JOSÉ BENEDITO MARCOMINI

Caracterização da nova liga Fe-C-Mn-Si-Cr: fragilização da martensita
revenida e curvas de revenimento

São Paulo

2012

JOSÉ BENEDITO MARCOMINI

Caracterização da nova liga Fe-C-Mn-Si-Cr: fragilização da martensita
revenida e curvas de revenimento

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a
obtenção do título de Doutor em
Engenharia.

Área de concentração: Engenharia
Metalúrgica e de Materiais.

Orientador:

Prof. Dr. Hélio Goldenstein

São Paulo

2012

JOSÉ BENEDITO MARCOMINI

Caracterização da nova liga Fe-C-Mn-Si-Cr: fragilização da martensita
revenida e curvas de revenimento

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a
obtenção do título de Doutor em
Engenharia.

Área de concentração: Engenharia
Metalúrgica e de Materiais.

Orientador:

Prof. Dr. Hélio Goldenstein

São Paulo

2012

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

São Paulo, 13 de março de 2012.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Marcomini, José Benedito

Caracterização da nova liga Fe-C-Mn-Si-Cr: fragilização da martensita revenida e curvas de revenimento / J.B. Marcomini. – ed.rev. – São Paulo, 2012.

180 p.

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

1. Metalurgia física 2. Mudança de fase I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II. t.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais: João Baptista e Neusa de Lurdes e a minha esposa Silvia Helena pelo amor, paciência e incentivo incessantes.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus que me permitiu realizar este trabalho e vencer todas as dificuldades.

Ao professor Hélio Goldenstein pela orientação e pelo constante estímulo transmitido durante todo o trabalho.

Ao professor José Roberto Castilho Piqueira, agradeço especialmente pelos ensinamentos na área de teoria quântica da informação que me propiciaram escrever um trabalho na área e foram muito importantes em minha formação científica.

Aos amigos do laboratório da Bardella, Eng^o Renato Luiz Teixeira, Tecg^o Marcio Silva Trindade, Bel.em química Jucemar Miravo da Silva, Tecg^o Rafael Aguiar Queiroz e Henrique Pereira Marques de Oliveira, sem os quais este trabalho não seria possível.

À Bardella SA Indústrias Mecânicas na pessoa do Diretor-Presidente, Eng^o José Roberto Mendes da Silva, e ao Superintendente da Divisão de Aços, Eng^o Paulo C. Medina, ao Gerente de Desenvolvimento Organizacional, M.Sc. Moacir Marques Pereira, pelo apoio e incentivo durante o trabalho.

À NSK do Brasil pelo fornecimento do material para o presente trabalho, na pessoa do MSc. Edson Alencar, Gerente da Qualidade Assegurada.

À Thyssenkrupp Metalúrgica Campo Limpo na pessoa do Eng^o Marcos de Sá Fortes Macedo, Diretor Industrial da unidade Santa Luzia (MG) e aos amigos M.Sc. Gilberto Ranalli e Srta. Marissa Montalban, responsáveis pelos laboratórios metalúrgico químico da empresa.

Ao Eng^o Valmir Rezende de Lima e à empresa Nova Chama pelo tratamento termoquímico de nitretação.

“Eu garanto a vocês: se vocês tiverem fé do tamanho de uma semente de mostarda, podem dizer a esta montanha: Vá daqui para lá, e ela irá. E nada será impossível para vocês” (Jesus)

RESUMO

O aço SAE/AISI 52100 é utilizado para a fabricação de rolamentos como também na fabricação de outras peças e dispositivos como cames de eixo comando de válvulas. Um dos problemas desta liga é a necessidade de revenimentos em temperaturas muito baixas para obtenção de alta dureza e para evitar o fenômeno da fragilização da martensita revenida (FMR), em detrimento da tenacidade. Foi projetada uma nova liga Fe-C-Mn-Si-Cr (AISI/SAE 52100 modificado com 1,74% de Si e 0,96% de Mn) baseada na mesma ideia do aço 300M em relação ao SAE/AISI 4340. O efeito do Si na cinética de precipitação da cementita retarda a fragilização da martensita revenida (FMR), além de aumentar a dureza e mantê-la com valores relativamente altos mesmo quando do revenimento em temperaturas mais altas. A proposta do presente trabalho foi comprovar a resistência desta nova liga frente à FMR e demonstrar a resistência ao amolecimento perante o revenimento (curvas de revenimento). Com o intuito de estudar o efeito do Si na dureza do novo aço, foram elaboradas curvas de revenimento medindo-se essa propriedade em amostras do novo aço e do aço comercial após têmpera em temperaturas de austenitização na faixa de 825°C e 960°C, seguida por tratamento criogênico em nitrogênio líquido (-196°C) durante doze horas e revenidas em temperaturas na faixa de 250°C a 500°C. Foram obtidas durezas acima de 60HRC, sendo que o aço modificado chegou a atingir 68HRC, no estado temperado. Foi estudada também a resistência ao amolecimento da nova liga e do aço comercial submetendo amostras em temperaturas constantes na faixa de 350°C a 450°C, variando-se o tempo na faixa de uma a dez horas. O aço modificado, após 10 horas em 450°C, apresentou ainda, dureza de 58HRC. Para determinação das propriedades mecânicas desta nova liga foram realizados ensaios de tração em amostras temperadas e revenidas, comparativamente ao aço SAE/AISI 52100 comercial. Para a realização do estudo da FMR, foram comparados resultados dos ensaios de impacto para o aço SAE/AISI 52100 comercial (0,25%Si) e modificado (1,74%Si). O aço modificado **não apresentou o fenômeno da FMR**. Foram analisados aspectos microestruturais por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-x.

Palavras-chave: aço, fragilização, revenimento, têmpera

ABSTRACT

MARCOMINI, José Benedito, **A new Fe-C-Mn-Si-Cr alloy characterization: Tempered Martensite Embrittlement and tempering curves**, São Paulo, Metallurgical and Materials Engineering Department, University of São Paulo, 2012. p. 180, Thesis (Doctor in Science).

The SAE/AISI 52100 steel is used for bearing manufacturing and automotive parts like camshafts lobes. A problem with this alloy is the need for low tempering temperature in order to obtain high hardness and to avoid the tempered martensite embrittlement phenomena, compromising the toughness. Based on the same idea as 300M steel regarding SAE/AISI 4340 steel, a new Fe-C-Mn-Si-Cr bearing alloy (AISI 52100 steel, modified with 1.74% Si and 0.96%Mn) was developed. The effect of Si on the kinetics of cementite precipitation leads to a higher temperature of tempered martensite embrittlement (TME) occurrence and keep high hardness values even when the steel is submitted to a higher temperatures tempering or for long time. The purpose of this work was to confirm the new alloy tempered martensite embrittlement (TME) resistance and to verify its softening resistance (tempering curves). Intending to investigate the Si effect on new steel hardness, hardness measurements were performed on modified and commercial steels samples after 825°C – 960°C austenitization, twelve hours -196°C cryogenic treatment and 250°C – 500°C tempering. It was obtained hardness values over 60HRC and the modified steel presented 68HRC as quenched. The new alloy and commercial alloy softening resistance was studied by hardness measurement on samples submitted to 350°C – 450°C constant temperature tempering in periods of time from one to ten hours. The Si alloyed steel presented 58HRC after 10 hours at 450°C. For the mechanical characterization of the new alloy, tensile tests were performed in quenched and tempered samples. In the tempered martensite embrittlement study, impact tests results for commercial SAE/AISI 52100 (0.25%Si) and modified (1.74%Si) were compared. The modified steel presented **no tempered martensite embrittlement**. Microstructural aspects were studied by scanning electron microscopy and x-ray diffraction analysis.

Keywords: Tempered, martensite, embrittlement, quench

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 - Mancal de rolamento de Leonardo Da Vinci	1
Figura 1.2 - Constituição de um rolamento básico.....	3
Figura 1.3 - Vista explodida dos elementos de um rolamento básico.....	3
Figura 1.4 - Eixo comando de válvula.....	5
Figura 1.5 - Detalhes do came que é montado no eixo comando de válvula.....	5
Figura 2.1 - Fractografias do aço Fe-4Mo-0,2C.....	11
Figura 2.2 - Micrografia de MET do aço Fe-Mn-Si-C temperado e revenido.....	11
Figura 2.3 - Micrografia de MET do aço Fe-Mn-Si-C.....	12
Figura 2.4 - Resultado de ensaio de impacto para aço Fe-Mn-Si-C.....	12
Figura 2.5 – Resultado do ensaio de impacto em corpos-de-prova entalhados.....	15
Figura 2.6 – Região de propagação (linha tracejada) da superfície de fratura.....	15
Figura 2.7 - Energia absorvida no ensaio de impacto, à temperatura ambiente.....	16
Figura 2.8 - Fractografia da superfície de fratura da amostra do ensaio de impacto.....	17
Figura 2.9 - Variação da energia de impacto com relação ao tempo (a) e temperatura de revenimento (b).....	19
Figura 2.10– Variação de K_{Ic} em função da temperatura de revenimento.....	20
Figura 2.11 - Variação da fração de austenita retida em função da temperatura de Revenimento.....	20
Figura 2.12 - Relação entre o teor de carbono e fósforo, e a ocorrência de fratura Intergranular.....	21
Figura 2.13 – Fratura intergranular em função da temperatura de revenimento para os aços 52100 e 4340.....	23
Figura 2.14 – Energia absorvida no impacto de corpos-de-prova com entalhe (Charpy).....	23
Figura 2.15- Amostras austenitizadas a 850°C e revenidas em 350°C.....	25
Figura 2.16 - Amostras austenitizadas em 1000°C e revenidas em 350°C.....	26
Figura 2.17 - Amostras austenitizadas em 1100°C e revenidas em 350°C.....	26
Figura 2.18 - Resultados do ensaio de impacto em corpos-de-prova com entalhe em V.....	27

Figura 2.19 – Aumento da quantidade de fratura intergranular com o aumento da temperatura de austenitização para amostras de aço 5160 no estado temperado.....	28
Figura 2.20 – Transformação martensítica.....	33
Figura 2.21 – Tipos de martensita em função do teor de C.....	34
Figura 2.22 – Difração de raios-X apresentando o pico da martensita.....	35
Figura 2.23 – Modelo de esferas rígidas do carboneto épsilon.....	36
Figura 2.24 – Carboneto épsilon após coalescência.....	37
Figura 2.25 – Estágios do revenimento.....	38
Figura 2.26 – Micrografia do aço En31 após tratamento criogênico profundo.....	41
Figura 2.27 – Teor de austenita retida em função do tempo de permanência em temperatura ambiente, antes do tratamento criogênico.....	41
Figura 2.28– Variação da fração volumétrica da austenita retida em função da temperatura de austenitização.....	42
Figura 2.29 - Variação do teor de Cr na cementita em função do tempo de Austenitização.....	42
Figura 2.30 – Teor de cementita dissolvido em função da temperatura e tempo de Austenitização.....	43
Figura 2.31 – Cementita no aço 52100.....	44
Figura 2.32 – Simulação do DICTRA para dissolução da cementita.....	44
Figura 2.33 – Dissolução da cementita em função do tempo de austenitização em 860°C.....	45
Figura 3.1– Região $\gamma + \text{Fe}_3\text{C}$ do diagrama de equilíbrio.....	47
Figura 3.2 – Esquema de tratamento térmico para avaliação do fenômeno da FMR.....	48
Figura 3.3 – Esquema do tratamento térmico para levantamento da curva de Revenimento.....	49
Figura 3.4 – Esquema do tratamento térmico para avaliação da resistência ao amolecimento.....	50
Figura 3.5 – Corpos-de-prova de impacto com camada de cobre.....	51
Figura 3.6 – Corpo-de-prova Charpy com entalhe em U.....	51
Figura 4.1 - Micrografia do aço 52100MOD (A) e SAE 52100 Comercial (B).....	56
Figura 4.2 – Esquema do tratamento térmico de têmpera sem revenimento.....	58

Figura 4.3 – Esquema do tratamento de têmpera e revenimento.....	59
Figura 4.4 - Variação da dureza em função da temperatura de austenitização.....	60
Figura 4.5 - Variação da austenita retida em função da temperatura de Revenimento.....	61
Figura 4.6 – Solubilização da cementita.....	63
Figura 4.7 - Imagem de MEV das amostras austenitizadas em 825°C.....	67
Figura 4.8 - Análise de EDS da matriz da amostra de aço 52100 comercial.....	68
Figura 4.9 - Análise de EDS do precipitado da amostra de aço 52100 comercial....	68
Figura 4.10 - Análise de EDS da matriz da amostra de aço 52100 MOD.....	69
Figura 4.11 - Imagem de MEV das amostras austenitizadas em 960°C.....	70
Figura 4.12 - Análise de EDS da matriz da amostra de aço 52100 comercial.....	71
Figura 4.13 - Análise de EDS do precipitado da amostra de aço 52100 comercial..	71
Figura 4.14 - Análise de EDS da matriz da amostra de aço 52100 MOD.....	72
Figura 4.15 - Análise de EDS do precipitado da amostra de aço 52100 MOD.....	72
Figura 4.16 - Variação da dureza em função da temperatura de revenimento.....	73
Figura 4.17 - Precipitação de carbonetos C em função do tempo e da temperatura.	74
Figura 4.18 - Variação da dureza em função da temperatura de revenimento.....	75
Figura 4.19 - MEV das amostras austenitizadas em 865°C.....	76
Figura 4.20 - Análise de EDS do precipitado da amostra de aço 52100 comercial...77	77
Figura 4.21 - Análise de EDS do precipitado da amostra de aço 52100 MOD.....	77
Figura 4.22 - Variação da dureza em função da temperatura de revenimento.....	78
Figura 4.23 - Variação da dureza em função da temperatura de revenimento.....	79
Figura 4.24 – Variação da dureza em função do tempo em 300°C.....	80
Figura 4.25 – Variação da dureza em função do tempo em 350°C.....	81
Figura 4.26 – Variação da dureza em função do tempo em 450°C.....	82
Figura 4.27 – Variação da dureza em função do tempo e da temperatura.....	83
Figura 4.28– Esquema do tratamento térmico caracterização mecânica e FMR.....	84
Figura 4.29 - Variação do limite de resistência à tração (LR).....	86
Figura 4.30 – Variação do limite de escoamento (LE).....	86
Figura 4.31 - Variação do alongamento (AL).....	87
Figura 4.32 – Local de retirada dos Corpos-de-prova Charpy.....	89
Figura 4.33 - Estado de tensões gerado pela presença de entalhe.....	90
Figura 4.34 – Estado triaxial de tensões e zona plástica na ponta da trinca.....	91
Figura 4.35 – Variação da energia absorvida no ensaio de impacto.....	92

Figura 4.36 - Variação da energia absorvida no ensaio de impacto.....	94
Figura 4.37 – Variação da austenita retida em função da temperatura de Revenimento.....	95
Figura 4.38 – Variação da austenita retida para o aço comercial.....	97
Figura 4.39 - Variação da austenita retida para o aço modificado.....	98
Figura 4.40 – Micrografias dos corpos-de-prova de impacto austenitizados em 865°C.....	98
Figura 4.41 – Distribuição de carbonetos do aço 52100 modificado.....	99
Figura 4.42 – Distribuição de carbonetos do aço 52100 comercial.....	100
Figura 4.43 - Tamanho de grão austenítico para as amostras austenitizadas em 865°C.....	101
Figura 4.44 – Micrografias dos corpos-de-prova de impacto austenitizados em 865°C.....	101
Figura 4.45 – Aparência macroscópica da superfície de fratura dos corpos-de-prova de impacto revenidos em 350°C.....	102
Figura 4.46 - Imagens de MEV dos corpos-de-prova de impacto revenidos em 250°C.....	104
Figura 4.47 - Imagens de MEV dos corpos-de-prova de impacto revenidos em 250°C com menor magnificação.....	105
Figura 4.48 - Imagens de MEV dos corpos-de-prova de impacto revenidos em 250°C.....	106
Figura 4.49- Imagens de MEV dos corpos-de-prova de impacto revenidos em 250°C.....	107
Figura 4.50 - Imagens de MEV dos corpos-de-prova de impacto revenidos em 350°C.....	108
Figura 4.51- Imagens de MEV dos corpos-de-prova de impacto revenidos em 350°C.....	109
Figura 4.52 – Esquema para trinca intergranular baseado no modelo de Zener.....	111
Figura 4.53 – Detalhe do micromecanismo de fratura intergranular.....	113
Figura 4.54 - Imagens de MEV dos corpos-de-prova de impacto revenidos em 450°C.....	114
Figura 4.55– Superfície de fratura dos corpos-de-prova revenidos em 450°C.....	115
Figura 4.56 - Superfície de fratura dos corpos-de-prova revenidos em 450°C.....	117
Figura 4.57 – Esquema do tratamento térmico de têmpera.....	118

Figura 4.58 - Esquema do tratamento térmico para levantamento da curva de	
Revenimento.....	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Composição química típica para os aços SAE4340 e 300M.....	1
Tabela 2.1 – Composição dos aços utilizados	10
Tabela 2.2 - Composição química dos aços utilizados no trabalho.....	13
Tabela 3.1 – Composição química dos aços.....	46
Tabela 4.1 – Composição da austenita em 865°C e temperaturas Ms e Mf.....	54
Tabela 4.2 – Resultado da análise de microinclusões.....	57
Tabela 4.3 – Dureza em função da temperatura de revenimento.....	59
Tabela 4.4 – Fração volumétrica de carbonetos.....	65
Tabela 4.5 – Resultados dos ensaios de tração.....	85
Tabela 4.6– Desvio padrão.....	93
Tabela 4.7 – Desvio padrão.....	94
Tabela 4.8 – Resultados da análise de difração de raios-X.....	96
Tabela 4.9 – Variação da dureza em dois tratamentos.....	122

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Aço 300M.....	1
1.2 Rolamentos.....	2
1.2.1 Tipos de falha em rolamentos.....	4
1.3 Eixo comando de válvula.....	4
1.4 O aço 52100 modificado.....	5
1.5 Objetivos.....	7
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	8
2.1 Fragilização da martensita revenida (FMR).....	8
2.2 Curvas de revenimento - considerações	32
2.3 Tratamentos térmicos dos aços para rolamento.....	40
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
3.1 Materiais.....	45
3.2 Softwares utilizados.....	47
3.3 Tratamentos térmicos.....	47
3.4 Corpos-de-prova.....	50
3.5 Ensaios mecânicos.....	52
3.6 Análise metalográfica.....	52
3.7 Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X.....	53
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
4.1 Simulação.....	54
4.2 Estado de fornecimento.....	56
4.3 Curvas de revenimento.....	57
4.3.1 Estado temperado.....	60
4.3.2 Curva de revenimento das amostras austenitizadas em 825°C.....	73
4.3.3 Curva de revenimento das amostras austenitizadas em 865°C.....	74
4.3.4 Curva de revenimento das amostras austenitizadas em 900°C.....	78
4.3.5 Curva de revenimento das amostras austenitizadas em 960°C.....	79
4.3.6 Resistência ao amolecimento no revenimento.....	80
4.4 Fragilização da martensita revenida (FMR).....	83

4.4.1 Caracterização mecânica da nova liga	84
4.4.2 Estudo da FMR propriamente dita.....	88
4.5 Questionamento.....	121
4.5.1 Observação.....	121
4.6 Trabalhos complementares.....	123
5.CONCLUSÕES.....	123
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	125
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	126
ANEXO A – Resultados preliminares - Nitretação.....	137
ANEXO B – Resultados preliminares – Estudo da FMR no aço 1570.....	149
ANEXO C – MEV.....	160
ANEXO D - SIMULAÇÃO DO THERMOCALC.....	162

1.INTRODUÇÃO

As ligas de Fe-C-Cr (SAE/AISI 52100, DIN100Cr6) têm sido amplamente aplicadas na fabricação de rolamentos para indústria automotiva na condição temperada e revenida. Além de rolamentos, o aço DIN100Cr6 é utilizado para fabricação de cames dos eixos comando de válvulas. Este material também é utilizado na fabricação de outras peças como roletes guia e rolos de endireitadoras de barras laminadas. Com o intuito de melhorar a tenacidade deste aço e, baseado na ideia do aço 300M, utilizado na indústria aeroespacial, foi projetada uma liga tendo como base a composição química do aço SAE/AISI 52100, modificado com 1,74% de silício e 0,96% de manganês.

1.1 Aço 300M

O aço 300M, em termos de composição química, nada mais é que o aço AISI/SAE 4340 com algumas adições de Si, Mo e V. A tabela 1 apresenta composições típicas para um aço SAE 4340 e para o aço 300M (PIVATO et al,2006).

Tabela 1.1 – Composição química típica para os aços SAE4340 e 300M

	C	S	P	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V
4340	0,39	0,0010	0,0017	0,26	0,64	0,80	1,82	0,22	-
300M	0,39	0,0005	0,0009	1,78	0,76	0,76	1,69	0,40	0,08

(PIVATO et al, 2006)

Inicialmente, o aço 300M foi desenvolvido para fabricação de envelopes de motores de foguetes para a indústria aeroespacial. Após algumas experiências mal sucedidas nos programas espaciais nos Estados Unidos e Europa, nos anos 60 e 70, foi substituído por aços menos resistentes e mais pesados. Na década de 1970, o Centro Técnico Aeroespacial (CTA) deveria escolher o melhor aço para fabricação de envelopes dos motores dos foguetes SONDA, precursores dos VLS (Veículo Lançador de Satélite). Foi decidido utilizar os aços 4340 e 300M com o desafio de corrigir as falhas deste último, dominando a tecnologia de fabricação, ciclo de tratamento térmico e processo de soldagem (ANAZAWA, 2007).

1.2 Rolamentos

Os primeiros protótipos de rolamento de esferas, similares aos atuais, foram construídos por E. Coulomb em 1760, porém, Leonardo Da Vinci já havia trabalhado com mancais de rolamento fabricados em madeira e bronze, no século XVI, como mostra a figura 1.1 (CARVALHO, 2010).

Figura 1.1 - Mancal de rolamento de Leonardo Da Vinci (CARVALHO, 2010)

Uma das primeiras aplicações dos mancais foram as carroças, seguidas pelas rodas de bicicleta. Em 1865, Ernest Michaux, um construtor de bicicletas, inventou o pedal conectado à roda dianteira. Este modelo de bicicleta ficou conhecido como “velocípede”. Em 1875 nasce a primeira fábrica de bicicletas do mundo, a Companhia Michaux. Em 1883, a Fischer Bearing Manufacturing Ltda. Já produzia mancais de rolamento. Foi a predecessora da Kugelfischer George Schäfer & Co. (FAG). A Aktiebolaget Svenska Kullagerfabriken, atual SKF foi fundada na Suécia em 1907.

O modelo básico de rolamento é constituído de quatro partes principais: anel externo, anel interno, conjunto de elementos rolantes e gaiola ou separador. As figuras 1.2 e 1.3 apresentam a estrutura de um rolamento básico.

Figura 1.2 – Constituição de um rolamento básico de esferas(CARVALHO,2010).

Figura1.3 – Vista explodida dos elementos de um rolamento básico de rolos (CARVALHO,2010).

Com o desenvolvimento da indústria, os materiais utilizados para a fabricação de rolamentos também mudaram, do bronze e madeira utilizados por Leonardo Da Vince, para ferro fundido e finalmente, em 1920 foi especificado o aço AISI/SAE 52100 que é o mais utilizado até os dias de hoje (CARVALHO, 2010).

1.2.1 Tipos de falha em rolamentos

Os rolamentos estão sujeitos a diversos tipos de falhas como desgaste e corrosão, porém, a maior parte das falhas em rolamentos, como em outros tipos de peças é a falha por fadiga e em especial, a fadiga de contato.

Um dos principais fatores para a vida em fadiga é o tamanho, forma, distribuição e tipo de inclusões não metálicas, especialmente óxidos e carbonitretos. Os tamanhos críticos de microinclusões para ocorrência de lascamento (“spalling”) em rolamentos estão entre 2 μm e 8 μm . Por conta disso, os processos de fundição como Vacuum Induction Melting (VIM) são muito importantes na redução do teor de oxigênio e outros tipos de microinclusões, no entanto, só são utilizados em aplicações que justifiquem seu custo como na indústria aeroespacial. Chega-se a obter entre 2 ppm e 7 ppm de oxigênio. Assim como as microinclusões, a precipitação de carbonetos grosseiros e mal distribuídos também afeta a resistência à fadiga ou a propensão ao lascamento (SILVA, 2001).

Em virtude das falhas de fadiga, alguns rolamentos de grande porte e os cônicos são fabricados com aços para cementação como, 4320, 8620 e 4620. A camada cementada pode atingir até 58HRC de dureza enquanto o núcleo, temperado e revenido apresenta uma dureza de 45 HRC. A camada cementada pode resistir ao desgaste, suportar cargas elevadas e aumentar a resistência à fadiga de contato por rolamento, enquanto o núcleo permanece tenaz.

Seguindo o mesmo raciocínio, **se o aço 52100 não sofresse** fragilização da martensita revenida (**FMR**) e, portanto, pudesse ser submetido ao revenimento em temperaturas mais altas, mantendo a dureza, seguido de tratamentos termoquímicos de superfície, seriam possíveis novas rotas de fabricação e novos projetos para componentes tradicionais.

1.3 Eixo comando de válvula

O aço DIN100Cr6 é também utilizado na fabricação de cames para eixo comando de válvula. A figura 1.4 mostra um eixo comando de válvula e a figura 1.5 mostra detalhes de um came.

Figura 1.4 – Eixo comando de válvula (página da INDECO)

Figura 1.5 – Detalhes do came que é montado no eixo comando de válvula (página da INDECO)

1.4 O aço 52100 modificado

O aço modificado foi projetado com intuito de evitar/retardar a ocorrência da fragilização da martensita revenida (FMR) e aumentar a resistência ao amolecimento abrindo a possibilidade de realização de revenimento em temperaturas mais altas,

levando a novas rotas de processamento. Neste trabalho, entende-se como resistência ao amolecimento, o decréscimo de dureza em função da temperatura ou tempo de revenimento.

O silício foi adicionado no aço 300M, com o propósito de retardar a precipitação da cementita (Fe_3C), retardando a FMR, além de aumentar a dureza em solução sólida e aumentar a resistência mecânica em alta temperatura (MALAKONDAIAH et al, 1997).

A ideia do projeto da nova liga Fe-C-Cr-Mn-Si (52100 MOD) foi retardar o fenômeno da fragilização da martensita revenida, aumentando a tenacidade à fratura e possibilitando tratamentos e/ou processamento em temperaturas mais altas que as praticadas atualmente. Com a adição do Si, o carboneto que precipita é o carboneto épsilon (ϵ), $\text{Fe}_{2,4}\text{C}$ (hexagonal), e, por isto, além de retardar a FMR, aumenta a resistência ao amolecimento durante o revenimento. A adição de Mn foi realizada para que a linha A1 não se alterasse muito, uma vez que o Si é estabilizador da fase ferrítica (alfagênico) e o Mn é estabilizador da fase austenítica (gamagênico).

