ANDRÉ CAETANO MELADO

**Ferros fundidos nodulares de alta resistência obtidos por tratamento térmico
de têmpera e partição: microestrutura e comportamento mecânico**

São Paulo
2018

ANDRÉ CAETANO MELADO

**Ferros fundidos nodulares de alta resistência obtidos por tratamento térmico
de têmpera e partição: microestrutura e comportamento mecânico**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo como requisito
para obtenção do título de Doutor em Ciências
do Programa de Engenharia Metalúrgica e de
Materiais

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Hélio Goldenstein

São Paulo
2018

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

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Melado, Andre Caetano

Ferros fundidos nodulares de alta resistência obtidos por tratamento térmico de têmpera e partição: microestrutura e comportamento mecânico / A. C. Melado -- versão corr. -- São Paulo, 2018.
221 p.

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

1.Têmpera e partição 2.Ferro fundido nodular 3.Transformação bainítica
4.Tenacidade à fratura 5.Fadiga I.Universidade de São Paulo. Escola
Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Hélio Goldenstein pela valiosa orientação, não apenas na realização desta pesquisa, mas também na minha vida acadêmica.

Ao Arthur Nishikawa pelo apoio direto na execução deste trabalho, em especial nos ensaios de difração de raios-x *“in situ”* e obtenção de imagens microestruturais por EBSD. Um cara sempre acessível e disposto em ajudar, que se entusiasma com cada progresso dos amigos.

Aos amigos do Laboratório de Transformações de Fases – LTF do PMT-USP: Ana Chaves, André Medeiros, Daniel Valdebenito, Dany Centeno, Dinécio dos Santos, Edgard Huallpa, Lucas Nishikawa, Mario Ramirez, Paulo Ogata, Roberto Veiga e Vivian Pereira.

Aos amigos capixabas em Sampa, companheiros de luta: Alfredo Duarte, Eduardo Junca, Felipe Grillo, Lorena Caliman e Victor Bridi.

Aos técnicos do PMT-USP pela sempre prontidão em ajudar: Danilo, Gilberto, Ivo, Lívio, Patrícia, Rafael, Rubens, Suellen, Vera e Veríssimo.

Ao pela realização dos ensaios de tenacidade à fratura.

Ao professor Wanderson Santana da Silva, da UFSC, pela realização dos ensaios de tenacidade à fratura e pelas valiosas discussões. Agradeço também ao Laboratório de Ensaios Mecânicos da UFRN por ceder os equipamentos para a realização destes ensaios.

Ao Anderson Thomaz da Silva e Wilson Guesser, da Fundação Tupy, pelo fornecimento do ferro fundido nodular utilizado nesta tese.

À professora Philippa Reed, da Universidade de Southampton – Inglaterra, por me receber tão bem no seu grupo de pesquisa, durante o doutorado sanduíche, e por viabilizar a realização dos ensaios de fadiga.

Ao Cassiano e Newton, do Laboratório de Fenômenos de Superfície – LFS, pela realização dos ensaios de nanoindentação.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS pela realização dos ensaios de difração de raios-X *“in situ”*.

Ao IFES pela colaboração e incentivo para a realização deste doutorado.

À minha família, minha base: meu pai Antônio, minha mãe Janete, meus irmãos Marcos e Letícia e meus sobrinhos Pedro e Clara.

À Thacia pelo carinho e palavras de incentivo.

Ao professor Estéfano Aparecido Vieira, do IFES, pela coordenação do projeto aprovado no edital MEC/SETEC/CNPq Nº 94/2013 (Processo nº 488333/2013-0) que contribuiu para o custeio dos experimentos executados neste trabalho.

Ao CNPq pela bolsa de doutorado e à CAPES pela bolsa durante a etapa do doutorado sanduíche.

RESUMO

A aplicação do novo conceito de tratamento térmico, chamado de têmpera e partição (Q&P), desenvolvido para a obtenção de aços da terceira geração da classe AHSS (*Advanced high strength steel* ou aços avançados de alta resistência), mostra-se uma alternativa para o processamento de ferros fundidos nodulares com alta resistência mecânica. No processo Q&P, o carbono presente na martensita supersaturada, formada na etapa de têmpera, é utilizado para estabilizar a austenita não transformada durante a etapa de partição, mantendo-a estável na temperatura ambiente. Essa rota de tratamento térmico consiste em realizar uma têmpera no material (após uma etapa prévia de austenitização) numa faixa de temperatura entre o M_s e M_f (temperatura de início e fim da transformação martensítica, respectivamente), seguido de um reaquecimento e manutenção a uma temperatura acima do M_s (etapa isotérmica de partição) com o objetivo de que o carbono migre da martensita supersaturada para a austenita remanescente promovendo sua estabilização. Essa partição do carbono só é possível caso a precipitação da cementita seja suprimida, e isso é conseguido com a presença de elementos de liga, como o Si e/ou Al. Neste trabalho foi feito um estudo sobre as características microestruturais e mecânicas de um ferro fundido nodular (3,47%C; 2,47%Si; 0,2%Mn) submetido ao tratamento térmico de têmpera e partição, o qual foi denominado neste trabalho como, Q&PDI (*Quenched and Partitioned Ductile Iron* ou Ferro Fundido Nodular Temperado e Particionado). Para isso foi realizada uma austenitização plena nas amostras, a 880°C, por duas horas, seguida de uma têmpera em óleo pré-aquecido nas temperaturas de 140 e 170°C. A etapa de partição foi feita nas temperaturas de 300, 375 e 450°C, com intervalos de tempo variando de 5 a 120 minutos. A caracterização microestrutural foi realizada através de microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e EBSD. A técnica de difração de raios-X foi empregada para quantificar a fração volumétrica e o teor de carbono na austenita retida. Ensaios de dilatometria, difração de raios-X “in situ” e nanoindentação foram empregados para auxiliar na análise das transformações de fases que ocorreram na etapa de partição, como a transformação bainítica e a precipitação de carbonetos de transição nas placas de martensita. A caracterização mecânica foi feita através de ensaios de tração, impacto, dureza, nanoindentação, tenacidade à fratura e resistência à fadiga. Ensaios de compressão auxiliaram na análise da transformação

martensítica induzida por deformação. Os resultados obtidos mostraram que é possível obter ferros fundidos nodulares com alta resistência mecânica (limite de resistência >1450 MPa), com consideráveis ductilidade (de até 9%) e energia absorvida sob impacto (de até 81 J), bem como tenacidades à fratura de 55 MPa.m^{1/2} e limites de fadiga de 550 MPa. Este comportamento é proporcionado por uma microestrutura singular, constituída por uma dispersão homogênea de placas de martensita numa matriz de ausferrita bastante refinada, com consideráveis frações volumétricas de austenita retida (max. 23%).

Palavras-chave: Ferro fundido nodular. Têmpera e partição. Transformação bainítica. Efeito TRIP. Tenacidade à fratura. Fadiga.

ABSTRACT

Quenching and partitioning (Q & P), a new heat treatment concept developed to obtain third generation AHSS (Advanced High Strength Steel), is an alternative for processing of nodular cast irons in order to obtain high mechanical strength. In the Q & P process, the carbon present in the supersaturated martensite formed in the quenching step diffuses towards the untransformed austenite during the partition step, keeping it stable at room temperature. This heat treatment route consists of quenching the material (after a previous step of austenitization) in a temperature range between M_s and M_f (beginning and end temperature of the martensitic transformation, respectively), followed by reheating and maintenance at a temperature above the M_s (isothermal stage of partition) allowing the carbon to migrate from the supersaturated martensite to the remaining austenite, promoting its stabilization. This partition of carbon is only possible if precipitation of cementite is suppressed; this is achieved adding alloying elements such as Si and/or Al. In this work a study was made on the microstructural and mechanical characteristics of a ductile iron (3.47%C; 2.47%Si; 0.2%Mn), submitted to a Q&P heat treatment, in this work named Q & PDI (Quenched and Partitioned Ductile Iron). A full sample austenitization was carried out at 880 ° C for two hours, followed by a pre-heated oil quenching at temperatures of 140 and 170 ° C. The partitioning step was at temperatures of 300, 375 and 450 ° C, with time intervals ranging from 5 to 120 minutes. Microstructural characterization was performed through optical microscopy, scanning electron microscopy and EBSD. The X-ray diffraction technique was used to quantify the volumetric fraction and the carbon content in the retained austenite. Dilatometry, X-ray diffraction "in situ" and nanoindentation were also used to aid in the analysis of the phase transformations that occurred in the partitioning stage, such as the bainitic transformation and the precipitation of transition carbides in the martensite plates. Mechanical characterization was performed through tensile, impact, hardness, nanoindentation, fracture toughness and fatigue strength tests. Compression tests aided in the analysis of the deformation induced martensitic transformation. The results showed that it is possible to obtain nodular cast irons with high mechanical strength (resistance limit > 1450 MPa), with considerable ductility (up to 9%) and energy absorbed under impact (up to 81 J), as well as fracture toughness of 55 MPa.m^{-1/2} and fatigue limits of 550 Mpa. This behavior is provided by a unique

microstructure, consisting of a homogeneous dispersion of martensite plates in a very refined ausferrite matrix, with considerable volumetric fractions of retained austenite (max. 23%).

Key words: Ductile cast iron. Quenching and Partitioning. Bainitic Transformation. TRIP effect. Fracture toughness. Fatigue.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Relação entre ductilidade e limite de resistência à tração de várias categorias de aços utilizadas pelas indústrias automotivas..	25
Figura 2 – Gráfico esquemático onde mostra os diferentes tipos de transformação martensítica (nucleação assistida por tensão ou induzida por deformação) em função da tensão e da temperatura.	27
Figura 3 – Diagrama esquemático do processo Q&P. Uma microestrutura contendo ferrita, martensita e austenita retida é obtida pela decomposição da austenita primária. TQ e TP são as temperaturas da etapa de têmpera e partição, respectivamente. Ms e Mf são as temperaturas inicial e final da transformação martensítica, respectivamente. C _i , C _M e C _γ representam as porcentagens de carbono na liga inicial, na austenita e na martensita, respectivamente.	29
Figura 4 – Relação de ductilidade versus limite de resistência à tração de diferentes aços da classe AHSS e os aços Q&P	31
Figura 5 – Relação entre valores de energia absorvida sob impacto e o limite de escoamento de diferentes tipos de aços em comparação com os aços temperados e particionados (Q&P)	32
Figura 6 - Diagrama esquemático de energia livre de Gibbs (G) versus composição ilustrando o equilíbrio, a uma determinada temperatura, entre a ferrita e a austenita num sistema Fe-C e as respectivas composições de equilíbrio	33
Figura 7 - Diagrama esquemático da energia livre de Gibbs (G) x composição ilustrando condições possíveis de CCE (Equilíbrio Constrito de Carbono). Estão ilustrados dois possíveis exemplos de composição (I e II) para a ferrita e para a austenita, com o mesmo potencial químico para o carbono	34
Figura 8 – Ilustração esquemática da deformação de Bain. (a) Parâmetro de rede correspondente para a formação da martensita a partir da austenita, mostrando um átomo de carbono no interstício octaédrico da austenita no [001] da austenita. (b) Célula unitária tetragonal delineada na austenita. (c) Deformação do parâmetro de rede (compressão ao longo do eixo c) para formar a martensita com uma relação c/a apropriada	37
Figura 9 – Representação esquemática da formação da martensita	38
Figura 10 – Variação das temperaturas início de formação da martensita em ripas e martensita em placas em função da composição química de ligas Fe-C	39
Figura 11 - (a) Microestrutura obtida por microscopia eletrônica de transmissão de uma liga Fe-0,2%C onde se observa dois pacotes de ripas de martensita de diferentes orientações [54]. (b) Microestrutura obtida por microscopia ótica mostrando martensita em placas numa liga Fe-1,86%C	39
Figura 12 – Limite de resistência à tração versus alongamento para diversos tipos de ferros fundidos nodulares obtidos por diferentes tipos de tratamentos térmicos	41
Figura 13 - Martensita de alto carbono (MAC) entre as células eutéticas de um ferro fundido nodular após o tratamento de têmpera e partição	42
Figura 14 – Esquema de crescimento das células eutéticas	43

