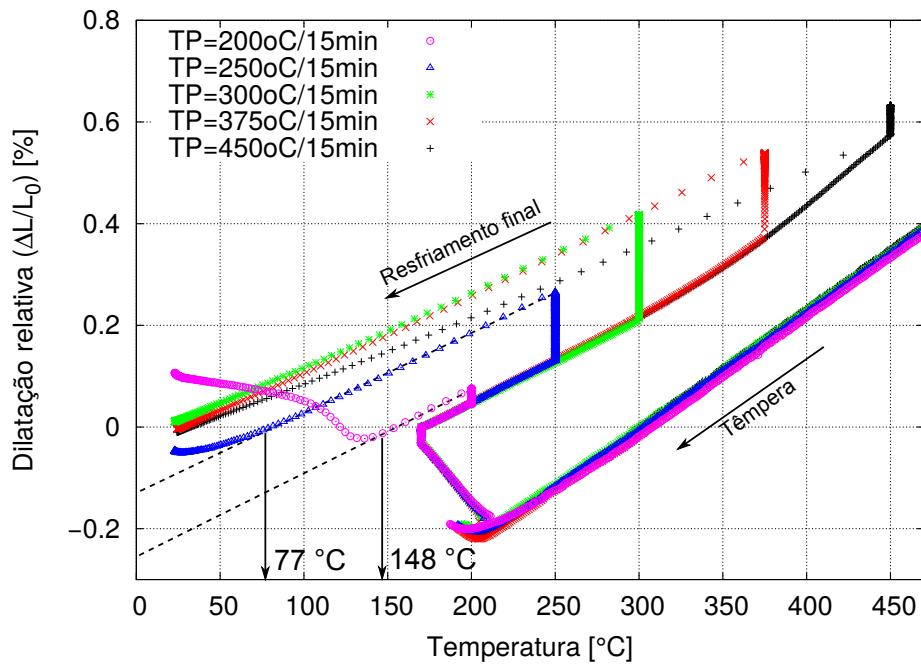


Figura 28 - Curvas de dilatação em função da temperatura das amostras temperadas a 170 °C e particionadas por 15 minutos entre 200 e 450 °C. As linhas tracejadas representam a dilatação linear esperada durante o resfriamento final.

5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

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

O mapa de cores da figura 29 mostra a evolução dos padrões de difração ao longo da 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 de difração da austenita (γ) e da ferrita/martensita (α). Como a ferrita e a martensita são, do ponto de vista cristalográfico, muito semelhantes, seus respectivos padrões de difração se superpõem. Embora a martensita seja uma fase tetragonal de corpo centrado, a razão de c/a entre seus parâmetros de rede é muito próxima de 1.

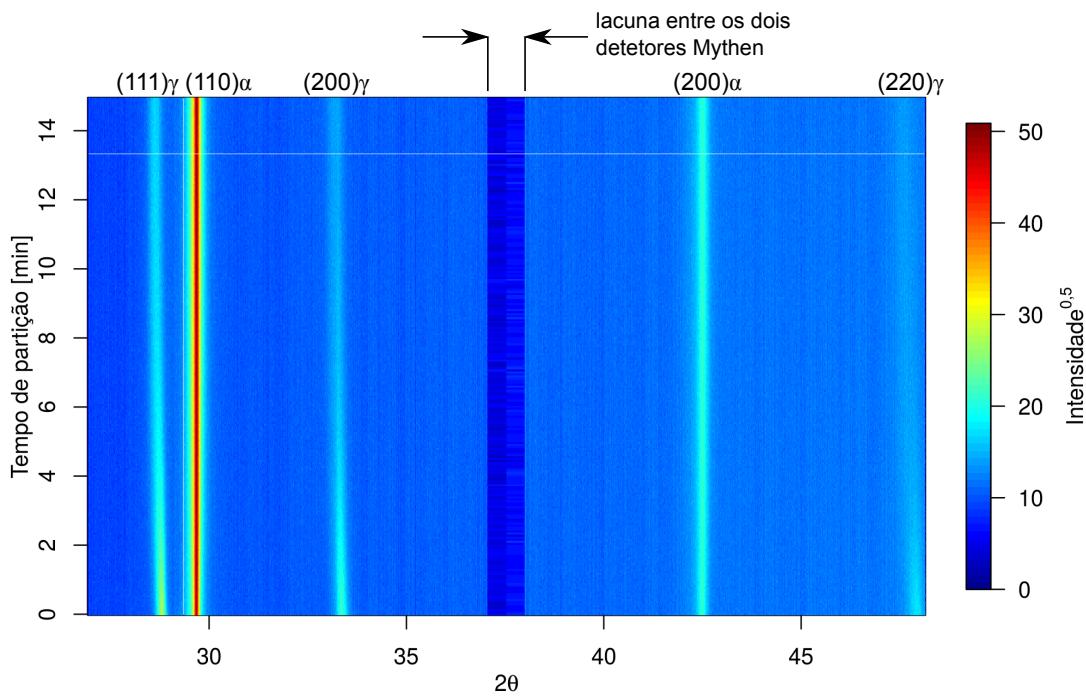


Figura 29 - Mapa de cores representado a evolução dos picos de difração da austenita (γ) e da ferrita (α) ao longo da etapa de partição. No eixo das abscissas é representado o ângulo de difração 2θ , enquanto no eixo das ordenadas é representado o tempo de partição em segundos. As tonalidades de cores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

A figura 30 mostra um detalhe do mapa de cores da figura 29, representando a faixa de 2θ correspondente aos picos $(111)\gamma$ e $(110)\alpha$. 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. Estas tendências são representativas para todas as condições de tratamento térmico.

A lei de Bragg (equação 14) prevê que menores valores do ângulo 2θ estão associados a maiores distâncias interplanares e, consequentemente, a um maior parâmetro de rede. O aumento do parâmetro de rede pode ser associado ao acréscimo no teor de carbono da austenita, que leva à distorção do reticulado. Por sua vez, a diminuição da intensidade do pico da austenita é interpretada pelo seu consumo por uma reação, confirmando os resultados de dilatometria.

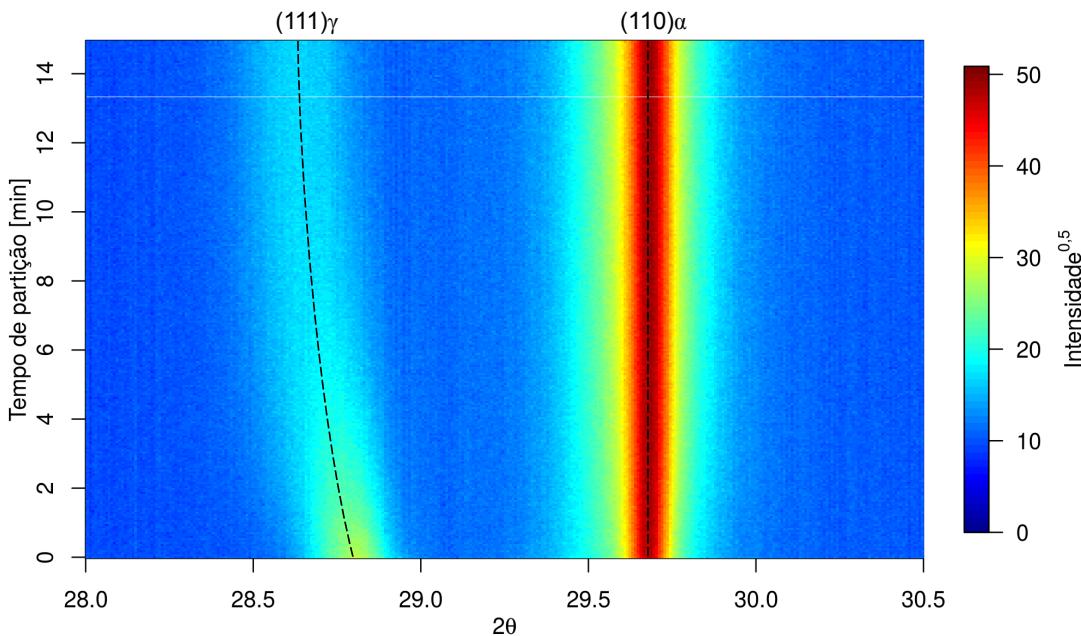


Figura 30 - Detalhe do mapa de cores mostrado na figura 29.