Foram realizados diversos experimentos preliminares antes de ser escolhido o tratamento de têmpera e revenimento da nova liga para este trabalho. Devido à similaridade da composição química do aço modificado com os aços utilizados na obtenção de microestrutura com nanobainita (CABALLERO, BHADESHIA, 2004), foram realizados tratamentos na tentativa de obtenção dessa microestrutura, sem sucesso. A nova liga também é similar aos aços utilizados no tratamento de têmpera e partição (SPEER et al, 2003), por isso foram realizados experimentos com este tratamento, também sem sucesso. Durante os experimentos deste trabalho, com tratamento de têmpera e revenimento do aço em questão, que apresenta alta dureza, foram perdidos alguns corpos-de-prova devido à trincas de resfriamento.

1.5 Objetivos

Os objetivos do presente trabalho foram avaliar a **resistência da nova liga ao decréscimo de dureza em função da temperatura e do tempo de revenimento**, verificar o **comportamento das propriedades mecânicas em tração**, em função da temperatura de revenimento e **testar a resistência da nova liga** ao fenômeno da fragilização da martensita revenida (**FMR**). Para atingir estes objetivos, foram realizados quatro estudos:

- **Análise de dureza em função da temperatura de revenimento**, após o tratamento térmico de austenitização em 825°C, 865°C, 900°C e 960°C, têmpera em óleo, seguida de tratamento criogênico em nitrogênio líquido (-196°C) e revenimento em cinco temperaturas, 250°C, 350°C, 400°C, 450°C e 500°C;
- **Análise da variação da dureza em função do tempo de revenimento** por meio do seguinte tratamento térmico: austenitização em 865°C, têmpera em óleo, seguida de tratamento criogênico em nitrogênio líquido (-196°C) e revenimento em três temperaturas fixas: 300°C, 350°C e 450°C. O tempo de permanência variou de cinco a dez horas e a dureza foi mensurada a cada hora;
- **Caracterização mecânica da nova liga e o estudo da FMR**, realizados após o tratamento térmico de austenitização em 865°C, têmpera seguida de revenimento em quatro temperaturas, 250°C, 350°C, 400°C e 450°C. As amostras foram submetidas a ensaios de tração e impacto.

Como análises complementares, foram realizadas análises de difração de raios-X para determinação de fração de austenita retida e, ainda, análises microestruturais de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Fragilização da martensita revenida (FMR)

Existem dois fenômenos principais de fragilização que ocorrem em alguns aços ligados: fragilização ao revenido e fragilização da martensita revenida. A fragilização ao revenido é conhecida como “fragilização a 500°C” e a fragilização da martensita revenida (FMR) é conhecida como “fragilização a 350°C”. Estes termos referem-se à faixa de temperatura de ocorrência dos fenômenos. Segundo Briant e Banerji (1978), o fenômeno da fragilização ao revenido ocorre quando do revenimento acima de 600°C e envelhecimento ou resfriamento lento entre 375°C e 560°C e pode ser detectado, principalmente pelo aumento na temperatura de transição frágil-dútil (BRIANT; BANERJI, 1978). A fragilização da martensita revenida ocorre em aços temperados e revenidos na faixa de 250°C a 400°C e pode ser detectado pelo decréscimo de energia absorvida no ensaio de impacto em temperatura ambiente em **corpos-de-prova entalhados** ou ensaio de impacto em temperaturas abaixo de zero graus celsius em corpos-de-prova sem entalhe, ou ainda pelo decréscimo de K_{IC} , tenacidade à fratura em deformação plana (HERTZBERG, 1996).

Horn e Ritchie (1978) estudaram o fenômeno da fragilização da martensita revenida (FMR) nos aços 4340 e 300M e já consideraram o fato de que o ensaio de tenacidade à fratura nem sempre é sensível ao fenômeno, o que não ocorre com o ensaio de impacto em corpos-de-prova entalhados. Os autores consideraram também o trabalho de Klinger e colaboradores (1954), que concluíram que o fenômeno da FMR é **dependente do tempo de austenitização e de revenimento**. Nakashima e Libsch (1961) observaram que para revenimentos em tempos reduzidos, para o aço 4140, ocorre a precipitação de carbonetos de ferro globulares, inibindo a fragilização.

Neste trabalho (HORN; RITCHIE, 1978), os autores chegaram às seguintes conclusões:

- A FMR se manifestou como um decréscimo na energia de impacto Charpy, em corpos-de-prova com entalhe em V, e no decréscimo no

valor de K_{IC} , no aço 4340 revenido em 275°C e no 300M revenido em 400°C a 470°C;

- Pela análise de microscopia eletrônica de transmissão, observou-se que, no aço 300M, a fragilização ocorre concorrentemente com a transformação do carboneto ϵ em cementita, durante o revenimento, nos contornos inter-ripas de martensita e devido à instabilidade mecânica do filme de austenita retida também nestes contornos, que não foi decomposta termicamente;
- A elevação da temperatura de fragilização no aço 300M deve-se à adição de Si que aumenta a estabilidade do carboneto ϵ e atrasa a formação e crescimento da cementita e conseqüentemente aumenta a estabilidade térmica e mecânica da austenita retida até temperaturas mais altas;
- A severidade da FMR está diretamente relacionada à fração volumétrica de austenita retida inter-ripas;
- O micromecanismo de fratura pode ser clivagem inter-ripas, relacionado à grande quantidade de austenita retida (que se decompõe em filmes de cementita) inter-ripas ou clivagem transgranular e/ou clivagem transgranular/"dimples" nas amostras com menor quantidade de austenita retida inter-ripas;
- O mecanismo proposto para a FMR é precipitação de cementita inter-ripas combinado à decomposição térmica parcial da austenita retida e subsequente transformação induzida por deformação, durante o carregamento, da austenita retida não decomposta termicamente e agora instável pelo empobrecimento de carbono devido à precipitação prévia;
- Em aços com nível mais altos de impureza, a combinação da segregação destes elementos mais a precipitação de cementita em contorno de grão austenítico prévio leva a um micromecanismo de fratura intergranular na faixa da FMR.

Bhadeshia & Edmonds (1979), em trabalho sobre a influência dos elementos de liga na FMR, utilizaram aços conforme tabela 2.1, fabricados em forno por indução a vácuo em corridas de 20 kg. Os lingotes foram forjados e laminados a

quente para perfil redondo de 10mm de diâmetro e novamente forjados a quente para o diâmetro de 8mm de diâmetro. Os corpos de prova foram austenitizados em 1080°C por 10 minutos e temperados em água à temperatura ambiente.

Tabela 2.1 – Composição dos aços utilizados (BHADESHIA & EDMONDS, 1979)

	C	Mn	Si	Mo	V	S	P
Fe-Mn-Si-C	0,43	3,0	2,2	-	-	0,002	0,002
Fe-V-C	0,25	1,08	-	-	-	0,012	0,004
Fe-4Mo-C	0,18	-	-	3,9	-	-	-
Fe-2Mo-C	0,20	-	-	2,0	-	-	-

Neste trabalho foram estudadas as modificações microestruturais e de propriedades mecânicas que acontecem com o revenimento de aços temperados. Os seguintes fenômenos foram estudados, em relação à sua influência na fragilização da martensita revenida (TME):

- Decomposição da austenita retida;
- Cementita mais grosseira no interior das “ripas” de martensita;
- Transição de carbonetos épsilon (ϵ)-Fe_{2,4}C para cementita - Fe₃C.

No caso dos aços Fe-Mo-C, o fenômeno que controlou a fragilização da martensita revenida foi o espessamento da cementita dentro da estrutura de “ripas” de martensita (“Intralath cementite”), e não a austenita retida presente, pois não foi encontrada cementita precipitada em contorno de “pacote de ripas” (grão austenítico primário) e a austenita retida demonstrou uma estabilidade maior do que se esperava.

Para o aço, Fe-4Mo-0,2C, o micromecanismo encontrado foi o de clivagem para todas as temperaturas de revenimento, conforme figura 2.1. Como o ensaio foi realizado em -106°C, este micromecanismo de fratura deveria ser, obviamente, esperado pelo autor, mesmo que não ocorresse a FMR.

Figura 2.1 - Fractografias do aço Fe-4Mo-0,2C, apresentando a superfície de fratura do ensaio de impacto a -106°C . (a) Temperado (b) Temperado e revenido em 190°C (c) Temperado e revenido em 295°C (d) Temperado e revenido em 420°C (BHADESHIA & EDMONDS, 1979)

A liga Fe-Mn-Si-C, no estado temperado e revenido em 245°C por 15 minutos, apresenta martensita com carbonetos épsilon (ϵ), identificados por microscopia eletrônica de transmissão, conforme figura 2.2. Após revenimento em 355°C por 4 horas, os carbonetos épsilon (ϵ) foram substituídos por cementita (Fig.2.3), o que não causou nenhuma fragilização, como pode ser verificado na curva de ensaio de impacto conforme figura 2.4.

Figura 2.2 - (a) Micrografia de MET do aço Fe-Mn-Si-C temperado e revenido em 245°C por 15 minutos apresentando martensita revenida e Carbonetos Épsilon (ϵ) - Aumento: 28K. (b) Padrão de difração de elétrons. (BHADESHIA & EDMONDS, 1979)

Figura 2.3 - (a) Micrografia de MET do aço Fe-Mn-Si-C temperado e revenido em 355°C por 4 horas apresentando cementita. (b) Imagem em campo escuro da cementita. (c) Padrão de difração da cementita (BHADESHIA & EDMONDS, 1979)

Figura 2.4 - Resultado de ensaio de impacto para aço Fe-Mn-Si-C. (BHADESHIA & EDMONDS, 1979)

Neste trabalho, os autores (BHADESHIA & EDMONDS, 1979) chegaram às seguintes conclusões:

- Nas ligas de Fe-Mo-C, menos de 2% de austenita retida foi detectada, porém ocorreu a fragilização da martensita, devido à cementita grosseira dentro do “pacote de ripas” (Intralath cementite) de martensita;
- No caso dos aços Fe-V-C, a quantidade de austenita retida chegou a aproximadamente 5% e neste caso, foi observado um espessamento da cementita em contorno de ripas de martensita (Interlath cementite) após o revenimento, coincidindo com a fragilização observada no ensaio de impacto. Portanto, neste caso, a decomposição da austenita retida em cementita, foi a causa da fragilização;
- No experimento com as ligas de **Fe-Mn-Si-C não ocorreu a FMR e não foi detectada a austenita** retida, porém houve a ocorrência substituição dos carbonetos épsilon (€) por cementita após o revenimento. Desse modo, o fenômeno de transição dos carbonetos épsilon para cementita não pode ser considerado, isoladamente, o mecanismo responsável para a fragilização da martensita revenida;
- Na liga Fe-Mn-Si-C, foram encontrados carbonetos finos, devido ao teor de Si, e não houve a ocorrência da FMR. Este fato está de acordo com a teoria da FMR baseada no engrossamento da cementita.

Sarikaya, Jhingan e Thomas (1983) estudaram o fenômeno da martensita revenida (FMR) para um aço experimental com 0,3%C em comparação ao aço AISI 4340 comercial. Neste trabalho foi comentado o fato de que o micromecanismo intergranular de fratura está relacionado à segregação de impurezas em contornos de grão austenítico prévio. A composição química dos aços utilizados está na tabela 2.2.

Tabela 2.2- Composição química dos aços utilizados no trabalho
(SARIKAYA; JHINGAN; THOMAS, 1983)

C	Cr	Mn	Ni	Mo	Si	Cu	Al	P	S	N
0.26	3.11	1.98	0.01	0.50	0.07	0.01	—	0.007	0.011	—
0.25	3.01	0.08	2.00	0.51	0.07	0.01	—	0.007	0.009	—
0.29	2.97	2.10	—	—	0.01	—	0.027	0.003	0.007	0.001

Os autores (SARIKAYA;JHINGAN; THOMAS, 1983) chegaram às seguintes conclusões:

- A FMR ocorreu entre 300°C e 400°C;
- A FMR está relacionada à decomposição térmica da austenita retida em carbonetos do tipo M_3C nos contornos de ripas de martensita. Os carbonetos contem mais de 15%Cr quando as ligas são revenidas em 400°C durante 135 horas.
- Para aços ao Mn, a decomposição da austenita retida completa-se quando revenida em 300°C por uma hora;
- A fragilização ao revenido ocorre em 500°C para tempos de revenimento de uma hora ou pode ser induzida em 400°C quando revenida em tempos mais longos (100 horas). Está associada à segregação de enxofre nos contornos de grão austenítico prévio. O micromecanismo de fratura é intergranular.

Ebrahimi e Krauss (1983) estudaram a FMR no aço 4130 com alto teor de P (0,017%) e baixo teor de P (0,002%). Os autores comentam também que o ensaio de tenacidade à fratura em deformação plana não é sensível suficiente para a detecção da FMR e apontam a relação da segregação de impurezas, principalmente o P com o micromecanismo de fratura intergranular. Foi utilizada uma máquina de **impacto** Tinius-Olsen com capacidade de **358 J** e a FMR foi detectada, para ambos os aços, em corpos-de prova com entalhe em V (Charpy), austenitizados em 900°C por uma hora, temperados em água e revenidos em 200°C, 300°C, 350°C e 400°C por uma hora. A FMR foi caracterizada por decréscimo de 8 J na energia absorvida (Fig.2.5). O micromecanismo foi transgranular para a liga com baixo teor de P, porém a liga com maior teor de P apresentou micromecanismo transgranular/intergranular, o que está conforme Ritchie (1978) e Sarikaya (1983). Os autores ainda concluíram que os carbonetos precipitados na faixa de 250°C e 350°C reduziram a tenacidade à fratura do material, o que também está conforme a literatura. A determinação do micromecanismo de fratura foi feita pela análise da região de propagação fora da região de cisalhamento (shear lip) e da região inicial próxima ao entalhe da superfície de fratura dos corpos-de-prova de impacto (Fig.2.6).

Figura 2.5 – Resultado do ensaio de impacto em corpos-de-prova entalhados em V. FMR em torno de 300°C a 350°C. (EBRAHIMI; KRAUSS, 1983)

Figura 2.6 – Região de propagação (linha tracejada) da superfície de fratura do corpo-de-prova de impacto na qual foi caracterizado o micromecanismo de fratura (EBRAHIMI; KRAUSS, 1983).

No trabalho de Merlano e colaboradores (1992) foram realizados diversos estudos com o aço AISI 5160 com relação à Fragilização da Martensita Revenida (TME) e a Fragilização Reversível ao Revenido (RTE), variando a temperatura de

revenimento entre 200°C e 600°C e o teor de fósforo: alto P (0,022) e baixo P (0,010). A temperatura de austenitização foi de 830°C. Os autores realizaram ensaios de impacto, tenacidade à fratura, e fadiga e fizeram algumas observações interessantes:

- No ensaio de impacto, verifica-se que o efeito do decréscimo da energia absorvida em função do aumento da temperatura de revenimento é maior para os aços com alto teor de residuais e, o mesmo efeito, é independente da taxa de resfriamento (Fig.2.7);
- Para as amostras submetidas ao ensaio de impacto (Charpy com entalhe em V), o aço com maior teor de elementos residuais apresentou micromecanismo de fratura misto: “dimples” e intergranular (Fig.2.8);
- O aumento do teor de fósforo no aço, dentro dos limites permissíveis pela AISI, aumenta a susceptibilidade à fragilização da martensita revenida e à fragilidade ao revenido.

Figura 2.7 - Energia absorvida no ensaio de impacto, à temperatura ambiente, em função da temperatura de revenimento. Figura adaptada de MERLANO et al, 1992.

Figura 2.8 - Fractografia da superfície de fratura da amostra do ensaio de impacto: (a) Amostra com baixo e alto residual, revenido em 304°C (b) Amostra com baixo e alto residual, revenido em 500°C. Micromecanismo misto: “dimples” e intergranular. (MERLANO et al, 1992).

Um trabalho similar foi realizado por Lee et al (1995), com aços 4140 e 4340, no qual foi investigado o micromecanismo de fratura no fenômeno da fragilização da martensita revenida. Estes autores, como os outros entendem que a faixa de temperatura de revenimento na qual pode ocorrer o fenômeno é de 250°C a 400°C. Segundo o referido trabalho, em termos de análise de fratura, o micromecanismo de fratura da martensita revenida fragilizada pode ser:

- Intergranular: Quando a temperatura de ensaio está abaixo da temperatura de transição frágil – dúctil e está associada a carbonetos grosseiros e impurezas em contorno de grão austenítico;
- Transgranular: Quando o ensaio é realizado em temperaturas próximas à temperatura de transição frágil – dúctil e está associada a carbonetos grosseiros nos contornos de “ripas” de martensita, seguido da decomposição da austenita retida. Os autores não citam qual tipo de fratura transgranular ocorre.

A microestrutura combinada à tenacidade determina a fratura transgranular, enquanto a segregação de impurezas leva à fratura intergranular. Neste trabalho, a fragilidade intergranular da martensita revenida foi analisada em termos de energia absorvida no impacto e micromecanismo de fratura, em amostras revenidas isotermicamente e ao mesmo tempo. Os aços foram produzidos por fundição ao ar e forjamento a quente. O aço 4340 apresentou uma estrutura mais grosseira, provavelmente, devido à alta temperatura de fusão e forjamento. Os corpos de prova para o ensaio Charpy, com entalhe em V, foram usinados a partir dos forjados. As amostras foram austenitizadas em atmosfera de argônio, a 1.200°C por 1 hora, temperadas em óleo e revenidas em banho de sal neutro na faixa de 200°C a 450°C variando o tempo entre 1 hora e 400 horas e resfriadas em água. A superfície de fratura foi examinada em um microscópio eletrônico de varredura (JEOL) operado com 25 kV. As fractografias foram realizadas nas vizinhanças do entalhe.

As durezas de ambos os aços foram similares e decresceram de 53 HRC para 43 HRC com o aumento da temperatura de revenimento. O aço 4340 apresentou uma susceptibilidade muito menor à fragilização da martensita revenida, apresentando um decréscimo mais lento de energia absorvida no impacto, com relação ao tempo e temperatura de revenimento (Fig.2.9). O micromecanismo de fratura pode ser influenciado pela adição de elementos de liga que aumentam a mobilidade das discordâncias melhorando a tenacidade da matriz, dificultando a fratura intergranular que está relacionada à formação do “Pile up” em contorno de grão. O aumento da tenacidade do aço 4340 devido ao efeito do níquel pode causar o relaxamento da tensão concentrada no contorno de grão, através de mecanismos como o “cross slip”. O níquel também dificulta a precipitação de carbonetos em contorno de grão durante o revenimento. Os autores concluíram que o aço 4140 é mais susceptível à fragilização da martensita revenida que o aço 4340. Essa resistência ao fenômeno, pelo aço 4340, deve-se a uma maior tenacidade da matriz, sendo necessária uma precipitação de carboneto mais intensa para a ativação do fenômeno de fratura intergranular e ao atraso na precipitação de carbonetos em quantidade suficiente, ambos causados pela adição de níquel.

Figura 2.9 - Variação da energia de impacto com relação ao tempo (a) e temperatura de revenimento (b) (LEE, 1995)

Segundo Tokimatsu e Ferreira (1995), os indicadores da fragilização da martensita revenida (FMR) ou fragilização a 350°C são:

- Diminuição da tenacidade;
- Aumento da temperatura de transição frágil-dútil;
- Ocorrência de fratura intergranular.

Em vários casos, a diminuição da energia absorvida no ensaio de impacto e o aumento da temperatura de transição frágil- dútil, coincidem com a predominância do micromecanismo de fratura intergranular. Embora, historicamente, a fragilização da martensita revenida (FMR) tenha sido relacionada ao micromecanismo de fratura

intergranular, outros mecanismos podem ocorrer, tais como: clivagem, quase-clivagem, “dimples” e modo misto. A fratura intergranular ocorre mais frequentemente em aços com pureza comercial, ao passo que em aços de alta pureza, a fratura transgranular tem sido mais frequentemente observada.

Neste trabalho foram temperadas amostras do aço 300M, em duas temperaturas de austenitização: 1143K (870°C) e 1373K (1100°C). Posteriormente, as amostras foram revenidas em quatro diferentes temperaturas: 473K (200°C), 603K (330°C), 703K (430°C) e 823K (550°C). As figuras 2.10 e 2.11 apresentam a variação de K_{IC} em função da temperatura de revenimento e a variação da fração de austenita retida em função da temperatura de revenimento.

Figura 2.10 – Variação de K_{IC} em função da temperatura de revenimento (TOKIMATSU & FERREIRA, 1995).

Figura 2.11 - Variação da fração de austenita retida em função da temperatura de revenimento (TOKIMATSU & FERREIRA, 1995).

Tokimatsu e Ferreira (1995) chegaram às seguintes conclusões:

- O mecanismo que conduz à FMR é demasiadamente complexo, não podendo ser atribuído a um único fator com a precipitação de cementita intra-ripa, ou a decomposição de austenita retida ou segregação de impurezas, porém, o grau de influência de cada mecanismo depende da condição de tratamento térmico;
- O modo de fratura foi transgranular, para o aço austenitizado a 870°C e intergranular para o aço austenitizado a 1100°C;
- Para o aço austenitizado a 870°C, a fratura transgranular ocorreu de maneira mista: clivagem e “dimples”. A elevação da temperatura de austenitização aumentou a quantidade de austenita retida.

Em Hyde (1998), foram utilizadas ligas de aço 4320, cementadas, com teores de fósforo de 0,005%, 0,017% e 0,031%. Foi relacionado o teor de carbono, fósforo, a precipitação de cementita e a quantidade de fratura intergranular (Fig.2.12).

A figura 2.12 apresenta uma relação entre os teores de fósforo e carbono e sua influência na ocorrência do micromecanismo de fratura intergranular.

Figura 2.12 - Relação entre o teor de carbono e fósforo, e a ocorrência de fratura intergranular (HYDE et al,1998).

Em Wise & Krauss (1999) os autores estudaram, termodinamicamente, a nucleação e crescimento da cementita em contorno de grão austenítico e chegam à conclusão de que o cromo, manganês e molibdênio são solúveis na cementita e alteram a energia livre da mesma, de tal modo que a precipitação leva à diminuição da energia livre de Gibbs do sistema. O níquel, silício e fósforo são insolúveis na cementita. Todos eles promovem a precipitação da cementita. A base química utilizada foi o aço SAE 5160.

Segundo esse trabalho, o equilíbrio da formação da cementita é fortemente favorecido pelo cromo e fósforo. Isto significa que diminuindo o teor de cromo e fósforo pode-se reduzir a precipitação de cementita, diminuindo a susceptibilidade à fragilização da martensita revenida. Em contrapartida o silício também pode retardar o crescimento da cementita pois não é solúvel na mesma e deve difundir totalmente para fora da região onde será formada a cementita. Este mecanismo retarda a cinética de formação do carboneto de ferro Fe_3C .

Em um dos trabalhos de Pietikäinen (1999) foi utilizado um aço 4140HP (0,05%P), devido a sua grande susceptibilidade à fragilização. A temperatura de austenitização utilizada foi de 1.128°C durante 30 minutos, em banho de sal e temperado em água com 10% de polímero. Foram realizados revenimentos na faixa de 180°C a 280°C variando o tempo entre 1 s (simulador de soldagem) e 1 hora. Para variar as velocidades de ensaio foram feitos ensaios de tração e impacto. O autor concluiu que a fragilização da martensita revenida ocorreu para amostras revenidas em 280°C por 1 hora e que para revenimentos em 1 segundo o fenômeno não se manifestou. A geometria do entalhe (U ou V) dos corpos de prova não apresentou influência nos resultados e a taxa de deformação (velocidade de ensaio) só influenciou as amostras revenidas a 280°C por 1 segundo. Wilshaw e colaboradores (1968) realizaram estudos variando a profundidade e o raio de entalhes e mostraram que estes parâmetros alteram o fator de intensidade de tensões, influenciando a energia absorvida, porém, a literatura mostra que o efeito da FMR é detectado com vários tipos de entalhe ou, sem entalhe, nos ensaios em baixas temperaturas.

No artigo de revisão de Krauss (2001), foram apresentadas a deformação e fratura de aços martensíticos revenidos em baixa temperatura. Apesar deste artigo não ser exatamente referente à FMR, apresenta estudos interessantes sobre a fratura intergranular. A curva da figura 2.13 foi apresentada neste artigo como a

relação da quantidade de fratura intergranular em função da temperatura de revenimento para os aços 4340 e 52100.

Figura 2.13 – Fratura intergranular em função da temperatura de revenimento para os aços 52100 e 4340 (KRAUSS, 2001).

Neste trabalho, é relatado que a austenitização na temperatura intercrítica do aço 52100, com baixo fósforo (0,023%) pode ancorar o crescimento de grão devido aos carbonetos não dissolvidos podendo evitar a fratura intergranular e a FMR (Fig.2.14).

Figura 2.14 – Energia absorvida no impacto de corpos-de-prova com entalhe (Charpy) (KRAUSS, 2001)

Segundo N.Eliaz e colaboradores (2002), em trabalho com o aço 4340, em temperaturas abaixo de 250°C a quantidade de carbonetos que precipitam em contorno de grão é insuficiente para causar a fragilização. Acima de 400°C, os carbonetos se esferoidizam e ocupam uma fração volumétrica menor do contorno de grão. Consequentemente, o aço amolece e sua tenacidade aumenta. Estes carbonetos dificultam o deslocamento das linhas de discordância, proporcionando a formação de empilhamentos de discordâncias (“Pile up”) nos contornos de grão já fragilizados pela segregação de impurezas. Esses empilhamentos levam ao início de um micromecanismo de fratura intergranular. Os autores comentam ainda que com o aumento da temperatura de austenitização, os grãos austeníticos podem crescer, diminuindo a área de contornos de grão. Isto leva a maior saturação destes contornos com impurezas. Desse modo, o efeito de fragilização fica mais pronunciado e o micromecanismo intergranular é favorecido.

A adição de Silício em teores de 1,5 a 2,0% pode inibir a cinética de fragilização da martensita revenida. No trabalho de N. Eliaz et al, foi utilizado um aço AISI 4340, em conformidade com a norma AMS 6415. Foram realizados tratamentos com o intuito de induzir a fragilização da martensita revenida. As temperaturas de austenitização utilizadas foram: 850°C, 1000°C, 1100°C. O meio de têmpera utilizado foi óleo e a temperatura de revenimento, 350°C. Os ensaios realizados foram: tração e impacto com o intuito de variar a taxa de deformação do ensaio. As fraturas foram examinadas por estereomicroscopia e microscopia eletrônica de varredura. Micrografias foram feitas nas superfícies perpendiculares à superfície de fratura com ataque de nital a 3%. Foram cortadas lâminas do material, abaixo da superfície de fratura e aplicada a técnica de difração de raios-x com irradiação de Co com comprimento de onda de 1,79021 Angström, diferença de potencial de 40 kV, corrente de 28 mA, varredura de 45° a 135° e velocidade angular de varredura de 1° / min.