Figura 15 – Gradiente de composição química entre o núcleo e o contorno das células eutéticas.....	44
Figura 16 – Representação esquemática da morfologia da bainita superior e bainita inferior	47
Figura 17 – Ciclo térmico esquemático do tratamento de austêmpera para a produção do ADI	49
Figura 18 – Representação do desenvolvimento da microestrutura do ADI durante o tratamento térmico de austêmpera, mostrando a janela de processo.....	50
Figura 19 - Representação esquemática do tempo de austêmpera nas transformações microestruturais e no alongamento durante a austêmpera	51
Figura 20 - Influência da temperatura de austêmpera na tenacidade à fratura sob diferentes temperaturas de austenitização.....	53
Figura 21 – Modos de carregamentos possíveis de uma trinca	56
Figura 22 – Campo de tensões atuando sobre um elemento localizado à frente de uma trinca hipotética	57
Figura 23 – Representação dos tamanhos das zonas plásticas, r_y e r_p nas condições em que são válidas as considerações da MFLE e MFEP, respectivamente. σ_{YS} – Limite de escoamento do material	58
Figura 24 – Representação esquemática de uma amostra trincada de espessura t e tamanho de zona plástica $2r_0$	59
Figura 25 – Representação hipotética dos ciclos de tensão definindo os parâmetros do processo de fadiga	60
Figura 26 – Esquema ilustrativo mostrando o início da formação de uma trinca de fadiga e os estágios de crescimento posterior	62
Figura 27 – Imagem macroscópica da superfície de fratura causadas por fadiga em eixos ferroviário	62
Figura 28 – Marcas de estrias, típicas no processo de fadiga, devido ao carregamento com amplitude variável numa chapa de alumínio 2024-T3	63
Figura 29 – Ilustração representativa do modelo do processo de crescimento da trinca por fadiga	63
Figura 30 – Curva S-N de uma aço baixo carbono normalizado mostrando o limite de fadiga deste material	65
Figura 31- Efeito do nível de tensão na taxa de propagação de trinca por fadiga	66
Figura 32 - Comportamento típico da propagação de trinca por fadiga em metais ...	68
Figura 33 – Ilustração esquemática do crescimento estável das trincas curtas e trincas longas.....	69
Figura 34 – Fluxograma simplificado das etapas experimentais desenvolvidas neste trabalho	72
Figura 35 - Bloco Y de ferro fundido nodular segundo a norma NBR 6916 utilizado para a extração dos corpos de prova.	73
Figura 36 - Curva de resfriamento do corpo de prova na etapa de têmpera.	76
Figura 37 – Esquema das etapas e dos parâmetros adotados para os tratamentos Q&P realizados neste trabalho. TA–Temperatura de austenitização; TT –Temperatura	

de têmpera; TP–Temperatura de partição; tP –Tempo de partição; Ms –Temperatura início da transformação martensítica.....	77
Figura 38 - Desenho esquemático do corpo de prova utilizado nos ensaios de difração de raios-x <i>in situ</i> . (Dimensões expressas em milímetros)	82
Figura 39 - Dimensões dos corpos de provas para o ensaio de tração.	84
Figura 40 – (a) Curva carregamento versus profundidade de penetração num ensaio de nanoindentação; (b) Detalhamento da relação carregamento-profundidade no perfil da impressão de uma indentação. $h_{máx}$ indica o deslocamento máximo do indentador quando a carga aplicada é máxima ($P_{máx}$). W_t , W_p e W_e são os trabalhos de deformação total, plástico e elástico, respectivamente.	86
Figura 41 - Detalhe do corpo de prova utilizado no ensaio de tenacidade à fratura pela metodologia Chevron..	89
Figura 42 - Aparato experimental do ensaio de tenacidade à fratura.....	91
Figura 43 - Curvas típicas que podem ser obtidas durante ensaios chevron.....	92
Figura 44 – Esquema do posicionamento dos apoios (rolos) para o ensaio de fadiga por flexão a 4 pontos (esquerda). Imagem do corpo de prova posicionado para o ensaio de fadiga (direita).....	93
Figura 45 – Imagem da aplicação da resina para a obtenção das réplicas das superfícies durante os testes interrompido de fadiga por flexão a 4 pontos.....	94
Figura 46 – Representação do crescimento de uma trinca (semi-elíptica) de fadiga nucleada na superfície de uma amostra de ensaio de fadiga por flexão.....	95
Figura 47 – Representação do crescimento de uma trinca de fadiga nucleada no canto da amostra durante um ensaio de fadiga por flexão.	96
Figura 48 – Esquema do posicionamento dos apoios (rolos) e dos sensores para o ensaio de fadiga por flexão a 3 pontos e monitoramento por DCPD (diferença de potencial com corrente contínua).	99
Figura 49 – Curva de dilatação em função da temperatura para material aquecido a 880°C e temperado a -100°C.	100
Figura 50 – Curva de dilatação em função da temperatura para o material em estudo, destacando a região de transformação austenítica. A linha cinza corresponde à derivada numérica (dl/dT) da curva.	101
Figura 51 – Teor de Carbono dissolvido na matriz em função da temperatura obtido através da simulação termodinâmica pelo Thermo-Calc®.	102
Figura 52 – Curva de dilatação em função da temperatura, mostrando em detalhe da expansão linear decorrente da transformação martensítica durante a têmpera do material.....	104
Figura 53 - Fração não transformada de austenita em função da temperatura de têmpera determinada pelos dados do experimento de dilatometria.	105
Figura 54 – Curva de dilatometria em função do tempo de partição do material temperado a 170°C e particionado nas temperaturas de 300, 375 e 450°C. TP = Temperatura de partição	106
Figura 55 - Dilatação térmica relativa das fases cúbica de corpo centrado (CCC) e cúbica de corpo centrado (CFC)	107

Figura 56 - Imagem de MO da microestrutura do ferro fundido nodular no estado bruto de fundição. (a) Sem ataque e (b) com ataque Nital 2% revelando uma matriz de ferrita e perlita.	108
Figura 57 - Microestrutura obtida no MEV do material após tratamento de têmpera a 170°C e partição a 375°C por 15 minutos.	109
Figura 58 – Imagem por MO da microestrutura do material após tratamento de têmpera a 170°C e partição a 375°C por 15 minutos. Placas de martensita (M) numa matriz ausferrítica.	109
Figura 59 - Ferro fundido nodular (3,49%C; 2,22%Si; 0,24%Mn; 0,5%Cu; 0,03%Cr com 122 nódulos/mm ²) após tratamento de Tempra e Partição.	110
Figura 60 – Microestrutura do material temperado a 140°C e particionado a 375°C por 15 minutos isenta de grandes áreas de martensita fresca.	111
Figura 61 – (a) Imagem obtida por MEV material após tratamento de têmpera a 170°C e partição a 450°C por 15 minutos. (b) Detalhe da região identificada pelo retângulo onde se observa uma microestrutura com uma intensa precipitação de carbonetos e ausência de blocos de austenita retida visíveis.	112
Figura 62 – Imagem obtida por MEV (esquerda) e EBSD (direita) da microestrutura do material temperado a 170°C e particionado a 375°C por 15 minutos. AF – Ausferrita; M – Martensita; RA – Austenita retida.	115
Figura 63 – Imagem EBSD do material temperado a 170°C e particionado a 300°C por 15 minutos. M – Martensita.	115
Figura 64 – Variação da fração volumétrica de austenita após o tratamento em função da temperatura de partição com a variação do tempo para o material temperado a (a)140°C e (b)170°C.	116
Figura 65 – Imagem obtida por MEV da microestrutura do material nas condições (a) Q&P 170/375-15 e (b) Q&P 170/375-120.	118
Figura 66 – Difratoograma obtido na temperatura ambiente do material tratado com temperatura de têmpera de 170°C e partição a 375°C (Q&P 170/375) por 15 e 120 minutos.	118
Figura 67 - Imagem obtida por MEV da microestrutura do material nas condições (a) Q&P 140/375-15 e (b) Q&P 140/375-120.	119
Figura 68 - Difratoograma obtido na temperatura ambiente do material tratado com temperatura de têmpera de 140°C e partição a 375°C (Q&P 140/375) por 15 e 120 minutos.	120
Figura 69 - Imagem obtida por MEV da microestrutura do material nas condições (a) Q&P 170/300-15 e (b) Q&P 170/300-120. A seta na figura (a) indica a presença do microconstituente MA.	121
Figura 70 - Difratoograma obtido à temperatura ambiente do material tratado com temperatura de têmpera de 170°C e partição a 300°C (Q&P 170/300) por tempos variando de 15 a 120 minutos.	122
Figura 71 - Imagem obtida por MEV da microestrutura do material nas condições (a) Q&P 140/300-15 e (b) Q&P 140/300-120.	123

Figura 72 - Difratoograma obtido à temperatura ambiente do material tratado com temperatura de têmpera de 140°C e partição a 300°C (Q&P 140/300) por tempos variando de 15 a 120 minutos.	123
Figura 73 – Resultados de difração de raios-X <i>in situ</i> para a amostra temperada a 170°C e particionada a 300 e 375°C por tempos de até 60min. (a) Evolução da fração volumétrica de austenita durante o tratamento isotérmico de partição. (b) Evolução do teor de carbono dissolvido na austenita durante a etapa de partição.	125
Figura 74 – Imagem de MEV da microestrutura do material Q&P 170/300-15 destacando possíveis regiões de martensita fresca (não particionada) formada durante o resfriamento posterior à etapa de partição. As imagens (b) e (d) mostram as regiões em destaque das imagens em (a) e (c), respectivamente.	126
Figura 75 – Imagem de microscopia ótica do ADI austemperado a 375°C por 2 horas. Nota-se matriz composta de ripas de ferrita bainítica entrelaçadas por filmes de austenita (ausferrita).	128
Figura 76 – Imagem de MEV da microestrutura dos materiais (a)Q&P 170/375-15 (composto por ausferrita e martensita) e (b)ADI austemperado a 375°C por 15 minutos (composto por 100% ausferrita)	129
Figura 77 – Imagem de MEV da microestrutura do material Q&P 170/375-15. As indicações M e AF representam os microconstituintes martensita e ausferrita, respectivamente. As setas em vermelho indicam indícios da nucleação da ferrita bainítica na interface entre as placas de martensita e a austenita primária.	129
Figura 78 – Esquema da formação da microestrutura final nos tratamentos térmicos de austêmpera (ADI) e Q&P.....	130
Figura 79 - Curva de dilatométrica durante a etapa de partição/austêmpera à 300°C para os ferros nodulares Q&P temperados em diferentes temperaturas.	131
Figura 80 – Curva de dilatométrica durante a etapa de partição/austêmpera à 375°C para os ferros nodulares Q&P temperados em diferentes temperaturas.	132
Figura 81 – Energia de impacto e fração volumétrica de austenita em função do tempo de partição/austêmpera para as amostras (a) Q&P 170/375 e (b) ADI austemperado a 375°C.	134
Figura 82 - Energia de impacto e fração volumétrica de austenita em função do tempo de partição para a amostra Q&P 170/300	135
Figura 83 - Imagem de MEV da amostra Q&P 140/300-15 mostrando a precipitação de carbonetos no interior da placa de martensita.....	136
Figura 84 – Imagem de MEV da amostra Q&P 140/375-15 mostrando a precipitação de carbonetos no interior da placa de martensita.....	137
Figura 85 - Imagem de MEV da microestrutura do material temperado (sub-zero). A imagem (b) mostra com maior resolução a região em destaque da imagem (a).....	138
Figura 86 - Difratoograma obtido na temperatura ambiente do material temperado sub-zero.	139
Figura 87 – Imagem de MEV da microestrutura do material temperado (sub-zero) e revenido a 300°C por 15 minutos. A imagem (b) mostra com maior resolução a região em destaque da imagem (a).....	139

Figura 88 - Imagem de MEV da microestrutura do material temperado (sub-zero) e revenido a 375°C por 15 minutos. A imagem (b) mostra com maior resolução a região em destaque da imagem (a).....	140
Figura 89 – Difratoograma obtido na temperatura ambiente do material temperado e revenido a 375°C por 2 horas.....	140
Figura 90 - (a) Energia de impacto e microdureza em função do tempo de revenimento para a amostra temperada (sub-zero) e revenida a 375°C. (b) Picos de difração $\alpha(110)$ para a amostra temperada (linha preta) e para a amostra temperada e revenida a 375°C por 15 minutos (linha cinza).	141
Figura 91 - Energia de impacto e microdureza em função do tempo de revenimento para a amostra temperada (sub-zero) e revenida a 300°C.	142
Figura 92 – Comparação das propriedades mecânicas de diferentes classes dos ferros fundidos nodulares. Adaptado de Guesser [16]	143
Figura 93 – Relação da média dos valores de limite de resistência à tração e alongamento para cada par de temperaturas de tratamento (têmpera/partição) testada.	144
Figura 94 – Matriz de nanoindentações (10x10), com carga de 10mN, da amostra Q&PDI 170/375-15.	145
Figura 95 – Curva força versus profundidade de indentação das regiões identificadas na Figura 95 (a) indentações 1, 3 e 4; (b) indentações 2, 5 e 6. As setas na imagem (a) indicam os pop-ins que são indícios da possibilidade de transformação da austenita em martensita induzida por deformação.	147
Figura 96 - Matriz de nanoindentações (10x10), com carga de 2 mN, da amostra Q&PDI 170/375-15.	148
Figura 97 - Curva força versus profundidade das indentações 1 a 5.	149
Figura 98 – Imagem da superfície por microscopia de força atômica da amostra Q&P 170/375-15 onde são mostradas quatro indentações, realizadas com uma carga de 2 mN, dentro de uma placa de martensita. As indentações estão identificadas pelas setas na imagem (b).....	150
Figura 99 – Imagem da superfície por microscopia de força atômica da amostra Q&P 170/375-15 (a) antes do teste de nanoindentação e (b) após o teste onde a seta com o número “1” aponta a indentação realizada com uma carga de 2mN e a seta “2” aponta a indentação realizada com carga de 10mN.	151
Figura 100 – (a) Imagem da superfície por microscopia de força atômica da amostra Q&P 170/300-15 onde é mostrada uma placa de martensita com duas indentações, realizadas com uma carga de 2 mN. As indentações estão identificadas pelas setas na imagem (b).	153
Figura 101 – Matriz de nanoindentações (5x5), com carga de 10mN, da amostra temperada e revenida a 375°C por 15 minutos (TR 375-15).....	155
Figura 102 - Curva força versus profundidade da matriz de indentações.	155
Figura 103 - Matriz de nanoindentações (5x5), com carga de 10mN, das amostras (a) Temperadas sub-zero e (b) tempera e revenida a 300°C por 15 minutos (TR 300-15). As setas na imagem (a) ajudam na visualização das indentações nas extremidades da matriz 5x5.....	156