Para quantificar os fenômenos identificados, os procedimentos descritos na seção 4.2.3.1 para quantificação de fases e de determinação do parâmetro de rede e do teor de carbono na austenita foram empregados. A figura 31a mostra a evolução da fração do produto isotérmico ($f_{\alpha\text{-iso}}$) durante a etapa de partição. $f_{\alpha\text{-iso}}$ foi calculado pela diferença entre as quantidades de α para diferentes instantes e a quantidade inicial de α no início da etapa de partição. Para todas as condições há um acréscimo na fração de α , notando-se que o comportamento das curvas é bastante semelhante às curvas de dilatação. Isto confirma a formação de um produto isotérmico pela decomposição da austenita durante a partição, como constado pelas expansões nos ensaios de dilatometria.

A figura 31b ilustra a fração de austenita não-transformada durante a partição. Observa-se que apenas para a condição de partição a 450 °C a austenita é completamente consumida. Para todas as outras condições, substanciais quantidades de austenita não-transformada são obtidas ao final da etapa.

Na figura 32 são mostradas as curvas de enriquecimento de carbono da austenita

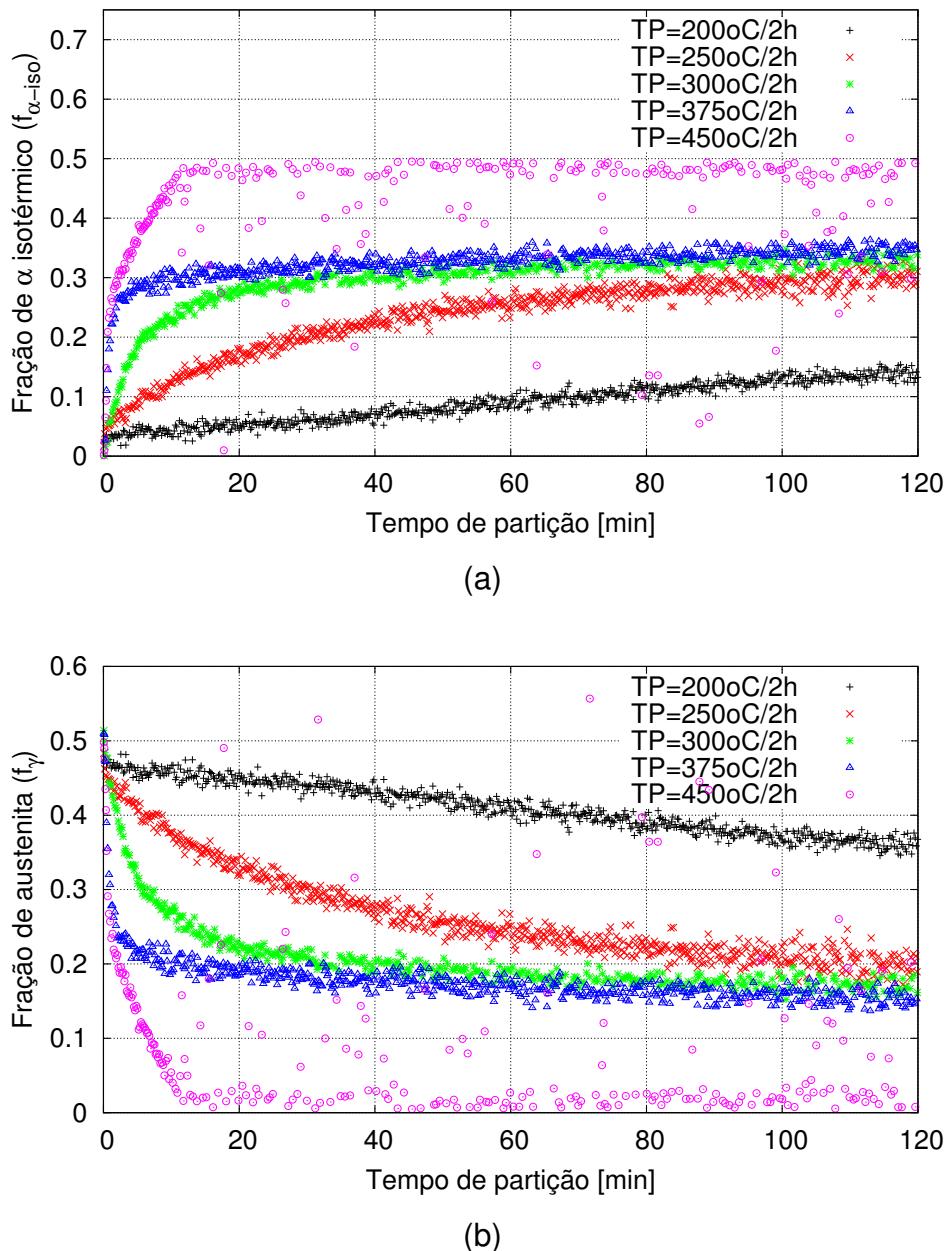


Figura 31 - (a) Evolução da fração volumétrica do produto isotérmico α -iso durante a partição após témpera a 170 °C. (b) Fração volumétrica de austenita não-transformada (γ) durante a partição.

não-transformada. Em todas as condições observa-se aumento no teor de carbono em γ e o comportamento das curvas é bastante semelhante às curvas de transformação (figura 31), sugerindo fortemente que a formação de ausferrita é um dos mecanismos de enriquecimento da austenita durante a etapa de partição. Estes resultados evidenciam que a precipitação de carbonetos é parcial ou totalmente suprimida durante essa etapa do processo T&P, em benefício do enriquecimento em carbono da austenita.

Para as condições de partição a 300 e 375 °C são observadas as maiores variações no teor de carbono ($\approx 0,8 \%$). Para essas temperaturas, tanto as curvas de enriquecimento de carbono, quanto as curvas de transformação (figura 31) convergem

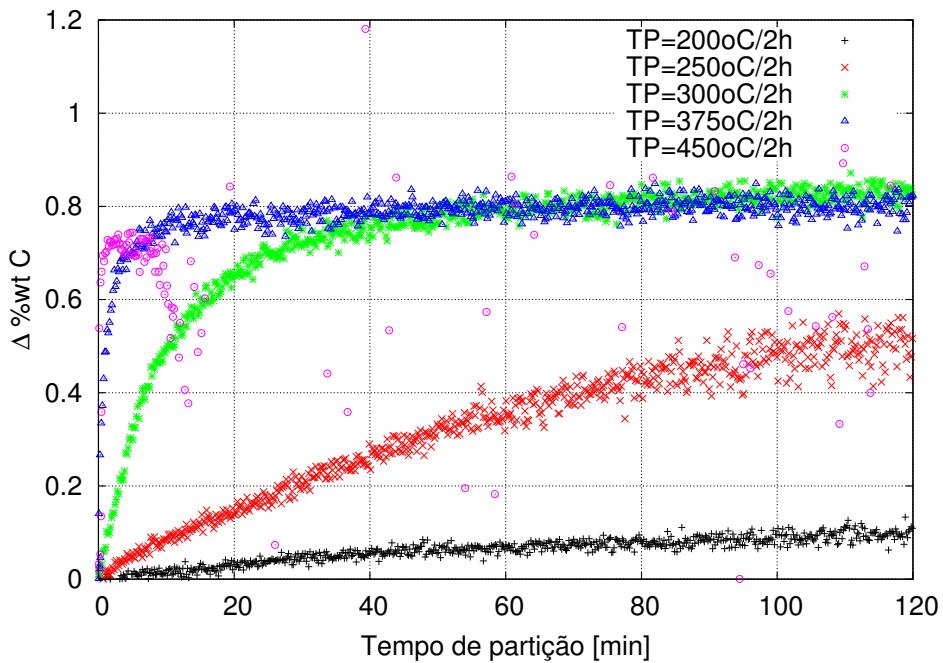


Figura 32 - Evolução do teor de carbono dissolvido na austenita durante a etapa de partição.

para os mesmos valores ao final da etapa de partição.

Após a partição a 200 °C por duas horas é observada uma pequena variação no teor de carbono ($\approx 0,1\%$). Contudo, nesta situação foi obtida a maior quantidade de austenita ao fim da etapa de partição, justamente porque a reação de decomposição da austenita não progrediu tanto quanto para temperaturas mais elevadas. Portanto, mesmo que grandes quantidades de austenita sejam retidas à temperatura ambiente após a partição a 200 °C, esta fase não deve se apresentar mecanicamente estável. Estes resultados também justificam a formação de martensita durante o resfriamento final para tempos curtos de partição (15 min), observado pela dilatometria.