Para as amostras austenitizadas em 850°C foi observada uma combinação de micromecanismos de fratura alveolar (“dimples”) e intergranular (Fig.2.15). A trinca foi nucleada no entalhe e se propagou a 40° em relação à superfície. Foi revelada uma fina camada escura (oxidação). Nas amostras austenitizadas em 1000°C, o micromecanismo de fratura observado foi predominantemente o intergranular e em proporções bem maiores que o que ocorreu com as amostras austenitizadas em 850°C (Fig.2.16). Foi observada uma região oxidada, tanto na superfície de fratura

quanto na circunferência do corpo-de-prova, o que indica que a trinca foi nucleada durante o tratamento térmico. “Dimples” foram encontrados na análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), localizados nas facetas dos grãos. Este fato pode estar relacionado com a segregação de impurezas em contorno de grão, antes da fratura. As amostras austenitizadas em 1100°C, no vácuo, apresentaram um micromecanismo de fratura intergranular (Fig.2.17). Os autores concluíram que o aumento da temperatura de austenitização leva a um aumento na predominância do micromecanismo de fratura intergranular, devido a:

- O aumento da temperatura permite uma solubilização maior de impurezas e consequentemente, uma maior precipitação posterior em contorno de grão;
- O aumento do tamanho de grão austenítico devido ao aumento de temperatura possibilita maior segregação de impurezas.

Segundo os autores, a técnica de difração de raios- x não se mostrou eficaz para identificação dos mecanismos de fragilização.

As figuras 2.15, 2.16 e 2.17 apresentam os micromecanismos de fratura das amostras austenitizadas em 850°C, 1000°C e 1100°C, e revenidas em 350°C. As letras a) e b) indicam aumentos crescentes, conforme escala e magnitude nas próprias figuras.

Figura 2.15- Amostras austenitizadas a 850°C e revenidas em 350°C apresentando micromecanismo misto: “dimples” (a) e intergranular (b) (ELIAZ et al, 2002)

Figura 2.16 - Amostras austenitizadas em 1000°C e revenidas em 350°C, apresentando maior percentagem de micromecanismo intergranular. (ELIAZ et al, 2002)

Figura 2.17 - Amostras austenitizadas em 1100°C e revenidas em 350°C apresentando micromecanismo de fratura intergranular. (ELIAZ et al, 2002)

Reguly e colaboradores (2004) estudaram a influência da temperatura de austenitização e a quantidade de fósforo na fragilização causada pela têmpera. Foi utilizado o aço SAE 5160 com dois teores de fósforo: 0,001% e 0,34% . O material foi fabricado em forno por indução a vácuo, forjado em 1200°C, laminados em 1200°C, em chapas de 16 mm de espessura e resfriado lentamente em vermiculite. Foram usinados corpos de prova para ensaio de impacto Charpy, com entalhe em V. Os corpos de prova foram austenitizados em temperaturas entre 830°C e 1100°C e temperados em óleo. Os corpos de prova austenitizados entre 830°C e 920°C tiveram um tempo de encharque de 30 minutos e os corpos-de-prova austenitizados entre 1000°C e 1100°C, tiveram um tempo de encharque de 1 hora. O revenimento foi realizado nas temperaturas de 100°C, 150°C, 200°C, 300°C, 400°C e 500°C. O fósforo retarda a dissolução dos carbonetos durante a austenitização e a

esferoidização dos mesmos, durante o revenimento, com baixas temperaturas de austenitização. A figura 2.18 apresenta os resultados do ensaio de impacto.

Figura 2.18 –Resultados do ensaio de impacto em corpos-de-prova com entalhe em V.

Os resultados apresentados na figura 24 mostram que mesmo com baixos teores de fósforo, a liga austenitizada em 1100°C apresenta uma queda na energia absorvida no impacto, para as temperaturas de revenimento entre 300°C e 350°C. Mesmo sendo uma queda de 3J, é considerada a FMR.

A figura 2.19 apresenta a transição do micromecanismo de fratura em função da temperatura de austenitização.

Figura 2.19 – Aumento da quantidade de fratura intergranular com o aumento da temperatura de austenitização para amostras de aço 5160 no estado temperado. (a) a (d) – Baixo P. (e) a (h) – Alto P.

Reguly e colaboradores (2004) chegaram às seguintes conclusões:

- A fragilização do revenido está associada ao micromecanismo de fratura intergranular, ao longo dos contornos de grão austeníticos que deram origem aos pacotes de ripas de martensite, fragilizados pela segregação de P e precipitação de cementita ;
- Altas temperaturas de austenitização levam a uma maior dissolução dos carbonetos e, portanto, aumentam a quantidade de carbono disponível para a formação de cementita nos contornos de grão austenítico durante a austenitização e a têmpera;
- Com baixos teores de fósforo, e em baixas temperaturas de austenitização, a fragilização devido à têmpera, no aço SAE 5160, pode ser suprimida;
- A fragilização ocorre no SAE 5160 com alto teor de fósforo, mesmo quando a austenitização é feita em baixas temperaturas, o que retém grande densidade de carbonetos esferoidizados;

- Altas temperaturas de austenitização, que levam à dissolução de grande quantidade de carbonetos aumentam a susceptibilidade à fragilização, mesmo com baixos teores de fósforo. A estrutura grosseira formada em contorno do grão austenítico contribui para o aumento da segregação de fósforo.

Seguindo outra linha de pesquisa, Pietikäinen (2005) estudou o fenômeno sob o ponto de vista da instabilidade mecânica e para tanto, variou as taxas de deformação. De acordo com este autor, a fragilidade da martensita revenida pode ser detectada se provocarmos uma instabilidade mecânica no material. Essa instabilidade é alcançada quando a velocidade de ensaio é incrementada.

Kozeschnik e Bhadeshia (2008) estudaram a influência do silício na precipitação da cementita. Neste trabalho, os autores discutem as diferenças entre os resultados obtidos experimentalmente e os cálculos de Ghosh e Olson (2002) para o atraso da FMR entre o aço 4340 e o 300M, devido ao silício. Os cálculos mostram que a precipitação da cementita seria rápida demais durante o revenimento para que o Si influenciasse o fenômeno. Além disso, os autores (KOZESCHNIK & BHADESHIA, 2008) afirmam que a influência do Si só é significativa para o atraso da precipitação da cementita quando o teor de carbono é drasticamente reduzido. A explicação dada pelos autores é baseada numa proposição de Kalish e Cohen (1970) que sugere que o carbono, na presença de discordâncias acaba segregando nestas em lugar de precipitar como cementita ou carboneto ϵ . Os autores observam, porém, que Kalish e Cohen não consideraram outros defeitos como as inúmeras interfaces da estrutura martensítica e sugerem ainda que os defeitos deveriam ser considerados com uma nova fase atratora de carbono. Assim, a taxa de precipitação dependeria da “dissolução” dos defeitos durante o revenimento. Desse modo, com a eliminação dos defeitos é que ocorreria uma diferença entre os aços com Si e sem Si. Os autores ainda concluem que o Si é ineficaz para retardar a precipitação da cementita se a fase mãe estiver supersaturada de carbono.

A conclusão do trabalho de Kozeschnik & Bhadeshia (2008) além de contradizer os resultados experimentais de diversos autores sugere um mecanismo que despreza a ação do Si na atividade do Carbono e o efeito da austenita retida.

No trabalho de Maciejewski e Regulski (2009) foram utilizados aços 4140 com teores de P e S de 0,014% e <0,005% respectivamente. A FMR não foi detectada

mesmo para as amostras revenidas na faixa de 350°C por uma hora. Os autores concluíram que o tempo de revenimento não foi suficiente para a ocorrência do fenômeno.

O trabalho de Sherman e colaboradores (2007) que estudaram a distribuição de carbono e austenita retida na martensita de um aço de médio carbono e alto silício, não teve o objetivo de investigar a FMR, porém trouxe conclusões interessantes a respeito da decomposição da austenita retida. Foi utilizada uma liga com 1,31 % at. de carbono, 3,2 % at. de silício e 3,15% at. de elementos metálicos não ferrosos. As amostras foram normalizadas em 975°C por duas horas e resfriadas ao ar, austenitizadas em 975°C, temperadas e revenidas em 22°C por várias semanas, em 215°C por uma hora, em 400°C por duas horas e em 650°C por uma hora. Foram realizados ensaios mecânicos e análises por microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios-X e espectroscopia Mössbauer. A conclusão mais relevante que os autores chegaram, para o presente trabalho é que **o elevado teor de Si não aumentou a temperatura de início de decomposição da austenita retida** durante o revenimento, com relação ao aço 4130, utilizado para comparação. **A temperatura mínima para completa decomposição da austenita aumentou significativamente (>650°C), com relação ao aço 4130 (cerca de 300°C).**

O trabalho de Berns (2003), apesar de não estar relacionado diretamente com a FMR pode lançar luz sobre algumas dúvidas quanto ao mecanismo da fragilização da martensita revenida neste trabalho. Berns demonstrou que **carbonetos mais grosseiros** podem ser benéficos para a tenacidade à fratura devido ao **maior espaçamento entre eles**. Santana da Silva (2001) e Medanha (2004) obtiveram melhorias na tenacidade à fratura com o aumento do tamanho de carbonetos eutéticos em aços ferramenta. Vatavuk e colaboradores (1990) chegaram à conclusão semelhante trabalhando com ferro fundido nodular. As amostras com maior número de nódulos de grafita, apresentaram menor energia absorvida no ensaio de impacto, com micromecanismo alveolar. Guardadas as devidas proporções, pode ser feito um paralelo com o trabalho de Berns em relação aos carbonetos presentes nas amostras antes do revenimento e que ainda estão presentes após o mesmo, porém não se aplicaria aos carbonetos de revenimento que são de dimensões muito pequenas. Esta teoria foi considerada na seção de “Resultados e discussão”.

Em resumo, na literatura, encontra-se como temperatura de revenimento crítica para a FMR, a temperatura de 350°C. Esse fenômeno também é conhecido como fragilização a 350°C. O mecanismo deste fenômeno foi estudado por diversos autores e, basicamente, existe um consenso em algumas conclusões:

- É detectada pela redução da energia absorvida no ensaio de impacto em temperatura ambiente, com corpos-de-prova entalhados;
- A forma do entalhe não influencia a detecção da FMR;
- Ocorre devido à precipitação de filmes de cementita, oriunda da austenita retida, entre e os pacotes de ripas de martensita ou dentro dos pacotes de ripas de martensita, além da instabilidade mecânica da austenita não decomposta termicamente no revenimento;
- Pode ocorrer devido à transição do carboneto ϵ para cementita ou pelo engrossamento da cementita inter-ripas/intra-ripas;
- Elementos de impurezas como P, S, Sb, Sn e N podem precipitar em contornos de ripas de martensita e contribuir para a fragilização;
- O micromecanismo de fratura pode variar: intergranular, transgranular ou misto;
- Alguns autores apontam o micromecanismo de fratura intergranular relacionado a um efeito mais intenso da FMR, devido à combinação dos fenômenos de precipitação de filmes de cementita com a segregação de impurezas em contorno de grão;
- A FMR não ocorre devido a um mecanismo isolado mas com a concorrência de vários mecanismos;
- O aumento na temperatura de austenitização leva ao crescimento de grão austenítico, diminuindo a fração volumétrica de contorno de grão, fazendo com que esta região fique com maior quantidade de elementos segregados ou carbonetos precipitados, favorecendo a fratura intergranular;
- O aumento da temperatura de austenitização solubiliza maior teor de carbono que fica disponível para a precipitação de cementita nos contornos de grão,

juntamente com átomos de impureza, levando ao “pile up” de linhas de discordância e favorecendo o micromecanismo de fratura intergranular;

- O Si retarda a transição do carboneto ϵ para cementita e estabiliza a austenita retida, atrasando a ocorrência da FMR.

Um dos objetivos deste trabalho é estudar o fenômeno da **FMR** nesta **nova liga de Fe-C-Mn-Si-Cr** e verificar se o mesmo **ocorre** ou se é **retardado** pela ação do **Si**

2.2 Curvas de revenimento - considerações

Após a têmpera, ocorre a formação da martensita. O termo martensita foi introduzido por Osmond em 1895, quando descreveu a microestrutura de um aço temperado. Esse termo foi utilizado para designar o constituinte resultante da decomposição da austenita durante a têmpera do aço. Christian (1965) chamou de transformação militar pois ocorria de uma maneira organizada, diferente de uma transformação civil, desordenada.

A transformação martensítica não é totalmente adifusional. A primeira explicação para a tetragonalidade da martensita surgiu em 1946. O primeiro cientista a equacionar a transformação martensítica, bem como outras transformações, sob o ponto de vista cinético foi Clarence Zener (1946), quando define o que hoje é conhecido como “Zener ordering”. Em uma rede de corpo centrado as posições intersticiais estão localizadas no centro dos vértices e na face das células unitárias. Estas posições não apresentam simetria cúbica porque dos seis átomos vizinhos, dois estão mais próximos. A linha que passa através da posição intersticial e dos dois átomos mais próximos é chamada de eixo tetragonal da posição intersticial. Estes eixos podem ser paralelos a qualquer um dos três eixos principais da rede cúbica. Somente um terço destas posições intersticiais corresponde a posições intersticiais originais da rede cúbica de face centrada, justamente as posições intersticiais cujo eixo tetragonal é paralelo ao eixo da compressão na transformação de Bain (compressão do eixo C) na transição de face centrada para corpo centrado. Desse modo, mesmo com uma distribuição aleatória do carbono nos interstícios da

austenita, este elemento apresentará uma distribuição preferencial na martensita a ser formada, onde os eixos tetragonais estarão todos paralelos, o que dá origem à tetragonalidade da martensita.(ZENER, 1946)

No mesmo artigo, Zener define a temperatura T_0 como a temperatura na qual a energia livre da austenita e da martensita são iguais, portanto, a força motriz (F_m) para a transformação martensítica é um potencial não químico: a energia de interface austenita/martensita e a energia de deformação associada à variação de volume após a transformação (Fig.2.20).

Figura 2.20 – Transformação martensítica com relação à variação de energia livre de Gibbs.

O primeiro mecanismo para transformação martensítica foi proposto por Bain que demonstrou que uma rede CFC é equivalente a uma rede TCC. Neste caso ocorreria uma compressão em um dos eixos e uma expansão em outro. Essa teoria, porém, não explica totalmente a transformação já que todos os planos sofreriam distorções e sabe-se que na reação martensítica alguns planos não são distorcidos (planos de hábito) para permitir certa coerência entre as redes cristalinas da martensita e da austenita. Outras teorias têm sido desenvolvidas para explicar esse fenômeno e entre elas, podemos citar a de Wechsler, Lieberman e Read, Kurdjumov-

Sachs, Nishiyama Wasserman e Greninger e Troiano, que estudaram as relações cristalográficas entre a fase origem e a martensita.

Os tipos de martensita quanto ao seu mecanismo de formação variam com o teor de carbono. A variação do tipo de martensita em função do teor de carbono foi revisado por Krauss (1999), como mostra a figura 2.21.

Figura 2.21 – Tipos de martensita em função do teor de carbono (KRAUSS, 1999).

Devido ao alto nível de tensões residuais da martensita, faz-se necessário o tratamento de revenimento.

É comum agrupar as reações que ocorrem durante o revenido em cinco categorias, chamadas de os cinco estágios do revenido. Na realidade, estes estágios são superpostos. Speich (1972) descreveu os estágios do revenido.

No primeiro estágio, entre a temperatura ambiente e 200°C, ocorre a precipitação do carboneto ϵ ($\text{Fe}_{2,4}\text{C}$) na martensita e perda da tetragonalidade da mesma. Em consequência disto, o teor de carbono da martensita decresce resultando em uma estrutura bifásica de martensita de baixo carbono e carbonetos. O carboneto ϵ dissolve-se entre 200°C e 350°C e é substituído pela cementita.

Segundo Fink e Campbell a martensita perde a tetragonalidade e transforma-se em ferrita a partir de 100°C (ZENER, 1946). Winchell (1980) mostrou que a

martensita perde sua tetragonalidade já na temperatura de 60°C. A figura 2.22 apresenta a alteração do pico (200) da martensita tetragonal após revenimento em várias temperaturas com tempo constante. A alteração que ocorre no pico está relacionada à modificação da distância interplanar devido à diminuição do teor de carbono nos locais preferenciais da martensita, o que leva à perda de tetragonalidade e consequente transformação em ferrita (WINCHELL, 1980).

Figura 2.22 – Difração de raios-X apresentando o pico da martensita e da ferrita.
(WINCHELL, 1980)

O carboneto ϵ hexagonal compacto (Fig.2.23) e precipita sob a forma de ripas delgadas ou bastonetes nos planos paralelos às faces do cubo da matriz martensítica, com relação de orientação de Jack (1951) (HONEYCOMBE, 1982).

Figura 2.23 – Modelo de esferas rígidas para o carboneto ϵ ($\text{Fe}_{2,4}\text{C}$). Estrutura hexagonal compacta, onde C1, C2 e C3 são átomos de carbono e Fe(Layer I) e Fe(Layer II) são os planos atômicos do Fe. (JANG et al, 2010).

O carboneto ϵ é da ordem de grandeza de 20 - 50 nanômetros e só pode ser visualizado em microscópio eletrônico de varredura com canhão de feixe de campo (MEV-FEG) ou em microscópio eletrônico de transmissão (MET). Na literatura, o que mais se encontram são imagens de MET e análise no modo de difração de elétrons para a confirmação de que se trata do referido carboneto, pela rede cristalina, como mostra a figura 2.24. Nesta figura, extraída do trabalho de Ohmori e Tamura (1992) são observados carbonetos ϵ após a coalescência para a forma de discos na martensita revenida em 225°C.

Figura 2.24 – Carboneto ϵ após a coalescência para a forma discoide, na martensita revenida em 225°C. a) Imagem em campo claro. A seta indica o carboneto ϵ . b) Modo de difração de elétrons. c) Esquema da rede cristalina. d) Imagem em campo escuro. (OHMORI, TAMURA, 1992).

O presente trabalho não teve como objetivo a visualização do carboneto ϵ porém os resultados obtidos sugerem a presença do mesmo, conforme será discutido posteriormente.

Um fato científico interessante: em artigo da revista Science de outubro de 1983, os cientistas Roy Christoffersen e Peter R. Buseck anunciaram a descoberta do carboneto ϵ em poeira cósmica, por meio de análise microscopia eletrônica de transmissão. A teoria dos autores é que este carboneto foi sintetizado por aquecimento dos grãos de ferro ou níquel por fluxos de gás carbônico e hidrogênio.

O segundo estágio é caracterizado pela decomposição da austenita retida em bainita, entre 100°C e 300°C. Neste mesmo estágio, por meio de estudos com

difração de elétrons, foi identificado o carboneto η -Fe₂C, ortorrômbico, com mais carbono que a cementita, como ocorre com os carbonetos de transição.

No terceiro estágio do revenido, em aços cuja estrutura é essencialmente martensítica entre 200°C e 250°C ocorre a precipitação de carbonetos de transição, que em torno de 400°C se dissolve e dá lugar a um precipitado esferoidal de cementita (quarto estágio). Deve-se ressaltar ainda que na faixa de 250°C a 300°C, muitas vezes considerado o último estágio do revenido, ocorre a formação do carboneto chi (χ), monoclinico, Fe₅C₂, que pode prevalecer sobre a cementita em aços de alto teor de carbono.

A principal característica do quarto estágio do revenido é o engrossamento de carbonetos.

Para aços ligados, quando revenidos em temperaturas abaixo de 540°C, pode ocorrer a precipitação de carbonetos coerentes, do tipo (Fe,M)₃C, onde M é um átomo substitucional. Esse fenômeno leva a um endurecimento secundário. Essa precipitação é conhecida como quinto estágio do revenido.

Speich (1972) resumiu os estágios do revenimento em um gráfico, conforme a figura 2.25.

Figura 2.25 – Estágios do revenimento (HONEYCOMBE, 1982)

Segundo Bhadeshia (1979), em aços com alto teor de carbono, **carbonetos ϵ ($\text{Fe}_{2,4}\text{C}$) podem precipitar a partir de 50°C**. Em revenimentos na faixa de 200°C a 300°C, durante uma hora, ocorre a decomposição da austenita retida em ferrita e cementita (Fe_3C). Esse tratamento, em temperaturas mais elevadas, leva a um “crescimento” das partículas de cementita e ativação dos mecanismos de recuperação das linhas de discordância. Quando as temperaturas e tempos de revenimento são suficientes para permitir uma difusão de longo alcance de átomos substitucionais, pode ocorrer a precipitação de carbonetos de elementos de liga, como:

- a) Aços contendo molibdênio precipitam carbonetos do tipo M_2C ;
- b) Para aços contendo cromo precipitam carbonetos do tipo M_{23}C_6 ;
- c) Outros tipos de carbonetos: M_7C_3 , M_6C , V_4C_3 .

Os carbonetos de molibdênio, cromo, titânio, vanádio e nióbio são mais estáveis que o carboneto de ferro (Fe_3C), sendo os primeiros formados em detrimento deste último.

Morra et al (2001), seguindo outro esquema para os estágios de revenimento, comentam que nos primeiros dois estágios do revenido de aços martensíticos ocorrem os processos de precipitação, abaixo de 80°C. **No terceiro estágio, entre 80°C e 180°C ocorre a precipitação dos carbonetos de transição, como o carboneto ϵ . No quinto estágio, entre 250°C e 500°C, ocorre a transição do carboneto ϵ para cementita.**

Padmanabhan e Wood (1984) estudaram a precipitação do carboneto ϵ na martensita do aço 300M e chegaram à conclusão que, pela análise da relação de orientação cristalográfica, existem dois tipos de orientação. Uma delas é a orientação que demonstra a **precipitação do carboneto ϵ a partir da austenita, durante a transformação austenita-martensita**. A outra relação de orientação cristalográfica (relação de Jack) é consistente com o mecanismo de precipitação do carboneto a partir da ferrita supersaturada. Essa precipitação reduz significativamente a tetragonalidade da martensita (PADMANABHAN & WOOD, 1984).

Da literatura, ressaltamos as considerações sobre o revenimento:

- No terceiro estágio, entre 80°C e 180°C ocorre a precipitação dos carbonetos de transição, como o carboneto ϵ . No quinto estágio, entre 250°C e 500°C, ocorre a transição do carboneto ϵ para cementita;

Um dos objetivos deste trabalho foi levantar as curvas de revenimento para avaliar o efeito do Si na dureza da **nova liga de Fe-C-Mn-Si-Cr**

2.3 Tratamentos Térmicos dos aços para rolamento

Harish e colaboradores (2009) realizaram um estudo microestrutural do aço para rolamento, En31, com tratamento criogênico. O material En31 utilizado era constituído de 0,96%C, 1,09%Cr, 0,57%Mn, 0,21% Si, 0,023%S, 0,031%P. As amostras foram submetidas a vários tratamentos criogênicos após austenitização em 820°C por uma hora e têmpera em óleo a 40°C. As amostras submetidas ao tratamento criogênico profundo (DCT), após a têmpera em óleo, foram resfriadas até -196°C, com resfriamento lento, três horas, depois permaneceram nesta temperatura durante vinte e quatro horas e foram aquecidas até a temperatura ambiente em seis horas. Foram revenidas em 150°C durante noventa minutos. Foram obtidas durezas de 62 HRC antes do revenimento e 60 após o revenimento. A energia média absorvida no ensaio de impacto foi de 2,43 J. A microestrutura obtida após o revenimento foi de martensita revenida e uma fina dispersão de carbonetos e carbonetos esferoidizados de tamanho médio precipitados a partir da matriz martensítica. **Os autores mencionam que apesar do tratamento criogênico aumentar a fração volumétrica de martensita, reduzindo a incidência de austenita retida, esse tratamento não elimina a austenita retida.** Os autores não fizeram medidas da fração de austenita retida. O comentário é feito pela análise da micrografia. A figura 2.26 apresenta a micrografia do aço En31 após o tratamento criogênico profundo e o revenimento.

Figura 2.26 – Micrografia do aço En31 após tratamento criogênico profundo e revenimento. (HARISH et al, 2009)

Bhadeshia (2011) discute o efeito do tratamento criogênico no aço 52100 na fração volumétrica da austenita retida e a decomposição da mesma durante o revenimento. A figura 2.27 apresenta o efeito do tempo de permanência em temperatura ambiente, antes do tratamento criogênico, na porcentagem de austenita retida, para várias temperaturas de tratamento subzero, para amostra austenitizada em 845°C. Nota-se que é possível a obtenção de teores nulos de austenita retida, segundo as curvas apresentadas.

Figura 2.27 – Teor de austenita retida em função do tempo de permanência em temperatura ambiente, antes do tratamento criogênico, em várias temperaturas, para amostras austenitizadas em 845°C (BHADESHIA, H.K.D.H., 2011)

Bhadeshia (2011) descreveu também a decomposição da austenita retida em função da temperatura de austenitização e de revenimento, conforme a figura 2.28.

Figura 2.28– (a) Variação da fração volumétrica da austenita retida em função da temperatura de austenitização e em função da temperatura de revenimento, para amostra de aço 52100 (1,01C-1,45Cr-0,29Mn) austenitizada durante 20 minutos e revenida durante 90 minutos. (b) Variação da fração volumétrica da austenita retida em função da temperatura de austenitização e da temperatura de revenimento para amostra de aço 52100 com composição similar e tempo de austenitização de 30 minutos e de revenimento, 120 minutos. (BHADESHIA, H.K.D.H, 2011).

Bhadeshia (2011) discute ainda a solubilização do cromo na cementita em função do tempo de austenitização, conforme a figura 2.29.

Figura 2.29 - Variação do teor de Cr na cementita em função do tempo de austenitização (BHADESHIA, H.K.D.H., 2011)

Neste mesmo trabalho, o autor menciona que a austenita, na temperatura de austenitização de 845°C acaba dissolvendo apenas 86% de carbono, o que significa que uma parte dos carbonetos não se dissolve. Guillot e Dudragne (1982) apresentam uma curva de dissolução da cementita em função do tempo e da temperatura de austenitização, conforme figura 2.30.

Figura 2.30 – Teor de cementita dissolvido em função da temperatura e tempo de austenitização (GUILLLOT; DUDRAGNE, 1982).

O autor comenta que a estrutura típica para o aço 52100 temperado é composta de martensita, 6% de austenita retida e 3-4% de cementita não dissolvida durante a austenitização.