Figura 104 – (a) Imagem da microestrutura da amostra temperada e revenida a 300°C por 15 minutos (TR 300-15) mostrando uma indentação no centro de uma placa de martensita. A curva força em relação à profundidade é mostrada na imagem (b). H é a nanodureza registrada, que foi igual a 7,56 GPa.	157
Figura 105 – Curvas do ensaio de chevron dos três corpos de prova testados da condição Q&P 170/375-15.	160
Figura 106- Efeito da variação da temperatura de têmpera nos valores de tenacidade à fratura do Q&PDI, com a temperatura de partição igual a (a)300°C e (b)375°C. .	161
Figura 107 - Efeito da variação da temperatura de partição nos valores de tenacidade à fratura do Q&PDI, com a temperatura de têmpera igual a (a)140°C e (b)170°C..	162
Figura 108 - Tenacidade à fratura em função dos valores de (a) limite de escoamento e (b)microdureza dos Q&PDI e ADI.	164
Figura 109 - Tenacidade à fratura em função dos valores de energia ao impacto dos Q&PDI e ADI.	164
Figura 110 - Influência da fração volumétrica e da porcentagem de carbono na austenita (X_{γ} , C_{γ}) na tenacidade à fratura dos Q&PDI e ADI.	165
Figura 111 - Representação esquemática do crescimento da ponta de uma trinca e o modelo de crescimento proposto por Panneerselvam et al. (a) representa a área à frente da ponta da trinca, (b) a área à frente da ponta da trinca durante o carregamento, e (c) a área à frente da ponta da trinca após o carregamento. [92].	166
Figura 112 – Fração volumétrica de austenita retida versus deformação no ensaio de compressão da amostra Q&P 170/375-15	167
Figura 113 – Picos de difração (111) γ e (100) α da amostra Q&P 170/375-15 (a) sem deformação plástica e (b) com 30% de deformação plástica.	168
Figura 114 – Superfície de fratura do entalhe Chevron nos corpos de prova de tenacidade à fratura.	169
Figura 115 - Superfície de fratura das amostras Q&P 140/300, particionadas por (a)15 e (b)120 minutos e das amostras Q&P 170/300, também particionadas por tempos de (c) 15 e (d)120 minutos.	170
Figura 116 – Superfícies de fratura das amostras Q&P 140/375 particionadas por (a)15 e (b)120 minutos e das amostras Q&P 170/375, também particionadas por tempos de (c) 15 e (d)120 minutos.	171
Figura 117 - Superfície de fratura do ADI austemperado a (a)300°C e (b)375°C por 2 horas.	172
Figura 118 - Curva da vida de fadiga dos Q&PDI com base na máxima tensão aplicada (Curva S-N). Todas as amostras testadas com número superior a 10^6 ciclos não romperam e estão representadas por uma seta na figura.....	173
Figura 119 – Curva da vida de fadiga com base na máxima tensão aplicada (Curva S-N) dos Q&PDI e dos ADI incluindo os resultados obtidos no trabalho do Stokes. Todas as amostras testadas com número superior a 10^6 ciclos não romperam e estão representadas por uma seta na figura.....	176
Figura 120 – Curva S-N normalizada pelo limite de escoamento de cada condição. As condições testadas por Stokes 900/390 e 800/260 apresentaram um limite de escoamento de 650 e 1170MPa, respectivamente.	177

Figura 121 – Locais preferenciais de nucleação da trinca principal (dominante). (a)(b) Rechupes e (c)(d) bordas da amostra.....	179
Figura 122 – Imagem de MO de trincas nucleadas em nódulos de grafita que não se propagaram.....	180
Figura 123 – Imagem de MEV de micro-trincas nucleadas em nódulos de grafita que não se propagaram.	181
Figura 124 – Imagem de MEV de uma micro-trinca nucleada no nódulo de grafita que não se propagou. Amostra Q&P 170/375-15 ensaiada com tensão máxima de 700MPa.....	181
Figura 125 – Imagem EBSD de uma micro-trinca nucleada em torno de uma grafita que não se propagou. (a) Imagem mostrando as fases α -Fe (vermelho) e γ -Fe (verde). (b) Imagem mostrando apenas a fase γ -Fe com diferentes orientações.....	182
Figura 126 – Local da nucleação da trinca principal da amostra Q&P 170/300-120. (a) Imagem de MO da réplica após 50mil ciclos; (b) imagem de MO do corpo de prova polido após o ensaio.	183
Figura 127 - Imagem de MEV do poro onde nucleou a trinca principal da amostra Q&P 170/300-120.	184
Figura 128 – Local da nucleação da trinca principal da amostra Q&P 170/300-15. (a) Imagem de MO da réplica após 30mil ciclos; (b) imagem de MO do corpo de prova polido após o ensaio.	184
Figura 129 – Local da nucleação da trinca principal da amostra Q&P 140/375-15. (a) Imagem de MO da réplica após 70mil ciclos; (b) imagem de MO do corpo de prova polido após o ensaio.	185
Figura 130 – Local da nucleação da trinca principal da amostra Q&PDI 170/375-15, ensaiada com tensão de 700MPa. (a) Imagem de MO da réplica após 30mil ciclos; (b) imagem de MO do corpo de prova polido após o ensaio.	185
Figura 131 – Nucleação e coalescimento de duas micro-trincas da amostra Q&P 170/300-15. Acima de cada imagem mostra o números de ciclos correspondente.....	186
Figura 132 – Propagação da trinca principal através da matriz da amostra Q&P 170/375-15 com tensão aplicada de (a)700MPa e (b)800MPa mostrando a coalescência de algumas trincas. (c) Propagação da trinca na amostra Q&P 140/375-15 com tensão aplicada de 700MPa. Considerável tortuosidade pode ser vista no caminho da trinca entre uma grafita e outra. Também são mostradas, em destaque, micro-trincas aprisionadas ao redor das grafitas.....	187
Figura 133 – Imagens macroscópicas das superfícies polidas das amostras (a) Q&P 170/375-15, com o ensaio interrompido após 54 mil ciclos (carga máxima de 700 MPa), e (b) ADI 375-15, com o ensaio interrompido após 52 mil (carga máxima de 800 MPa). As setas indicam as trincas de fadiga vistas na superfície das amostras com um baixo aumento (15x).....	188
Figura 134 – Número de trincas nucleadas nos corpos de prova durante os testes de fadiga para diferentes tensões.	189
Figura 135 – Propagação da trinca de fadiga através dos contornos de grãos com a presença de ferrita de Widmanstätten nos testes de fadiga com tensão máxima constante de 600MPa nas amostras (a)Q&P 140/375-15 e (b)Q&P 170/300-15....	190

Figura 136 – A imagem (a) mostra em detalhe a região indicada pelo quadro na imagem (b), em que é possível ver trincas de fadiga que nuclearam no interior dos grãos de ferrita proeutetóide.	191
Figura 137 – (a)(b)Nucleação e propagação de uma trinca de fadiga numa placa de martensita (α') na amostra Q&P 170/300-15 com tensão máxima constante de 600MPa.	191
Figura 138 – Imagem em MEV da amostra Q&P 170/375, após ensaio de fadiga por flexão a 4 pontos com carga máxima de 700 MPa, mostrando inflexões no percurso da trinca por causa das placas de martensita.	192
Figura 139 – Imagem EBSD da propagação de uma micro-trinca de fadiga na amostra Q&P 170/375-15. As setas mostram inflexão no caminho da trinca ao passar por uma placa de martensita.	193
Figura 140 – Curva tamanho da trinca versus numero de ciclos da amostra Q&PDI 170/375-15 com tensão máxima constante de 600MPa e 700MPa.	193
Figura 141 – Comprimento da trinca (c) versus o número de ciclos no ensaio de fadiga com tensão máxima constante de 600MPa e $R=0,1$	194
Figura 142 – Curvas da taxa de propagação de trinca por fadiga dos Q&PDI testados com tensão máxima de 600MPa e $R=0,1$	195
Figura 143 – Comparação da taxa de propagação de trinca por fadiga entre os Q&PDI utilizando a lei de Paris. Ensaio realizado com tensão máxima constante de 600MPa e $R=0,1$	196
Figura 144 - Taxa de crescimento da trinca versus ΔK obtida no ensaio de fadiga <i>long crack</i> da amostra Q&P 140/375-15 comparando com os registros das réplicas, no ensaio de fadiga com corpo de prova sem entalhe (<i>short crack</i>).	198
Figura 145 – Imagem de microscopia ótica da superfície de fratura da amostra Q&P 140/375-15 testada no ensaio de fadiga por flexão a 3 pontos com corpo de prova entalhado (ensaio <i>long crack</i>). São mostras as regiões características de cada etapa do ensaio. Pré-trinca; Crescimento com redução de carga (para obter o valor de ΔK_{th}); Crescimento com amplitude de tensão constante (a partir de um valor de $\Delta K=10\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$); Crescimento instável da trinca (taxa de propagação elevada da trinca após atingir o K_{Ic} até a fratura do corpo de prova).	199
Figura 146 – Superfície de fratura da amostra Q&P 140/375-15 para diferentes valores de ΔK	202

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química do ferro fundido nodular (% em massa)	74
Tabela 2 - Coeficientes R_{hkl} utilizados para as fases ferrita (α) e austenita (γ)	80
Tabela 3 - Dimensões do corpo de prova do ensaio de tenacidade à fratura	90
Tabela 4 – Composição química de equilíbrio da austenita determinada pelo software Thermo-Calc®.....	103
Tabela 5 – Fração volumétrica de martensita, austenita e porcentagem de carbono na austenita retida, medida por difração de raios-X.	114
Tabela 6 – Fração volumétrica e porcentagem de carbono na austenita retida presentes nos ADI.....	128
Tabela 7 – Resumo das propriedades mecânicas de tração e dureza dos ferros fundidos nodulares temperados e particionados (Q&PDI) nas condições estudadas neste trabalho.....	143
Tabela 8 – Valores de nanodureza das amostras Q&P 170/375-15 e Q&P 170/300-15, obtidos nos testes de nanoindentação com carga de 2 e 10mN.	154
Tabela 9 – Comparação dos valores de nanodureza das amostras Q&P 170/375-15 e TR 375-15 obtidos nos testes de nanoindentação com carga 10 mN.	157
Tabela 10 – Resultados de tenacidade à fratura dos Q&PDI e ADI testados nesse trabalho juntamente com os valores de energia de impacto e micro-dureza.	159
Tabela 11 – Resumo das propriedades mecânicas dos ADI submetidos ao ensaio de tenacidade à fratura.	159
Tabela 10 – Resumo das propriedades mecânicas das amostras Q&PDI utilizadas nos testes de fadiga.	174
Tabela 12 – Valores dos coeficientes “m” e “C” da lei de Paris para as amostras dos Q&PDI testadas com uma tensão máxima constante de 600MPa e R igual a 0,1. .	196

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADI	<i>Austempered ductile iron</i> (ferro fundido nodular austemperado)
ADI 300	Materiais austemperados a 300°C.
ADI 375	Materiais austemperados a 375°C.
AF	Ausferrita
AFM	<i>Atomic Force Microscope</i> (Microscópico de força atômica)
ASTM	<i>American Society for Testing of Materials</i>
AHSS	<i>Advanced high strength steels</i> (Aços avançados de alta resistência)
BS	<i>British Standards Institution</i>
DCPD	Diferença de potencial com corrente contínua
DIN	<i>Deutsches Institut für Normung</i> (Instituto Alemão para Normatização)
DRX	Difração de raios-X
EBSD	<i>Electron backscatter diffraction</i> (Difração de elétrons retroespalhados)
ECC	<i>Constrained Carbon Equilibrium</i> (Equilíbrio Constrito de Carbono)
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
LNNano	Laboratório Nacional de Nanotecnologia
M	Martensita
Md	Temperatura acima da qual a austenita não sofre transformação martensítica induzida por deformação
Mf	Temperatura final da transformação martensítica
Ms	Temperatura de início da transformação martensítica
MA	Microconstituente Austenita-Martensita alto carbono
MEV	Microscópico eletrônico de varredura

MO	Microscópico ótico
MFEP	Mecânica da fratura elasto-plástica
MFLE	Mecânica da Fratura Linear Elástica
NBR	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Q&P	<i>Quenching and Partitioning</i> (Tratamento térmico de têmpera e partição)
Q&PDI	<i>Austempered ductile cast iron</i> (Ferro fundido nodular temperado e particionado)
Q&P 140/300	Materiais temperados a 140°C e particionados a 300°C
Q&P 140/375	Materiais temperados a 140°C e particionados a 375°C
Q&P 140/450	Materiais temperados a 140°C e particionados a 450°C
Q&P 170/300	Materiais temperados a 170°C e particionados a 300°C
Q&P 170/375	Materiais temperados a 170°C e particionados a 375°C
Q&P 170/450	Materiais temperados a 170°C e particionados a 450°C
RA	Austenita retida
TA	Temperatura de austenitização
TP	Temperatura de partição
tP	Tempo de partição
TR 300	Materiais temperados sub-zero e revenidos a 300°C
TR 375	Materiais temperados sub-zero e revenidos a 375°C
TRIP	<i>Transformation induced plasticity</i> (Plasticidade induzida por transformação).
TT	Temperatura de têmpera