A curva de enriquecimento de carbono da amostra particionada a 450 °C apresenta dados espalhados após os primeiros minutos de partição, a exemplo do que também acontece nas curvas de transformação nesta temperatura. Isto ocorre simultaneamente ao ponto em que as curvas de transformação mostram o completo consumo da austenita. Isto é consequente da dificuldade computacional de quantificar os volumes muito pequenos de austenita restantes no final da etapa de partição, uma vez que os picos de difração de γ passam a se confundir com o ruido dos difratogramas.

5.3.2 Quantidades finais de austenita após T&P

A figura 33 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 5 sumariza as quantidades de austenita retida e as variações de carbono na austenita produzidas para cada condição de tratamento térmico. Na tabela são apresentados os resultados das amostras particionadas por apenas 15 minutos.

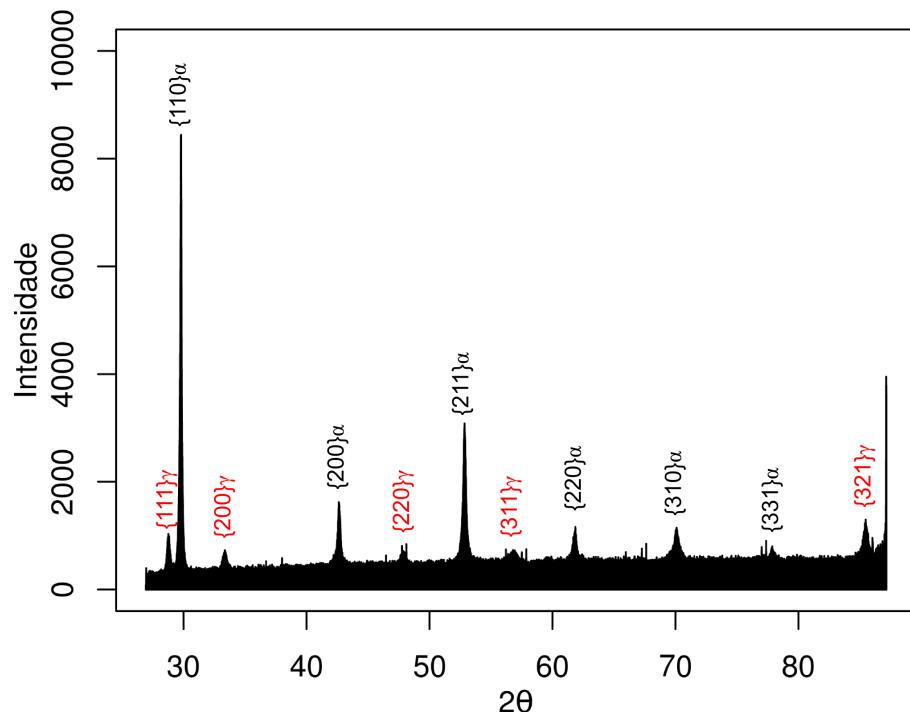


Figura 33 - Difratograma da amostra temperada a 170 °C e particionada a 300 °C obtido pela varredura de 2θ entre 26 e 86°.

Tabela 5 - Frações volumétricas de austenita retida (f^γ) e variações nas porcentagens de carbono dissolvidas na austenita (Δw_C^γ) após o processo T&P para cada condição estudada.

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

Os resultados expostos na tabela 5 também foram comparados com os valores previstos pelo modelo de equilíbrio restrinido de carbono, tal como descrito na seção 3.4.1.2. Na figura 34 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.

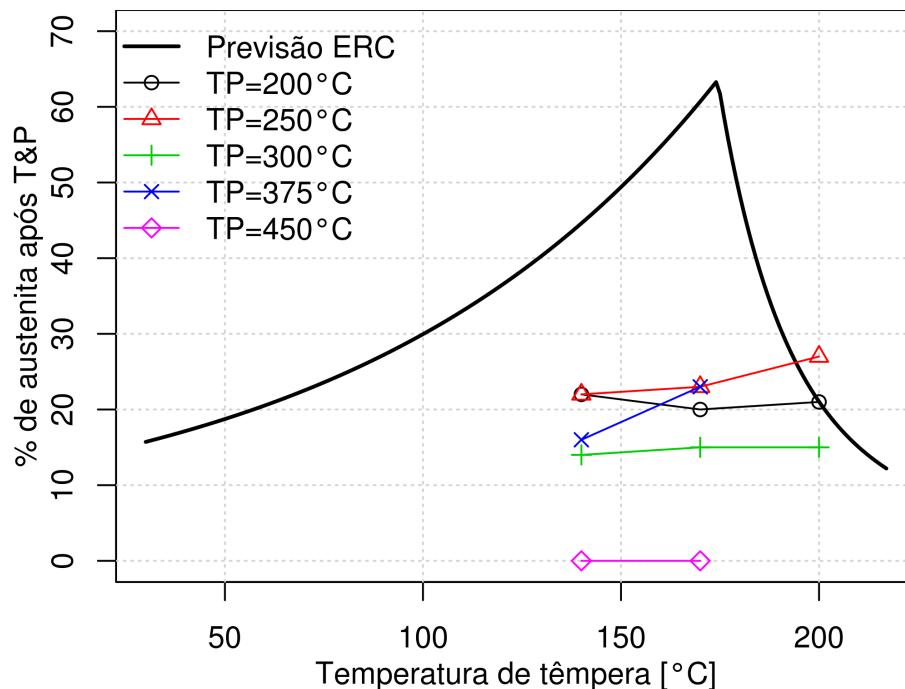


Figura 34 - Comparação da porcentagem de austenita (em volume) prevista com a obtida experimentalmente após a aplicação do processo T&P.

Nota-se que, com exceção das amostras temperadas a 200 °C, todas as condi-

ções apresentaram frações volumétricas de austenita consideravelmente inferiores à previsão do modelo ERC. Isso provavelmente decorre do fato de que nem todo o potencial de participação 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.

5.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

5.4.1 Amostras Temperadas e Particionadas

5.4.1.1 *Efeito da temperatura de participação na microestrutura final*

As figuras 35 a 41 mostram micrografias das microestruturas das amostras temperadas a 170 °C e particionadas a 200, 250, 300, 375 e 450 °C por 15 minutos. Nesta análise a temperatura de têmpera foi mantida fixa para que apenas o efeito da temperatura de participação fosse levado em conta. Dessa forma, as quantidades de martensita são as mesmas na análise destas amostras. Como apresentado na metodologia do trabalho, o ataque seletivo empregado na avaliação por microscopia óptica tinge tanto a ferrita quanto a martensita, enquanto as áreas em branco — em que não há deposição do reagente — são atribuídas à austenita retida e carbonetos. Quanto à análise por microscopia eletrônica, o ataque por Nital também consome preferencialmente ferrita e austenita, enquanto regiões de austenita aparecem em alto relevo.

As imagens obtidas por MO das amostras particionadas a 300 e 375 °C (figuras 36a e 35a) revela produtos alongados tingidos, ora na forma de placas grossas, ora na forma de um produto mais fino, intercalados por blocos poligonais brancos; alguns nódulos de grafita também podem ser vistos na magnificação empregada. As regiões brancas são correspondentes à austenita retida enriquecida em carbono pelo processo T&P. Por sua vez, a morfologia de placas é natural de martensita formada em ligas de alto carbono (em oposição à morfologia em ripas da martensita em baixo carbono), enquanto as finas agulhas são relacionadas ao produto ferrítico da reação bainítica.