Luzginova (2008) também estudou o aço 52100 com diversos tratamentos térmicos e comenta que a estrutura inicial antes da austenitização, deste aço, é ferrita e cementita esferoidizada e que a presença de uma fração volumétrica de 0,03 a 0,05 de cementita pode evitar o excessivo crescimento de grão durante a austenitização abaixo da temperatura crítica A_{cm} . A autora mostra que para a temperatura de austenitização de 850°C, o teor de carbono dissolvido na austenita, por simulação com o Thermocalc é de 0,9% em peso e o teor de cromo na austenita é de 1,2% em peso e na cementita é de 9,8% em peso. O teor de cromo aumenta apenas na superfície do carboneto, no início, levando um certo tempo para alcançar o centro do carboneto. Em suas conclusões, a autora menciona que houve um enriquecimento de cromo na cementita porém a falta de precisão experimental não permitiu a análise quantitativa. Luzginova (2008) também apresenta uma sequência de análises micrográficas para demonstrar a dissolução da cementita quando da austenitização em 850°C, como mostra a figura 2.31. A autora apresenta também uma curva conforme a figura 2.32.

Em Zhao et al (2006), os autores apresentam uma curva para dissolução da cementita quando da austenitização em 860°C, do aço 52100, comparando as

técnicas de dilatometria, simulação por software e análise de imagem em microscopia ótica, conforme figura 2.33.

Figura 2.31– Cementita no aço 52100.a) condição inicial: 15% de cementita com tamanho médio de 0,50μm. b) após 1 hora em 850°C. As partículas brancas são cementita e a matriz escura é ferrita.

Figura 2.32 – Simulação do DICTRA para dissolução da cementita. A linha tracejada é para o aço 52100 austenitizado em 850°C (LUZGINOVA, 2008).

Figura 2.33 – Dissolução da cementita em função do tempo de austenitização em 860°C. Comparação entre as técnicas de dilatometria, simulação computacional e análise micrográfica em microscópio ótico (ZHAO et al, 2006).

Comparando as figuras 2.32 e 2.33, nota-se grande concordância entre a curva dilatométrica de Zhao e a curva apresentado por Luzginova. É importante ressaltar que a dissolução da cementita é mais intensa nos primeiros minutos da austenitização. O autor conclui que a dissolução da cementita é um processo controlado pela difusão do carbono e do cromo.

A revisão da literatura foi realizada tendo como base **os objetivos** deste trabalho: estudo da **FMR**, levantamento das **curvas de revenimento** com **tratamento criogênico** na têmpera e **caracterização mecânica** da **nova liga**

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Todos os tratamentos térmicos e ensaios foram realizados com o aço modificado, fabricado no centro de pesquisas da Villares Metals e com um aço SAE52100 comercial fabricado pela Villares Metals, porém com processo normal de fusão em forno elétrico a arco. O aço modificado foi produzido em forno de fusão por indução a vácuo, o que promove isenção de microinclusões, fabricado pela Villares

Metals. Ambos foram fornecidos no estado coalescido (esferoidizado). Os materiais foram fornecidos em forma de pedaços de barras cilíndricas com diâmetro de 50 mm.

A tabela 3.1 apresenta as composições químicas nominais (certificados) para os aços utilizados neste trabalho.

Tabela 3.1 – Composição química dos aços utilizados.

AÇO	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Al	Sn	O2
52100MOD	1,06	1,74	0,96	0,002	0,001	1,49	0,13	0,05	0,06	0,05	0,006	0,0006
52100	1,00	0,25	0,32	0,006	0,0056	1,35	0,04	0,01	0,01	0,019	-	-

Foi realizada análise química via gasométrica do teor de carbono e via úmida dos outros elementos para confirmação da composição química nominal. Os resultados foram praticamente os mesmos do certificado.

As temperaturas Ms e Mf dos aços 52100 e 52100MOD foram calculadas utilizando-se os teores dos elementos dissolvidos na austenita no campo $\gamma + \text{Fe}_3\text{C}$, em 865°C que foram obtidos na simulação do software Thermocalc®. A figura 3.1 apresenta a região do diagrama Fe- Fe_3C supracitada. A partir destes valores foram utilizadas as equações experimentais de Andrews (1965):

$$\text{MS}(^{\circ}\text{C}) = 539 - 423\text{C} - 30,4\text{Mn} - 17,7\text{Ni} - 12,1\text{Cr} - 7,5\text{Mo} - 7,5\text{Si} (+/-13^{\circ}\text{C}) \quad (1)$$

$$\text{Mf}(^{\circ}\text{C}) = \text{MS} - 215 (+/- 15^{\circ}\text{C}) \quad (2)$$

Os resultados são apresentados no capítulo “Resultados e discussão”.

Figura 3.1 – Região $\gamma + \text{Fe}_3\text{C}$ do diagrama de equilíbrio. (LUZGINOVA, 2008)

3.2 Softwares utilizados

A simulação para determinação do teor dos elementos C, Si e Mn na austenita foi realizada por meio do software Thermocalc® e a medida do tamanho de carbonetos por meio do software Material Plus 4.2®.

3.3 Tratamentos térmicos

Os tratamentos térmicos foram realizados em forno tipo mufla

Para o estudo da fragilização da martensita revenida (FMR), as amostras foram austenitizadas em 865°C por uma hora, resfriadas em óleo a 200°C, imediatamente resfriadas em nitrogênio líquido (-196°C) durante quinze minutos e revenidas em quatro temperaturas durante duas horas: 250°C, 350°C, 400°C e 450°C. Foi realizado ensaio de impacto. A figura 3.2 apresenta o esquema de tratamento térmico utilizado para a avaliação do fenômeno da fragilização da martensita revenida.

Figura 3.2 – Esquema de tratamento térmico para avaliação do fenômeno da FMR.
Tr: 250°C, 350°C, 400°C e 450°C.

Para levantamento das curvas de revenimento, as amostras foram austenitizadas em quatro temperaturas diferentes por uma hora: 825°C, 865°C, 900°C e 960°C. O resfriamento foi realizado em óleo a 120°C e imediatamente em nitrogênio líquido (-196°C) por doze horas, com o intuito de reduzir a austenita retida ao máximo. As amostras foram revenidas em cinco temperaturas diferentes por uma hora e trinta minutos: 250°C, 350°C, 400°C, 450°C e 500°C. A curva foi elaborada medindo-se a dureza em função da temperatura de revenimento.

A figura 3.3 apresenta o esquema de tratamento térmico para levantamento da curva de revenimento.

Figura 3.3 – Esquema do tratamento térmico para levantamento da curva de revenimento. T_v : 825°C , 865°C , 900°C e 960°C e T_r : 250°C , 350°C , 400°C , 450°C e 500°C .

Para análise da resistência ao revenimento foram separadas algumas amostras austenitizadas em 865°C e temperadas e foram submetidas a três temperaturas diferentes: 300°C , 350°C e 450°C . Em cada temperatura, as amostras permaneceram até 10 horas e a dureza foi medida em intervalos de uma hora. A figura 3.4 apresenta o esquema do tratamento térmico para avaliação da resistência ao revenimento.

Figura 3.4 – Esquema do tratamento térmico para avaliação da resistência ao amolecimento. T_r : 300°C , 350°C e 450°C .

Todas as temperaturas foram medidas com termopar de contato nas amostras para temperaturas abaixo de 700°C e com pirômetro óptico para temperaturas acima de 700°C .

3.4 Corpos-de-prova

O tratamento térmico para o estudo da curva de revenimento e da curva de resistência ao amolecimento durante o revenimento foi realizado em amostras cortadas em forma de fatias do material, para medida de dureza. Os tratamentos para estudo da fragilização da martensita revenida foram realizados em corpos-de-prova já usinados de tração e impacto, conforme normas ASTM A 370a 2007 e ASTM E 23 ed. 07a 2007, respectivamente. Foram utilizados corpos-de-prova de tração cilíndricos com L_0 de 50mm. Os corpos - de - prova foram usinados com um

milímetro a mais em todas as dimensões e uma camada de cobre foi eletrodepositada para evitar a descarbonetação (Fig.3.5). Foi realizado um teste para medida de descarbonetação, deixando amostras do material durante 2 horas no forno e resfriamento ao ar. O resultado foi uma camada de descarbonetação parcial com profundidade de 0,8mm no raio. Com a eletrodeposição de cobre, a camada apresentou profundidade de 0,4mm no raio, por este motivo os corpos-de-prova foram usinados com 1,0 mm de sobremetal. Após os tratamentos, os corpos-de-prova foram usinados para as dimensões finais conforme normas supracitadas. Os corpos-de-prova de impacto foram usinados com entalhe em U (Fig 3.6).

Figura 3.5 – Corpos-de-prova de impacto com camada de cobre eletrodepositada.

Figura 3.6– Corpo-de-prova Charpy com entalhe em U (ASM Handbook, Vol. 8 – Mechanical Test and Evaluation, 2000)

Após a usinagem final foi realizado ainda uma sequência de lixamento para aliviar a tensão residual causada pela usinagem, com lixas 400, 600 e 1000. Foi realizada a medida de rugosidade (Ra), por meio de equipamento Mitutoyo Surfacetest-211. O resultado foi de $1,00\mu\text{m}$ a $1,30\mu\text{m}$, considerado bom. Foi realizado ensaio de líquido penetrante para detecção de trincas de tratamento térmico. Durante o desenvolvimento do trabalho, oito peças foram descartadas.

3.5 Ensaaios mecânicos

Foram realizados ensaios de tração e dureza conforme ASTM A 370, rev. A, 2007, em todas as condições metalúrgicas utilizadas neste trabalho. A máquina universal de ensaios utilizada foi uma Wolpert com capacidade para 60 ton, informatizada com o software “Panantec ATMI®”, homologado pela Petrobras. A incerteza de medição é de $\pm 0,2\%$. O durômetro utilizado foi um Wolpert com escala em HRC, HRB e HB, com incerteza de medição de $\pm 0,6\text{HRC}$.

Os ensaios de impacto foram realizados em máquina Panantec, escala de 30 kgf.m, em temperatura ambiente, conforme ASTM E 23 ed. 07a 2007. A incerteza de medição associada ao equipamento é de $\pm 0,2\text{J}$. Todas as máquinas são calibradas periodicamente pelo departamento de metrologia da Bardella ou por terceiros qualificados por este departamento.

3.6 Análise metalográfica

Foram realizadas análises metalográficas para microinclusões, conforme ASTM E 45 e microestrutura. As análises foram realizadas em banco metalográfico Olympus, modelo BX60MF. A sequência de polimento utilizada foi: lixamento em lixas 80, 120, 180, 220, 320, 400, 600, 1000 e polimento em pasta de diamante com $0,3\mu\text{m}$. O ataque utilizado foi Nital 3% seguido de imersão em Picral 2% com posterior ataque de solução de tiosulfato de sódio com metabissulfito de potássio, para revelação da estrutura colorida. Esse ataque revela a martensita em tons azuis

e amarelos e destaca os carbonetos. É um ataque desenvolvido no laboratório da Bardella e extensamente utilizado em aços martensíticos para a indústria de óleo e gás, como o ASTM A 387 – Grau 22 – Cl2 (2,25Cr-1,0Mo). Foram realizadas também ataque com nital 3% para micrografias não coloridas e para análise de MEV. A análise de tamanho e distribuição de carbonetos foi realizada por meio do software Material Plus 4.2®.

No caso do estudo da fragilização da martensita revenida, as amostras para a análise metalográfica foram retiradas dos próprios corpos-de-prova submetidos aos testes de impacto, de uma região não afetada pela fratura.

3.7 Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X

A microestrutura das amostras bem como os micromecanismos de fratura foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) na superfície de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de impacto. O equipamento utilizado foi um Microscópio Eletrônico de Varredura - MEV - Marca Philips, modelo XL30 com Analisador EDS/EBDS da Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT). Foi realizada também uma análise através de EDS (Energy Dispersive x-ray Spectrometer), tanto na matriz quanto nos precipitados.

Os ensaios de difração de raios-x, para determinar o teor de austenita retida, foram realizados na Thyssenkrupp Metalúrgica Campo Limpo, com um difratômetro de raios-X, marca Rigaku, modelo SI 10 Y2K. A metodologia utilizada foi a mesma metodologia padrão que a empresa utiliza para homologação de auto-peças para indústria automobilística.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Simulação

A composição química da austenita na temperatura de 865°C foi calculada por meio de simulação no software Thermocalc®. O programa foi alimentado com as composições químicas nominais do aço comercial e do aço modificado. Foi realizada análise química via gasométrica para o teor de carbono e via úmida para os elementos Si, Mn, P, S, Cr e Mo, para confirmar a composição química nominal. A análise confirmou a composição nominal. Os resultados estão na tabela 4.1. A folha de cálculo encontra-se no anexo D.

Tabela 4.1 – Composição da austenita em 865°C e temperaturas Ms e Mf.

	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Al	Sn	Ms	Mf
52100MOD Nominal	1,06	0,96	1,74	0,002	0,001	1,49	0,13	0,05	0,06	0,05	0,006	(°C)	(°C)
Austenita - 865°C	0,85	0,94	1,8			1,22		0,04				112	-103
52100 C Nominal	1,00	0,32	0,25	0,006	0,0056	1,35	0,04	0,01	0,01	0,019	-		
Austenita - 865°C	0,95	0,32	0,25			1,27		0,01				122	-93

Para o aço modificado, 0,85% do carbono está solubilizado na austenita em 865°C e para o aço comercial, 0,95% do carbono está solubilizado. O silício para ambos os aços está totalmente solubilizado nesta temperatura. Estes resultados sugerem o efeito do Si, que altera a atividade do carbono na austenita, interferindo na dissolução da cementita. Este efeito termodinâmico foi estudado por Darken (1948) em três juntas soldadas, com uma placa aço de baixo teor de carbono e outra com alto teor de carbono. Na terceira junta estudada, após 10 dias de permanência em 1050°C, foi detectada a difusão da placa com concentração de carbono na austenita de 0,32%, Si de 3,8% e Mn de 0,25% para a placa com 0,72% de carbono na austenita, 0,14% de Si e 6,45 de Mn. O carbono, contrariando a Lei de Fick e o princípio de Le Chatelier, difundiu na direção inversa ao gradiente de concentração: da menor para a maior concentração de carbono. Este efeito ficou conhecido como “uphill diffusion of carbon”. O autor conclui que o silício aumenta a atividade do carbono na austenita ou aumenta a afinidade entre carbono e austenita e o manganês promove o efeito contrário. Desse modo, a adição de silício tende a

mover a linha “solvus” do diagrama de equilíbrio (Fe-Fe₃C) para cima, enquanto o Manganês tende a mover para baixo. Esta tendência é verificada nos resultados pontuais da simulação para o teor de carbono na austenita do aço comercial (0,95%) e para o aço modificado (0,85%). Como o teor de Si do aço modificado é maior que o de Mn, prevalece o efeito do Si. Este estudo, porém, deve ser feito em estudo mais completo da influência destes elementos na linha “solvus”, bem como do ponto eutetóide.

O resultado para a simulação do teor de carbono para o aço comercial, considerando a inclinação da linha “solvus”, está coerente com Bhadeshia (2011) que menciona que na temperatura de 845°C 0,86% de C estaria dissolvido na austenita. Luzginova (2008) menciona o teor de 0,90% para a temperatura de austenitização de 850°C.

Para o aço comercial, em 865°C, 1,27% de cromo está dissolvido na austenita e para o aço modificado 1,22 % de Cr está dissolvido na austenita. O resultado está próximo ao obtido por Luzginova (2008) que menciona um teor de cromo de 1,2% solubilizado na austenita e 9,8 % solubilizado na cementita para a temperatura de austenitização de 850°C. Bhadeshia (2011) também mostra uma curva de solubilização do Cr em função da temperatura e do tempo de austenitização, que não foge do que foi encontrado na simulação deste trabalho, conforme a figura 2.29, reproduzida abaixo:

Figura 2.29 – Variação do teor de Cr na cementita em função do tempo de austenitização (BHADESHIA, H.K.D.H., 2011)

Devido aos valores muito baixos de Mo, o elemento está, praticamente, todo dissolvido na austenita, para ambos os aços. O mesmo ocorre com o manganês.

As temperaturas M_s e M_f foram estimadas utilizando a composição da austenita em 865°C , por meio das equações experimentais de Andrews (1965) já apresentadas.

4.2 Estado de fornecimento

Os materiais foram fornecidos no estado coalescido, conforme a figura 4.1.

Figura 4.1 - Micrografia do aço 52100MOD (A) e SAE 52100 Comercial (B). Microestrutura de carbonetos esferróides. Ataque: nital 3%. (1000X)

O diâmetro médio das partículas de segunda fase, medida pelo software Material Plus 4.2® foi de $0,40\text{ }\mu\text{m}$ a $0,80\text{ }\mu\text{m}$ para o aço modificado e de $0,60\text{ }\mu\text{m}$ a $0,90\text{ }\mu\text{m}$ para o aço comercial. A literatura menciona que partículas com diâmetros entre $0,40\text{ }\mu\text{m}$ e $0,70\text{ }\mu\text{m}$ são benéficas para tenacidade à fratura (NOVAES DA CONCEIÇÃO, 1982).

Foram realizados ensaios de dureza e impacto no material no estado coalescido. O aço comercial, no estado coalescido apresentou dureza de 175HB e energia absorvida no impacto de 68 J. O aço modificado, na mesma condição, apresentou dureza de 243HB e energia absorvida no impacto de 24J. Esta diferença pode ser explicada pelo efeito do silício em solução, na ferrita. O silício endurece, por solução sólida e, ao mesmo tempo, diminui a tenacidade e aumenta a temperatura de transição frágil-dútil da ferrita.

Foi realizado ensaio metalográfico para avaliação das inclusões nas amostras no estado de fornecimento. O resultado está na tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Resultado da análise de microinclusões

AÇO	SÉRIE FINA				SÉRIE GROSSA			
	A	B	C	D	A	B	C	D
52100	0	1	0	0	0	0	0	0
52100MOD	0	0	0	0	0	0	0	0

Devido ao processo de fabricação do aço modificado (VIM), os níveis de inclusão são baixíssimos não atingindo o nível mínimo previsto pela ASTM E 45 para os tipos A: sulfeto, B: alumina, C: silicatos e D: óxido globular, tanto na série grossa como na série fina.

O aço comercial já apresenta nível 1, série fina, para alumina mesmo partindo de lingote convencional e refino secundário por eletroescória.

4.3 Curvas de revenimento

Foram medidas as durezas de amostras submetidas à tempera sem revenimento, conforme esquema da figura 4.2 e têmpera com tratamento criogênico seguido de revenimento, conforme figura 4.3.

Figura 4.2 – Esquema do tratamento térmico de têmpera, sem revenimento.

O tratamento criogênico foi realizado com o objetivo de minimizar a quantidade de austenita retida, visando investigar o comportamento do novo aço perante o revenimento, com microestrutura constituída essencialmente de martensita e carbonetos, além de testar a possibilidade de obter fração nula de austenita.

A tabela 4.3 apresenta os resultados de dureza das amostras temperadas e temperadas e revenidas.

Figura 4.3 - Esquema do tratamento térmico para levantamento da curva de revenimento. Ty : 825°C, 865°C, 900°C e 960°C e Tr : 250°C, 350°C, 400°C, 450°C e 500°C.

Tabela 4.3 – Dureza em função da temperatura de revenimento

T AUST	Trev	52100 C	52100MOD	TAUST	Trev	52100 C	52100MOD
825°C	0	67	67	865°C	0	65	66
	250	60	63		250	59	62
	350	52	62		350	54	61
	400	52	58		400	53	59
	450	46	56		450	47	58
	500	44	52		500	43	52
TAUST	Trev	52100 C	52100MOD	TAUST	Trev	52100 C	52100MOD
900°C	0	64	66	960°C	0	66	68
	250	60	62		250	59	60
	350	54	61		350	54	61
	400	52	60		400	53	60
	450	45	57		450	48	57
	500	47	52		500	47	52

4.3.1 Estado temperado

A curva da figura 4.4 apresenta a variação de dureza com a temperatura de austenitização para as amostras no estado temperado, em óleo a 120°C e em nitrogênio líquido (-196°C) durante 12 horas.

Figura 4.4 – Variação da dureza em função da temperatura de austenitização.

A curva da figura 4.4 é uma curva clássica que corrobora os resultados obtidos por Gomes da Silva e colaboradores (1997).

Foi realizada análise de difração de raios-X para determinação da fração de austenita retida, com o intuito de investigar o efeito do tratamento criogênico em nitrogênio líquido (-196°C) durante doze horas. A figura 4.5 apresenta os resultados.

Após a têmpera, a fração de austenita retida, analisada por difratometria de raios-X foi de 3,5% (+/-0,5%) para o aço modificado e 3% (+/-0,5%) para o aço comercial, para amostras austenitizadas em 825°C e 865°C. Nas amostras austenitizadas em 900°C a fração de austenita retida encontrada foi de 4,6% (+/-0,5%) para o aço modificado e 3,9% (+/-0,5%) para o aço comercial. Para as amostras austenitizadas em 960°C, foram encontradas frações de austenita retida de 5,1% (+/-0,5%) para o aço modificado e 4,3% (+/-0,5%) para o aço comercial.

Quanto maior a temperatura de austenitização, maior o teor de austenita retida, o que está coerente com o trabalho sobre difração de raios-X de Jatczak (1980) e com o trabalho de Bhadeshia (2011).

Analisando a tabela 4.3 e a curva da figura 4.4 e, ainda, considerando a temperatura de austenitização de 960°C, podemos estimar o aumento de dureza provocado pela adição de Si. Considerando que todos os carbonetos foram dissolvidos e que a fração de austenita retida é bastante pequena, o incremento de dureza provocado pelo silício seria a diferença de dureza entre o aço comercial e o aço modificado, austenitizados nesta temperatura: 2HRC.

Figura 4.5 - Variação da austenita retida em função da temperatura de austenitização.

O tratamento criogênico reduz muito o teor de austenita retida, porém não foi suficiente para eliminá-la totalmente, o que é lógico pelo mecanismo de formação da austenita retida: constrição mecânica pela própria transformação e efeito de ancoramento da interface por ação dos elementos de liga que acabam formando atmosferas de Cottrell em torno das linhas de discordância da interface austenita/martensita. Este fato está de acordo com o trabalho de Harish e colaboradores (2009). Os resultados, porém, contrariam a curva apresentada no

trabalho de Bhadeshia (2011), mostrada neste trabalho na figura 2.27 reproduzida abaixo, que mostra que para um meio de resfriamento a -156°C é possível obter matriz com ausência de austenita retida.

Figura 2.27– Teor de austenita retida em função do tempo de permanência em temperatura ambiente, antes do tratamento criogênico, em várias temperaturas, para amostras austenitizadas em 845°C (BHADESHIA, H.K.D.H., 2011)

Pela curva de variação de dureza da figura 4.4 pode ser observado que ocorre uma queda de dureza na faixa de austenitização entre 865°C e 900°C , sendo que em todas as temperaturas, exceto 825°C , o aço modificado apresenta dureza superior. Em 825°C o que pode explicar a equivalência na dureza seria a baixa fração de cementita dissolvida durante a austenitização, conforme a curva apresentada por Guillot e Dudragne em seu trabalho de 1982 (Fig.4.6).

Figura 4.6 – Solubilização da cementita em função do tempo e temperatura de austenitização (GUILLLOT;DUDRAGNE, 1982).

Pela análise da curva da figura 4.6, pode ser observado que em 825°C, é dissolvido uma parcela em torno de 20% a 30% de cementita no tempo de 60 minutos, ao passo que em 865°C, mais de 60% é dissolvido. Isto explica a queda de dureza entre 825°C e 865°C. A dureza atingida pela martensita, provavelmente não foi suficiente para compensar o menor efeito do endurecimento por precipitação devido aos carbonetos. O fato de que ambos os aços apresentam a mesma dureza em 825°C pode ser explicado pelo baixo teor de carbono disponível na austenita para a precipitação do carboneto de transição quando da transformação austenita-martensita, conforme previsto por Padmanabhan e Wood (1984), além do fato de que a dissolução dos carbonetos nesta temperatura é mínima. Em 865°C a dissolução da cementita é mais intensa, conforme Guillot e Dudragne (1982), Zhao (2006), Luzginova (2008) e Bhadeshia (2011), que demonstraram que a dissolução da cementita em temperaturas entre 850°C e 860°C, após uma hora é de até 60 %, conforme as curvas já apresentadas na revisão da literatura e reproduzidas abaixo.

Figura 2.32– Simulação do DICTRA para dissolução da cementita. A linha tracejada é para o aço 52100 austenitizado em 850°C (LUZGINOVA, 2008).

Figura 2.33 – Dissolução da cementita em função do tempo de austenitização em 860°C. Comparação entre as técnicas de dilatometria, simulação computacional e análise micrográfica em microscópio ótico (ZHAO et al, 2006).

Com a austenitização em 865°C e 900°C, a fração de cementita dissolvida é maior, porém a diferença de dureza entre o aço comercial e o aço modificado deve-se principalmente à presença do Si e Mn em teores bem mais elevados que no aço comercial. Existe a remota possibilidade de que nestas temperaturas já esteja ocorrendo a precipitação de carbonetos de transição quando da transformação

austenita – martensita, no aço modificado, conforme aponta a literatura (PADMANABHAN, WOOD, 1984).

As amostras austenitizadas em 960°C já sofrem total solubilização dos carbonetos e todos os elementos estão em solução para promover uma maior dureza martensítica e assim a dureza apresenta um acréscimo.

Foi realizada análise de fração volumétrica de carbonetos pelo software Material Plus 4.2® nas amostras temperadas, para cada temperatura de austenitização. A tabela 4.4 apresenta os resultados.

Tabela 4.4 – Fração volumétrica de carbonetos

Taustintização(°C)	Fv(%) - 52100 com.	Fv(%) - 52100 MOD
Como fornecido	16	19
825	11	15
865	6	10
900	0	0
960	0	0

Analizando a tabela 4.4, nota-se que está bastante coerente com a curva da figura 4.6. A figura 4.7 apresenta imagens de MEV da microestrutura das amostras austenitizadas em 825°C. Pelas imagens de MEV da figura 4.7, comprova-se que a dissolução dos carbonetos foi maior, portanto mais carbono estava dissolvido na austenita, compensando o efeito do Si e Mn em solução no aço modificado. Consequentemente, a dureza da martensita do aço comercial se igualou à dureza do aço modificado.

Foram realizadas análises de EDS, com os parâmetros adequados, conforme explicado no anexo C, tanto da matriz quanto dos precipitados das amostras austenitizadas em 825°C. As figuras 4.8 a 4.10 apresentam os resultados. A análise qualitativa de EDS mostra que a matriz de ambos os aços difere em sua composição química pela amplitude do pico do Si e que o precipitado do aço comercial também apresenta um pico K α de cromo, o que sugere que o Cr está solubilizado na cementita. Este fato corrobora a simulação do Thermocalc para o aço comercial que prevê que o cromo não é totalmente dissolvido na austenita, nesta temperatura. Os picos K α e K β do manganês também estão presentes nos precipitados, o que sugere a substituição de átomos de ferro por átomos de manganês. A análise química semi-

quantitativa não será comentada devido à baixa precisão por ter sido realizada com base no banco de dados do equipamento (“standardless”).