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	22
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1	TRATAMENTO TÉRMICO DE TÊMPERA E PARTIÇÃO (Q&P)	24
2.1.1	Equilíbrio Constrito de Carbono (CCE)	32
2.1.2	Transformação martensítica	36
2.2	FERROS FUNDIDOS NODULARES	40
2.2.1	Segregação de elementos de liga.....	42
2.2.3	Comportamento mecânico do ADI.....	51
2.3	MECÂNICA DA FRATURA LINEAR ELÁSTICA (MFLE)	55
2.4	FADIGA EM METAIS	59
2.4.1	Limite de fadiga (Curva S-N)	64
2.4.2	Propagação de trinca por fadiga	65
2.4.3	Trincas curtas - <i>short cracks</i>	68
3	OBJETIVOS	70
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	71
4.1	MATERIAL	73
4.2	DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS Dos TRATAMENTOS TÉRMICOS ..	74
4.3	TRATAMENTOS TÉRMICOS	75
4.3.1	Têmpera e Partição (Q&P)	75
4.3.2	Austêmpera	77
4.3.3	Têmpera e Revenido	78
4.4	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	78
4.4.1	Difração de elétrons retroespalhados (EBSD)	79
4.5	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	79
4.5.1	Cálculo da fração volumétrica de austenita	80
4.5.2	Calculo da porcentagem de carbono da austenita.....	80
4.5	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X <i>IN SITU</i>	81
4.6	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA	83
4.6.1	Ensaio de Tração.....	83
4.6.2	Ensaio de impacto	84
4.6.3	Ensaio de dureza e micro-dureza	84

4.6.4 Nanoindentação.....	85
4.6.5 Ensaio de compressão	88
4.7 ENSAIO DE TENACIDADE À FRATURA	88
4.8 ENSAIO DE FADIGA	92
4.8.1 Limite de fadiga (curva S-N)	92
4.7.2 Ensaio de propagação de trinca por fadiga – <i>Long crack</i>	97
5 RESULTADOS e discussão.....	100
5.1 SIMULAÇÕES TERMODINÂMICAS E ENSAIOS DE DILATOMETRIA	100
5.2 MICROESTRUTURA	108
5.3 TRANSFORMAÇÃO BAINÍTICA NA ETAPA DE PARTIÇÃO	124
5.3.1 Janela de processo.....	133
5.4 PRECIPITAÇÃO DE CARBONETOS NAS PLACAS DE MARTENSITA DURANTE A ETAPA DE PARTIÇÃO.	135
5.4.1 Tratamento criogênico	137
5.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS FERROS FUNDIDOS NODULARES TRATADOS PELO PROCESSO DE TÊMPERA E PARTIÇÃO (Q&P).	142
5.5.3 Nanoindentação.....	144
5.6 TENACIDADE À FRATURA.....	158
5.7.1 Análise da superfície de fratura	168
5.6 COMPORTAMENTO À FADIGA DO Q&PDI	173
5.6.1 Limite de fadiga (Curva S-N)	173
5.6.2 Nucleação e propagação da trinca de fadiga.....	179
5.6.3 Ensaio de crescimento de trinca – <i>long crack</i>	197
5.6.3 Análise da superfície de fratura	199
6 CONCLUSÕES	203
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	207
REFERENCIAS.....	208

1 INTRODUÇÃO

O processo denominado de têmpera e partição (Q&P, do inglês *Quenching and Partitioning*), proposto inicialmente por Speer et al. [1], da equipe de pesquisa “*Advanced Steel Processing and Products Research Center*” da Universidade Americana Colorado School of Mine, vem sendo atualmente explorado por pesquisadores do mundo todo, devido ao seu potencial para a obtenção de aços multifásicos com elevada resistência mecânica e com porcentagens significativas de austenita retida, que lhes conferem alta ductilidade [2-5], além de boas propriedades como tenacidade [6-8], resistência ao desgaste [9, 10] e resistência à fadiga [11, 12].

Impulsionados pelo requisito de menor consumo de combustíveis, redução na emissão de CO₂ e aumento da segurança contra acidentes, os aços avançados de alta resistência (AHSS, do inglês *advanced high strength steels*) com alta ductilidade e tenacidade são cada vez mais exigidos pela indústria automotiva. O desafio é minimizar o peso da estrutura e dos componentes dos veículos através da utilização de ligas mais resistentes que permitiriam o uso de menores espessuras. O tratamento Q&P está se tornando uma rota, com baixo custo, para a produção dos aços da geração AHSS [13].

O conceito desse processo envolve a migração do carbono proveniente da martensita supersaturada (formada na etapa de têmpera) para a austenita não transformada. Esse aumento no teor de carbono vai estabilizar esta austenita evitando transformações futuras que poderiam ocorrer no resfriamento à temperatura ambiente. Esse fenômeno só é possível se a precipitação de carbonetos for suficientemente suprimida para que ocorra o enriquecimento de carbono da austenita na etapa de partição. Consegue-se isto com a presença de elementos de liga como Si e Al, que suprimem a precipitação de carbonetos [14, 15]. Essa vem a ser a grande diferença do tratamento de têmpera e partição, quando comparado aos tratamentos térmicos convencionais, como por exemplo o de têmpera e revenido.

Um material que é bastante utilizado na indústria automotiva para confecção de componentes fundidos é o ferro fundido nodular, devido às suas ótimas combinações de propriedades, como alta resistência mecânica e ductilidade, boa fundibilidade, usinabilidade e resistência ao desgaste [16], aliado à um baixo custo de produção quando comparados com os aços fundidos e forjados. O Brasil é um dos

maiores produtores de ferros fundidos do mundo. Atualmente ocupa a 9ª posição no ranking mundial de produção de fundidos (atrás de China, Índia, EUA, Japão, Alemanha, Rússia, Coreia do Sul e México), que engloba os ferros fundidos, aços fundidos e ligas fundidas não-ferrosas. No período de janeiro a dezembro de 2016, o Brasil teve uma produção anual de, aproximadamente, 2,3 milhões de toneladas de produtos fundidos [17, 18].

É de interesse das fundições que trabalham com a produção de peças fundidas em ferro fundido nodular para atender a indústria automotiva, buscar novas rotas de produção de materiais com alta resistência sem perdas expressivas de ductilidade e tenacidade. Além disto, questões ambientais também são relevantes: é muito interessante de desenvolver rotas alternativas para produzir um material com propriedades similares ao ADI (ferro fundido nodular austemperado, do inglês *austempered ductile iron*), mas sem a necessidade de realização de tratamentos de austêmpera em fornos com banhos de sais fundidos, que têm sido evitados pelas empresas devido à poluição e a toxidez dos vapores produzidos.

Os ferros fundidos nodulares, por possuírem uma elevada porcentagem de silício na sua composição química ($>2,0\%$), tornam-se candidatos naturais para a realização do tratamento de têmpera e partição. O grupo de pesquisadores do laboratório de Transformações de Fases - LTF, do Departamento de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica da USP (PMT-EPUSP), coordenado pelo professor Hélio Goldenstein, foi o pioneiro na pesquisa da aplicação do tratamento Q&P em ferros fundidos nodulares, e os primeiros resultados apresentados por Silva et.al. [19, 20] se mostraram bastante promissores. Esta investigação, ora apresentada nesta tese, vem agregar novas informações tanto sobre o comportamento mecânico quanto sobre os aspectos cinéticos e morfológicos das transformações de fase neste novo material, no que se constitui o principal objetivo desse trabalho.

Este trabalho se insere no contexto do projeto de pesquisa aplicada aprovado na chamada MEC/SETEC/CNPq Nº 94/2013 (Processo nº 488333/2013-0), com o título “Tratamento de têmpera e partição em ferros fundidos nodulares”, cuja motivação tecnológica é desenvolver um material mais competitivo na produção de componentes fundidos frente ao aço forjado e ligas não-metálicas através do tratamento térmico de têmpera e partição em ferros fundidos nodulares.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, serão revistos aspectos que contextualizam os objetivos deste trabalho e está dividido em quatro seções. Na primeira seção, (seção 2.1), serão tratadas informações sobre o tratamento térmico de têmpera e partição, além, também, dos resultados atuais da cinética das transformações de fases e do comportamento mecânico obtidos na aplicação desse tratamento em aços. Serão também abordados aspectos termodinâmicos relacionados com o fenômeno de partição do carbono (Equilíbrio Constrito de Carbono - ECC) além de comentar sobre a transformação martensítica induzida por deformação gerando o efeito TRIP (*Transformation induced plasticity* ou Plasticidade induzida por transformação).

Em relação à segunda seção, seção 2.2, são descritas características como transformações de fases, microestrutura e comportamento mecânico (propriedades de tração, tenacidade à fratura e fadiga) do material em estudo neste trabalho, os ferros fundidos nodulares. Serão abordados também, aspectos importantes para um melhor controle da aplicação do tratamento térmico de têmpera e partição nesses materiais, como a segregação de elementos de liga durante a solidificação do metal e a transformação bainítica interrompida, para a obtenção de uma microestrutura compostas de ferrita bainítica e austenita estabilizada por enriquecimento em carbono.

Dentre as propriedades mecânicas dos ferros fundidos submetidos ao tratamento térmico de têmpera e partição estudadas neste trabalho, destacam-se a tenacidade à fratura e o comportamento sob fadiga. Por isso, aspectos relacionados à Mecânica da Fratura Linear Elástica (MFLE) e ao comportamento à fadiga de ligas metálicas, são revistos nas seções 2.3 e 2.4, respectivamente.

2.1 TRATAMENTO TÉRMICO DE TÊMPERA E PARTIÇÃO (Q&P)

Atualmente, a indústria automotiva, impulsionada pelas crescentes exigências dos consumidores, tanto pelo aumento da segurança em caso de acidentes como pelas questões ambientais, relacionado à diminuição do consumo de combustível, é uma força motriz para os estudos e avanços na tecnologia de desenvolvimento de novas ligas metálicas de alta resistência aliada à uma alta tenacidade. Para atender essa demanda, novos materiais vêm sendo desenvolvidos com características cada

vez mais adequadas as aplicações específicas. Para os aços, foi criada uma família que engloba todos esses avanços atuais que foi denominada de AHSS – *Advanced high strength steels* ou Aços avançados de alta resistência). A Figura 1 mostra um gráfico clássico que relaciona a resistência a tração e o alongamento de diversos tipos de aços de acordo com sua microestrutura.

Figura 1 – Relação entre ductilidade e limite de resistência à tração de várias categorias de aços utilizadas pelas indústrias automotivas. IF – *interstitial free*; BH – *Bake hardening*; CP – *complex phase*; HSLA – Alta resistência baixa liga; MS – Martensítico; FB – Ferrítico-bainítico; HF – *Hot forged*; DP – *Dual phase*; TRIP – Plasticidade induzida por transformação. [21].

Os aços convencionais, em verde, apresentam uma alta capacidade de conformabilidade, mas em geral não possuem uma alta resistência mecânica. Já os aços AHSS, mostrados em laranja, perdem parte dessa conformabilidade em troca de uma alta resistência. A exceção a isso são os aços TWIP (*twinning induced plasticity* ou plasticidade induzida por maclação) e os aços inoxidáveis austeníticos, porém, apesar da excelente combinação de resistência mecânica e ductilidade, eles não são muito aproveitados pelas indústrias automotivas devido principalmente ao alto custo de produção dessas ligas [22, 23].

Os aços AHSS são separados por gerações. Exemplos da primeira geração são os aços DP (*Dual Phase* ou Bifásicos), aços TRIP, os *Complex phase* e os aços martensíticos. Na segunda geração, encontra-se os TWIP e os inoxidáveis austeníticos. O desafio, atualmente, é desenvolver aços com conformabilidade maiores do que os AHSS da primeira geração, porém com custo menor do que os da

segunda geração. Estes novos aços são classificados como AHSS da terceira geração, e estão identificados pela área em cinza gráfico da Figura 1.

Dentre os aços da primeira geração, destaca-se o aço TRIP (*Transformation induced plasticity* ou Plasticidade induzida por transformação). Em 1967, Zackay et.al. [24] mostraram que é possível obter altos valores de alongamento num aço austenítico se, durante o processo de deformação sob temperatura ambiente, ocorrer transformação contínua da austenita para martensita. Esse fenômeno foi atribuído à dilatação que ocorre durante a transformação da austenita CFC para a ferrita CCC, e foi designado pela sigla TRIP. O principal desafio metalúrgico neste caso foi conseguir estabilizar, sob temperatura ambiente, uma quantidade considerável de austenita, que permitisse elevar significativamente o alongamento do material. Isso pode ser feito submetendo o material a um ciclo de resfriamento a partir de seu estado austenítico, que permita a permanência, durante um período significativo de tempo, dentro do campo bainítico, de forma a proporcionar suficiente enriquecimento de carbono à austenita remanescente e estabilizá-la sob temperatura ambiente.

A deformação provocada pela transformação da austenita retida em martensita não explica totalmente os altos valores de alongamento uniforme obtidos nos aços TRIP, os quais oscilam entre 15 e 30%. A maior contribuição para a ductilidade desse material é o maior coeficiente de encruamento, devido à formação progressiva de martensita dura ao longo de toda a deformação [25]. Se, por acaso, ocorrer uma transformação prematura da austenita, isto é, durante os primeiros estágios da deformação, isso pode ser deletério para a ductilidade [26]. É necessário que a austenita se mantenha estável até serem atingidos altos graus de deformação, já que essa fase retarda o processo de estricção que ocorre sob solicitações de tração por meio de sua transformação em martensita nos pontos do material onde ocorrem concentrações de tensão. Ou seja, é importante retardar a transformação da austenita retida até os estágios finais da deformação, quando ocorre acúmulo significativo de danos no aço. É justamente nesse ponto que o benéfico efeito TRIP pode ser maximizado. Por esse motivo, a adição de Si e o enriquecimento adequado de C da austenita retida são vitais para assegurar um nível adequado de estabilidade na austenita retida e garantir a alta ductilidade desse material [27].