A caracterização dos aspectos microestruturais fica no limite de resolução do microscópio óptico. As imagens obtidas por MEV mostradas nas figuras 36b e 35b apresentam grande maior de detalhes. A partir delas pode-se distinguir com clareza a martensita do produto bainítico, indicados, respectivamente, por setas azuis e vermelhas. Além disso, apesar de à luz do microscópio óptico as duas microestruturas

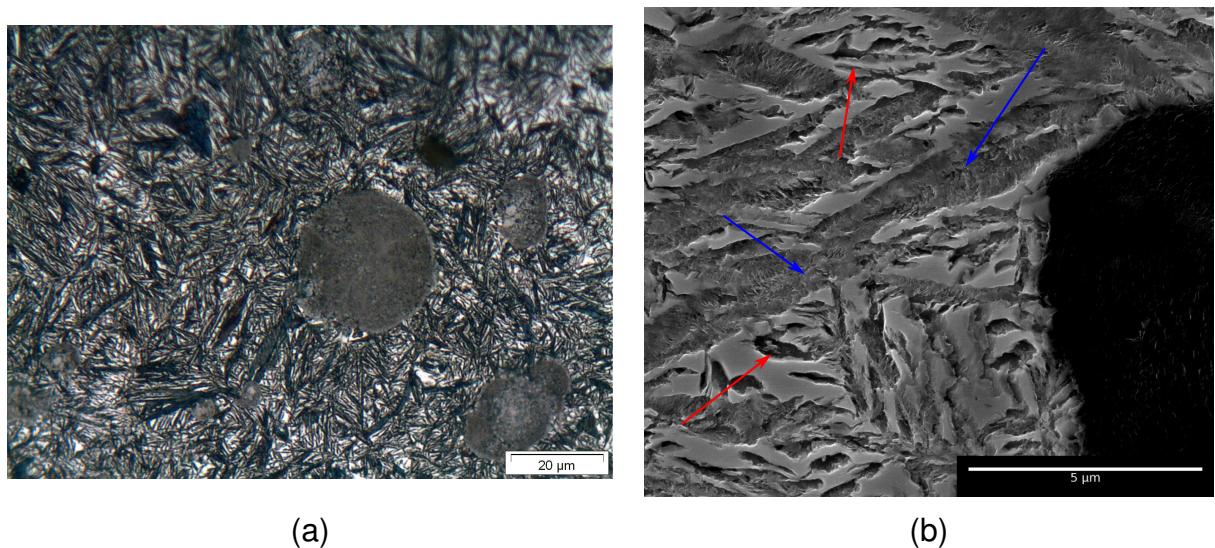


Figura 35 - Amostra T&P, TT = 170 °C, TP = 375 °C / 15 minutos. (a) MO, aumento de 1000x. Áreas brancas são correspondentes a regiões de γ , enquanto regiões tingidas correspondem a α (b) MEV, aumento de 25kx. É possível observar detalhe da martensita em morfologia de placas (alto carbono) e do produto isotérmico, indicados, respectivamente, pelas setas azul e vermelha. Rugosidade observada na martensita parece ser um artefato de ataque.

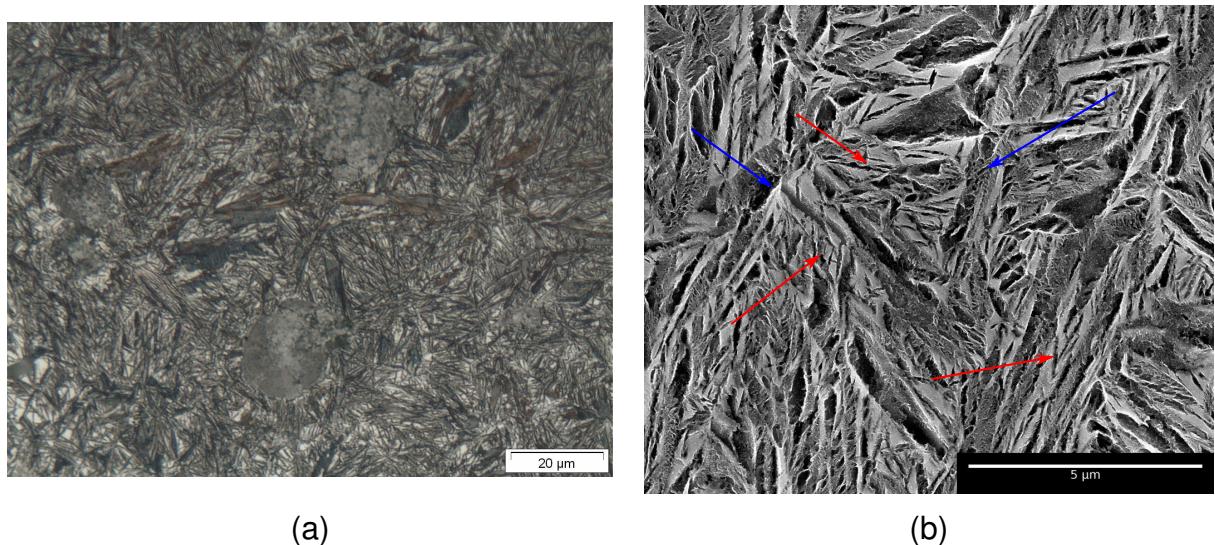


Figura 36 - Amostra T&P, TT = 170 °C, TP = 300 °C / 15 minutos. (a) MO, aumento de 1000x. Áreas brancas são correspondentes a regiões de γ , enquanto regiões tingidas correspondem a α (b) MEV, aumento de 25kx. Produto isotérmico, indicado pelas setas vermelhas, é mais refinado do que o formado a 375 °C.

sejam bastante semelhantes, a partir da análise por MEV verifica-se nitidamente que o produto pró-bainítico formado a 300 °C é mais refinado do que aquele formado a 375 °C.

A amostra particionada a 300 °C observada no microscópio sob baixa magnificação (figura 37) mostra que as áreas brancas de austenita retida não são distribuídas

homogeneamente ao longo do material. Na verdade, observam-se porções em que há predominância de austenita retida, como indicam os retângulos vermelhos na figura. Isso é provavelmente devido à segregação de elementos de liga remanescente da solidificação e, portanto, essas áreas são associadas aos antigos contornos de célula eutética. Esse mesmo comportamento foi observado nas demais amostras tratadas termicamente.

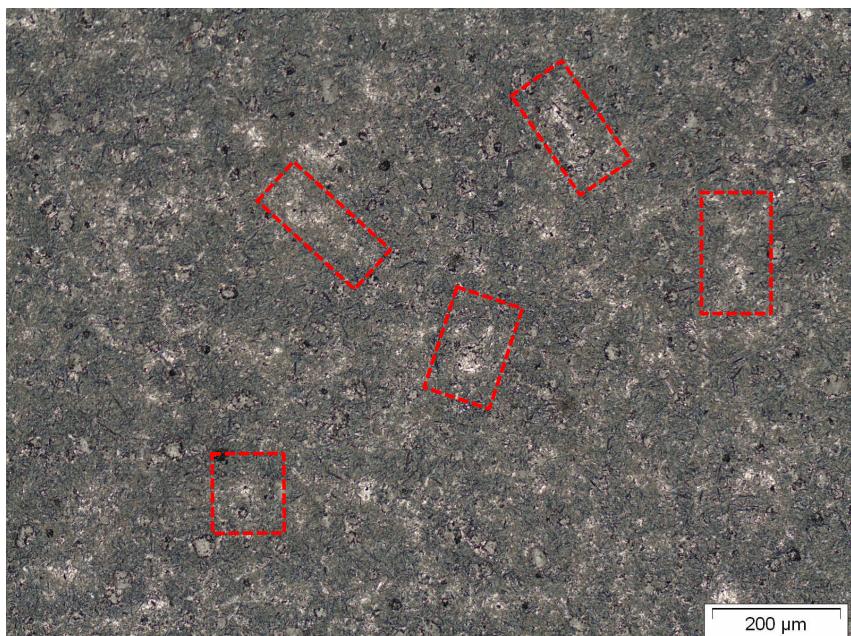


Figura 37 - Amostra T&P, TT = 170 °C, TP = 300 °C / 15 minutos, aumento de 100x. Os retângulos vermelhos destacam algumas áreas brancas com maior predominância de austenita retida, correspondentes aos antigos contornos de célula eutética.

A descrição da microestrutura da amostra particionada a 250 °C (figura 38) é semelhante a das amostras particionadas a 300 e 375 °C. Na imagem de MO (figura 38a) também são observadas placas de martensita, produtos aciculares — novamente associados ao produto bainítico — e regiões brancas, que a princípio poderiam ser interpretadas novamente como austenita. Todavia, tendo em vista a estabilidade da austenita produzida nesta condição, é provável que estas regiões na verdade correspondam a uma mistura de austenita e martensita fresca produzida durante o resfriamento final (indicado pela inflexão a 77 °C nos ensaios de dilatometria). Este tipo de microestrutura é, principalmente na literatura de aços Alta Resistência e Baixa Liga (ARBL), denominado microconstituente MA (martensita + austenita). Embora, regiões de MA contenham martensita, que em tese deveria ser tingida pelo reagente metalográfico, este microconstituente é inerte ao reagente seletivo.