Luzginova (2008) prevê uma concentração relativa de cromo de 9,8% na cementita para amostras austenitizadas em 850°C, o que está coerente com Beswick (1988) citado por Bhadeshia (2011), conforme a curva da figura 2.29, já mostrada neste trabalho e que está reproduzida abaixo.

Figura 2.29 - Variação do teor de Cr na cementita em função do tempo de austenitização (BHADESHIA, 2011)

Figura 4.7 – Imagem de MEV das amostras austenitizadas em 825°C, no estado temperado. a) 52100 MOD apresentando microestrutura de martensita bruta e carbonetos. b) 52100 comercial apresentando microestrutura de martensita bruta e carbonetos. Ataque: nital 3%.

Figura 4.8 – Análise de EDS da matriz da amostra de aço 52100 comercial, austenitizada em 825°C, no estado temperado.

Figura 4.9 - Análise de EDS do precipitado da amostra de aço 52100 comercial, austenitizada em 825°C, no estado temperado.

Figura 4.10- Análise de EDS da matriz da amostra de aço 52100 MOD, austenitizada em 825°C, no estado temperado

Com um aumento de 20.000 vezes foram encontrados alguns pouquíssimos carbonetos não dissolvidos mesmo nas amostras austenitizadas em 960°C, como mostra a figura 4.11.

Figura 4.11 - Imagem de MEV das amostras austenitizadas em 960°C, no estado temperado. a) 52100 MOD – martensita bruta e carbonetos. b) 52100 comercial – martensita bruta e carbonetos. Ataque: nital 3%.

As análises de EDS tiveram resultados semelhantes às que foram realizadas nas amostras austenitizadas em 825 °C.

Figura 4.12 - Análise de EDS da matriz da amostra de aço 52100 comercial, austenitizada em 960°C, no estado temperado.

Figura 4.13 - Análise de EDS do precipitado da amostra de aço 52100 comercial, austenitizada em 960°C, no estado temperado.

Figura 4.14- Análise de EDS da matriz da amostra de aço 52100 MOD, austenitizada em 960°C, no estado temperado.

Figura 4.15 - Análise de EDS do precipitado da amostra de aço 52100 MOD, austenitizada em 960°C, no estado temperado

Em resumo, a nova liga apresenta melhor desempenho em termos de dureza no estado temperado, a partir da austenitização em 865°C. Austenitizado em 825°C, a dureza é equivalente ao aço comercial.

4.3.2 Curva de revenimento das amostras austenitizadas em 825°C

A figura 4.16 apresenta a curva de revenimento para amostras austenitizadas em 825°C, resfriadas em óleo a 120°C e em nitrogênio líquido (-196°C) durante 12 horas, com posterior revenimento durante uma hora e trinta minutos.

Figura 4.16– Variação da dureza em função da temperatura de revenimento das amostras austenitizadas em 825°C.

Pela curva de revenimento da figura 4.16, nota-se a maior dureza da nova liga em relação ao aço comercial. Este comportamento sugere o efeito do Si na estabilização dos carbonetos ϵ , além da presença do Si e Mn aumentando a dureza da martensita.

A microestrutura presente no aço após austenitização é constituída de martensita, aproximadamente 3% de austenita, cementita não dissolvida e, considerando o trabalho de Padmanabhan e Wood (1984), carbonetos ϵ ,

precipitados durante a transformação austenita-martensita. A fração volumétrica de carbonetos, calculada pelo software Material Plus 4.2®, para esta temperatura de austenitização, conforme visto anteriormente, foi de 11% para o aço comercial e de 15% para a nova liga. A dissolução dos carbonetos quando da austenitização em 825°C é pequena, o que significa que a precipitação de carbonetos ϵ também não será tão grande, principalmente no aço comercial, que também apresenta este carboneto em baixas temperaturas, como mostra a figura 4.17 extraída do trabalho de Borchers e Doffin (1969).

Figura 4.17 – Precipitação de carbonetos ϵ em função do tempo e da temperatura de revenimento no aço DIN100Cr6 (BORCHERS; DOFFIN, 1969).

O comportamento da nova liga, quanto à variação de dureza em função da temperatura de revenimento, sugere que a transição do carboneto épsilon para cementita deve ocorrer entre 400°C e 500°C.

4.3.3 Curva de revenimento das amostras austenitizadas em 865°C

A figura 4.18 apresenta a curva de revenimento para as amostras austenitizadas em 865°C, resfriadas em óleo a 120°C e em nitrogênio líquido (-196°C) durante 12 horas, com posterior revenimento durante uma hora e trinta minutos.

Figura 4.18 – Variação da dureza em função da temperatura de revenimento das amostras austenitizadas em 865°C.

Analisando a curva da figura 4.18, é possível observar que o aço modificado ainda apresenta maior dureza que o aço comercial em todas as temperaturas de revenimento. Este comportamento sugere o efeito do silício na precipitação e estabilização dos carbonetos ϵ .

Nas temperaturas de revenimento a partir de 400°C, deve ocorrer o engrossamento dos carbonetos com perda de coerência com a matriz e consequente queda de dureza (SPEICH, 1972; MORRA, 2001). Isto se verifica com o aço comercial porém na nova liga, pela manutenção de valores mais altos de dureza, subentende-se que o Si atrasa a precipitação e engrossamento da cementita.

Foram realizadas as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise por energia dispersiva de raios-x (EDS) para investigação, principalmente dos elementos presentes nos precipitados. Foram escolhidas as amostras revenidas em 250°C devido à alta dureza. Não era esperada a visualização carbonetos ϵ , conforme já comentado na revisão da literatura.

Figura 4.19- MEV das amostras austenitizadas em 865°C, resfriadas em óleo e nitrogênio líquido (-196°C) durante 12 horas e revenidas em 250°C.a) 52100 MOD
b) 52100 Comercial. Microestrutura de martensita revenida e carbonetos precipitados. Ataque: nital 3%.

Figura 4.20 – Análise de EDS do precipitado da amostra de aço 52100 comercial, austenitizada em 865°C e revenida em 250°C.

Figura 4.21– Análise de EDS do precipitado da amostra de aço 52100 MOD, austenitizada em 865°C e revenida em 250°C.

Pela análise de EDS, ocorre o pico K α para o Cr, como nas amostras austenitizadas em 825°C, sem revenimento, porém e ocorreu também o

aparecimento do pico $K\beta$, o que não aconteceu no caso das amostras sem revenimento. Isto ocorreu para ambos os aços. Este fato sugere que, com o revenimento, houve uma partição maior de cromo da martensita para a cementita e, talvez para o carboneto ϵ .

4.3.4 Curva de revenimento das amostras austenitizadas em 900°C

A figura 4.22 apresenta a curva de revenimento das amostras austenitizadas em 900°C, resfriadas em óleo a 120°C e em nitrogênio líquido (-196°C) durante 12 horas e posterior revenimento durante uma hora e trinta minutos.

Figura 4.22 – Variação da dureza em função da temperatura de revenimento para as amostras austenitizadas em 900°C.

O comportamento dos materiais austenitizados em 900°C é muito semelhante ao observado na curva de revenimento das amostras austenitizadas em 865°C. O aço comercial apresentou um aumento de dureza quando revenido em 500°C, em relação à amostra revenida em 450°C. Este fato poderia ser entendido como um

início de endurecimento secundário pela precipitação de carbonetos de cromo, porém este efeito não é esperado para o aço em questão.

As análises de EDS também indicaram a presença de cromo na cementita.

4.3.5 Curva de revenimento das amostras austenitizadas em 960°C

A figura 4.23 apresenta a curva de revenimento das amostras austenitizadas em 960°C, resfriadas em óleo a 120°C e em nitrogênio líquido (-196°C) durante 12 horas, com posterior revenimento durante uma hora e trinta minutos

Figura 4.23 – Variação da dureza em função da temperatura de revenimento das amostras austenitizadas em 960°C.

Pelo comportamento da curva da figura 4.23, podemos verificar que quando do revenimento em 250°C, as durezas de ambos os aços são iguais. Este fato sugere que devido à total dissolução da cementita durante a austenitização, no revenimento em 250°C houve precipitação de carbonetos de transição em ambos os aços, conforme previsto pela literatura (BORCHERS; DOFFIN, 1969; BHADESHIA, 2011). No revenimento em temperaturas mais altas, o efeito do Si na estabilização do

carboneto e fica mais evidente e a dureza do aço modificado se mantém superior até o revenimento em 500 °C.

4.3.6 Resistência ao amolecimento no revenimento

Para análise da resistência ao revenimento foram separadas algumas amostras austenitizadas em 865°C e temperadas e foram submetidas a três temperaturas diferentes: 300°C, 350°C e 450°C. Em cada temperatura, as amostras permaneceram até 10 horas e a dureza foi medida em intervalos de uma hora.

As figuras 4.24 a 4.26 apresentam as curvas de resistência ao amolecimento no revenimento para cada temperatura.

Figura 4.24 – Variação da dureza em função do tempo em 300°C.

Observando as curvas das figuras 4.24 e 4.25, nota-se que, na primeira hora de revenimento, para as temperaturas de 300°C e 350°C, os aços apresentam durezas muito semelhantes. Isto pode ser explicado pelo próprio processo de precipitação que demanda difusão e quanto mais baixa a temperatura, maior o tempo necessário para que a difusão ocorra (Fick, 1855). Desse modo, a

precipitação inicial, bem como a recuperação da matriz martensítica é pequena. Na segunda hora ocorre uma queda de dureza maior para ambos os aços, porém, a queda é maior ainda para o aço comercial. É mais uma evidência do efeito do Si em estabilizar o carboneto ϵ e atrasar o engrossamento da cementita. O engrossamento da cementita, com consequente perda de coerência com a matriz, leva a queda de dureza com o aumento do tempo de permanência na temperatura.

Figura 4.25 – Variação da dureza em função do tempo em 350°C.

Figura 4.26 – Variação da dureza em função do tempo em 450°C.

No revenimento em 450°C (Fig.4.26), nota-se que já na primeira hora ocorre a queda mais intensa de dureza e fica patente a diferença entre os dois aços. Mais uma vez, este comportamento reflete o mecanismo de difusão para precipitação bem como os mecanismos termicamente ativados para recuperação dos defeitos da matriz. Na segunda hora de revenimento, nota-se que ambos os aços sofrem queda de dureza para valores mais baixos que aqueles demonstrados quando do revenimento em 300°C e 350°C. Este fato sugere que, para o aço comercial ocorre mais rapidamente o engrossamento das partículas precipitadas, ao passo que para a nova liga, o efeito do Si na estabilização do carboneto de transição fica mais evidente.

Este resultado é o que seria mais importante pois após 10 horas em 450°C, o aço modificado apresentou uma variação de dureza de apenas 8HRC, enquanto o aço comercial apresentou variação de 22HRC. Considerando a dureza a partir da primeira hora de revenimento, a queda seria de 2 HRC para o aço modificado contra 8HRC para o aço comercial.

A figura 4.27 apresenta um resumo do comportamento do aço 52100 MOD em função do tempo e da temperatura.

Figura 4.27 – Variação da dureza em função do tempo e da temperatura para o aço 52100MOD.

Pelos resultados apresentados tanto nas curvas de revenimento como nas curvas de variação de dureza em função do tempo, conclui-se que a **nova liga Fe-C-Mn-Si-Cr** apresenta dureza superior ao aço comercial, mesmo após revenimento em temperaturas mais altas e por períodos mais longos.

4.4 Fragilização da martensita revenida (FMR)

Com o intuito de estudar a fragilização da martensita revenida e caracterizar o novo aço em termos do desempenho sob solicitação monotônica, por meio o ensaio de tração, corpos-de-prova de impacto e tração foram submetidos ao tratamento térmico de têmpera e revenimento cujo esquema está apresentado na figura 4.28.

Figura 4.28– Esquema do tratamento térmico utilizado para a caracterização mecânica e FMR da **nova liga Fe-C-Mn-Si-Cr**. Tr – 250°C , 350°C e 450°C

4.4.1 Caracterização Mecânica por meio das propriedades em tração

Com o intuito de caracterizar mecanicamente a **nova liga** foram realizados ensaios de tração em amostras temperadas e revenidas, que é o estado no qual o aço 52100 é utilizado. Os resultados dos ensaios de tração encontram-se na tabela 4.5 Os corpos-de-prova foram retirados na direção longitudinal das barras, isto é, direção paralela à direção de laminação.

O tratamento térmico acima foi escolhido pela semelhança com o tratamento geralmente utilizado na liga 52100. A maior parte dos autores, como visto na revisão da literatura, pesquisam os fenômenos que ocorrem nas temperaturas de austenitização entre 850°C e 860°C , que é a temperatura geralmente utilizada para obtenção da microestrutura constituída de martensita revenida e carbonetos

parcialmente não dissolvidos na temperatura intercrítica para este material. Normalmente, estes aços são revenidos em baixas temperaturas, porém, para testar o efeito do Si nas propriedades mecânicas, foram realizados tratamentos térmicos em temperaturas mais altas.

Tabela 4.5 – Resultados dos ensaios de tração.

T.REVENIMENTO (°C)	AÇO	Limite de Resistência à tração (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)	Alongamento (%)
250	52100	2160	1938	0,8
250	52100	2100	1892	1,0
250	52100 MOD	2260	2000	0,7
250	52100 MOD	2280	2050	0,7
350	52100	1980	1748	1,2
350	52100	1967	1694	1,8
350	52100 MOD	2210	1903	1,3
350	52100 MOD	2179	1890	1,2
450	52100	1463	1387	0,8
450	52100	1422	1363	1,2
450	52100 MOD	1890	1620	2,0
450	52100 MOD	1900	1628	2,0

Pela análise dos ensaios de tração, observa-se que o aço modificado sempre apresenta propriedades superiores de limite de resistência à tração e limite de escoamento. Para a temperatura de revenimento de 450°C, o aço modificado apresenta um alongamento ligeiramente superior ao aço comercial. As figuras 4.29, 4.30 e 4.31 apresentam as curvas referentes às propriedades mecânicas obtidas no ensaio de tração.

Observa-se que estes ensaios evidenciam mais uma vez o efeito do Si na estabilização do carboneto épsilon, levando ao limite de resistência à tração e limite de escoamento mais altos para o aço modificado, mesmo quando revenido em temperaturas mais altas. O fato de que a resistência mecânica da nova liga continue mais alta que a do aço comercial sugere que o carboneto épsilon continua estável em temperaturas acima de 450°C ou que o Si promoveu o refino da cementita formada após a dissolução do carboneto de transição. Nesta faixa de temperatura, a cementita no aço comercial começa a engrossar e perder a coerência com a matriz levando ao decréscimo da resistência mecânica. Ambos os aços, com o revenimento sofrem os processo de recuperação da matriz, que leva ao amolecimento.

Figura 4.29 - Variação do limite de resistência à tração (LR) em função da temperatura de revenimento.

Figura 4.30 – Variação do limite de escoamento (LE) em função da temperatura de revenimento.

Figura 4.31 - Variação do alongamento (AL) em função da temperatura de revenimento.

Observa-se, pela figura 4.31, que o alongamento é baixo para ambos os aços porém, o aço 52100 MOD apresenta uma maior tendência em aumentar o alongamento com o aumento da temperatura de revenimento. Este resultado poderia ser mais investigado, pois poderia ser um resultado “falso” por problemas experimentais.

Pelos resultados apresentados no experimento de caracterização mecânica da nova liga, conclui-se que a mesma apresenta maior resistência mecânica em relação ao aço comercial mesmo quando revenida em temperaturas acima de 400°C. O limite de resistência à tração e limite de escoamento apresentam a mesma tendência da dureza, conforme as curvas de revenimento apresentadas anteriormente.

Não foi detectado nenhum comportamento que indicasse a ocorrência da FMR.

4.4.2 Estudo da fragilização da martensita revenida (FMR) propriamente dito

Para o estudo da fragilização da martensita revenida (FMR), as amostras foram austenitizadas em 865°C por uma hora, resfriadas em óleo a 200°C, imediatamente resfriadas em nitrogênio líquido (-196°C) durante 15 minutos e revenidas em quatro temperaturas durante duas horas: 250°C, 350°C, 400°C e 450°C, conforme esquema da figura 4.28, já apresentada.

Foi realizado ensaio de impacto, após os tratamentos térmicos. A escolha desta temperatura de austenitização deve-se ao fato de ser a faixa de temperatura que normalmente é utilizada em tratamentos térmicos deste aço, com o intuito de não dissolver totalmente os carbonetos e evitar crescimento excessivo do grão austenítico (KRAUSS, 2001; LUZGINOVA, 2008; BHADSHIA, 2011). O tempo de austenitização teve o mesmo critério de escolha, já o tempo de revenimento foi escolhido de tal forma que fosse possível ocorrer o fenômeno da FMR, uma vez que o mesmo é dependente do tempo (KLINGER et al, 1954; NAKASHIMA E LIBSCH, 1961; SARIKAYA; JHINGAN; THOMAS, 1983).

O presente estudo foi realizado comparativamente entre os dois aços: o 52100 comercial (1,0C, 0,32Mn, 0,25Si) e o 52100 MOD (1,06C, 0,96Mn, 1,74Si). Os corpos-de-prova de impacto foram usinados com entalhe em U devido à alta fragilidade dos aços 52100. Os corpos-de-prova entalhados foram utilizados porque, na literatura, é consenso que a **FMR é detectada em corpos-de-prova entalhados**. Além disso, o erro associado ao ensaio de impacto é de apenas 0,2J, incerteza medida quando da calibração periódica do equipamento. A capacidade da máquina de impacto é de 300J. Ebrahimi e Krauss (1983) utilizaram uma máquina de impacto similar de capacidade de 358J para o estudo da FMR. A forma de entalhe foi estudada por Pietikänen (1998) que conclui que esse parâmetro não influi na detecção da fragilização da martensita revenida (FMR), em U ou V, ou outro, porém é necessário que haja um tipo de entalhe. Os ensaios foram realizados em 5 corpos-de-prova de cada material para cada temperatura de revenimento. A máquina de ensaio utilizada pertence ao laboratório da Bardella SA Indústria Mecânicas e está em fase inicial de obtenção do selo do National Institute of Standards and Technology (NIST). Como processo preliminar para a obtenção deste selo, foram ensaiados corpos-de-prova de aço SAE1020 recozido (alta tenacidade) e SAE 4140

temperado e revenido em 250°C (baixa tenacidade). Foram realizados ensaios na máquina Bardella e em dois laboratórios cadastrados na Rede Brasileira de Calibração (RBC). Os resultados foram coerentes, inclusive sendo idênticos em alguns valores para ambos os aços.

Foram realizados trabalhos complementares com o aço SAE 1570M cujos resultados encontram-se no anexo B. Estes experimentos foram realizados devido ao teor intermediário de Si (0,56%), que este aço apresenta em relação aos dois aços 52100 utilizados no trabalho, o comercial e o modificado. Como este aço apresentou propriedades interessantes, especialmente a relação entre dureza e energia absorvida no impacto, os resultados foram aqui relatados para futuros trabalhos.

Conforme relatado anteriormente, os corpos-de-prova foram entalhados com entalhe em U. A localização do entalhe, bem como a retirada dos corpos-de-prova foi realizado conforme o caso A da figura 4.32, que influencia favoravelmente a energia absorvida no impacto.

Figura 4.32 – Local de retirada dos Corpos-de-prova Charpy com entalhe em U (ASM Handbook, Vol.8, 2000).

Segundo a literatura, a presença do entalhe nos corpos-de-prova de impacto é necessária para a detecção do fenômeno da FMR e muitos trabalhos apontam uma contradição entre os resultados de impacto e de tenacidade à fratura em estado plano de deformação (K_{Ic}) (HORN; RITCHIE, 1978; BRIANT; BANERJI, 1978; EBRAHIMI; KRAUSS, 1983, HERTZBERG, 1996). A necessidade do entalhe para a

detecção da FMR está relacionada à alteração do estado de tensões que a presença do mesmo provoca (Fig.4.33). A presença do entalhe provoca o aparecimento de um estado triaxial de tensões na raiz do mesmo (HERTZBERG, 1996). Neste ponto ocorre um pico de tensão que, se o material apresentar ductilidade suficiente, fica limitado ao seu limite de escoamento. Lembrando que a ductilidade/tenacidade de um material não é uma propriedade absoluta do material mas de um estado de tensões (DIETER, G.E, 1988). A trinca, então se propaga, caso não haja um escoamento localizado. A presença do estado triaxial de tensões causa um endurecimento por efeito de entalhe que promove uma forte restrição ao escoamento plástico localizado. Este é o motivo pelo qual, no ensaio de tenacidade à fratura normalmente os corpos-de-prova apresentam um entalhe e uma trinca pré-nucleada por fadiga. Assim, a presença do entalhe é necessária para aumentar a sensibilidade ao fenômeno, uma vez que o mesmo é difícil de ser detectado por outro tipo de ensaio. Este fato é comprovado pela falta de sensibilidade do próprio ensaio de tenacidade à fratura para a detecção da FMR, que deve estar relacionado à menor instabilidade mecânica gerada pela velocidade do ensaio (PIETKAINEN, 1999). No ensaio de tenacidade à fratura, existe tempo suficiente para a formação de uma maior zona plástica na frente da trinca (escoamento localizado), relaxando as tensões e reduzindo a energia na ponta da trinca (Fig. 4.34).

Figura 4.33 - Estado de tensões gerado pela presença de entalhe: (a) e (c) Corpo-de-prova sem entalhe com respectivo estado de tensões. (b) e (d) Corpo-de-prova entalhado com respectivo estado de tensões triaxial (KOIKE et al, 2006).

Figura 4.34 – Estado triaxial de tensões e zona plástica na ponta da trinca em ensaio de tenacidade à fratura em estado plano de deformação (MEYERS; CHAWLA, 2009).

Outro motivo pelo qual o ensaio de tenacidade à fratura pode não ser sensível à FMR é o comportamento antagônico entre este ensaio e o ensaio de impacto, devido à influência da forma do entalhe, ou a presença de uma trinca pré-nucleada, com relação ao tamanho de grão. Ritchie e colaboradores (1976) estudaram a tenacidade à fratura no aço AISI 4340 austenitizado em alta e baixa temperatura por meio de ensaio de impacto instrumentado. Foram usinados entalhes com vários raios de raiz, inclusive com entalhe afiado semelhante à trinca pré-nucleada ao utilizado nos ensaios de tenacidade à fratura. Os autores chegaram à conclusão que as amostras com maior tamanho de grão apresentam maior tenacidade à fratura porém menor energia absorvida no impacto ao passo que as amostras com menor tamanho de grão apresentam melhor desempenho no ensaio de impacto. Isto se deve, segundo os autores, à localização da máxima tensão ou tensão crítica que no caso do ensaio da tenacidade à fratura ocorre na ponta da trinca, porém, no caso da sollicitação dinâmica (impacto) a tensão crítica não ocorre imediatamente à frente da trinca. No presente trabalho, existiria a possibilidade de ocorrer uma diferença na energia absorvida no impacto se o tamanho de grão austenítico fosse muito diferente entre o aço comercial e o modificado, levando a pacotes de martensita com tamanhos diferentes, no que diz respeito ao micromecanismo de fratura intergranular. Foi realizada análise metalográfica do tamanho de grão austenítico das amostras, que será apresentado posteriormente.

Foram realizados ensaios de impacto em cinco amostras de cada aço para cada temperatura de revenimento. A figura 4.35 apresenta a curva de energia absorvida no ensaio de impacto em função da temperatura de revenimento.

Figura 4.35 – Variação da energia absorvida no ensaio de impacto em função da temperatura de revenimento, para os aços 52100 e 52100 MOD. Resultados individuais. Incerteza de medição $\pm 0,6$ J (barra de erro).

A tabela 4.6 apresenta os valores de energia absorvida individuais, bem como as durezas dos corpos-de-prova.

É possível notar, pelas tabelas 4.7e 4.8 que a dispersão dos resultados para ambos os aços é mínima.

Para facilitar a visualização do comportamento dos materiais, foi levantada a curva da média de energia absorvida para os cinco corpos-de-prova em função da temperatura de revenimento. A figura 4.36 apresenta os resultados.

Pela análise das curvas de variação de energia absorvida no ensaio de impacto em função da temperatura de revenimento, observa-se que o aço 52100 comercial apresentou uma queda de energia absorvida média de 6J, em 250°C para 2J em 350°C, ao passo que o aço 52100 MOD apresenta uma função crescente da energia absorvida, em função da temperatura. Este comportamento caracteriza a FMR no aço comercial (HYDE, 1995; TOKIMATSU, FERREIRA, 1995; HORN, RITCHIE, 1978, REGULY et al, 2004, ELIAZ et al, 2002; BRIANT; BANERJI, 1978; EBRAHIMI; KRAUSS, 1983).

Tabela 4.5 – Resultados individuais de energia absorvida no impacto e dureza.

52100 Comercial			52100MOD		
Trev.(°C)	E (J)+/- 0,2	HRC+/-0,6	Trev.(°C)	E (J)+/- 0,2	HRC+/-0,6
250	7	58	250	4	63
250	6	60	250	4	65
250	6	59	250	4	63
250	5	60	250	5	62
250	8	58	250	4	63
350	2	55	350	8	60
350	2	56	350	11	58
350	3	54	350	8	60
350	2	54	350	8	61
350	4	53	350	9	60
400	7	51	400	9	58
400	7	49	400	9	59
400	5	52	400	12	56
400	7	50	400	8	58
400	8	49	400	9	60
450	9	48	450	12	57
450	9	47	450	11	59
450	10	45	450	12	57
450	8	48	450	12	57
450	9	47	450	12	56

Foi realizado um cálculo de dispersão dos resultados de energia absorvida no impacto. As tabelas 4.6 e 4.7 apresentam os desvios padrão para cada grupo de resultados de cada aço e em cada temperatura de revenimento.

Tabela 4.6 – Desvio padrão

Desvio Padrão - Impacto-52100 comercial				
Trev.(°C)	250	350	400	450
	E(J)	E(J)	E(J)	E(J)
	7	2	7	9
	6	2	7	9
	6	3	5	10
	5	2	7	8
	8	4	8	9
Dpadrão	1,140175	0,894427	1,095445	0,707107

Tabela 4.7 – Desvio padrão

Desvio Padrão - Impacto - 52100 MOD				
Trev.(°C)	250	350	400	450
E(J)	E(J)	E(J)	E(J)	E(J)
	4	8	9	12
	4	11	9	11
	4	8	12	12
	5	8	8	12
	4	9	9	12
Dpadrão	0,447214	1,30384	1,51657509	0,447214

Figura 4.36 - Variação da energia absorvida no ensaio de impacto em função da temperatura de revenimento, para os aços 52100 e 52100 MOD. Energia absorvida: média de cinco corpos-de-prova.