A austenita metaestável pode se transformar em martensita através de um resfriamento até temperaturas suficientemente baixas ou pela aplicação de uma força externa. Para temperaturas inferiores a M_s (temperatura início de transformação martensítica), a transformação martensítica ocorre espontaneamente durante o resfriamento, sem precisar de energia mecânica adicional, devido a força motriz favorável, expressa pela diferença de energia livre entre as duas fases nesses patamares de temperatura [28]. Acima de M_s a austenita pode se transformar em martensita sob efeito de deformação. De acordo com a Figura 2, as temperaturas M_s^σ e M_d são normalmente usadas para descrever a estabilidade da austenita. Entre M_s e M_s^σ a nucleação da martensita se origina apenas por esforços elásticos, e ocorre em muitos sítios, tais como, subestruturas de deformação e configurações de discordâncias. Na temperatura M_s^σ a tensão necessária para iniciar a transformação martensítica é igual ao limite de escoamento da austenita. Entre M_s^σ e M_d a nucleação é induzida por deformação plástica, pela criação de novos sítios os quais aparecem como produto das interações entre as discordâncias e/ou bandas de cisalhamentos que podem se apresentar como maclas mecânicas, grupos de defeitos de falhas de empilhamento [14, 29]. Acima da temperatura M_d , a austenita é estável mecanicamente e com isso não ocorre mais a transformação em martensita.

Figura 2 – Gráfico esquemático onde mostra os diferentes tipos de transformação martensítica (nucleação assistida por tensão ou induzida por deformação) em função da tensão e da temperatura. [14, 29].

A presença de martensita de alto carbono não-revenida (e, portanto, frágil) num material com alta ductilidade, como é o caso dos aços TRIP, parece ser uma contradição. Isso pode ser explicado pelo pequeno tamanho de grão da austenita retida, o qual torna difícil a transferência de carga desde a matriz da microestrutura multifásica até a martensita frágil que se forma durante a deformação a frio. Portanto, o refino da microestrutura dos aços TRIP é duplamente importante, garantindo simultaneamente a estabilidade da austenita retida e a imunidade à fragilidade que poderia ser induzida pela presença de martensita não-revenida [27, 30-31].

Devido a esses fatores apresentados, é crescente o interesse das indústrias no desenvolvimento de aços de alta resistência contendo frações significativas da austenita retida. A intenção principal é, geralmente, obter austenita retida metaestável em combinação com uma matriz de alta resistência martensítica ou martensítica/ferrítica. A alta resistência é assim combinada com o fenômeno TRIP que vai atuar na melhoria de propriedades importantes para a aplicação de interesse, como a conformabilidade. No entanto existem desafios que devem ser superados para viabilizar a produção de novos aços AHSS da terceira geração, como: i) conseguir estabilizar altos valores de fração volumétrica de austenita retida na temperatura ambiente; ii) produzir ligas com baixo teor de carbono para não comprometer a soldabilidade; iii) utilizar baixos níveis de elementos de liga para não aumentar os custos do material e iv) desenvolver rotas de processamento compatíveis com os sistemas de produção de aços existentes para também não aumentar os custos [32].

Desenvolvimentos recentes na produção de novas classes de materiais contendo frações volumétricas de austenita retida introduziram um novo conceito de tratamento térmico, identificado por têmpera e partição (doravante denominado por Q&P, "*Quenching and Partitioning*"). Proposto inicialmente por Speer et al. [1], atualmente esta rota de tratamentos térmicos constitui-se como alternativa ao desenvolvimento de aços multifásicos nos quais a estabilização da austenita, a temperatura ambiente, é normalmente obtida pelo enriquecimento de carbono durante a transformação bainítica. O conceito do processo Q&P envolve a migração do carbono proveniente da martensita supersaturada (formada da etapa de têmpera) para a austenita não transformada. Esse aumento no teor de carbono vai estabilizar a austenita evitando transformações futuras que poderiam ocorrer no resfriamento à temperatura ambiente.

No processo de Q&P, esquematizado na Figura 3, primeiramente o material é austenitizado (acima da temperatura A_{c3}) e assim o teor de carbono da austenita formada (C_γ) é igual ao teor de carbono inicial da liga (C_i). Na etapa seguinte (têmpera), o material é temperado numa temperatura TQ entre o M_s e o M_f para formar frações volumétricas controladas de martensita e austenita. Nessa etapa, o teor de carbono da martensita (C_M) é igual a C_γ e C_i . Após a têmpera, o material é submetido a um tratamento isotérmico (etapa de partição), a uma temperatura acima de TQ , que tem a finalidade de promover a migração do carbono da martensita supersaturada para a austenita retida. Após a etapa de partição, devido à migração do carbono da martensita para a austenita, C_γ torna-se maior do que C_i e, conseqüentemente, C_M é menor que C_i . Em seguida o material é resfriado até a temperatura ambiente. Neste último resfriamento pode ocorrer a formação de martensita não revenida (fresca) caso o enriquecimento de carbono na austenita não seja suficiente o bastante para deslocar o M_s para valores abaixo da temperatura ambiente. A presença de martensita fresca é deletéria às propriedades mecânicas do material [33, 34].

Figura 3 – Diagrama esquemático do processo Q&P. Uma microestrutura contendo ferrita, martensita e austenita retida é obtida pela decomposição da austenita primária. TQ e TP são as temperaturas da etapa de têmpera e partição, respectivamente. M_s e M_f são as temperaturas inicial e final da transformação martensítica, respectivamente. C_i , C_M e C_γ representam as porcentagens de carbono na liga inicial, na austenita e na martensita, respectivamente [35].

O fenômeno de partição do carbono da martensita supersaturada para a austenita só é possível se a precipitação de carbonetos for suficientemente suprimida, uma vez que o objetivo do processo de têmpera e partição é produzir uma austenita enriquecida em carbono assim, a presença de microconstituintes que consomem carbono, como por exemplo carbonetos de transição e cementita, deve ser evitada. A supressão da precipitação de carbonetos é a grande diferença quando se compara com os tratamentos térmicos convencionais como de têmpera e revenido, onde se espera que o carbono forme carbonetos durante o revenido. Por outro lado, a possibilidade de estabilizar a austenita pelo enriquecimento de carbono, durante o processo de partição, distingue o processo de Q&P dos tratamentos tradicionais de transformação bainítica aplicados em aços TRIP. Consegue-se evitar essa precipitação de carbonetos na etapa de partição com a presença de elementos de liga como Si e Al. Para aços médio carbono contendo Si, Owen [36] em 1954 já havia mostrado que altas temperaturas de revenido eram necessárias para formação de cementita ou para decomposição completa da austenita retida. O fato do Si possuir baixa solubilidade na cementita faz com que este seja rejeitado pelo precipitado em crescimento levando a formação de uma região em torno da cementita enriquecida em Si, inibindo dessa forma um crescimento adicional da cementita. O Al tem um efeito similar ao Si [37-39].

Atualmente, o processo Q&P vem sendo bastante explorado por pesquisadores do mundo todo devido ao enorme potencial que vem se mostrando na obtenção de aços multifásicos com elevada resistência mecânica com porcentagens significativas de austenita retida. Diversos autores têm evidenciado que o ciclo de têmpera e partição é viável na obtenção de aços comerciais com ótima combinação de resistência mecânica e tenacidade [2-12, 40, 41]. Conforme ilustrado na Figura 4, o tratamento Q&P oferece o potencial de permitir uma boa combinação de elevada resistência mecânica e ductilidade (melhorando a conformabilidade dessas ligas) em comparação com os aços de *Dual Phase* (DP) e os aços martensíticos. Além disso, estende o campo de propriedades dos aços TRIP devido os níveis mais elevados de resistência como consequência da substituição da bainita por martensita revenida. Trabalhos mais recentes já mostram a obtenção de aços baixa liga, pelo processo

Q&P, com resistência à tração de, aproximadamente, 2 GPa e alongamentos superiores à 10% [42-44].

Figura 4 – Relação de ductilidade versus limite de resistência à tração de diferentes aços da classe AHSS e os aços Q&P [45].

A Figura 5 mostra uma comparação da energia absorvida sob impacto (realizada à temperatura ambiente e em corpos de prova com entalhe em V) versus o limite de escoamento de um aço para tubos (*linepipe*) API X100 processado através de diferentes rotas de tratamentos térmicos. As placas do material foram laminadas até uma espessura de 12,5 mm antes do tratamento térmico. Este ocorreu com variações nos parâmetros de tratamento para gerar uma gama de propriedades em cada família de microestrutura conforme mostrado na Figura 5. A condição Q&P apresentou a melhor combinação de resistência mecânica e energia absorvida sob impacto quando comparada com os tratamentos de austêmpera (Aust) e o de têmpera e revenido (Q&T), e também comparada com a microestrutura ferrítica/martensítica dos *Dual Phases* (DP). Aliado a uma matriz martensítica de alta resistência, a presença da austenita retida na microestrutura proporciona a elevada tenacidade apresentada pelo aço Q&P [13].

Figura 5 – Relação entre valores de energia absorvida sob impacto e o limite de escoamento de diferentes tipos de aços em comparação com os aços temperados e particionados (Q&P). Aust – aços austemperado; DP – aços *dual phases*; Q&T – aços temperados e revenidos [46].

2.1.1 Equilíbrio Constrito de Carbono (CCE)

Para fundamentar termodinamicamente o fenômeno de partição de carbono da martensita saturada e a austenita, acima descrito, um novo modelo foi proposto, o CCE (*Constrained Carbon Equilibrium* ou Equilíbrio Constrito de Carbono). O CCE teve origem no conceito de paraequilíbrio proposto por Hultgren [47] e por isso essa condição metaestável foi denominada, inicialmente por Hillert e Agren [48, 49], de *Constrained Paraequilibrium* (Paraequilíbrio Constrito) e mais posteriormente o termo Equilíbrio Constrito de Carbono (CCE) foi proposto por Speer [50] e vem sendo, desde então, mais utilizado.

O paraequilíbrio é uma condição termodinâmica que considera que o equilíbrio é estabelecido apenas em relação às espécies de maior mobilidade, ou seja, é representado em situações em que a difusividade dos elementos substitucionais é desprezível, quando comparado com a alta velocidade de difusão dos elementos intersticiais (como o carbono). Para a condição de paraequilíbrio ser atingida é necessário que os percentuais das fases sejam ajustados, que pode ser alcançado

sob a condição cinética de migração da interface de transformação. Essa migração envolve, mesmo que em curta escala, movimentação de átomos substitucionais (como o Fe) [49]. No equilíbrio constrito de carbono (CCE), por sua vez, os átomos de ferro e elementos substitucionais permanecem completamente imóveis, mas o carbono pode ser redistribuído (particionado) entre as fases sob a restrição de uma interface fixa ou estacionária [48-50].

A condição básica de equilíbrio define que a partição de carbono está completa quando o potencial químico do carbono for igual nas duas fases, no caso na ferrita (martensita) e na austenita. A Figura 6 ilustra de forma esquemática o diagrama de energia livre de Gibbs versus composição química para a ferrita e austenita, para uma dada temperatura e considerando a pressão constante. É importante ressaltar que a condição de equilíbrio para um sistema binário existe uma composição única de ferrita (X_{EQ}^{α}) e austenita (X_{EQ}^{γ}), conforme mostrado na Figura 6, que satisfazem a condição de igual potencial químico para o carbono e para o ferro nas duas fases ($\mu_C^{\alpha} = \mu_C^{\gamma}$ e $\mu_{Fe}^{\alpha} = \mu_{Fe}^{\gamma}$), dada geometricamente pela construção de uma tangente comum. Isso significa que as composições em α e γ são únicas, estabelecidas pelo chamado ortoequilíbrio, ou seja, condição de mínima energia livre para cada uma das fases.

Figura 6 - Diagrama esquemático de energia livre de Gibbs (G) versus composição ilustrando o equilíbrio, a uma determinada temperatura, entre a ferrita e a austenita num sistema Fe-C e as respectivas composições de equilíbrio [1].

A Figura 7 ilustra as mesmas curvas de Energia Livre, mostrando dois exemplos de composição química para α e γ onde apenas o potencial químico do carbono é o mesmo em ambas as fases ($\mu_C^\alpha = \mu_C^\gamma$) e o potencial do elemento Fe e dos outros elementos substitucionais pode diferir nas fases presentes. Como cada ponto de carbono pode ser usado para projetar uma tangente à curva de energia livre de α e γ , seria possível a existência de uma infinidade de pares de composições para a ferrita e austenita que satisfazem a condição de idênticos potenciais químicos de carbono impostos pela condição CCE.

Figura 7 - Diagrama esquemático da energia livre de Gibbs (G) x composição ilustrando condições possíveis de CCE (Equilíbrio Constrito de Carbono). Estão ilustrados dois possíveis exemplos de composição (I e II) para a ferrita e para a austenita, com o mesmo potencial químico para o carbono [1].