Sobre do produto bainítico formado a 250 °C, novamente apenas observação por MEV permitiu uma caracterização adequada (figuras 38b e 38c). Nota-se que

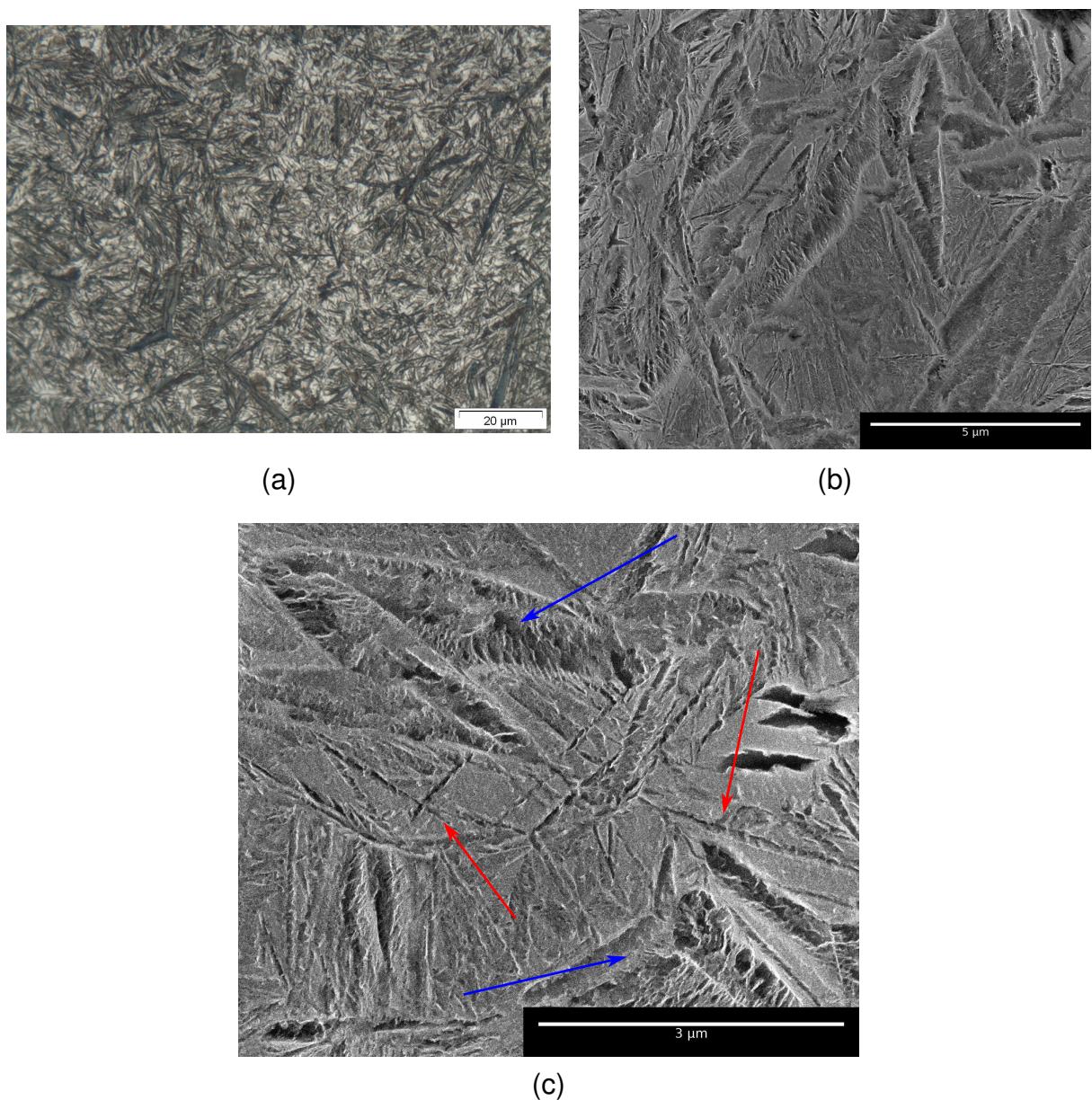


Figura 38 - Amostra T&P, TT = 170 °C, TP = 250 °C / 15 minutos. (a) MO, aumento de 1000x. (b) MEV, aumento de 25kx. (c) MEV, aumento 50kx. A fração volumétrica do produto isotérmico (setas vermelhas) é menor do que nas condições anteriores. O produto também parece ser ainda mais refinado.

sua fração volumétrica é significativamente menor, como previsto pelos resultados de dilatometria, e que é mais refinado que aquele formado em temperaturas mais elevadas.

A figura 39 mostra as micrografias da amostra temperada particionada a 200 °C por 15 min, após têmpera a 170 °C. Ao contrário das condições anteriores, nas magnificações permitidas pelo MO e pelo MEV não são observados produtos aciculares que possam ser associados à reação bainítica. De fato, após apenas 15 minutos de partição, os resultados de DRX e dilatometria mostram que a fração transformada é muito

pequena. Além disso, a austenita obtida não é estável, o que é refletido na formação de martensita durante o resfriamento final.

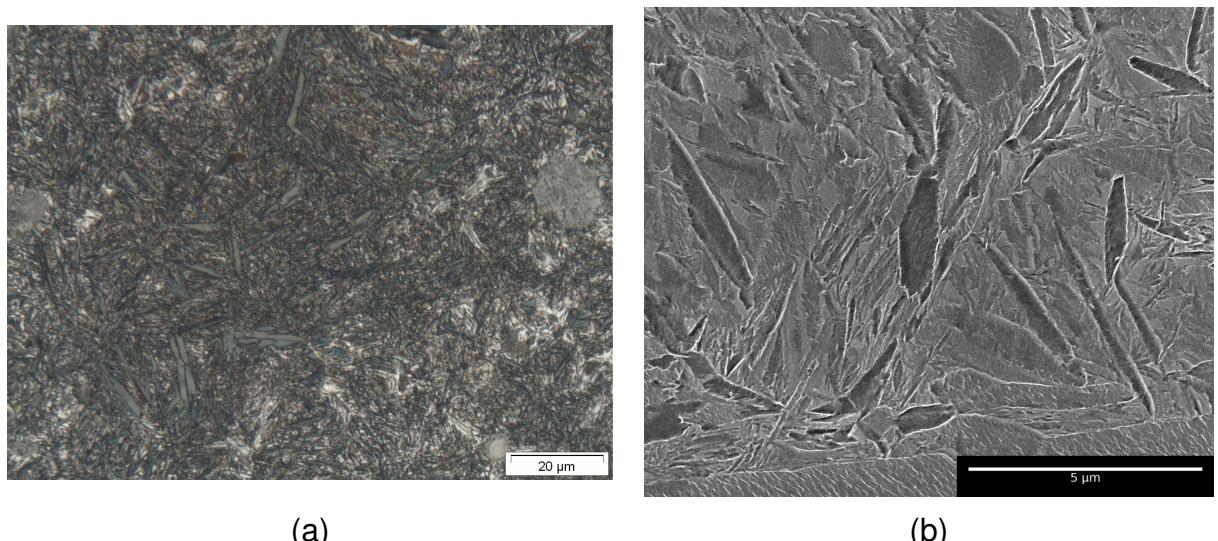


Figura 39 - Amostra T&P, TT = 170 °C, TP = 200 °C / 15 minutos. (a) MO, aumento de 1000x. (b) MEV, aumento de 25kx. Não é possível identificar os produtos aciculares observados para temperaturas mais elevadas de partição, apenas placas de martensita.

No entanto, para duas horas de partição a 200 °C, as microestruturas se parecem mais com as das demais condições (figura 40). Fica evidenciada a coexistência de placas de martensita e um produto acicular mais fino do que o primeiro — que parece ser tão refinado quanto aquele formado a 250 °C —, além de áreas em alto relevo correspondentes à austenita. A presença do microconstituente acicular é novamente justificada por uma reação de decomposição da austenita durante a partição. Contudo, concluir que esse produto se trata de um constituinte pró-bainítico seria controverso, haja vista que a temperatura de 200 °C é abaixo da temperatura Ms da liga (230 °C). De fato, na imagem obtida sob aumento de 25 mil vezes (figura 40c) observa-se que o crescimento dos produtos aciculares segue um padrão em “zigue-zague”, tal qual é observado em algumas martensitas de alto carbono. Nestas martensitas, isto é justificado pela auto-catálise no crescimento das placas. Quando uma placa atinge um contorno de grão, imediatamente nucleia outra placa, que cresce para dentro do grão respeitando as relações de orientação cristalográfica.