Figura 4.37 – Variação da austenita retida em função da temperatura de revenimento.

Foram realizados ensaios de difração de raios-X para determinação da variação de austenita retida em função da temperatura de revenimento, em três amostras de cada aço em cada temperatura. A figura 4.37 apresenta a variação da fração de austenita retida em função da temperatura de revenimento, para os aços 52100 e 52100 MOD. Os resultados da análise por difração de raios-X estão na tabela 4.8.

Devido à incerteza de medição de $\pm 0,5\%$, a melhor visualização é na exibição das curvas separadamente, conforme as figuras 4.38 e 4.39.

A análise das curvas de energia absorvida no impacto em função da temperatura sugere que o efeito esperado do Si em retardar a FMR se confirmou. Aprofundando um pouco mais essa discussão, tomando como certo que o Si retarda a transição do carboneto ϵ para cementita e conseqüentemente eleva a temperatura de ocorrência da FMR, podemos concluir que esta temperatura, com relação ao 52100 MOD do presente trabalho está acima de 450°C (HORN, RITCHIE, 1978; BHADESHIA & EDMONDS, 1979; SHERMAN et al, 2007). A curva de variação da austenita retida em função da temperatura, mesmo com uma incerteza média, fazendo com que em alguns pontos os resultados para ambos os aços se confundam, mostra a concordância com o trabalho de Sherman e colaboradores

(2007) no qual conclui que o Si não alterou a temperatura de início de decomposição austenítica porém eleva a temperatura final de decomposição. No presente caso, tudo indica que essa temperatura está acima de 450°C. A curva ainda demonstra que em 350°C, a austenita foi totalmente decomposta para o aço comercial, o que demonstra conformidade com os trabalhos da literatura, especialmente em relação ao trabalho de Bhadeshia (2011).

Pelas observações feitas das curvas apresentadas, tudo indica que o mecanismo proposto por Horn e Ritchie (1978) para a FMR é um dos que ocorreu: decomposição térmica da austenita retida em filmes de cementita intra-ripas e inter-ripas de martensite, excluindo a instabilidade mecânica da austenita não decomposta termicamente, o que não ocorreu no caso do aço comercial. Deve-se ter em mente que o fenômeno da FMR é complexo e ocorre com a concorrência de vários mecanismos, conforme consenso de diversos autores estudados.

Tabela 4.8 – Resultados da análise de difração de raios-X

	52100 MOD.	52100 Com.
Temperatura de Revenido (°C)	Austenita Retida (%) +/-0,5%	Austenita Retida(%) +/-0,5%
0	12,00	10,6
0	11,50	9
0	13,00	11
250	0,00	2,1
250	1,80	0
250	2	0,8
350	0	0
350	1,8	0
350	0,9	0
450	2	0
450	1,5	0
450	1,8	0

A análise micrográfica em MO das amostras temperadas e revenidas em 350°C é apresentada na figura 4.40. Foi realizado ataque em picral, nital e em solução de metabissulfito de Potássio e Tiosulfato de Sódio. Esse ataque foi desenvolvido no laboratório da Bardella e é extensamente utilizado em aços martensíticos para aplicação em equipamentos de óleo e gás, como o aço ASTM A 387 Gr. 22 – Classe 2 (2,25Cr-1,0Mo). Esse ataque apresenta a martensite em tons azul e amarelo e destaca os carbonetos. Foi utilizado aumento de 1000 vezes.

Figura 4.38 – Variação da austenita retida para o aço comercial em função da temperatura de revenimento.

Figura 4.39 - Variação da austenita retida para o aço modificado em função da temperatura de revenimento

Pela análise das micrografias, observa-se que na temperatura de revenimento o aço 52100 MOD apresenta precipitação mais fina e em maior quantidade que o aço comercial.

Figura 4.40 – Micrografias dos corpos-de-prova de impacto austenitizados em 865°C, resfriados em óleo em 200°C, e nitrogênio líquido por 15 minutos e revenidos em 350°C. a) 52100 comercial: estrutura de martensita revenida e dispersão de carbonetos mais grosseira. b) 52100 MOD: Estrutura de martensita revenida e dispersão mais fina de carbonetos.

A microestrutura observada é constituída de martensita revenida e carbonetos não dissolvidos quando da austenitização em temperatura intercrítica de 865°C (LUZGINOVA, 2008; BHADSHIA, 2011).

Neste ponto cabe o questionamento se a fragilização do aço comercial não ocorreu devido à precipitação mais grosseira presente. Se considerarmos o trabalho de Berns (2003), no qual o autor demonstra que carbonetos maiores podem beneficiar a tenacidade à fratura devido ao maior espaçamento entre as partículas, e, considerando ainda que, segundo o Metals Handbook (2000) e Hertzberg (1996) existe uma correlação entre energia de impacto e tenacidade à fratura, o aço comercial deveria apresentar um comportamento melhor que o aço modificado. Estes resultados estão em conformidade com o trabalho de Vatauvuk e colaboradores (1990).

Foi realizada uma análise de distribuição de carbonetos nos corpos-de-prova de impacto revenidos em 350°C, pelo software Material Plus 4.2® cujos resultados encontram-se nas figuras 4.41 e 4.42.

Figura 4.41 – Distribuição de carbonetos dos corpos-de prova de impacto do aço 52100 MOD revenidas em 350°C.

Figura 4.42 – Distribuição de carbonetos dos corpos-de prova de impacto do aço 52100 comercial revenidas em 350°C

A análise do software Material Plus 4.2® revela que, de fato, a dispersão de carbonetos no aço comercial é um pouco mais grosseira.

Na temperatura de revenimento de 250°C, o aço comercial apresentou melhor desempenho que o aço modificado. A explicação para este fato seria devido à dureza mais alta provocada pela precipitação do carboneto ϵ , em maior quantidade no aço modificado (prejudicando sua tenacidade ao impacto), já em 250°C, como previsto por Speich (1972) para o segundo estágio do revenimento e, por Bhadeshia e Edmonds (1979) que afirma que este carboneto já precipita a partir de 50°C. O estudo de Padmanabhan e Wood (1984) aponta a precipitação do carboneto ϵ já na transformação austenita – martensita. A combinação da precipitação do carboneto de transição com a martensita não revenida leva a um comportamento mais frágil da nova liga com revenimento em baixas temperaturas.

Outro aspecto a ser considerado é o tamanho de grão austenítico uma vez que a literatura cita que com o crescimento de grão, a fração volumétrica de contornos de grão diminui fazendo com que esses contornos fiquem mais enriquecidos com a precipitação de carbonetos, filmes de cementita e impurezas (REGULY et al, 2004; ELIAZ et al, 2002). Foram analisados os tamanhos de grão austenítico dos corpos-

de-prova revenidos em 350°C e conclui-se que ambos apresentam tamanho de grão 9, conforme ASTM E 112 – método dos círculos concêntricos (Fig. 4.43).

Figura 4.43 - Tamanho de grão austenítico para as amostras austenitizadas em 865°C durante 1 hora. a) 52100 MOD b) 52100 comercial. Tamanho de grão 9-ASTM E 112

O resultado da análise de tamanho de grão austenítico elimina a possibilidade de influência do tamanho dos pacotes de martensita na energia absorvida no impacto, conforme teoria do tamanho de grão de Ritchie e colaboradores (1974).

Após o revenimento em 450°C, ambos os aços apresentam a tendência de aumentar a tenacidade. Neste momento, a presença do carboneto e ainda estabilizado pelo silício garante uma dureza ainda alta porém as tensões da matriz martensítica começam a ser aliviadas. Além disso, para ambos os aços, a cementita não dissolvida durante a austenitização, começa a engrossar e perder a coerência com a matriz levando à diminuição de dureza e um aumento na tenacidade ao impacto. A energia absorvida no impacto, para o aço comercial ainda é menor que para o aço modificado. A figura 4.44 mostra a micrografia das amostras.

Figura 4.44 – Micrografias dos corpos-de-prova de impacto austenitizados em 865°C, resfriados em óleo em 200°C, e nitrogênio líquido por 15 minutos e revenidos em 450°C. a) 52100 comercial: estrutura de martensita revenida e carbonetos precipitados. b) 52100 MOD: estrutura de martensita revenida e carbonetos.

A precipitação no aço comercial apresenta-se menos intensa e com distribuição de dimensões ligeiramente mais grosseira que a do aço modificado.

A figura 4.45 apresenta o aspecto macroscópico da superfície de fratura dos corpos-de-prova de impacto revenidos em 350°C.

Figura 4.45– Aparência macroscópica da superfície de fratura dos corpos-de-prova de impacto revenidos em 350°C: a) 52100 comercial – 2J – 55HRC, b) 52100 MOD – 8J – 60 HRC. As linhas tracejadas demarcam a região na qual foi caracterizado o micromecanismo de fratura

As fotos da figura 4.45 representam os corpos-de-prova com as energias de maior frequência entre os cinco corpos-de-prova testados.

Conforme Ebrahimi e Krauss (1983), a caracterização do micromecanismo de fratura foi feita pela análise de MEV na região central da superfície de fratura do corpo-de-prova de impacto (linha tracejada na figura 4.45).

Foi realizada análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise por energia dispersiva de raios-X (EDS) da microestrutura dos corpos-de-prova de impacto e da superfície de fratura.

Foram analisadas as imagens de MEV dos corpos-de-prova testados nas temperaturas de 250°C, 350°C e 450°C.

A imagem de MEV da figura 4.46 não revela grandes diferenças entre a microestrutura do aço comercial e do aço modificado. Com a redução da magnificação, conforme figura 4.47, já é possível perceber que a dispersão de carbonetos no aço modificado é mais fina, o que pode ter contribuído para a baixa tenacidade ao impacto nesta temperatura (BERNS, 2003) bem como o fato de que nesta temperatura o carboneto de transição $\text{Fe}_{2,4}\text{C}$ já estava presente segundo os trabalhos de Speich (1972), Bhadeshia e Edmonds (1978) e Padmanabhan e Wood (1984).

A análise da superfície de fratura, tanto para o aço comercial como para o aço modificado, nas amostras revenidas em 250°C (Fig.4.48) revelaram micromecanismo transgranular por “dimples”, porém os alvéolos revelados na superfície de fratura do aço comercial são maiores, além de uma pequena parcela de quase-clivagem, e observa-se a presença ainda alguns carbonetos, confirmando a dispersão mais grosseira. Isto reforça a tese defendida por Berns (2003).

A figura 4.49 apresenta a análise da superfície de fratura dos corpos-de-prova revenidos em 250°C para ambos os aços, com maior aumento para melhor visualização do micromecanismo de fratura. Com esta maior magnificação, confirma-se que o micromecanismo de fratura predominante no aço comercial é alveolar. A presença de carbonetos inteiros sugere que o micromecanismo foi controlado por deformação (apresentado mais adiante), coerente com a dureza mais baixa, maior diâmetro de carbonetos e maior energia absorvida que o aço modificado que apresenta “dimples” menores.

Figura 4.46 - Imagens de MEV dos corpos-de-prova de impacto revenidos em 250°C: a) 52100 comercial: martensita e carbonetos b) 52100 MOD: martensita e carbonetos. Ataque: Nital 3%.

Figura 4.47 - Imagens de MEV dos corpos-de-prova de impacto revenidos em 250°C com menor magnificação: a) 52100 comercial: martensita e carbonetos b) 52100 MOD: martensita e carbonetos. Ataque: nital 3%.

Figura 4.48 - Imagens de MEV dos corpos-de-prova de impacto revenidos em 250°C: a) 52100 comercial – 8J – 58 HRC – Superfície de fratura: micromecanismo alveolar (“dimples”) e poucas áreas de quase-clivagem b) 52100 MOD – 4J – 65 HRC - Superfície de Fratura : micromecanismo de “dimples”. As setas indicam carbonetos.

Figura 4.49 - Imagens de MEV dos corpos-de-prova de impacto revenidos em 250°C: a) 52100 comercial – 8J – 58 HRC – Superfície de fratura: micromecanismo alveolar (“dimples”) b) 52100 MOD – 4J – 65 HRC - Superfície de Fratura : micromecanismo de “dimples”.

Figura 4.50- Imagens de MEV dos corpos-de-prova de impacto revenidos em 350°C:
a) 52100 comercial: martensita e carbonetos b) 52100 MOD: martensita e carbonetos. Ataque: Nital 3%.

As imagens de MEV (Fig.4.47) da microestrutura dos aços em questão mostram uma dispersão um pouco mais grosseira e em menor quantidade para o aço comercial, corroborando os resultados da distribuição de carbonetos calculada pelo software Material Plus 4.2® e a micrografia em microscópio ótico comum.

Figura 4.51- Imagens de MEV dos corpos-de-prova de impacto revenidos em 350°C:
a) 52100 comercial – **2J – 55HRC** – Superfície de fratura: micromecanismo misto: alveolar (“dimples”), quase-clivagem e intergranular b) 52100 MOD – **8J – 60 HRC** - Superfície de Fratura : micromecanismo de “dimples”.

O micromecanismo alveolar apresentado pelo aço modificado (Fig. 4.51), com muitos alvéolos de dimensões menores que a do aço comercial, evidencia a presença de precipitação mais fina e intensa. Isto implica que a alta dureza (60HRC) já pode ser devida aos carbonetos de transição precipitados. A maior tenacidade ao impacto em relação ao aço comercial, deve-se a **não** precipitação de filmes de cementita inter ou intra-ripas, ou ainda a **não** ocorrência de precipitação ou segregação de impurezas em contornos de grão austenítico prévio. O processo de

recuperação de defeitos como linhas de discordância, nesta temperatura, alivia as tensões da matriz, o que pode contribuir para a tenacidade ao impacto. A presença dos carbonetos finos mostra que ao menos um mecanismo de FMR não ocorreu, o engrossamento dos carbonetos intra-ripas de martensita, conforme colocado por Bhadeshia e Edmonds (1979). O micromecanismo de fratura revelado na superfície de fratura do corpo-de-prova do aço comercial, misto: alveolar, intergranular e uma pequena parcela de quase-clivagem, vem de encontro às teorias até então aceitas para a FMR. Esta análise sugere que houve a concorrência de mecanismos como a decomposição térmica da austenita retida em filmes de cementita em contornos de grão austenítico prévio e/ou inter e intra-ripas de martensita além de segregação de impurezas nos contornos (REGULY et al, 2004; ELIAZ et al, 2002; HYDE, 1998; LEE et al, 1992, MERLANO et al 1995. , HORN, RITCHIE, 1978). Na realidade, esse mecanismo de fratura intergranular está relacionado à restrição do movimento das linhas de discordância pelo contorno de grão rico em segregação, levando à formação de empilhamento das mesmas e gerando a microtrinca na ponta do empilhamento. Este mecanismo de geração de microtrinca na ponta do empilhamento foi primeiramente desenvolvido por **Clarence Zener** em seu trabalho **“The Micro-mechanism of Fracure” – em Fracturing of Metals, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1948**. O esquema do modelo de Zener está representado na figura 4.52.

O modelo de Zener, esquematizado na figura 4.52 prevê que a tensão cisalhante atuando no plano de deslizamento das discordâncias acaba fazendo com que as mesmas se empilhem e quando atingem um valor crítico de tensão, as discordâncias da ponta do empilhamento acabam por coalescer e formar uma microtrinca em cunha com altura n_b e comprimento $2c$.

Figura 4.52 – Esquema para trinca intergranular baseado no modelo de Zener de empilhamento de discordâncias (DIETER, 1988).

Petch (1953) e Cottrell (1958) desenvolveram a equação para a condição limite de propagação da trinca frágil, apresentada na equação 3:

$$(T_i \cdot D^{1/2} + k')k' = G \gamma_s \beta \quad (3)$$

T_i é a resistência da rede cristalina ao movimento das discordâncias, k' é o parâmetro de liberação das discordâncias do empilhamento, γ_s energia efetiva de superfície que inclui a energia de deformação plástica e β é razão da tensão cisalhante pela tensão normal. β é 1/3 para ensaio de impacto. G é o módulo de cisalhamento ou de rigidez.

O micromecanismo de fratura também pode fornecer informações sobre os carbonetos presentes.

Com uma precipitação grosseira, o micromecanismo é controlado por tensão, conforme a equação 4 (LIN et al, 1986).

$$S^2 = \pi E \gamma_0 / (1 - \nu^2) d_p \quad (4)$$

S é a tensão crítica para clivagem da partícula precipitada, E é o módulo de Young, γ_0 é energia efetiva de interface matriz-partícula, ν é o coeficiente de Poisson

e d_p é o diâmetro da partícula. Quando o diâmetro da partícula é grande, a tensão crítica para clivagem da partícula é pequena, ao passo que para uma partícula muito pequena, a tensão crítica seria muito grande e o micromecanismo passa a ser controlado por deformação.

Para uma precipitação grosseira, em contorno de grão, combinada à segregação de impurezas, podemos considerar como um precipitado único com diâmetro equivalente muito grande. Isto significa que a tensão crítica para a clivagem seria tão pequena que a fratura ocorreria quase sem deformação plástica. Este fato combinado à redução da energia de coesão entre os grãos pela presença de segregação e precipitação, levaria à fratura intergranular.

Um modelo para a explicação do micromecanismo de fratura misto: alveolar e intergranular, na FMR foi mostrado por Lee e colaboradores (1989). A Figura 4.53 mostra o esquema para o micromecanismo de fratura misto na FMR de um aço 4340 austenitizado em 1150°C e revenido em 350°C. Foi detectada a FMR tanto no ensaio de impacto em corpos-de-prova com entalhe em V como no ensaio de tenacidade à fratura em deformação plana. As análises de microscopia eletrônica de transmissão mostraram filmes de cementita inter e intra-ripas de martensita e a análise da superfície de fratura no MEV levou os autores à seguinte teoria: o micromecanismo de fratura alveolar ocorre simultaneamente ao micromecanismo provocado pelo filme de cementita. O filme de cementita provoca uma micro clivagem entre as ripas ou inter-ripas de martensita que avança até o contorno de grão enfraquecido pela segregação de impurezas, pelo qual a trinca continua se propagando com micromecanismo intergranular.

Com maior aumento para melhor visualização da face do grão na fratura intergranular do aço comercial, revenido em 350°C (Fig.4.54), alvéolos podem ser observados no contorno dos grãos, o que sugere que ocorreu alguma precipitação ou segregação nestes contornos contribuindo para o mecanismo intergranular de fratura (ASM HANDBOOK, Vol. 12 – Fractography, 1987). Analisando a figura 69, a presença do micromecanismo intergranular, com alvéolos nas faces do grão, sugere que o micromecanismo foi controlado em parte por tensão (intergranular) e em parte por deformação, pela presença de alvéolos grosseiros. Muito provavelmente, o elemento que contribuiu para a segregação, no caso do aço comercial foi o enxofre, cujo teor do aço comercial era quase seis vezes maior que o do aço modificado: 52100 MOD – 0,001%S e 52100 comercial – 0,0056%S.

Figura 4.53 - Esquema do micromecanismo de fratura misto para a FMR (LEE et al, 1989)

Conforme já mencionado, quando o diâmetro da partícula é muito pequeno, a tensão crítica atinge valores muito altos que acabam por ultrapassar o limite de escoamento e o micromecanismo de fratura passa então a ser controlado pela deformação, o que, provavelmente, ocorreu com o aço modificado. A figura 4.55 mostra o micromecanismo de fratura com maior aumento, para o aço modificado, revelando que a quase totalidade do micromecanismo é alveolar, exceto por alguns poucos pontos de quase-clivagem, o que pode ser devido à presença puntual de carbonetos mais grosseiros. Esta evidência está de acordo com a teoria proposta acima e com os mecanismos propostos pela literatura, para a FMR. O pequeno tamanho de carbonetos leva à alta tensão crítica para clivagem da partícula. **Não** ocorreu a precipitação de filmes de cementita em contorno de grão e/ou inter e/ou

intra-ripas de martensita. A matriz amolecida por processos de recuperação atinge o limite de escoamento e o resultado final é um micromecanismo controlado por deformação (“dimples”) e energia absorvida mais alta que o aço comercial.

Figura 4.54 – Detalhe do micromecanismo de fratura intergranular do aço 52100 comercial revenido em 350°C apresentando alvéolos na face do grão (setas).

Figura 4.55 - Detalhe do micromecanismo da superfície de fratura do corpo-de-prova de impacto do aço 52100MOD revenido em 350°C.

O fato do fenômeno da FMR ter se manifestado no aço 52100 comercial está em desacordo com o resultado de Krauss (2001). A explicação para esta divergência reside no fato de que, conforme já conhecido por Klinger et al, desde seu trabalho em 1954 (HORNIE; RITCHIE, 1978), o fenômeno da FMR é dependente do tempo. Krauss (2001) realizou o revenimento durante uma hora enquanto no trabalho atual o revenimento foi de duas horas (o dobro), já prevendo a dependência do tempo para ocorrência do fenômeno. Além disso, como pode ser observado, pela curva de variação de energia absorvida no ensaio de impacto, apresentada na figura 2.14, reproduzida abaixo, a energia absorvida para as temperaturas de revenimento entre 200°C e 300°C fica constante em 2 J, enquanto a energia absorvida no impacto do 52100 comercial utilizado neste trabalho, para temperatura de revenimento de 250°C foi, em média, 6J. Este fato indica que talvez a FMR, no trabalho de Krauss, estivesse ocorrendo já em temperaturas mais baixas e seu efeito seria mais intenso se houvesse tempo suficiente para a difusão e consequente precipitação. O autor não menciona a dureza das amostras.

Figura 2.14 – Energia absorvida no impacto de corpos-de-prova com entalhe em (Charpy) (KRAUSS, 2001)

O comportamento dos aços quando do revenimento em 450°C tende ao aumento da tenacidade, com consequente redução da dureza, pelos processos de precipitação e recuperação de defeitos. A não ocorrência da queda de tenacidade ao impacto em 450°C para o aço 52100 MOD mostra que a temperatura para ocorrência da FMR foi elevada acima desta temperatura. Outro ponto a ser considerado é que é possível que a substituição dos carbonetos épsilon pela cementita ainda não esteja ocorrendo intensamente, pelo menos não o suficiente para promover a FMR por este mecanismo (HORN; RITCHIE, 1978, BHADESHIA; EDMONDS, 1979). Isto significa que o Si pode estar mantendo o carboneto de transição estável até temperaturas mais elevadas que 450°C.

Figura 4.56 - Imagens de MEV dos corpos-de-prova de impacto revenidos em 450°C: a) 52100 comercial - Microestrutura: martensita e carbonetos b) 52100 MOD - Microestrutura: martensita e carbonetos. Ataque: Nital 3%.

Figura 4.57– Superfície de fratura dos corpos-de-prova revenidos em 450°C. a) 52100 MOD – micromecanismo de fratura alveolar – 12J – 57HRC. b) 52100 comercial – micromecanismo de fratura alveolar e pequena quantidade de intergranular (setas) – 9J – 47HRC.

O micromecanismo de fratura revelado na superfície de fratura do aço modificado revenido em 450°C, assim como nas amostras revenidas em 250°C e 350°C é alveolar. O aço comercial apresenta micromecanismo predominantemente alveolar, com pequena quantidade de quase-clivagem e, ainda, pequena quantidade de intergranular, como indicado pelas setas na figura 4.57. A figura 4.58 apresenta a fractografia com maior aumento.

Figura 4.58 - Superfície de fratura dos corpos-de-prova revenidos em 450°C. a) 52100 MOD – micromecanismo de fratura alveolar e quase-clivagem – 12J – 57HRC. b) 52100 comercial – micromecanismo de fratura alveolar e algumas características de intergranular (seta) e quase-clivagem – 9J – 47HRC.

A figura 4.58 apresenta a superfície de fratura dos corpos-de prova revenidos em 450°C com maior magnificação, o que permite observar melhor algumas características de fratura intergranular dentre a maioria por “dimples”. Nota-se a existência de alvéolos na face do grão, o que significa que ainda em 450°C ocorreu precipitação, mesmo que com intensidade bem menor, em contorno de grão austenítico prévio. Como mencionado anteriormente, a quantidade de fratura intergranular neste último caso é bem menos evidente que no caso da amostra do aço comercial, revenida em 350°C

O estudo da fragilização da martensita revenida (FMR) na **nova liga de Fe-C-Mn-Si-Cr**, em comparação ao aço 52100 comercial nos permitiu chegar às seguintes conclusões:

- O aço comercial apresentou o fenômeno da FMR provavelmente pela concorrência de mecanismos de decomposição térmica da austenita retida em filmes de cementita, combinada à segregação de impurezas, ambas em contorno de grão austenítico prévio e entre os pacotes de martensita, causando a fratura por micromecanismo misto: intergranular e alveolar (REGULY et al, 2004; ELIAZ et al, 2002; HYDE, 1998; LEE et al, 1992, MERLANO et al 1995. , HORN, RITCHIE, 1978; ZENER, 1948);
- **O aço modificado não apresentou a FMR** mesmo quando revenido em 450°C. Considerando que um dos mecanismos da FMR é a transição do carboneto épsilon para cementita, o Si nesta nova liga, deve estabilizar o carboneto épsilon até temperaturas acima de 450°C. (HORN; RITCHIE, 1978, BHADESHIA; EDMONDS, 1979);
- A variação da fração de austenita retida em função da temperatura, analisada por difração de raios-X, mostra que o Si eleva a temperatura para decomposição térmica completa da mesma, corroborando os resultados de Sherman et al (2007);
- O ensaio de tração, conforme já esperado, não foi sensível ao fenômeno da FMR.

4.5 Questionamento quanto à fenomenologia

Cabe um questionamento: quando do revenimento do material, existiria a possibilidade de dissolução do carboneto de transição e estabilização da austenita retida, sem precipitação da cementita? Pela análise das curvas de decomposição da austenita retida no teste da FMR, nota-se que a austenita permanece retida em temperaturas mais altas de revenimento, para o aço modificado. A análise da curva de energia absorvida no impacto em função da temperatura de revenimento mostra que não ocorreu a FMR para o aço modificado, portanto, pela teoria aceita até o momento, não ocorreu precipitação de filmes de cementita. Este fato sugere que o carboneto ϵ poderia ter dissolvido porém não ocorreu precipitação, mantendo a austenita estabilizada. A dissolução dos carbonetos, sem precipitação, pode levar à partição do carbono entre austenita retida e martensita, fenômeno que é a base do tratamento de têmpera e partição estudado por Speer e colaboradores (2004). Por outro lado, a dureza do aço modificado permaneceu superior ao aço comercial, o que sugere que o carboneto de transição continuava presente. Uma parcela destes carbonetos poderia ter se dissolvido. Analisando as curvas de revenimento e as curvas de variação de dureza em função do tempo de revenimento, nota-se uma variação mínima de dureza, o que sugere a estabilização do carboneto ϵ , pelo silício.

Outra questão interessante: poderia estar ocorrendo um refino da cementita, devido à presença do silício, quando do revenimento em temperaturas mais altas, e não a estabilização do carboneto de transição? Isto também manteria a dureza e resistência mecânica em valores elevados.