É possível observar que as composições indicadas para a ferrita ($X_{CCE}^{\alpha-II}$) e austenita ($X_{CCE}^{\gamma-II}$) na Figura 7 possuem teores de carbono superior ao previsto no equilíbrio metaestável, enquanto as composições $X_{CCE}^{\alpha-I}$ e $X_{CCE}^{\gamma-I}$, na mesma figura possuem teores inferiores. Porém, embora existam infinitas possibilidades de atender à relação $\mu_C^\alpha = \mu_C^\gamma$, o balanço de massa é que vai definir as composições das fases para cada uma das situações.

Com restrição imposta pela condição CCE de uma interface ferrita/austenita fixa, isto é, a quantidade de átomos de Fe ou outros elementos substitucionais permanecem inalterada durante o tratamento de partição, pode ser aplicado um balanço de massa para os átomos de ferro entre a austenita inicialmente não

transformada e a austenita na condição de equilíbrio constrito de carbono (CCE) conforme mostrado na Equação 1 [1]:

$$f_{CCE}^{\gamma}(1 - X_{CCE}^{\gamma}) = f_i^{\gamma}(1 - X_C^{liga}) \quad (1)$$

onde X_C^{liga} é o percentual atômico de carbono na liga, f_i^{γ} é a fração molar de austenita retida antes da etapa de partição e f_{CCE}^{γ} e X_{CCE}^{γ} representam a fração de austenita e a sua respectiva concentração de carbono, respectivamente, na condição CCE, quando encerra a partição de carbono.

O balanço de massa para o carbono, obtido pela soma dos teores de carbono em ambas as fases, pode ser representado pela Equação 2.

$$f_{CCE}^{\alpha} \cdot X_{CCE}^{\alpha} + f_{CCE}^{\gamma} \cdot X_{CCE}^{\gamma} = X_C^{liga} \quad (2)$$

onde f_{CCE}^{α} e X_{CCE}^{α} representam a fração molar de martensita particionada e o teor de carbono na martensita (na condição CCE), respectivamente. Considerando ainda que se trata de sistema bifásico, a Equação 3 pode ser aplicada.

$$f_{CCE}^{\alpha} + f_{CCE}^{\gamma} = 1 \quad (3)$$

A partir das atividades do carbono nas fases α e γ , no sistema Fe-C (ignorando a influência dos elementos de liga), a condição que leva à equivalência das atividades e dos potenciais químicos do carbono nas duas fases é expressa pela Equação 4 [51, 52].

$$X_C^{\gamma} = X_C^{\alpha} \cdot e^{\frac{76,789 - 43,8T - (169,105 - 120,4T)X_C^{\gamma}}{RT}} \quad (4)$$

onde T é temperatura em K (Kelvin), R a constante Universal dos gases e X_C^{α} e X_C^{γ} representam as composições da ferrita e austenita, respectivamente.

Para que o sistema atinja a condição denominada de CCE todas essas quatro equações devem ser satisfeitas. Cálculos mostram que embora a aplicação das equações acima seja simples, é possível estimar a composição da austenita, no CCE, assumindo que todo o carbono da martensita se difunde para a austenita durante a partição e por fim aplicar um balanço de massa para o carbono baseado na quantidade de austenita retida após o tratamento de têmpera [1, 28].

2.1.2 Transformação martensítica

A primeira etapa do tratamento térmico Q&P, após a austenitização plena do material, é a têmpera, na qual será formada a martensita saturada em carbono. Assim, é necessário conhecer as características inerentes à transformação martensítica para se obter sucesso no processo Q&P.

Nas ligas ferrosas contendo carbono, quando a decomposição eutetóide da austenita, controlada pela difusão dos elementos de liga, é evitada pelo rápido resfriamento do material a partir da temperatura de austenitização, a austenita tende a se decompor por um mecanismo não difusional na fase metaestável martensita (para resfriamentos até temperaturas abaixo do M_s). A transformação da austenita em martensita ocorre sem a redistribuição do carbono, assim os átomos deste elemento ficam presos na nova fase formada fazendo com que os átomos de ferro tenham que se deslocar para permitir a presença destes átomos, formando uma estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC) [53].

A transformação martensítica nas ligas ferrosas é acompanhada de expansão volumétrica do material, devido a transição de uma fase com estrutura cristalina compacta (austenita, CFC) para uma com uma estrutura menos compacta (martensita, TCC). Como não há redistribuição de soluto entre as duas fases, a composição química é a mesma entre elas.

Essa transformação acontece sem difusão, de modo que a mudança na estrutura cristalina é conseguida por uma deformação na estrutura cristalina da austenita. Essa distorção necessária para transformar a rede CFC da austenita na rede TCC da martensita foi proposto pela primeira vez por Bain em 1924 e, portanto, é conhecida como "deformação de Bain". Segundo o conceito porposto por Bain, existe uma compressão de cerca de 17% ao longo da direção $[001]_\gamma$, correspondente

ao eixo “c” da célula da martensita, e uma expansão uniforme de cerca de 12% no plano $(001)_\gamma$ [15].

Na Figura 8 é possível perceber a combinação da deformação de Bain nos eixos da célula unitária da austenita com a rotação necessária para a manutenção de um plano invariante. Fisicamente, esse fenômeno (deformação de Bain) pode ser obtido por meio do escorregamento de planos cristalinos e consequente criação de discordâncias ou pela formação de defeitos de maclas na martensita.

Figura 8 – Ilustração esquemática da deformação de Bain. (a) Parâmetro de rede correspondente para a formação da martensita a partir da austenita, mostrando um átomo de carbono no interstício octaédrico da austenita no $[001]$ da austenita. (b) Célula unitária tetragonal delineada na austenita. (c) Deformação do parâmetro de rede (compressão ao longo do eixo c) para formar a martensita com uma relação c/a apropriada [15].

A martensita pode assumir morfologias distintas em função da natureza da deformação do plano invariante. Assim, a martensita obtida por meio do escorregamento de planos cristalinos é denominada martensita escorregada ou, em virtude de sua morfologia, martensita em ripas. Por sua vez, a martensita obtida pela formação de maclas é chamada de martensita maclada ou em placas. A Figura 9 mostra uma representação esquemática da formação da martensita pelos diferentes mecanismos citados.

Figura 9 – Representação esquemática da formação da martensita [15].

Conforme pode ser visto da Figura 10, a predominância da ocorrência de uma morfologia ou outra está normalmente associada ao teor de carbono da austenita primária. Em teores de carbono mais elevados, a martensita assumirá a forma de placas que apresentam maclas de deformação em sua estrutura interna, formadas por conta da maior restrição imposta à estrutura cristalina da austenita. Em teores menores de carbono a martensita apresentará na forma de ripas composta por uma altíssima densidade de discordâncias. Existe ainda um intervalo em que coexistirá as duas morfologias (região mista). Também é importante mencionar que o aumento do teor de carbono leva à diminuição da temperatura M_s , sendo este fenômeno maior para a martensita em ripas [53].

A Figura 11 mostra uma imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão, Figura 11(a), de uma microestrutura composta de martensita em ripas de um aço baixo carbono. Já a Figura 11(b), mostra uma imagem obtida com um MEV de uma microestrutura de um aço alto carbono com a presença de martensita na forma de placas.

Figura 10 – Variação das temperaturas início de formação da martensita em ripas e martensita em placas em função da composição química de ligas Fe-C [53].

Figura 11 - (a) Microestrutura obtida por microscopia eletrônica de transmissão de uma liga Fe-0,2%C onde se observa dois pacotes de ripas de martensita de diferentes orientações [53]. (b) Microestrutura obtida por microscopia ótica mostrando martensita em placas numa liga Fe-1,86%C [54].

A martensita em forma de ripas tende a ser bastante refinada, mantendo seu caráter acicular. Uma característica dessa microestrutura é o alinhamento paralelo de várias ripas tomando uma extensa área do grão austenítico primário. Essas regiões alinhadas paralelamente costumam ser chamadas de pacotes de ripas, que se separam dos demais pacotes por contornos de baixo ângulo. Na microestrutura

apresentada na Figura 11(a) pode ser observado dois desses pacotes de ripas de martensita.

2.2 FERROS FUNDIDOS NODULARES

O ferro fundido nodular é uma liga ternária de Fe-C-Si, cujas concentrações típicas de carbono e silício variam entre 3,0 a 4,0% e 1,5 a 3,0% (em peso), respectivamente. A composição química destes materiais contempla ainda a presença de outros elementos, tais como manganês, cobre, níquel e molibdênio, de acordo com as características da peça a ser fundida e das propriedades mecânicas a serem atingidas[55]. A adição de elementos de ligas e diferentes condições de resfriamentos, bem como tratamentos térmicos posteriores, possibilitam a produção de diferentes classes de ferros fundidos nodulares, cada uma com diferentes níveis de propriedades mecânicas, permitindo uma ampla gama de aplicações[16]. Nos ferros fundidos a morfologia da grafita é apresentada na forma de nódulos esferoidizados, estrutura conseguida por meio da adição de elementos químicos modificadores, sendo o Mg e o Ce os mais comuns [55]. A Figura 12 mostra um gráfico do limite de resistência à tração versus o alongamento para os diversos tipos de ferros fundidos nodulares obtidos por diferentes tipos de tratamentos térmicos.

Speer et.al.[56] comentam que o tratamento de têmpera e partição apresenta grande potencial de utilização em ferros fundidos nodulares, graças ao elevado teor de silício presente nesse material que impediria a precipitação de carbonetos durante a etapa de partição. Eles disseram que os resultados obtidos, em experimentos preliminares, foram difíceis de serem interpretados, principalmente devido à diferença nas frações volumétricas das fases obtidas, em diferentes regiões da microestrutura do material, durante cada etapa do processo. Eles concluíram assim que, novos estudos eram necessários para se entender melhor as transformações ocorridas e caracterizar as propriedades mecânicas do material obtido.

Figura 12 – Limite de resistência à tração versus alongamento para diversos tipos de ferros fundidos nodulares obtidos por diferentes tipos de tratamentos térmicos. Adaptado de Blackmore & Harding, apud Guessier [16].

O grupo de pesquisa do Laboratório de Transformação de Fases – LTF, da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - EPUSP (a qual esta tese faz parte) realizou um primeiro trabalho investigativo, sobre a aplicação do tratamento Q&P em ligas de ferros fundidos nodulares, através da dissertação de mestrado do Silva[19]. Ele realizou o tratamento Q&P em dois tipos de ferros fundidos nodulares com variação na porcentagem de Si e Mn. Os resultados obtidos por ele apontam um potencial na utilização do tratamento térmico de têmpera e partição como forma de obter classes de ferros fundidos nodulares com propriedades semelhantes às classes comerciais de nodulares austemperados. No mesmo trabalho Silva observou a presença de martensita de alto carbono nos contornos das células eutéticas formada no resfriamento após a etapa de partição, conforme pode ser visto na Figura 13. Essa martensita “fresca” possui um efeito fragilizante por conta do elevado nível de dureza e tensões residuais. Ele atribuiu sua formação à segregação de elementos químicos presentes na liga (como o Mn) durante a solidificação e ao enriquecimento insuficiente de carbono na austenita nessas regiões.

Figura 13 - Martensita de alto carbono (MAC) entre as células eutéticas de um ferro fundido nodular após o tratamento de têmpera e partição [19].

Nesta seção serão revistos aspectos sobre os ferros fundidos nodulares que contextualizam com os objetivos deste trabalho. Aspectos esses importantes para um melhor controle da aplicação do tratamento Q&P nesses materiais como, a segregação de elementos de liga durante a solidificação do metal e a transformação bainítica incompleta, para a obtenção de uma microestrutura compostas de ferrita bainítica e austenita geralmente encontradas nos ADI (ferro fundido nodular austemperado).

2.2.1 Segregação de elementos de liga durante a solidificação dos ferros fundidos nodulares

A segregação de elementos de liga no ferro fundido nodular está relacionada ao seu modo de solidificação. Nos ferros fundidos com composição hipoeutética, a solidificação inicia com a formação de dendritas de austenita, já os de composição hipereutética, ocorre inicialmente a formação de grafita primária. Conforme há o decréscimo da temperatura, a reação eutética se inicia com a formação de dendritas de austenita relativamente pobres em carbono, fazendo com que o líquido remanescente torna-se mais rico em carbono em função da rejeição desse elemento pelas dendritas de austenita em formação [55].

Após um superesfriamento abaixo da temperatura do eutético estável e acima do metaestável, inicia-se a formação de nódulos de grafita no líquido que se encontra

saturado em carbono. Tais nódulos são encapsulados pelos braços das dendritas de austenita formando um invólucro composto por nódulos de grafita envoltos em austenita. Esse conjunto recebe o nome de célula eutética. O crescimento dessas células prossegue até que todo calor latente de solidificação seja liberado, quando a reação se completa, ou seja, o material está completamente solidificado.

Durante a solidificação do ferro fundido nodular, a fase mais desfavorável para crescer é a grafita devido ao mecanismo de crescimento ser divorciado, ou seja, a nucleação da austenita e grafita ocorre em momentos distintos, ao contrário dos ferros fundidos cinzentos (grafita lamelar) em que o crescimento do eutético ocorre de forma cooperativa [57]. A Figura 14 mostra um esquema da formação e crescimento das células eutéticas durante a solidificação dos ferros fundidos nodulares.

Figura 14 – Esquema de crescimento das células eutéticas [58].