Finalmente, as micrografias relativas à amostra particionada a 450 °C são mostradas na figura 41. Na imagem de MO (figura 41a) a microestrutura é predominantemente tingida de azul pelo reagente metalográfico, indicando grande quantidade de martensita e ferrita. No entanto, embora os resultados de DRX mostrarem que após 15 minutos de partição a austenita foi consumida praticamente em sua totalidade, a imagem também revela algumas regiões brancas que poderiam ser associadas a essa

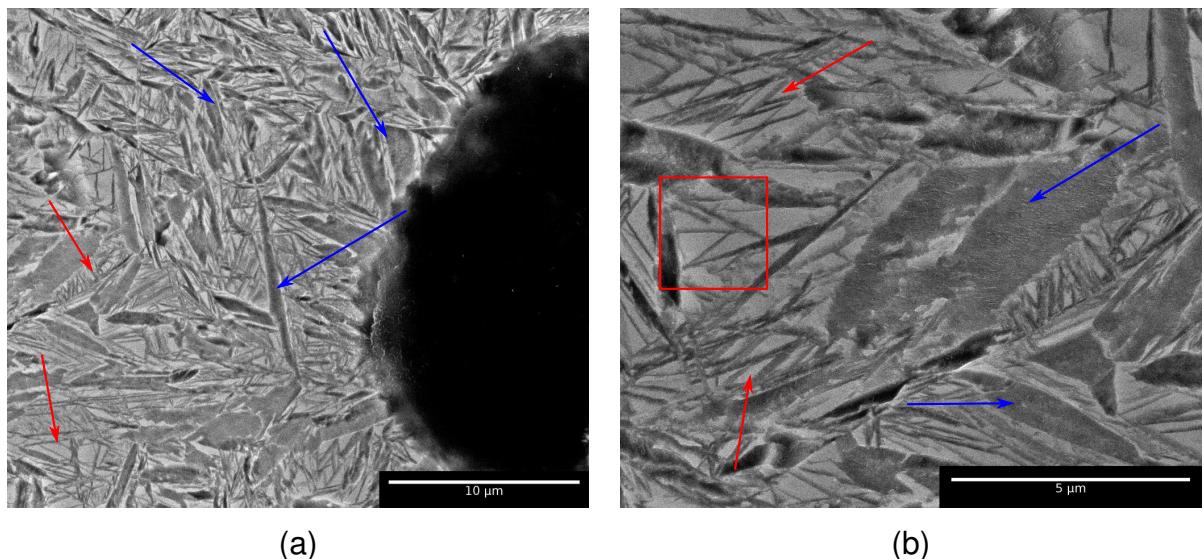


Figura 40 - Amostra T&P, TT = 170 °C, TP = 200 °C / 2h. (a) MEV, aumento de 10kx. (b) MEV, aumento de 25kx. As setas azuis indicam as placas de martensita e as setas vermelhas o produto isotérmico. O retângulo vermelho destaca uma região em que o produto isotérmico cresceu em “zigue-zague”

fase, aparentemente concentradas nas regiões segregadas de contorno de célula. As imagens de microscopia eletrônica, mostradas nas figuras 41b e 41c, parecem confirmar esta hipótese, ao mostrar áreas poligonais em alto relevo, compatíveis com a descrição morfológica da austenita.

Diferentemente das demais condições de partição, as imagens de MEV revelam um fina dispersão de precipitados ao longo de todo o material particionado a 450 °C. Pelo já discutido nos resultados de dilatometria, é possível concluir que se tratam de carbonetos provenientes do segundo estágio da reação bainítica e do revenimento da martensita. Para duas horas de partição, essa dispersão de precipitados fica ainda mais evidente, como mostra a figura 42. Na figura 42b, que mostra o detalhe de uma placa de martensita, se percebe uma distribuição muita fina de partículas em seu interior.

5.4.1.2 Efeito da temperatura de têmpera na microestrutura final

As figuras 43 mostram micrografias obtidas por MEV das microestruturas das amostras temperadas a 140, 170 e 200 °C e em seguida particionadas a 300 °C por 15 minutos. Na análise dos resultados apresentados adiante, a temperatura de partição foi mantida fixa para que a morfologia do produto isotérmico formado durante a partição fosse a mesma para as amostras avaliadas, de modo a levar em conta apenas a influência da temperatura de têmpera. Por sua vez, o principal efeito da tem-

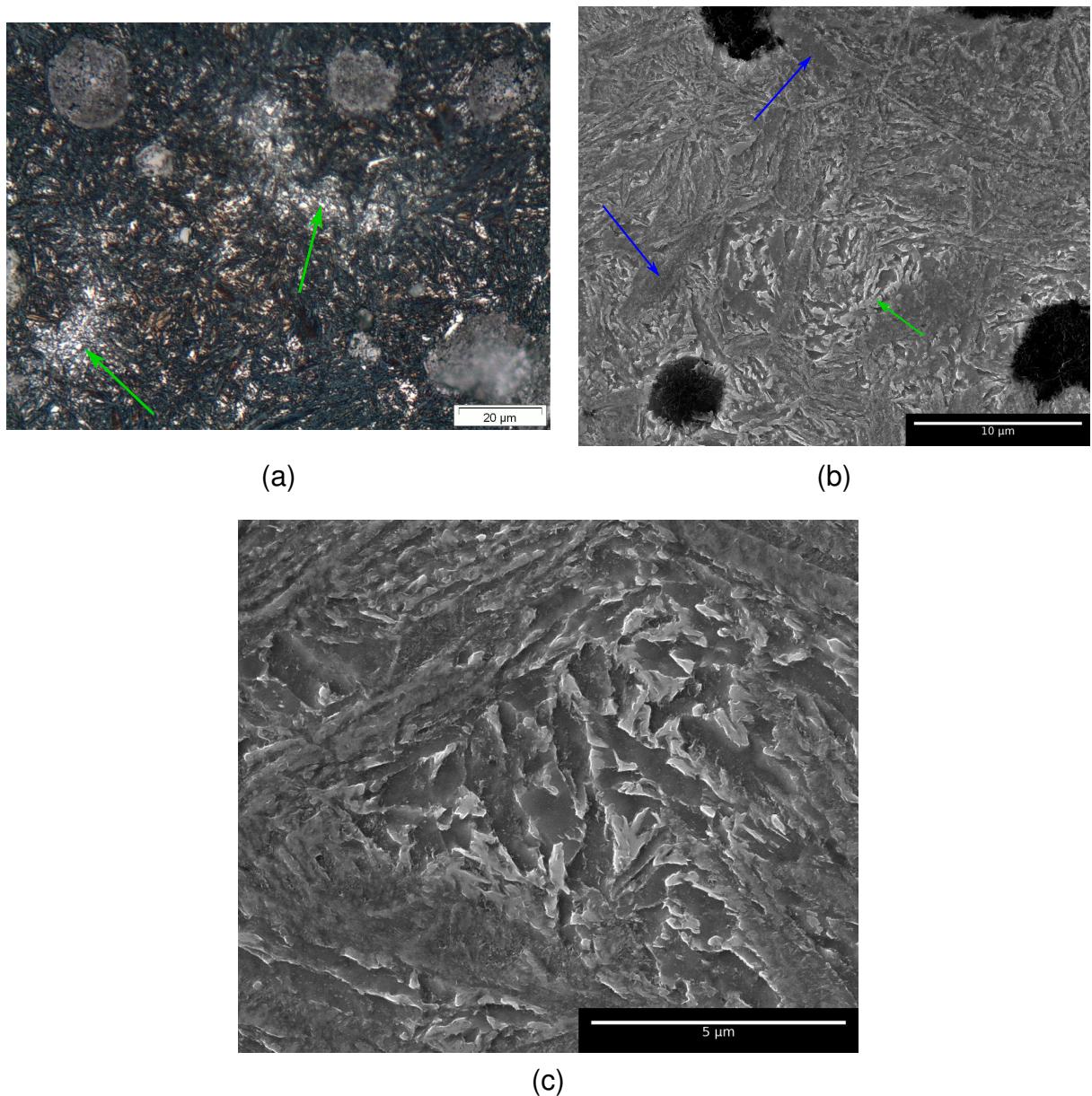


Figura 41 - Amostra T&P, TT = 170 °C, TP = 450 °C / 15 minutos. (a) MO, aumento de 1000x. (b) MEV, aumento de 10kx. (c) MEV, aumento de 25kx. As setas verdes indicam as regiões com maior quantidade de austenita retida, em contornos de célula eutética. As setas azuis indicam as placas de martensita.

peratura de têmpera na evolução microestrutural é o controle da quantidade inicial de martensita e, consequentemente, a quantidade inicial de austenita não-transformada.