A questão apresentada só poderia ser respondida satisfatoriamente com análises de microscopia eletrônica de transmissão ou difração de raios-X de alta definição utilizando radiação sincrotron e refinamento dos dados pelo método Rietveld, que pode ser um futuro trabalho.

4.5.1 Observação

Comparando-se o comportamento da curva de variação de dureza (média de cinco pontos em uma mesma amostra) em função da temperatura de revenimento para os aços submetidos ao tratamento criogênico de 12 horas em -196°C com a

mesma curva para os aços utilizados no experimento da FMR (dureza média cinco amostras), que também foram austenitizados em 865°C, porém o resfriamento foi realizado em óleo a 200°C e apenas 15 min em -196°C, não é observada nenhuma grande diferença, como mostra a tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Variação da dureza em dois tratamentos.

	15min (-196°C) Comercial	15min (-196°C) Modificado	12 horas (-196°C) Comercial	12 horas (-196°C) Modificado
Trevenimento	Dureza(HRC)	Dureza(HRC)	Dureza(HRC)	Dureza(HRC)
250	59	63	59	62
350	54	60	54	61
400	50	58	53	59
450	47	57	47	58

Os resultados da tabela 4.9 demonstram que, de fato pode ter ocorrido a precipitação dos carbonetos de transição e estabilização dos mesmos, para o aço modificado, no experimento da FMR pois apesar de apresentar maior quantidade de austenita retida (12%) do que as amostras que passaram pelo tratamento de 12 horas em -196°C (3,5%), a dureza é similar em todas as temperaturas de revenimento. Este fato sugere que a precipitação do carboneto épsilon foi menos intensa, a partir da austenita retida, devido à menor quantidade, nas amostras submetidas ao tratamento criogênico e maior a partir da martensita super-saturada (PADMANABHAN; WOOD, 1984). Além disso, a martensita do 52100 MOD deve apresentar maior dureza devido ao efeito do Si e Mn dissolvidos na mesma, mesmo que o Mn seja particionado com os carbonetos como elemento substitucional.

Ainda pela análise da curva de variação de dureza da figura 4.18 e da tabela 4.9, para as duas condições de tratamento subzero, verifica-se que o Si de fato atuou no sentido de estabilizar o carboneto de transição até temperaturas acima de 500°C.

4.6 Trabalhos complementares

Foram realizados vários experimentos complementares, com outros tratamentos térmicos, termoquímicos e outros materiais. Alguns resultados justificam sua apresentação como resultados complementares para trabalhos futuros. Desse modo, nos anexos encontram-se os resultados preliminares para o experimento com nitretação da nova liga e o trabalho complementar sobre o estudo da FMR com o aço 1570.

5. CONCLUSÕES

Pela análise dos resultados do presente trabalho, chega-se a algumas conclusões interessantes para a aplicação da **nova liga Fe-C-Mn-Si-Cr**.

O aço comercial apresentou o fenômeno da FMR provavelmente pela concorrência de mecanismos de decomposição térmica da austenita retida em filmes de cementita, combinada à segregação de impurezas, ambas em contorno de grão austenítico prévio e entre os pacotes de martensita, causando a fratura por micromecanismo misto: intergranular e alveolar.

A **nova liga de Fe-C-Mn-Si-Cr não apresentou a FMR**, mesmo quando revenido em 450°C.

O Si eleva a temperatura para decomposição térmica completa da austenita, conforme análise da fração de austenita retida por difração de raios-X.

As curvas de dureza em função da temperatura de austenitização mostraram uma **clássica** variação para o aço comercial e um **comportamento superior do aço modificado**.

A **nova liga apresentou comportamento mecânico superior ao 52100 comercial**, no que diz respeito às curvas de revenimento. O aço modificado apresentou desempenho superior nas curvas de revenimento em 250°C, 350°C, 400°C, 450°C e 500°C para todas as temperaturas de austenitização: 825°C, 865°C, 900°C e 960°C.

A nova liga apresentou uma grande resistência ao amolecimento como mostrou a curva de variação de dureza por tempo de permanência nas temperaturas de 300°C, 350°C e 450°C das amostras austenitizadas em 865°C. O aço modificado apresentou alta dureza (58HRC) mesmo após 10 horas de permanência em 450°C.

Os resultados do ensaio de tração demonstraram que **o limite de resistência à tração e o limite de escoamento apresentam a mesma tendência da dureza**, para o aço modificado, com níveis sempre superiores aos do aço comercial.

Como os corpos de prova de tração foram submetidos ao mesmo tratamento que os corpos-de prova utilizados nos ensaios de impacto para estudo da FMR, fica, uma vez mais, comprovado que este fenômeno não é detectado com ensaio de tração.

O tratamento criogênico aumentou significativamente a fração de martensita porém não eliminou a austenita retida, restando, no caso do aço comercial austenitizado em 825°C/865°C uma fração de 3,0%, mesmo após 12 horas submerso em nitrogênio líquido (-196°C), no tratamento de têmpera.

O presente trabalho permite concluir que o aço modificado pode ser submetido a tratamentos em temperaturas mais altas que o aço comercial e por tempos mais longos, conservando a dureza e resistência mecânica em valores ainda considerados altos. Isto possibilitaria a execução de tratamentos termoquímicos superficiais como os que atualmente são feitos na fabricação de rolamentos de grande porte e rolamentos cônicos.

A nova liga de Fe-C-Mn-Si-Cr abre possibilidades de exploração de outras rotas de fabricação para rolamentos, bem como outras aplicações e alteração de projeto para peças tradicionais.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A investigação da faixa de temperatura de transição do carboneto épsilon para cementita na nova liga estudada seria de grande interesse não só para o complemento da caracterização da mesma bem como para o estudo da transformação de fase, assim como a cinética dessas reações neste novo aço. Fica, ainda, a sugestão de um estudo do comportamento deste aço quanto à tenacidade à fratura.

Fica sugerido ainda um trabalho mais profundo com a nitretação deste aço modificado, tendo em vista os resultados preliminares apresentados no anexo A, com ensaio de fadiga de contato.

Outro estudo interessante para aplicações tecnológicas é o estudo de caracterização do aço 1570M, conforme trabalho complementar apresentado no anexo B.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AARONSON, H. I., **Metallurgical Transactions Society AIME**, v.236, p. 768, May, 1966.

ABDOLLAH-ZADEH, A., JAFARI-PIRLARI, A., BARZEGARI, M., Tempered Martensite Embrittlement in a 32NiCrMoV125 Steel, **Journal of Materials Engineering and Performance**, Volume 14(5), Outubro, 2005, p.569 - 573.

ALVES JR., C., Nitretação a plasma: fundamentos e aplicações, 1995

ANAZAWA, R.M., **Caracterização mecânica e microestrutural de uma aço 300M com microestrutura multifásica**, 2007 – 193 p. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, São Paulo, 2007.

ANDREWS, K.W. Empirical formulae for the calculation of some transformation temperatures. **Journal of Iron and Steel Institute**, v.203, p. 721-727, 1965

American Society for Testing and Materials. **ASTM A370**, REV. A Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products. West Conshohocken, 2007ASTM E 23 ed. 07a 2007

American Society for Testing and Materials. **ASTM E45-97**. Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel. West Conshohocken, 1997. 48p.

American Society for Testing and Materials. **ASTM E 23** REV A. Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials, West Conshohocken, 2007

American Society for Testing and Materials. **ASTM G 99** – 05 (Reapproved 2010). Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus, West Conshohocken, 2010.

AZIMI, G., SHAMANIAN, M., Effect of silicon content on the microstructure and properties of Fe–Cr–C hardfacing alloys, **Journal of Mater Science**, vol 45, p. 842-849, November, 2010.

BERNS, H. Comparison of wear resistant MMC and white cast iron. **WEAR**, Vol. 254, pp. 47-54, 2003.

BESWICK, J., Effect of Prior Cold Work on the Martensite Transformation in SAE 52100, **Metallurgical Transactions A**, vol. 15A, p. 299, February, 1984.

BESWICK, J. M. Fracture and Fatigue Crack Propagation Properties of Hardened 52100 Steel., **METALLURGICAL TRANSACTIONS A**, outubro de 1989, Vol. 20A, pp. 1961-1973.

BHADESHIA, H. K. D. H., EDMONDS, D.V., Tempered martensite embrittlement: Role of retained austenite and cementite, **Metal Science**, June, 1979, p 325 – 334.)

BHADESHIA, H. K. D. H., Tempered martensite, www.cam.ac.uk – 08/07/2006

BHADESHIA, H.K.D.H., Bainite in Steels, the Institute of Materials, London, U.K., 1992.

BHADESHIA, H. K. D. H., Steels for bearings, **Progress in materials Science**, May, 2011, vol. 57(p 268 – 435.)

BORGENSTAM, A., HILLERT, M., AGREN, J., 2009, Metallographic evidence of carbon diffusion in the growth of bainite, **Acta Materialia**, 57, p.3242–3252, 2009.

BRADLEY, J.R.; AARONSON, H.I.; **Metallurgical Transactions**, v.12A, p. 1729, October ,1981.

BRIANT, L.C.; BANERJI, S.K., Intergranular failure in steel: the role of grain-boundary composition, **International metals Reviews**, nº4, 1978.

BUTCHWALD, J., HECKEL, An analysis of microstructural changes in 52100 bearing steel during cyclic stressing, **Transactions of ASM**, vol.61, 1968, p. 750-756.

CABALLERO, F. G. e BHADESHIA, H. K. D. H. Very strong bainite. **Current Opinion in Solid State & Materials Science**. 2004, pp. 251-257.

CARVALHO, R.V., **Análise Dinâmica de Rolamento de Esferas**. Campinas: s.n., 2010. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

CHAKRABORTY, J., BHATTACHARJEE, D. e MANNA, I. Austempering of bearing steel for improved mechanical properties. **Scripta Materialia**. 2008, pp. 247-250.

CHEN, Q., WU, X., KE, J., A growth manner of butterfly martensite, **SCIENCE IN CHINA (Series E)**, Vol. 40 No. 6, 1997

CHRISTIAN, J.W., Physical Properties of Martensite and Bainite, **Iron and Steel Inst. Spec. Rep. n°93**. 1965, London, UK.

CLEMONS et al, Effects of Heat Treatments on Steels for Bearing Applications, **Journal of Materials Engineering and Performance**, 592—Volume 16(5) October 2007.

COSTA E SILVA, A. L.; MEI, P. R, Aços e Ligas Especiais, 3ª Ed., Eletrometal S/A Metais Sumaré, SP, 2006.

DARKEN, L.S., Diffusion of carbono in austenite with a discontinuity in composition, **Metals Technology**, pp. 430-438, September, 1948.

DURAND-CHARRE, M. Microstructure of steels and cast irons. [trad.] James H Davidson. s.l. : Springer Verlag, 2004.

DIETER, G. E., Mechanical Metallurgy, SI Metric Edition, MacGraw – Hill Book Company, 1988.

EBRAHIMI, F.Z., KRAUSS, G., The Evaluation of Tempered Martensite Embrittlement in 4130 Steel by Instrumented Charpy V-Notch Testing, **Metallurgical Transactions A**, Vol. 14A, June, 1983.

Eliaz, N. et al, Characteristics of hydrogen embrittlement, stress corrosion cracking and tempered martensite embrittlement in high – strength steels, **Engineering Failure Analysis**, April, 2002, v9, p 167 – 184.

FURUHA, T, MORITO, S e MAKI, T. Morphology, substructures and crystallography of lath martensite in Fe-C alloys. **J. Phys. IV** France. 2003, pp. 255-258.

GHOSH, S., Rate-controlling parameters in the coarsening kinetics of cementite in Fe–0.6C steels during tempering, **Scripta Materialia**, vol. 63, p. 273–276, 2010.

GOLDENSTEIN, H., Bainita nos aços, In: BOTT, I.; RIOS, P.; PARANHOS, R. **Aços: perspectivas para os próximos 10 anos**. Rio de Janeiro: ISBN, p.77-88, 2002.

GOMES DA SILVA, W., CUMINO, R.S., GOLDENSTEIN, H., Teores controlados de austenita retida em aço DIN 100Cr6 e seu efeito, **Metalurgia & Materiais**, pp.520 – 525, setembro, 1997.

GUILLOT, M., DUDRAGNE, G., Optimisation of the thermal treatment of a roller bearing steel 100 Cr 6. Memoires Etudes Scientifiques Rev. Metallurg., 79:493, 1982.

GUIMARÃES, J.R.C., RIOS, P.R., Initial Nucleation Kinetics of Martensite Transformation, **Journal of Materials Science**, 2008

GUIMARÃES, J.R.C.; RIOS, P.R., Unified Model for Plate and Lath Martensite with Athermal Kinetics, **Metallurgical and Materials Transactions A**, Vol. 41A, p.1928, August 2010.

GUIMARÃES, J. R. C.. Conceituação, Cinética e Morfologia da Transformação Martensítica em Aços. **Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales**, Vol.1 (1981), nº 1, 3-9.

HAN, K., EDMONDS, D.V., SMITH, G.D.W, Optimization of Mechanical Properties of High-Carbon Pearlitic Steels with Si and V Additions, **Metallurgical and Materials Transactions A**, Vol. 32 A, p. 1313, June, 2001.

HARISH et al, Microstructural study of cryogenically treated En 31 bearing steel, **journal of materials processing technology** , 2009, p. 3351–3357, 2009.

HEHEMAN, R.F., KINSMAN, K.R., AARONSON, K.I., A Debate on the Bainite Reaction, **Metallurgical Transactions**, Vol.3, p. 1077, May, 1972.

HERTZBERG. W. , Deformation and fracture mechanic of engineering materials, 4th Edition, John Wiley & Sons, 1996.

HONEYCOMB, R.W.K, Aços: microestrutura e propriedades, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1982.

HORN, R.M., RITCHIE, R.O., Mechanism of tempered martensite embrittlement in low alloy steel, **Metallurgical Transactions A**, v.9, p1039-53, August, 1978

HSU, T.Y., YEXIN, C., e WEIE, C., Effect of Isothermal Martensite on Properties of an AISI 52100 Ball Bearing Steel, **Metallurgical Transactions A**, v.18A, p.1531, August, 1987.

Hyde, R.S.; Matlock, D.K.; Krauss, G., Quench Embrittlement: Intergranular Fracture Due To Cementite and Phosphorus in Quenched Carbon and Alloy Steels, 40th **MWSP Conf. Proc.**, ISS, 1998, p 921 – 928.

INDECO: www.indeco.com.br-07/julho/2011.

JANG, J. H. et al, **ε** carbide in alloy steels: first principles assessment, **Scripta Materialia**, v. 63, pp. 121-123, 2010.

JATCZAK, F.C., Retained Austenite and Its measurement by X-Ray Diffraction, SAE Congress, Detroit, February, 25-28, 1980.

JIEWU, Z., YAN, X. e LIU, Y. Lath martensite in 1,4%C ultra-high carbon steel and its grain size effect, **Materials Science and Engineering A**. 2004, Vol. 385, pp. 440-444.

KIM, D., SPEER, J.G., DE COOMAN, B.C., Isothermal Transformation of a CMnSi Steel Below the MS Temperature, **Metallurgical and Materials Transactions A**, December, 2010.

KO, T.; COTTRELL, S.A., **J. Iron and Steel Inst.**, vol.172, p.307, 1952,

KOIAMA, S., et al, **Journal of Japan Institute Metals**, v.35, p. 1089, 1971

KOZESCHNIK, E.; BHADESHIA, H.K.D.H , Influence of silicon on cementite precipitation in steels, **Materials Science and Technology**, Vol. 24, Nº 3, p.343, 2008.

KRAUSS, G.; Martensite in steel: strength and structure. **Materials Science and Engineering A**. 1999, Vols. 273-275, pp. 40-57.

KRAUSS,G., Deformation and fracture in martensitic carbon steels tempered at low temperatures, **Metallurgical and Materials Transactions B**, vol.32-B, p. 205, april, 2001.

KUMAR, R. et al, Plasma nitriding of AISI 52100 ball bearing steel and effect of heat treatment on nitrided layer, **Bull. Mater. Sci.**, Vol. 34, No. 1, pp. 153–159 Indian Academy of Sciences, February, 2011.

LEE, K. B., On intergranular tempered martensite embrittlement, **Scripta Metallurgica et Materialia**, abril, 15, 1995, v32, n8, p 1197 – 1201.

LEE, S. et al, Correlation of microstructure and tempered martensite embrittlement in two 4340 steel, **Metallurgical Transactions A**, v. 20A, pp. 1089, 1989.

LEE, W. S., SU, T. T., Mechanical properties and microstructural features of AISI 4340 high strength alloy steel under quenched and tempered conditions, **Journal of Materials Processing Technology**, março, 15, 1999, v 87 , n 1-3, p 198 – 206.

LIN, T., EVANS, A. G. e RITCHIE, R. O. Statistical Analysis of Cleavage Fracture Ahead of Sharp Cracks and Rounded Notches, **Acta Metall.** Vol. 34, pp. 2205-2216, 1986

LIU, D. G. et al, Effect of tempering temperature and carbide free bainite on the mechanical characteristics of a high strength low alloy steel, **Materials Science & Engineering A**, maio, 2004 , v 371, p 40 – 44.

LIU, Z. ; AGREN,J., Morphology of Cementite Decomposition in an Fe-Cr-C Alloy , **Metallurgical Transactions A**, Vol.22A, p.1753, August, 1991.

LUZGINOVA, N., Microstructure and Transformation Kinetics in Bainitic Steel, Delft, 2008. Tese (PhD) Technische Universiteit Delft

MACCIEJEWSKI, J.; REGULSKI, C.; Fracture assessment of martempered and quenched and tempered alloy steel, **Journal of Failure Analysis and Prevention**, Vol.9, p. 397-408, 2009.

MALAKONDAIAH, G. et al, Ultra high-strength low-alloy steels with enhanced fracture toughness, **Progress in materials Science**, v.42, p. 209-242, 1997.

MEDANHA, A. **ESTUDO DA RESISTÊNCIA À FRATURA DO AÇO FERRAMENTA AISI D2**. São Paulo: s.n., 2004. Dissertação de Mestrado apresentada a Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

MERLANO, N.; JAMES, B.A.; MATLOCK, D.K.; Effects of Tempering and Residual Element content on Mechanical Properties of 5160 Steel, Speich Symposium Proceedings, 1992, p 101-109.

MEYERS, M. A., CHAWLA, K. K. Mechanical Behavior of Materials. Second Edition. Cambridge : Cambridge University Press, 2009.

MEYERS, M.A., On the Growth of Lenticular Martensite, **Acta Metallurgica**, Vol.28, p. 757-770, 1980.

MINTZ, B.; TURNER, J.P., The Influence of Silicon on the Impact and Tensile Properties of Steels, **Metallurgical Transactions A**, Vol. 9A, p. 1611, November, 1978.

MINTZ, B., The Influence of Martensite on the Strength and Impact Behavior of Steel, **Metallurgical and Materials Transactions A**, vol. 28A, p. 2073, October 1997.

MIYAMOTO et al, Effect of partitioning of Mn and Si on the growth kinetics of cementite in tempered Fe–0.6 mass% C martensite, **Acta Mater.** 55, 5027 – 2007.

MORRA, P. V. et al, Decomposition of Iron Based Martensite, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Vol. 64, P. 905-914, 2001.

NAKASHIMA, A., LIBSCH, J. F., Fracture mechanism of tempered martensite embrittlement, **Transactions ASM**, abril, 1961, v 53, p 753.

NAKAZAWA, K., KRAUSS, G., Microstructure and Fracture of 52100 Steel. **Metallurgical Transactions A**. Maio de 1978, Vol. 9A, pp. 681-689.

NOVAES DA CONCEIÇÃO, I., **Fracture behavior of high carbon steels**. London, 1982-165p. Tese (PhD) University of London - Imperial College, Londres, UK, 1982.

OHMORI, Y; TAMURA, I; Epsilon carbide precipitation during tempering of plain carbon martensite, **Metallurgical Transactions A**, Vol.23A, pp. 2.737, October, 1992.

PADMANABHAN, R.; WOOD, W.E., Precipitation of ϵ Carbide in Martensite, **Materials Science and Engineering**, 65, p. 289-297, 1984.

PENHA, R.N., **Modelagem do Processo de Revenimento por Redes Neurais**. São Carlos: s.n., 2001. Tese de Doutorado - Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo.

PIETIKAINEN, J., Considerations about tempered martensite embrittlement, **Materials Science and Engineering A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing**, dezembro, 1999, v A 273 – 275, p 466 – 470.

PIETIKAINEN, J., Observations about tempered martensite embrittlement, **Scandinavian Journal of Metallurgy**, fevereiro, 2005, v 34, n 1, p 1 – 6.

PIVATO, P.R.N.; ABDALLA, A.J.; BAPTISTA, C.A.R.P.; HASHIMOTO, T.M.; PEREIRA, M.S.; ANAZAWA, R.M.; Estudo comparativo do comportamento em tração e fadiga de aços com microestrutura multifásica. In: 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil

PORTER, D. A. e EASTERLING, K E. Phase Transformation in Metals and Alloys. SECOND EDITION. s.l. : CHAPMAN & HALL, 1992

RAMOS, D.R. **Investigação de Novas Rotas de Tratamento Térmico em Aço para Rolamento**. São Paulo: s.n., 2010. Dissertação de Mestrado - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

REED-HILL, R. E., Princípios de Metalurgia Física, Segunda edição – Guanabara Dois – 1982.

REGULY, A.; STROHAECKER, T.R.; KRAUSS, G.; MATLOCK, D.K., Quench Embrittlement of Hardened 5160 Steel as Function of Austenitizing Temperature, **Metallurgical and Materials Transactions A**, Janeiro, 2004, v 35A, p 153 – 162.

RITCHIE, R. O. e KNOTT, J. F. On the Influence of High Austenitizing Temperature and "Overheating" on Fracture and Fatigue Crack Propagation in Low Alloy Steel. **Metallurgical Transactions**. Março de 1974, Vol. 5, pp. 782-785.

RUANO, O. A., OYAMA, T., SHERBY, O.D., The Ultrahigh Ductility of an Ultrahigh Carbon Steel Containing 3%Si, **Materials Science Forum** Vols. 539-543 pp 4801-4806 (2007).

SANTANA DA SILVA, W. **Estudo da Tenacidade à Fratura do Aço Rápido M2 Fundido, Modificado e Tratado Termicamente**. São Paulo: s.n., 2001. Dissertação de Mestrado - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

SANTOS, D. B.; BARBOSA, R.; DUARTE, D. M.; OLIVEIRA, P. P.; PERELOMA, E. V.; Produção, Desempenho Mecânico e Caracterização Microestrutural do Aço Alto C-Si-Mn-Cr Laminado a Quente Apresentando Efeito TRIP, Contribuição técnica ao 44º Seminário de Laminação - Processos e Produtos Laminados e Revestidos, 16 a 19 de outubro de 2007, Campos do Jordão – SP, Brasil.

SANTOS, C.N., **Aspectos Cristalográficos da Transformação Martensítica de uma liga Fe-27%Ni**. Rio de Janeiro: s.n., 2008. Tese de Doutorado – Instituto Militar de Engenharia.

SARIKAYA, M., JHINGAN, A.K., THOMAS, G., Retained Austenite and Tempered Martensite Embrittlement in Medium Carbon Steels, **Metallurgical Transactions A**, Vol. 14A, p. 1121, June, 1983.

SATO, H., ZAEFFERER, S., WATANABE, Y., In-situ Observation of Butterfly-type Martensite in Fe-30mass%Ni Alloy during Tensile Test Using High-resolution EBSD, **ISIJ International**, vol. 49, nº 11, p. 1784-1791, 2009.

SHERBY, O. D., et al. Revisiting the Structure of Martensite in Iron-Carbon Steels. **Materials Transactions**. 9 de 2008, Vol. 49, pp. 2016-2027.

SHERMAN et al, Characterization of the Carbon and Retained Austenite Distributions in Martensitic Medium Carbon, High Silicon Steel, **Metallurgical and Materials Transactions A**, 1698— v. 38A, August 2007.

SHIBATA, A., et al. The Origin of Midrib in Lenticular Martensite. **Materials Transactions**. 2008, Vol. 49, pp. 1242-1248.)

SHLYAKMAN et al, A Method for determining constant C in the Hollomon Parameter, **Metal Science and Heat Treatment**, Vol. 52, Nos. 9 – 10, 2010.

SHTREMEL, M.A., ANDREEV, Y.G., KOZLOV, D. A., Structure and Strength of Lath Martensite, **Metal Science and Heat Treatment**, Vol. 41. No.v. 3 - 4. 1999.

SILVA, P. R. T., **Análise do comportamento em fadiga do aço SAE 52100 sob diferentes condições microestruturais**. Porto Alegre : s.n., 2001. Tese de Doutorado - UFRGS - Escola de Engenharia - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais - PPGEM.

STOJKO, A. et al, Isothermal Martensite Formation at Sub-Zero Temperatures, **18th IFHTSE Congress**, July 26-30th, Rio de Janeiro, RJ, 2010.

SPANOS, G., KRAL, M.V., The proeutectoid cementite transformation in steels, **International Materials Reviews** VOL 54 NO 1 19, 2009.

SPEER, J.G., RIZZO, F.C, MATLOCK, D.K. and EDMONDS, D.V., The “quenching and partitioning” process background and recent progress, **Materials Research**, Vol. 8, No. 4 pp. 417-423, 2005.

SPEER, J. G.; MATLOCK, D.K; DE COOMAN, B.C. and SCHROTH, J.G. Carbon partitioning into austenite after martensite transformation: **Acta Mater**. Vol. 51 (2003), pp. 2611-2622.

SPEICH, G. R. e LESLIE, W.C. Tempering of steel. **Metallurgical and Materials Transactions**. maio de 1972, Vol. 3, pp. 1043-1054.

THADHANI, N.N.; MEYERS, M.A., Kinetics of isothermal martensitic transformation, **Progress in Materials Science**, 1986, vol. 30, pg. 1-37.

TOKIMATSU, R. C.; FERREIRA, I.; A complexidade do mecanismo de fragilização da martensita revenida, contribuição técnica apresentada no 50º Congresso Anual da ABM-01 a 04 de outubro de 1995.

UMEMOTO, M.; YOSHITAKE, E.; TAMURA, I; The morphology of martensite in Fe-C, Fe-Ni-C and Fe-Cr-C alloys, **Journal of Materials Science**, 18, p. 2893-2904, 1983.

VAN DE SANDEN, J. Martensite Morphology of Low Alloy Commercial Steels. Practical Metallography. pp. 238-249, 1980.

VANDER VOORT, G. F. METALLOGRAPHY PRINCIPLES AND PRACTICE. s.l. : ASM INTERNATIONAL, 2007.