Conforme as células eutéticas vão crescendo, ou seja, com o avanço da interface sólido/líquido, uma redistribuição dos solutos entre as fases irá ocorrer. Alguns tendem a permanecer na fase sólida e outros tendem a ser rejeitados para a fase líquida à frente da linha de solidificação. Elementos como o Mn, Mo, Cr, Mg, chamados de formadores de carbonetos, são rejeitados pela austenita em crescimento permanecendo assim no líquido remanescente. Portanto quando o líquido entre as células eutéticas solidifica-se, gera áreas enriquecidas com esses elementos podendo propiciar a formação de carbonetos nessas regiões. Elementos com Si, Ni e Cu segregam para o sólido e tendem a apresentar maiores concentrações nas proximidades dos nódulos de grafita. Esta segregação forma uma barreira para a difusão do carbono, com isso o tempo de austenitização pode aumentar significativamente [58]. A Figura 15 mostra, de forma esquemática, os gradientes de

composição química para alguns elementos comparando as regiões de núcleo e de contorno das células eutéticas.

Figura 15 – Gradiente de composição química entre o núcleo e o contorno das células eutéticas [58].

Em termos práticos é como se existissem duas ligas distintas com composições diferentes comparando o núcleo com as regiões de contorno das células eutéticas. Dessa forma a cinética das transformações decorrentes de tratamentos térmicos terá comportamento distinto nessas duas regiões. No tratamento isotérmico de austêmpera (usado para a produção do ADI) por exemplo, esse fenômeno pode permitir que, conforme avance o tempo na temperatura isotérmica, exista precipitação de carbonetos a partir de austenita de alto carbono na região próxima dos nódulos, enquanto que na região intercelular exista ainda austenita com baixo carbono, que irá se transformar em martensita durante o resfriamento até a temperatura ambiente [59, 60]. A segregação de Mn para os contornos das células resulta em uma temperabilidade heterogênea da matriz pelo aumento da estabilidade da austenita intercelular. Estas regiões segregadas podem transformar em martensita após o resfriamento nas temperaturas de austêmpera [61].

Como exposto, essa segregação irá prejudicar no processo de tratamentos térmicos posteriores à solidificação do material. No caso do tratamento isotérmico de austêmpera, para a obtenção de ótimas propriedades mecânicas, as transformações durante o tratamento devem ocorrer de maneira homogênea em todo o material de tal modo que se possa produzir uma microestrutura também homogênea. Uma forma de minimizar esse problema é aumentar o número de células eutéticas, que irá proporcionar uma maior distribuição desses elementos devido a uma maior área de contornos celulares espalhados pela microestrutura do material [62].

O aumento no número de células eutéticas durante o processo de solidificação pode ser conseguido através do processo de inoculação. Esse processo consiste na introdução de pequenas quantidades de um material, composto de partículas nucleantes, no metal fundido, pouco antes ou durante o vazamento deste, buscando controlar a microestrutura final e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas do material[63]. O objetivo do processo de inoculação é fornecer núcleos extras ao banho potencializando a nucleação dos nódulos de grafita. Os inoculantes refinam a microestrutura dos ferros fundidos nodulares, no que diz respeito às dendritas de austenita e/ou células eutéticas que resulta em melhores propriedades físicas e mecânicas do material, além de uma microestrutura isenta de carbonetos primários [63, 64]. Skaland et al. [65] atribuíram ao tratamento de inoculação os seguintes benefícios:

- Promove estruturas mais homogêneas;
- Evita formação de carbonetos;
- Reduz a tendência à segregação de elementos de liga;
- Reduz a tendência para formação de rechupes;
- Promove a formação de grafita e ferrita; e
- Aumenta a ductilidade e diminui a dureza.

2.2.2 Transformação bainítica interrompida

No tratamento isotérmico dos ferros fundidos nodulares, nos patamares de temperatura da transformação bainítica, a microestrutura obtida consiste numa matriz de ferrita acicular isenta de carbonetos e austenita retida. O termo ADI (*Austempered Ductile Iron* ou Ferro Nodular Austemperado) é utilizado para referenciar essa classe dos ferros fundidos nodulares. O ADI é produzido por um tratamento térmico denominado de austêmpera.

A composição química do nodular austemperado é similar à de um ferro fundido nodular convencional. Peças com espessuras maiores que 18mm, são fabricadas com a introdução de Cu, Ni, e Mo, individualmente ou combinados. Esses elementos são adicionados para aumentar a austemperabilidade [66, 67].

A matriz apresentada pelo ADI foi chamada inicialmente de pró-bainita por alguns autores [68-70], porém mais recentemente foi denominada por Kovacs [71] de ausferrita, sendo seguido por outros autores [72, 73]. Segundo Kovacs o nome ausferrita já indica que a estrutura consiste de austenita estável e ferrita acicular. A norma ASTM A 897, que classifica os ADI, adotou o nome assim como a norma de terminologia relativa aos ferros fundidos, ASTM A 644, que também padroniza o termo ausferrita. Autores como Badeshia e Yescas [74], baseados em fundamentos científicos da transformação austenítica, indicam que os mecanismos de formação da bainita e da ausferrita são similares e não merecem distinção. Estes autores não utilizam o termo ausferrita e denominam a microestrutura de ferrita bainítica e austenita retida. Neste trabalho será usado o termo ausferrita se referindo ao agregado de ferrita bainítica e austenita retida, isento de precipitação de cementita.

Sobre os aspectos morfológicos da bainita, esta é descrita na literatura [75] como um agregado, não lamelar, de ferrita e carboneto, que pode ser classificada em dois tipos principais, bainita superior e bainita inferior. A bainita superior, formada em temperaturas acima de 350°C, é constituída de finas ripas de ferrita e são isentas de precipitação interna de carbonetos, sendo estes precipitados entre as ripas. Estas ripas crescem em agrupamentos, sendo que no mesmo agrupamento tem-se a mesma orientação cristalográfica e os planos estão distribuídos paralelamente. Cada plano do agrupamento é uma subunidade da bainita.

A bainita formada em temperaturas abaixo de 350°C é chamada de bainita inferior. Ela possui microestrutura e cristalografia semelhantes às da bainita superior, porém, devido as baixas temperaturas de transformação, verifica-se também a precipitação de finos carbonetos no interior das ripas de ferrita. A representação esquemática da morfologia da bainita superior e bainita inferior é apresentada na Figura 16.

Figura 16 – Representação esquemática da morfologia da bainita superior e bainita inferior [75]

Com relação à formação da bainita, em uma revisão recente, Goldenstein [76] fornece um breve histórico da controvérsia relativa a esse assunto. Ao longo dos anos, o mecanismo de formação da bainita tem sido objeto de discussão entre pesquisadores que defendem duas diferentes possibilidades. A primeira teoria defende que a formação das subunidades ferríticas ocorre através de um mecanismo de cisalhamento, cujo crescimento se daria de forma não contínua, mas por saltos, sem partição de carbono para a austenita (semelhante a transformação martensítica). A supersaturação em carbono seria eliminada posteriormente através da precipitação de carbonetos. Já a segunda teoria defende um mecanismo estritamente difusional, com a morfologia acicular surgindo naturalmente como consequência da diferença de

mobilidade das interfaces semicoerentes das faces das “plaquetas” e das arestas formadas por interfaces incoerentes.

Independente da controvérsia a respeito do mecanismo de formação da bainita sabe-se que, na presença de certos elementos químicos, a transformação bainítica pode ser interrompida por longos períodos de tempo. Este fenômeno é conhecido como “estase” ou transformação interrompida e está ligado à separação entre as curvas em C da bainita e da ferrita/perlita e à existência de uma baía na curva TTT [77]. A estase ocorre tanto nos aços ligados com elementos que são fortes formadores de carbonetos, como Cr e Mo, em concentrações onde a cementita não é mais o carboneto de equilíbrio, como também nos aços ligados com Si ou Al, devido à solubilidade quase nula destes elementos da cementita (Fe_3C), o que atrasa a sua formação.

A transformação incompleta é também observada nos ferros fundidos nodulares durante o tratamento térmico de austêmpera (para produção do ADI) em função dos elevados teores de silício presentes no material. Após o período de estase, a microestrutura pode vir a se transformar em um agregado de ferrita e carbonetos (bainita propriamente dita).

O ciclo de tratamento térmico para a obtenção do ADI é mostrado na Figura 17. Inicialmente a peça é aquecida, usualmente, entre 840 e 950 °C (A-B), permanecendo nesta temperatura por um intervalo de 1 a 3 horas (B-C). Durante este tempo a matriz metálica transforma-se totalmente em austenita saturada de carbono. Em seguida a peça é resfriada rapidamente até a temperatura de austêmpera desejada (C-D) e permanece a esta temperatura, num intervalo que varia entre 230 e 400 °C, por um tempo de 0,5 a 4 horas (D-E). Finalmente, a peça é resfriada até a temperatura ambiente (E-F), antes do início da precipitação de carbonetos, resultando na microestrutura composta de ferrita bainítica e austenita estabilizada devido ao alto teor de carbono [60, 77].

Figura 17 – Ciclo térmico esquemático do tratamento de austêmpera para a produção do ADI [78]

A reação de austêmpera nos ferros fundidos nodulares ocorre em dois estágios distintos. No primeiro estágio da reação, o crescimento da ferrita bainítica (α) faz com que a austenita remanescente se torne rica em carbono, pelo fenômeno de partição do carbono pela ferrita, devido à diferença de solubilidade das duas fases. O crescimento ocorre simultaneamente com a difusão do carbono para austenita. O silício presente na composição química dos ferros fundidos nodulares retarda a formação de carbonetos e retém a austenita estável de alto carbono (γ_{AC}). Sendo assim, no primeiro estágio da reação de austêmpera tem-se a formação de uma microestrutura composta por ferrita bainítica e austenita rica em carbono [60-61, 76]. A reação, acima descrita, pode ser representada da seguinte forma: $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma_{AC}$.

No segundo estágio da transformação tem-se a precipitação de carbonetos, que ocorre devido à manutenção da temperatura de austêmpera, pois a austenita rica em carbono tem a possibilidade de diminuir a energia livre pela rejeição de carbono, induzindo a precipitação de carbonetos dentro da austenita, até que a mesma seja praticamente consumida [60-61, 76]. A reação, acima descrita, pode ser representada da seguinte forma: $\gamma_{AC} \rightarrow \alpha + Fe_3C$.

O final do primeiro estágio da reação de austêmpera corresponde à maximização da fração volumétrica de ferrita bainítica e enriquecimento da austenita em carbono, enquanto o segundo estágio marca o início da precipitação de carbonetos. O intervalo de tempo entre esses dois estágios é chamado de “janela de processo” e é mostrado esquematicamente na Figura 18.

Figura 18 – Representação esquemática do desenvolvimento da microestrutura do ADI durante o tratamento térmico de austêmpera, mostrando a janela de processo [78].

O efeito do tratamento de austêmpera na microestrutura do ADI pode ser otimizado pela manutenção do material dentro desta janela de processo. Tempos de tratamento muito curtos levam a um pequeno enriquecimento da austenita em carbono e, conseqüentemente, a uma baixa fração volumétrica de austenita retida, além da formação de martensita fresca (martensita de alto carbono) que é prejudicial as propriedades mecânicas do material. Tempos de austêmpera além do início do segundo estágio causam a precipitação de carbonetos, deterioração das propriedades mecânicas e, mais uma vez, redução da quantidade de austenita retida. Assim o intervalo compreendido entre a janela de processo é o que proporciona melhores combinações de propriedades mecânicas do ADI [76, 79-81]. A Figura 19 mostra esquematicamente o efeito dos dois estágios da reação no alongamento do material. A e B representam o intervalo da janela de processo da reação onde se verifica a máxima ductilidade.

Figura 19 - Representação esquemática do tempo de austêmpera nas transformações microestruturais e no alongamento durante a austêmpera [82].

Yescas et al [74, 78] comentam que a extensão da janela de processo pode ser reduzida pela presença de fatores como segregação de elementos de liga induzida pelo processo de solidificação do fundido. Neste caso, as transformações ocorreriam em diferentes tempos para diferentes regiões da amostra.

2.2.3 Comportamento mecânico do ADI

A Figura 12, apresentada no início da seção 2.2, mostrou a excelente relação de resistência mecânica e ductilidade apresentada pelo ferro fundido nodular austemperado (ADI) frente aos obtidos por outros tratamentos térmicos. Com relação às propriedades mecânicas do ADI, estas são fortemente influenciadas pela microestrutura. A microestrutura, por sua vez, depende do tratamento térmico que influencia na quantidade, no tamanho e na distribuição das fases presentes. A presença de martensita e carbonetos são prejudiciais às propriedades mecânicas do material [79, 83]. A microestrutura também está intimamente relacionada com a solidificação, a qual define as características da grafita (morfologia, quantidade, tamanho e distribuição) e defeitos (porosidades, inclusões, segregações, partículas de segunda fase ou eutéticos).

2.2.3.1 Resistência mecânica

Com relação à resistência a tração e ao limite de escoamento do ADI, Aranzabal et al [84] observou que eles são influenciados pela distribuição e teor de carbono da austenita retida dentro da matriz. Quando o material é austemperado no campo da bainita superior (temperaturas acima de 350°C), a microestrutura final apresenta uma grande quantidade de largas ilhas de austenita tipo bloco, além da presença de austenita tipo filme entre as ripas de ferrita bainítica. Com a diminuição da temperatura de austêmpera, para o campo da bainita inferior (<350°C), os tamanhos das ripas de ferrita bainítica são menores e há o predomínio da austenita tipo filme entre essas ripas, porém em menor quantidade. Essas características microestruturais fazem com que o microconstituente ausferrita formado no campo da bainita inferior possui uma maior resistência mecânica [85, 86].