Embora os resultados de dilatometria apontem a existência de maiores quantidades de placas martensita na amostra temperada a 140 °C (figura 43a), essa diferença é pouco perceptível na análise microestrutural. Por outro lado, nota-se uma nítida diferença na dimensão longitudinal dos feixes do produto bainítico. A ferrita bainítica formada após têmpera a 200 °C parece ser consideravelmente mais alongada do que aquela formada após têmpera a 170 °C, que por sua vez é mais alongada do que a

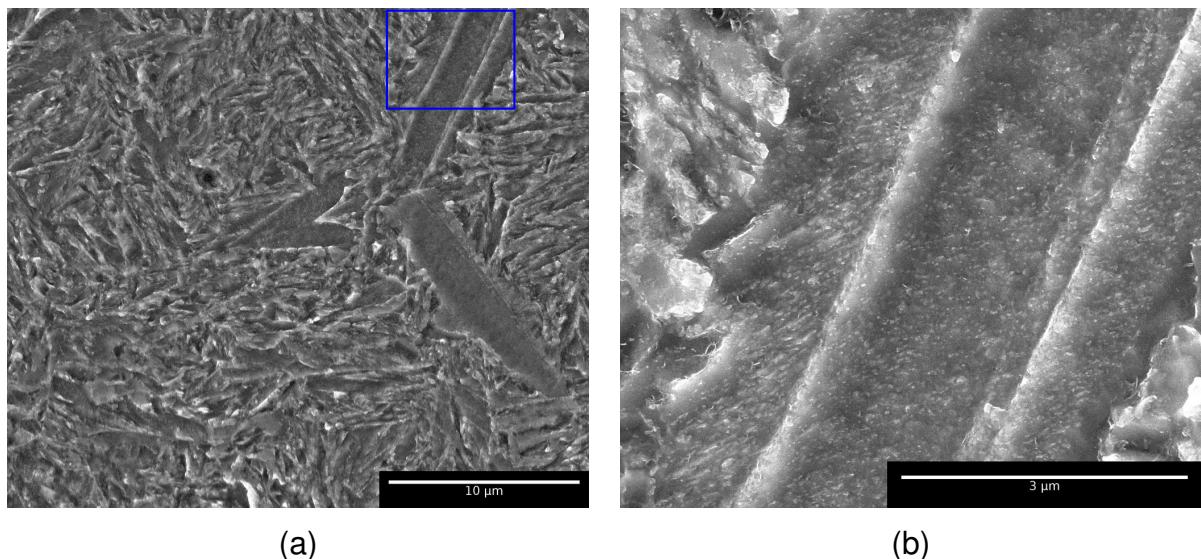


Figura 42 - Amostra T&P, TT = 170 °C, TP = 450 °C / 2h. (a) MEV, aumento de 10kx. O retângulo azul indica a região em que foi obtido (b) MEV, aumento de 50kx. Observa dispersão muito fina de carbonetos no interior da placa de martensita.

formada após a têmpera a 140 °C. Isto é, quanto menor a temperatura de têmpera — ou seja, quanto maior a quantidade inicial de martensita formada durante a têmpera — mais refinado é o produto bainítico.

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

Isso fica ainda mais claro quando as microestruturas das amostras T&P é comparada com a microestrutura do material submetido ao tratamento de austêmpera (ADI), mostrada na figura 44. Note-se que, enquanto os feixes de ferrita bainítica na amostra temperada a 140 °C e particionada a 300 °C possuem cerca de 5μm de comprimento, o feixe de bainita no ADI produzido após austêmpera a 300 °C por 15 minutos (figura 44) possui aproximadamente 20μm de comprimento.

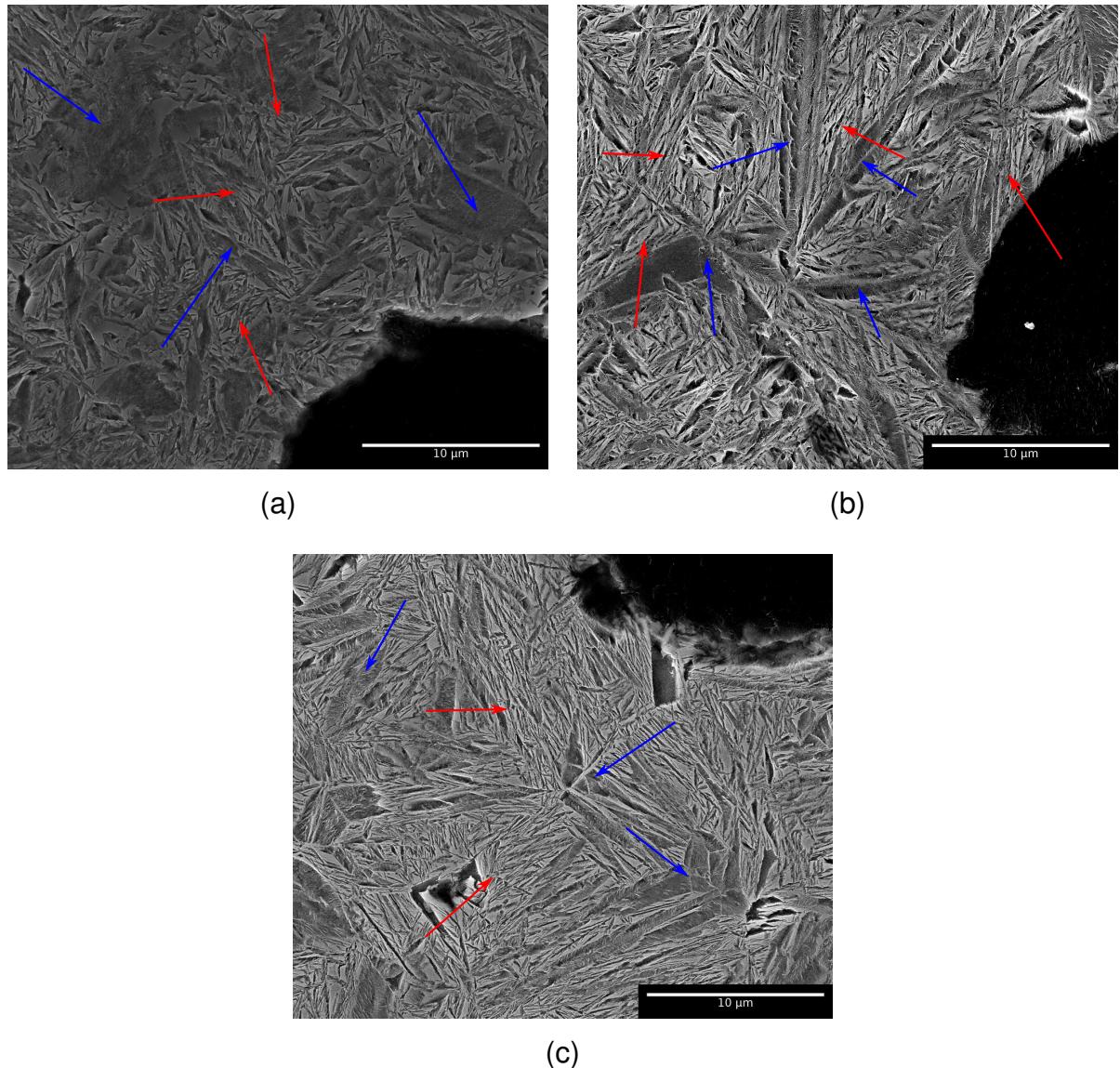


Figura 43 - Amostras T&P, (a) TT = 140 °C, (b) TT = 170 °C, (c) TT = 200 °C. TP = 300 °C / 2h, MEV, aumento de 10kx. Setas azuis indicam placas de martensita e setas vermelhas indicam o produto isotérmico, mais refinado para menores temperaturas de têmpera.