VATAVUK, J; et al, Efeito da morofologia e do número de partículas de grafita na fratura de ferros fundidos com matriz ferrítica. **Metalurgia-ABM**. 386, Vol. 46, pp. 66-70, 1990.

VERHOEVEN, J D e GIBSON, E D. The Divorced Eutectoid Transformation in Steel. **Metallurgical And Materials Transactions A**., Vol. 29A, pp. 1181-1189, Abril de 1998.

WILSHAW, T.R., RAU, C.A., TETELMAN, A.S. – A general model to predict the elastic-plastic stress distribution and fracture strength of notched bars in plane strain bending, **Engineering Fracture Mechanics**, vol.1, pp.831-838, 1968.

WINCHELL, P.G., CHEN, P. C.: **Metall. Trans. A**, vol. IIA, pp. 1333-39, 1980,.

WISE, J.P. & KRAUSS, G., A thermodynamic Approach to Eliminating Quench Embrittlement, 41st MWSP Conf. Proc., ISS, 1999, v XXXVII, p 377 – 385.

WOZNIAK, T. Z., Acoustic phenomena near MS in hypereutectoid steels, **Materials Characterization**, 2008, Vol. 56, pg.708-716

YAGITA , K; OHKI, C., Plasma Nitriding Treatment of High Alloy Steel for Bearing Components, **NTN TECHNICAL REVIEW** No.78, 2010

ZENER, C., Kinetics of Decomposition of Austenite, **Metals Technology**, 1946.

ZHANG, H. et al, The tempering behavior of granular structure in a Mn-series low carbon steel, **Materials Science and Engineering A**, 528, p. 920–924, 2011.

ZHAO, L., et al. Cementite dissolution at 860°C in an Fe-Cr-C steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**. Junho de 2006, Vol. 37A, pp. 1841-1850.

ZHAO, J. e NOTIS, M. R., Continuous cooling transformation kinetics versus isothermal transformation kinetic of steels: a phenomenological rationalization of the experimental observations. **Materials Science and Engineering**. 1995, Vol. R15, pp. 135-208

ZHU, Y. et al, Effects of cryogenic treatment on mechanical properties and microstructure of Fe-Cr-Mo-Ni-C-Co alloy, **Journal of the Cent. South Univ. Technol.**,15, p. 454–458 (2008)

ANEXO A – RESULTADOS PRELIMINARES

NITRETAÇÃO

Figura 1A – Esquema do tratamento térmico e termoquímico de nitretação.

Foi realizado tratamento termoquímico de nitretação em uma amostra de cada material: 52100 comercial e 52100 modificado. As amostras foram previamente temperadas e revenidas. O tratamento de têmpera e revenimento foi realizado austenitizando-se as amostras em 865°C, por uma hora e resfriando-as em óleo a 120°C e imediatamente em nitrogênio líquido (-196°C) durante doze horas. O revenimento foi realizado em 400°C por noventa minutos. As amostras foram, posteriormente, nitretadas a gás, em forno contendo atmosfera de NH₃ e Argônio, por doze horas em 560°C.

Antes do tratamento de nitretação as amostras apresentavam dureza de 59HRC para o aço modificado e 55 HRC para o aço comercial. As amostras foram usinadas na forma cilíndrica com diâmetro de 10,0mm.

A figura 2A apresenta a micrografia das amostras nitretadas.

Figura 2A – Micrografia das amostras nitretadas. a) 52100 comercial. b) 52100 modificado. Camada de nitretos e microestrutura constituída de martensita revenida e carbonetos. Ataque: nital 3%.

Observou-se que a camada nitretada (camada branca) da amostra do aço modificado apresentava menor espessura que a do aço comercial. A precipitação de carbonetos, na matriz, abaixo da camada nitretada, foi mais intensa para o aço modificado que para o aço comercial, justamente devido à presença de Si. Elementos como C, Si e Al tendem a impedir a entrada do nitrogênio, fazendo com que as camadas de nitretação sejam menores que as que ocorrem em aços com baixos teores destes elementos.

Foi realizado ensaio de dureza em HRC ao longo da matriz das amostras cujos resultados estão no esquema da figura 3A. Os resultados apresentados são a média de três medidas na região indicada. Como a medida foi realizada após a foto e a amostra foi destruída com ensaio de desgaste, as indentações não aparecem. A dureza da camada não foi medida pois as cargas necessárias, em HV são muito pequenas e o equipamento Vickers disponível tem carga mínima de 300g, HV0,3.

Figura 3 A – Mapeamento de dureza das amostras nitretadas: a) 52100 comercial. b) 52100 modificado.

O aço SAE/AISI 52100 modificado apresentou maior dureza na matriz, mesmo após um tratamento de doze horas em temperatura maior que a temperatura de revenimento (560°C). Analisando a dureza abaixo da camada de nitretos, considerando uma camada de difusão após a camada branca, nota-se que a dureza caiu apenas 2 HRC em relação ao estado anterior à nitretação que era de 59HRC,

ao passo que o aço comercial apresentou um decréscimo de 9HRC, isto é, decresceu de 55 HRC para 46 HRC, na interface. Isto sugere que o carboneto ϵ ainda se encontra estável após 12 horas na temperatura de 560°C.

As figuras 4A a 6A apresentam as análises de MEV das amostras nitretadas.

Figura 4A – Análises de MEV das amostras nitretadas: a) 52100 comercial. b) 52100 modificado.

Figura 5A – Medida da espessura da camada nitretada (camada branca). a) 52100 comercial. b) 52100 modificado.

A camada branca de nitretos do aço comercial apresentou profundidade de 32,4 μm e a camada do aço modificado apresentou 24,0 μm . O aço comercial apresenta uma região com porosidade, variando entre 12 μm a 15 μm , enquanto o

aço modificado apresentou uma região de oxidação (8,5 μ m), provavelmente devido ao processo de nitretação gasosa.

Figura 6A – Imagem de MEV da região da interface entre a camada branca e a camada de difusão. a) 52100 comercial. b) 52100 modificado.

Pelas imagens da figura 6A é possível observar uma precipitação de nitretos e carbonetos mais grosseiros na camada de difusão do aço comercial.

Foi realizada análise de EDS nas regiões superior e inferior da camada branca, bem como na região da interface da camada de difusão, para a amostra do aço 52100 comercial conforme as figuras 7A a 10A.

Figura 7A – Imagem de MEV apresentando as regiões analisadas por EDS da amostra de aço 52100 comercial: EDSC2 – região superior da camada branca, EDS- região inferior da camada branca, EDS CI: Região da interface com a camada de difusão.

Pela figura 7A, nota-se a porosidade da região superior da camada nitretada do aço AISI/SAE 52100 comercial.

Figura 8A – Análise de EDS da região superior da camada branca (EDS C2) da amostra do aço 52100 comercial.

Figura 9A – Análise de EDS da região inferior da camada branca (EDS C2) da amostra do aço 52100 comercial.

Figura 10A – Análise de EDS da região da interface (EDS CI) da amostra do aço 52100 comercial.

Pelas análises de EDS, nota-se a presença do nitrogênio na região chamada de interface (EDS CI), o que confirma a existência de uma camada de difusão abaixo da camada branca de nitretos, porém, seria necessária uma análise com energia de feixe em torno de 5 Kev para melhor definição do pico do nitrogênio.

Foi realizada análise de EDS nas regiões superior e inferior da camada branca, bem como na região da interface da camada de difusão, para a amostra do aço 52100 modificado, conforme as figuras 11A a 14A.

Figura 11A - Imagem de MEV apresentando as regiões analisadas por EDS da amostra de aço 52100 modificado: EDS M2 – região superior da camada branca, EDS- região inferior da camada branca, EDS MI: Região da interface com a camada de difusão.

Figura 12A - Análise de EDS da região superior da camada branca (EDS M2) da amostra do aço 52100 modificado.

Figura 13A - Análise de EDS da região inferior da camada branca (EDS) da amostra do aço 52100 modificado.

Figura 14A - Análise de EDS da região da interface (EDS MI) da amostra do aço 52100 modificado.

Pelas análises de EDS, observa-se a ocorrência do pico K α do Si, na camada nitretada do aço modificado, com amplitude muito superior ao que ocorre no aço

comercial. Existe a probabilidade de formação do nitreto de Si. Seria necessário um estudo da termodinâmica para verificação desta possibilidade e um estudo em microscopia eletrônica de transmissão para comprovação. A presença do pico K α do oxigênio confirma a presença de uma camada de óxido na parte superior da camada branca. Nota-se também o pico K α do manganês com maior amplitude, na parte superior da camada de nitretos.

Pelas análises de EDS, nota-se a presença do nitrogênio na região chamada de interface (EDS MI), o que confirma a existência de uma camada de difusão abaixo da camada branca de nitretos, também para o aço modificado. Seria necessária uma análise com energia de feixe em torno de 5 Kev para melhor definição do pico do nitrogênio.

Pelas análises acima, chega-se à conclusão que a estrutura da camada e as propriedades mecânicas do aço modificado são superiores às do aço comercial.

A análise das amostras nitretadas permite concluir que a presença do silício levou a uma grande resistência ao decréscimo de dureza da matriz do aço modificado após o tratamento de nitretação a gás durante doze horas em 560°C. O aço comercial apresentou uma camada branca maior, porém, com porosidade. O tratamento de nitretação ideal, seria a nitretação a plasma que por apresentar tempos de patamar mais curtos e menores temperaturas de tratamento, possibilitariam maior dureza de matriz. O processo de nitretação a plasma permitiria também a isenção da camada branca ou o controle de sua espessura, de acordo com a aplicação da peça. Pelas análises do material modificado submetido à nitretação a gás, conclui-se que o seu desempenho seria ainda superior no caso de nitretação a plasma.

ANEXO B – TRABALHO COMPLEMENTAR- ESTUDO DA FMR NO AÇO 1570

B1.Fragilização da martensita revenida (FMR)

Foi realizado um estudo preliminar do fenômeno da fragilização da martensita revenida (FMR), para uma possível comparação com os aços utilizados neste trabalho porém, verificou-se que as propriedades do aço 1570, principalmente com relação à energia absorvida no ensaio de impacto, são muito diferentes dos dois aços 52100. Pelos resultados interessantes que este aço apresentou, os mesmos são apresentados nesta seção.

O material 1570 foi fornecido no estado bruto de laminação, conforme a figura 1B.

Figura 1B – Micrografia do aço 1570 bruto laminado. Microestrutura perlítica. Ataque: nital 3%. (500X)

O aço foi fabricado pela Gerdau-Açominas. Este aço foi fabricado em alto forno, passando por conversor L.D. e desgaseificação a vácuo. O aço foi acalmado ao alumínio. A estrutura de partida do aço 1570 foi bruto de laminação. A composição química do aço está na tabela B.1 e os resultados das análises de microinclusões está na tabela B.2.

Tabela B.1 – Composição química do aço 1570

	C	Mn	Si	P	S	Cr
1570	0,72	1,67	0,56	0,032	0,016	0,02
Ni	Mo	Cu	Al	Sn	Nb	
-	-	-	0,041	0,002	0,001	

Tabela B.4 – Análise de microinclusões conforme ASTM E 45

SÉRIE FINA					SÉRIE GROSSA			
AÇO	A	B	C	D	A	B	C	D
1570	1	1	1	1	0	0	0	0

Foram usinados corpos-de-prova de impacto e tração, conforme normas ASTM A 370a 2007 e ASTM E 23 ed. 07a 2007, respectivamente. Foram utilizados corpos-de-prova de tração cilíndricos com L_0 de 50mm. Os corpos - de- prova foram usinados com um milímetro a mais em todas as dimensões e uma camada de cobre foi eletrodepositada para evitar a descarbonetação. A figura 2B mostra o esquema de tratamento utilizado.

Figura 2B – Esquema de tratamento térmico para o estudo da fragilização da martensita revenida. Tr: 250°C , 350°C , 400°C e 450°C .

Após os tratamentos, os corpos-de-prova foram usinados para as dimensões finais conforme normas supracitadas. Os corpos-de-prova de impacto foram usinados com entalhe em U. Após a usinagem final foi realizado ainda uma sequência de lixamento para retirar a tensão residual causada pela usinagem, com lixas 400, 600 e 1000. Foi realizada a medida de rugosidade (R_a), por meio de equipamento Mitutoyo Surfacetest-211. O resultado foi de $1,00\mu\text{m}$ a $1,30\mu\text{m}$, considerado bom. Foram calculadas as temperaturas $M_s:180^{\circ}\text{C}$ e $M_f:-35^{\circ}\text{C}$, por meio das equações de Andrews (1965).

Figura 3B - Variação de energia absorvida em função da temperatura de revenimento para o aço 1570.

Figura 4B – Variação da austenita retida em função da temperatura de revenimento, para o aço 1570.

Figura 5B - Imagens de MEV dos corpos-de-prova de impacto do aço 1570 revenidos em 250°C: a) Microestrutura: martensita b) Superfície de Fratura : micromecanismo intergranular – 74J – 56HRC.

O aço 1570 revenido em 250°C, pelas imagens de MEV, apresenta microestrutura de martensita revenida e micromecanismo de fratura intergranular, o que sugere que, realmente, não ocorreu precipitação relevante. O micromecanismo apresentado é típico para aços temperados e revenidos em baixa temperatura. Nesta temperatura de revenimento não houve ocorrência da FMR, pela análise da energia absorvida no ensaio de impacto (74J). Isto comprova que nem sempre o micromecanismo de fratura está relacionado ao aspecto frágil ou dútil da fratura.

Figura 6B– Análise de EDS da matriz do corpo-de-prova de impacto do aço 1570 revenido em 250°C.

A análise de MEV da matriz do aço 1570, revenido em 250°C apresenta um pico K α do Si de baixa amplitude.

Figura 7B - Imagens de MEV dos corpos-de-prova de impacto do aço 1570 revenidos em 350°C: a) Microestrutura: martensita b) Superfície de Fratura : micromecanismo intergranular – 16 J – 50HRC .

As imagens de MEV da amostra do aço 1570 revenida em 350°C revelam estrutura de martensita revenida e micromecanismo de fratura intergranular. Esta condição está associada à ocorrência da FMR, detectada pela redução da energia absorvida no ensaio de impacto, de 74J (250°C) para 16J na temperatura de revenimento de 350°C. A amostra apresentou uma decomposição térmica de austenita retida, de 5,2% para 1,2%. A curva da variação do teor de austenita retida em função da temperatura de revenimento, para o aço 1570 demonstra que em 350°C, existe a austenita decomposta e uma parcela ainda retida, o que sugere a conformidade com a teoria de Horn e Ritchie (1978) para o mecanismo da FMR, no

qual existe a combinação da contribuição da austenita decomposta em cementita com a instabilidade mecânica da austenita ainda retida. Estas características sugerem que o mecanismo da FMR, neste caso, ocorreu devido à decomposição térmica da austenita retida, em filmes finos de cementita inter-ripas e, instabilidade mecânica da austenita não decomposta, além da segregação de elementos como o P e S, no contorno de grão austenítico prévio, o que levou ao micromecanismo de fratura intergranular. Estas conclusões estão de acordo com os trabalhos da literatura (BHADESHIA, EDMONDS, 1979; REGULY et al, 2004; MERLANO et al, 1992; HORN, RITCHIE, 1978). A conclusão que a cementita está em forma de filmes finos é devido a não detecção por MEV de nenhum outro tipo de precipitado. Os resultados da análise da austenita retida por difração de raios-X, para o aço 1570, estão na figura 4B.

Figura 8B – Análise de EDS da matriz do corpo-de-prova de impacto do aço 1570 revenido em 350°C.

A análise de EDS da matriz não mostra nenhuma alteração que possa explicar o fenômeno da FMR.

Figura 9B - Imagens de MEV dos corpos-de-prova de impacto do aço 1570 revenidos em 450°C: a) Microestrutura: martensita b) Superfície de Fratura : micromecanismo intergranular com alguns pontos de “dimples” e quase-clivagem.

As imagens de MEV da amostra do aço 1570, revenida em 450°C, revelam microestrutura de martensita revenida e micromecanismo de fratura intergranular com alguns pontos apresentando dimples e quase-clivagem. Esta condição está relacionada à energia absorvida no ensaio de impacto de 68J com dureza de 42HRC. Essa condição mecânica sugere que ainda houve influência da FMR, nesta temperatura de revenimento, pois para a temperatura de revenimento de 250°C, a amostra apresentava dureza de 56HRC com energia absorvida de 74J. O

micromecanismo puntual de dimples sugere que a partir desta temperatura ocorreu algum tipo de precipitação em contorno de grão austenítico prévio.

Figura 10B– Análise de EDS da matriz do corpo-de-prova de impacto do aço 1570 revenido em 450°C.

A análise de EDS da matriz do aço 1570, revenido em 450°C, não mostra nenhuma alteração em relação às análises anteriores.

Os resultados para o experimento da FMR com o aço 1570 sugerem que o teor de 0,56% de Si não foi suficiente para retardar ou evitar a fragilização.

B2. Caracterização mecânica do aço 1570

Foram realizados ensaios de tração com corpos-de-prova submetidos ao mesmo tratamento térmico utilizado para o estudo da FMR. Os resultados estão apresentados nas figuras 11B, 12B e 13B.

Figura 11B – Variação do limite de resistência à tração em função da temperatura de revenimento para o aço 1570.

Figura 12B – Variação do limite de escoamento em função da temperatura de revenimento para o aço 1570

Figura 13B – Variação do alongamento em função da temperatura de revenimento para o aço 1570.

Os experimentos com o aço 1570 mostram que este material apresenta ótima combinação de resistência ao impacto, dureza e resistência mecânica, quando é evitada a temperatura crítica de 350°C.

ANEXO C – MEV

As análises de MEV foram realizadas por elétrons secundários pois no detector Everhard – Thornley, polarizado positivamente para capturar os elétrons secundários, cuja energia é menor que 50 eV, também são detectados elétrons retroespalhados (“backscattered electrons”), que possuem alta energia (próximas a do feixe incidente-20keV) porque são elasticamente espalhados. Justamente devido ao espalhamento elástico (conservação de energia), são muito influenciados pelo número atômico dos elementos e, portanto são responsáveis pelo contraste com relação à composição química. Os elétrons secundários são sensíveis à topografia. A figura 1C apresenta um esquema de interação do feixe de elétrons incidente com a amostra.

Figura 1C– Interação do feixe de elétrons com a amostra.(MALISKA, 2005)

As análises de EDS dos precipitados foram realizadas com um aumento suficiente para que houvesse menos influência possível das informações oriundas da matriz, ou seja, fora do “range” de Kanaya-Okayama (R_{k-o}). O range de Kanaya-Okayama é a região da gota de interação que apresenta o maior raio, de onde são

emitidos os elétrons retroespalhados e os raios -X. Foi calculado o R_{k-o} para o ferro por meio da equação (1c):

$$R_{k-o} = 0,0276 A.E_0^{1,67} / Z^{0,89} . \rho \quad (1c)$$

Onde, A é o número de massa do ferro (55,847 g), E_0 é a energia do feixe incidente (20 keV), Z é o número atômico do ferro (26) e ρ é a densidade (7,87 g/cm³). O cálculo teve como resultado um range de Kanaya - Okayama de 1,6 μ m. A figura 2C apresenta o R_{k-o} com relação à gota de interação, pela simulação de Monte-Carlo, cujo resultado foi de 1,8 μ m.

Figura 2C – Simulação de Monte-Carlo para o range de Kanaya-Okayama, considerando o Fe, com energia de feixe de 20kev.

ANEXO D – SIMULAÇÃO DO THERMOCALC

AÇO 52100 COMERCIAL

Conditions:

T=1138, N=1., P=101325, W(C)=1E-2, W(SI)=2.5E-3, W(MN)=3.2E-3,
W(CR)=1.35E-2, W(NI)=4E-4, W(MO)=1E-4, W(CU)=1E-4, W(AL)=1.9E-4

DEGREES OF FREEDOM

Temperature 1138.00, Pressure 1.013250E+05

Number of moles of components 1.00000E+00, Mass 5.36913E+01

Total Gibbs energy -5.24651E+04, Enthalpy 3.33510E+04, Volume 7.07693E-06

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.stat
AL	3.7808E-04	1.9000E-04	1.7640E-09	-1.9071E+05	SER
C	4.4702E-02	1.0000E-02	1.3677E-01	-1.8824E+04	SER
CR	1.3940E-02	1.3500E-02	1.6405E-04	-8.2464E+04	SER
CU	8.4492E-05	1.0000E-04	1.4368E-05	-1.0551E+05	SER
FE	9.3257E-01	9.7001E-01	3.8469E-03	-5.2613E+04	SER
MN	3.1274E-03	3.2000E-03	3.9072E-06	-1.1783E+05	SER
MO	5.5963E-05	1.0000E-04	2.2621E-06	-1.2300E+05	SER
NI	3.6593E-04	4.0000E-04	1.0052E-06	-1.3067E+05	SER
SI	4.7792E-03	2.5000E-03	2.0396E-09	-1.8934E+05	SER

CEMENTITE Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles 1.1194E-02, Mass 4.9879E-01 Mass fractions:

FE 8.25861E-01 MN 6.03157E-03 AL 0.00000E+00

CR 1.00284E-01 MO 3.82125E-04 CU 0.00000E+00

C 6.73869E-02 NI 5.46089E-05 SI 0.00000E+00

FCC_A1#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles 9.8881E-01, Mass 5.3192E+01 Mass fractions:

FE 9.71362E-01 MN 3.17345E-03 AL 1.91782E-04

CR 1.26862E-02 SI 2.52344E-03 CU 1.00938E-04

C 9.46188E-03 NI 4.03239E-04 MO 9.73545E-05

Andrews, 1965, $M_s(^{\circ}\text{C}) = 539 - 423^{\circ}\text{C} - 30,4^{\circ}\text{Mn} - 12,1^{\circ}\text{Cr} - 7,5^{\circ}\text{Mo} - 7,5^{\circ}\text{Si}$

Para a composição calculada, temos $M_s = 111,80^{\circ}\text{C}$

AÇO 52100 MOD

fe c si mn cr ni mo cu al

w(c)=1.06e-2 w(si)=1.74e-2 w(mn)=0.98e-2 w(cr)=1.49e-2

w(ni)=0.13e-2 w(mo)=0.05e-2 w(cu)=0.06e-2 w(al)=0.050e-2

=====

=====

52100mod.emf - Com todos os elementos e fases, exceto o Sn, que não tem no TCFE.

52100mod2.emf - Removi os elementos S, P e O. Sn não tem no TCFE. Todas as fases.

52100mod4.emf - Removi os elementos S, P e O. Sn não tem no TCFE. Só deixei fases líquida, austenita, ferrita, cementita, M7C3, M3C2 e MC.

=====

=====

Conditions:

T=1138, N=1., P=101325, W(C)=1.06E-2, W(SI)=1.74E-2, W(MN)=9.59999999E-3,

W(CR)=1.49E-2, W(NI)=1.3E-3, W(MO)=5.00000001E-4, W(CU)=6E-4,

W(AL)=5E-4

DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 1138.00, Pressure 1.013250E+05

Number of moles of components 1.00000E+00, Mass 5.28185E+01

Total Gibbs energy -5.63747E+04, Enthalpy 2.93412E+04, Volume 6.76919E-06

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.stat
AL	9.7877E-04	5.0000E-04	8.2324E-09	-1.7614E+05	SER
C	4.6614E-02	1.0600E-02	1.6427E-01	-1.7090E+04	SER
CR	1.5136E-02	1.4900E-02	1.3585E-04	-8.4248E+04	SER
CU	4.9871E-04	6.0000E-04	9.5367E-05	-8.7596E+04	SER

FE	8.9338E-01	9.4460E-01	3.6306E-03	-5.3160E+04	SER
MN	9.2296E-03	9.6000E-03	9.0787E-06	-1.0985E+05	SER
MO	2.7527E-04	5.0000E-04	1.2029E-05	-1.0719E+05	SER
NI	1.1699E-03	1.3000E-03	3.0699E-06	-1.2011E+05	SER
SI	3.2722E-02	1.7400E-02	2.5731E-08	-1.6535E+05	SER

CEMENTITE Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles 4.2253E-02, Mass 1.8857E+00 Mass fractions:

FE 8.28107E-01 MN 1.49025E-02 AL 0.00000E+00

CR 8.73320E-02 MO 2.19384E-03 CU 0.00000E+00

C 6.72815E-02 NI 1.83016E-04 SI 0.00000E+00

FCC_A1#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles 9.5775E-01, Mass 5.0933E+01 Mass fractions:

FE 9.48913E-01 MN 9.40368E-03 CU 6.22214E-04

SI 1.80442E-02 C 8.50143E-03 AL 5.18512E-04

CR 1.22183E-02 NI 1.34136E-03 MO 4.37288E-04

=====

=====

Andrews, 1965

$$M_s(^{\circ}\text{C}) = 539 - 423^{\circ}\text{C} - 30,4^{\circ}\text{C} \cdot \text{Mn} - 12,1^{\circ}\text{C} \cdot \text{Cr} - 7,5^{\circ}\text{C} \cdot \text{Mo} - 7,5^{\circ}\text{C} \cdot \text{Si}$$

Para a composição calculada, temos $M_s = 122,16^{\circ}\text{C}$

SIMULAÇÃO PARA O AÇO 52100 COMERCIAL

T	N	P	W(C)	W(SI)	W(MN)	W(CR)	W(NI)	W(MO)	W(CU)	W(AL)
1138	1	101325	1,00E-02	2,50E-03	3,20E-03	1,35E-02	4,00E-04	1,00E-04	1,00E-04	1,90E-04

composição da austenita a T=1138K					
FE	9,71E-01	MN	3,17E-03	AL	1,92E-04
CR	1,27E-02	SI	2,52E-03	CU	1,01E-04
C	9,46E-03	NI	4,03E-04	MO	9,74E-05

	C	Mn	Cr	Mo	Si
wt	9,46E-03	3,17E-03	1,27E-02	9,74E-05	2,52E-03
%w	0,946188	0,317345	1,26862	0,009735	0,252344
	423	30,4	12,1	7,5	7,5

Ms (°C)	111,80
---------	--------

SIMULAÇÃO PARA O AÇO 52100 MOD

T	N	P	W(C)	W(Si)	W(MN)	W(CR)	W(Ni)	W(MO)	W(CU)	W(AL)
1138	1	101325	1,06E-02	1,74E-02	9,60E-03	1,49E-02	1,30E-03	5,00E-04	6,00E-04	5,00E-04

composição da austenita a T=1138K					
FE	9,49E-01	MN	9,40E-03	CU	6,22E-04
SI	1,80E-02	C	8,50E-03	AL	5,19E-04
CR	1,22E-02	NI	1,34E-03	MO	4,37E-04

	C	Mn	Cr	Mo	Si
wt	8,50E-03	9,40E-03	1,22E-02	4,37E-04	1,80E-02
%w	0,850143	0,940368	1,22183	0,043729	1,80442
	423	30,4	12,1	7,5	7,5

Ms (°C)	122,16
---------	--------