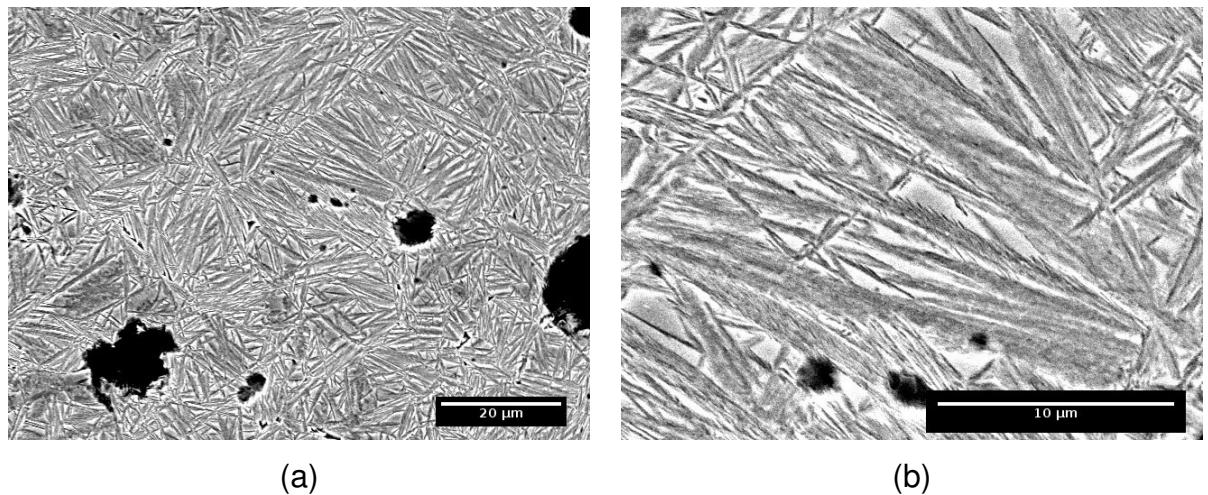


Figura 44 - Amostra austemperada a 300 °C / 15 minutos. (a) MEV, 2500x. (b) MEV, 10kx. Nota-se que a bainita é ainda mais alongada do que nas amostras T&P. É possível também ver detalhes da subestrutura dos feixes de bainita, como subunidades e filmes de austenita entre ripas.

6 CONCLUSÕES PARCIAIS

Até o momento, as seguintes conclusões puderam ser obtidas:

1. A formação de ferrita bainítica durante a etapa de partição foi observada em todas as condições de tratamento térmico e provou ser um mecanismo de enriquecimento em carbono da austenita durante o processo T&P. Não foi possível separar a contribuição da formação de ferrita bainítica da partição de carbono da martensita para a austenita nas curvas de redistribuição de carbono. Contudo, o comportamento semelhante das curvas de transformação e enriquecimento de carbono sugere fortemente que a reação bainítica é a principal responsável pela redistribuição de carbono durante T&P e consequente estabilização da austenita após o tratamento.
2. Evidência metalográfica de precipitação de carbonetos foi obtida apenas para as amostras particionadas a 450 °C, nas quais foram estes precipitados observados na forma de dispersões muito finas. No entanto, resultados em fase de análise, não mostrados nesta versão do texto, sugerem que a precipitação de carbonetos — provavelmente de transição — também pode ter ocorrido nas menores temperaturas de partição.
3. As quantidades de austenita obtidas nas condições estudadas foram consistentemente menores do que as previstas pelo modelo de Equilíbrio Restringido de Carbono. Supõe-se que isso é ocorre porque parte do carbono disponível persiste preso a defeitos (supersaturação) ou na forma de precipitados (carbonetos). Isso diminui a quantidade de carbono livre para ser particionado para a austenita.
4. A segregação de elementos de liga desempenha papel na localização das maiores concentrações de austenita retida ao longo do material. Regiões correspondentes a antigos contornos de célula eutética, por possuírem maiores quantidades de elementos de liga, apresentaram maior concentração de austenita.
5. As microestruturas finais obtidas consistiram de martensita [revenida], ferrita bainítica e austenita enriquecida estabilizada pelo carbono. Estas microestruturas multifásicas puderam ser adaptadas variando três principais variáveis de tratamento térmico: a temperatura de têmpera e a temperatura e o tempo de partição.
6. A temperatura de têmpera controla as quantidades de martensita e a escala do produto bainítico formado durante a partição por um mecanismo de repartição

dos grãos de austenita. Em menores temperaturas de têmpera foram obtidas microconstituintes bainíticos mais refinados.

7. O principal efeito da temperatura de partição é alterar a morfologia e a quantidade do produto bainítico. Temperaturas mais elevadas geram produtos mais grosseiros e em maior quantidade. Por sua vez, o tempo de partição controla a quantidade final e o teor de carbono da austenita, com consequentes efeitos nas propriedades mecânicas do material (principalmente alogamento e tenacidade).

7 PRÓXIMAS ETAPAS

Embora a formação de bainita tenha sido identificada como um mecanismo de partição de carbono para a austenita, ainda não está claro o papel da martensita neste fenômeno. A martensita não aparenta particionar carbono para a austenita de forma significante, como esperado, e as hipóteses formuladas para explicar esse fenômeno estão associadas à possível ocorrência de reações de revenimento nesta fase. Ou seja, de que há a ocorrência de segregação do carbono para os defeitos cristalinos da martensita (discordância e maclas) e precipitação de carbonetos de transição durante a etapa de partição. No entanto, à exceção da amostra particionada a 450 °C, não há evidências conclusivas dos dois fenômenos pelas técnicas utilizadas até o momento.

Dessa forma, as próximas etapas do trabalho devem se concentrar em estudar o revenimento da martensita no ferro fundido via medidas globais, como dilatometria e difração de raios X, e realizar uma melhor caracterização microestrutural das placas de martensita após o processo T&P. Dada a escala nanométrica dos constituintes a serem identificados, essa caracterização deverá ser feita por meio de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e/ou outra técnica com capacidade semelhante de resolução espacial (e.g., Tomografia de Sonda Atômica - 3D-APT).

Além disso, é interessante compreender melhor a distribuição da austenita ao longo do material tratado termicamente. Imagens de MO e MEV permitem caracterizar bem a austenita poligonal na forma de blocos, localizada entre feixes de bainita e placas de martensita. Entretanto, a caracterização de filmes de austenita presentes entre as ripas de ferrita bainítica é deveras complicada por meio destas técnicas, muito em decorrência do ataque metalográfico, que gera um efeito de relevo pronunciado e prejudicial para interpretação desse tipo de microconstituinte. É planejado que a técnica de Difração de Elétrons Retroespelhados (EBSD), que abdica desse ataque para análise e permite identificar localmente a estrutura cristalina do produto, seja utilizada para esse propósito. A preparação adequada da superfície para análise de EBSD, todavia, ainda é uma dificuldade técnica encontrada dentro do grupo de pesquisa.

Estas etapas de caracterização deverão ser realizadas ao longo do primeiro semestre de 2016 durante estágio de doutorado sanduíche na *Technische Universiteit Delft* (TU Delft), sob cotutela da Prof^a Maria Santofimia Navarro. O grupo de pesquisa da Prof^a Santofimia tem gerado vasta produção no assunto do trabalho e, portanto, esta interação é de interesse para desenvolvimento do projeto. Parte das análises também podem ser conduzidas no Brasil, via cooperação com instalações Multiusuário, sendo enfatizado o Laboratório de Microscopia Eletrônica do LNNano (LME-LNNano).

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.
- 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**, 184 THORN HILL RD, WARRENDALE, PA 15086 USA, 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**, C/O ELIZABETH G PARR, 7 EAST BANK RD, SHEFFIELD S2 3PT, ENGLAND, 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.; EDMONDS, D. 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.
- BHADESHIA, H. K. D. H. Driving force for martensitic transformation in steels. **Metal Science**, n. April, p. 175–177, 1981.
- 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 Ms 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, 2008.

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.

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.; BHADESHIA, 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**. São Paulo: 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.; GREN, 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.; GREN, 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, C.; YEARS, F.; CONTINUOUS, O. F. Review ductile iron: fifty years of continuous development. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 37, n. 5, p. 343–378, jun. 1998. DOI: 10.1016/S0008-4433(98)00031-7.

LAROCHE, D. Computation of solidification paths in multiphase alloys with back-diffusion. **Calphad**, v. 31, n. 4, p. 490–504, 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.

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. **Transactions of the American Society for Metals**, 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 cinzentos e nodulares**. 4a. ed. São Paulo: 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 M_s 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.

SPECIFICATION, S. Standard Specification for Austempered Ductile Iron Castings 1. **Standard**, v. 06, p. 1–9, 2013. DOI: 10.1520/A0897.

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. Ågren, *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. "textit{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, 2004.

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.

STOCK, S.; CULLITY, B. Elements of X-ray diffraction. **Prentice Hall, New Jersey, 2001** p, 2001.

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.