Além disso, Rao e Putatunda [87] observaram que a elevada quantidade de austenita retida dentro de uma microestrutura formada por ferrita bainítica superior, leva a uma maior ductilidade em relação a uma microestrutura formada de ferrita bainítica inferior, que possui uma menor quantidade de austenita retida. Assim, a resistência mecânica e a ductilidade são controladas tanto pela quantidade de austenita retida como pelo tipo de ferrita bainítica (inferior ou superior) presentes na microestrutura do ADI.

2.2.3.1 Tenacidade à fratura

O sucesso da aplicação do ADI em componentes estruturais requer otimização das propriedades mecânicas, especialmente no que se refere a tenacidade à fratura. Tenacidade à fratura é a resistência do material à propagação de trincas. A combinação de alto limite de escoamento e tenacidade à fratura é ideal para componentes estruturais, porque aumentará a tensão admissível e consequentemente os coeficientes do projeto [79, 87, 88].

Rao et al. [89], investigou a influência dos parâmetros de tratamento térmico de austêmpera na microestrutura e tenacidade à fratura do ADI. Observou-se que a tenacidade à fratura aumenta com a temperatura de austêmpera até atingir um valor máximo, em torno de 300°C. Para os ADI austemperados acima de 300°C, foi verificado uma queda na tenacidade à fratura do material (Figura 20). Observou-se

também que, o teor de carbono na austenita retida seguiu uma tendência similar, aumentando o seu teor com o aumento da temperatura até atingir um valor máximo à 300°C e diminuindo para temperaturas de tratamentos superiores. Segundo o autor, a causa da diminuição dos valores de tenacidade à fratura para os materiais austemperados acima de 300°C deve-se à precipitação de carbonetos, caracterizando o início do segundo estágio da reação bainítica, ao em vez de atribuir as diferentes microestruturas formadas de ferrita bainítica superior e inferior.

Figura 20 - Influência da temperatura de austêmpera na tenacidade à fratura sob diferentes temperaturas de austenitização [89].

Assim, o valor da tenacidade à fratura do ADI é em função da sua microestrutura que, por sua vez, é em função do tratamento térmico. Rao et al. também relataram o efeito da fração volumétrica de austenita retida na tenacidade à fratura do material. Foi sugerida uma fração volumétrica superior à 25% para obter os melhores resultados. Esse valor de fração volumétrica de austenita também determinará o modo de fratura do material. Quando a fração volumétrica for superior à 25%, o material apresentará um mecanismo de fratura do tipo dúctil. Para frações volumétricas inferiores a 25% o material exibirá mecanismos mistos de fratura (dúctil e por clivagem).

2.2.3.1 Resistência à fadiga

Lin et al. [90] observaram que, sob condições de fadiga de alto ciclo (baixa tensão), as ligas de ADI com grandes quantidades de austenita retida exibiram maiores valores de limite de fadiga. Utilizando ensaio de fadiga por flexão rotativa, eles observaram que o limite de fadiga não era proporcional à resistência mecânica do material e sim pela quantidade de austenita retida na sua microestrutura. A maior resistência à fadiga foi atribuída à transformação da austenita, com baixo teor de carbono, em martensita sob deformações plásticas, incentivando a ocorrência do fenômeno de fechamento da ponta da trinca.

Sabe-se que a estabilidade mecânica da austenita presente no ADI depende basicamente do teor de carbono e do nível de tensão ou deformação. A presença de austenita retida metaestável no ADI o torna susceptível ao encruamento e à transformação de martensita induzida por deformação. Acredita-se que o crescimento da trinca de fadiga possa ser retardado pela ocorrência desta transformação, na região próxima da trinca, favorecendo o fenômeno de fechamento da trinca por deformação plástica e provocando o relaxamento das tensões na ponta da trinca [90-92]

Lin et al. [93] também observaram que, sob condições de fadiga de baixo ciclo (tensão elevada), o ADI com frações volumétricas maiores de austenita retida apresentaram limites de fadiga inferiores. Este efeito foi atribuído aos níveis de tensão máxima mais altos aplicados nos testes de fadiga de baixo ciclo que levaram a uma excessiva transformação martensítica induzida por tensão e/ou deformação. O resultado dessa transformação seria uma fragilização da matriz e, conseqüentemente, a nucleação prematura de micro-trincas de fadiga.

Shanmugam et al [94] observaram que temperaturas de austenitização mais baixas aumentou o limite de fadiga do ADI. Além disso, para uma temperatura de austenitização de 900°C, Bahmani et al [95] observaram um valor máximo do limite de fadiga para uma temperatura de austêmpera de 370°C. Uma diminuição no limite de fadiga foi observada quando o mesmo material foi austemperado em temperaturas acima e abaixo desse valor. Segundo o autor, a formação de uma ferrita bainítica mais grossa (formada no campo da bainita superior) e de largas ilhas de austenita do tipo bloco são prejudiciais ao desempenho em fadiga dos ADI. Um aumento do limite de fadiga também foi atribuído ao aumento do teor de carbono da austenita retida, a

presença de ferrita bainítica sob finas ripas e um menor tamanho de grão da austenita primária. Verificou-se também que a presença de carbonetos e austenita com baixo teor de carbono são deletérias à resistência à fadiga.

Com relação à nucleação das trincas de fadiga, elas geralmente se iniciam na interface entre a matriz e os nódulos de grafite na ausência de outros defeitos maiores como rechupes e porosidade. Greno et al [72] sugeriram que, uma vez que as interfaces matriz/nódulo são irregulares e com cantos afiados, eles atuam como locais concentradores de tensão causando o início de micro-trincas. Marrow et al [96] sugeriram que os nódulos de grafite, portanto, atuam como micro-entálhes. As trincas tendem então a se propagar através da conexão desses nódulos perpendicularmente à tensão de tração aplicada.

Sobre a propagação da trinca de fadiga no ADI, foi sugerido por Greno et al. [97] que à medida que uma trinca de fadiga se propaga através da microestrutura, ocorre surgimento de micro-trincas, em regiões à frente da ponta da trinca, antes que esta as atinge. A nucleação dessas micro-trincas ocorre em irregularidades superficiais nos nódulos de grafite e cresce em direção à trinca principal. Mecanismos similares foram observados por Lin et al [92, 95]. O início dessas micro-trincas é incentivado pelo aumento dos níveis de tensão causado quando a ponta da trinca está próxima do nódulo. Essas micro-trincas, subsequentemente, coalescem com a trinca principal, que continua a crescer de até que outro nódulo seja conectado.

2.3 MECÂNICA DA FRATURA LINEAR ELÁSTICA (MFLE)

O desenvolvimento dos estudos a respeito da mecânica da fratura iniciou quando os processos usuais de cálculo estrutural se tornaram insuficientes para explicar falhas de estruturas solicitadas por níveis de tensões bastante abaixo dos admissíveis. O modo de falha habitual nestes casos era a propagação instável de uma trinca, sem que tivessem ocorrido apreciáveis deformações plásticas. Assim, a energia que era absorvida no processo de fratura era pequena. Esta trinca pode ser um defeito inerente ao material, decorrente do processo de fabricação, como trincas de tratamento térmico, defeitos de soldagem, falhas internas em componentes fundidos, etc.

Em outros casos a fissura pode se desenvolver devido a uma solicitação dinâmica, como na nucleação de trincas de fadiga.

A mecânica da fratura linear elástica (MFLE) é umas das metodologias que podem ser empregada em situações onde pode ocorrer fratura sem deformação plástica apreciável na ponta da trinca. Essa restrição à deformação plástica pode ser em função das propriedades intrínsecas do material, como em aços de elevada resistência, ou por fatores geométricos, em que por exemplo pode-se alcançar o estado de deformação plana do material se houver espessura suficiente do corpo de prova. A MFLE pode ser empregada satisfatoriamente à medida que a zona plástica for pequena em relação ao tamanho da trinca e das dimensões da estrutura que contém o defeito [98].

A trinca em uma placa plana pode ser solicitada conforme os três modos básicos apresentados na Figura 21: (a) modo I, abertura, no qual os deslocamentos das superfícies da trinca são perpendiculares ao plano da trinca; (b) modo II, cisalhamento no plano ou deslizamento, ocorrem deslocamentos relativos, no plano da trinca, entre os pontos das duas faces, sendo os deslocamentos relativos na direção perpendicular à frente de trinca; (c) modo III, rasgamento, é causado pelo cisalhamento fora do plano da chapa, onde os deslocamentos relativos entre os pontos da superfície ocorrem no plano da trinca, na direção paralela à frente de trinca. Poderá ocorrer também a combinação dos três modos de trinca, isto é, modo misto. O modo I é o mais importante com inúmeras aplicações práticas nos projetos de engenharia, sendo, portanto, o mais estudado.

Figura 21 – Modos de carregamentos possíveis de uma trinca [99].

O campo de tensões na vizinhança da ponta de uma trinca, assumindo um comportamento isotrópico e elástico linear do material, pode ser caracterizado em termos de um fator intensidade de tensões (K) que, quando submetido a um carregamento perpendicular (modo I), este campo de tensão no plano à frente da ponta da trinca (Figura 22) é definido como:

$$\sigma_{ij} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cdot f_{ij}(\theta) \quad (5)$$

onde σ_{ij} é um tensor de tensão definido nas coordenadas i e j , $f_{ij}(\theta)$ é uma função do ângulo θ , K_I é o fator de intensidade de tensões na ponta da trinca para o modo I de carregamento e r é a distância em relação à ponta da trinca.

Figura 22 – Campo de tensões atuando sobre um elemento localizado à frente de uma trinca hipotética. [100]

É possível estabelecer uma relação entre o fator de intensidade de tensão (K), para uma trinca central instalada em uma placa plana infinita, de tamanho $2a$, submetida a um campo de tensão remota (σ) perpendicular ao plano desta trinca (modo I de carregamento) como: [100]

$$K_I = \sigma \sqrt{\pi a} \cdot Y \quad (6)$$

Ao analisar o modelo de tensões elástico-linear apresentado na Equação 5, nota-se que os valores tendem ao infinito se for considerado valores de “r” tendendo a 0 (zero). Em materiais reais, esses valores são finitos e o relaxamento das tensões na ponta da trinca é explicado pelo escoamento plástico presente nessa região. Conforme essa região (zona plástica) cresce de tamanho, a análise via MFLE perde acuracidade. Desta forma, pequenas adequações no modelo fazem-se necessárias e estas são abordadas via mecânica da fratura elasto-plástica (MFEP), entretanto esse tema não será abordado nesse trabalho. A Figura 23 mostra uma representação do tamanho da zona plástica, r_y e r_p para a condição de deformação plana (MFLE) e de tensão plana (MFEP).

$$r_y = \frac{1}{6\pi} \left(\frac{K_I}{\sigma_{YS}} \right)^2 \quad (7)$$

$$r_p = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{K_I}{\sigma_{YS}} \right)^2 \quad (8)$$

Figura 23 – Representação dos tamanhos das zonas plásticas, r_y e r_p nas condições em que são válidas as considerações da MFLE e MFEP, respectivamente. σ_{YS} – Limite de escoamento do material. [100]

A MFEL terá validade enquanto esta zona plástica for pequena quando comparada com o tamanho da trinca que a origina. Este é o caso em materiais onde a fratura ocorre em tensões apreciavelmente abaixo do limite de escoamento e sob condições de deformação plana. As definições de condições de tensão plana e de deformação plana depende da espessura dos corpos de provas e da amplitude da carga aplicada. A Figura 24 mostra um esquema representativo de uma zona plástica à frente de uma trinca numa amostra hipotética. As considerações teóricas acrescidas de observações experimentais dos resultados de tenacidade à fratura de diversos materiais estabelecem que os valores experimentais do fator de intensidade de

tensões elástico-lineares podem ser tomados como K_{IC} desde que o tamanho de trinca e as dimensões da amostra atendam à relação mostrada na Equação 9. A condição de estado plano de deformação caracteriza-se por uma zona plástica relativamente pequena se comparada à espessura do corpo de prova, como isso, garante-se que K_{IC} é propriedade do material.

$$t, a, h, b \geq 2,5 \left(\frac{K_{IC}}{\sigma_{YS}} \right)^2 \quad (9)$$

Figura 24 – Representação esquemática de uma amostra trincada de espessura t e tamanho de zona plástica $2r_0$ [101]

2.4 FADIGA EM METAIS

A norma ASTM E1823-02 define basicamente o termo fadiga como sendo um processo progressivo de alteração estrutural, permanente e localizado, que ocorre em um material submetido a carregamentos cíclicos, com cargas abaixo de seu limite de escoamento, que pode culminar em trincas ou fratura completa após um número suficiente de ciclos. O fenômeno de fadiga é a principal causa de falhas em serviço de estruturas e componentes de engenharia [100]

O carregamento cíclico em que os materiais são submetidos está representado hipoteticamente na Figura 25. A partir desta, podem ser definidos alguns parâmetros referentes ao fenômeno de fadiga em que S_{max} e S_{min} são as tensões máxima e mínimas aplicadas durante o ensaio de fadiga.

Figura 25 – Representação hipotética dos ciclos de tensão definindo os parâmetros do processo de fadiga [101].

A partir da Figura 25 podemos definir os seguintes parâmetros:

Amplitude de tensão:
$$S_a = \frac{S_{max} - S_{min}}{2} \quad (10)$$

Tensão média:
$$S_m = \frac{S_{max} + S_{min}}{2} \quad (11)$$

Intervalo de tensão:
$$S_r = S_{max} - S_{min} \quad (12)$$

Razão de tensões:
$$R = \frac{S_{min}}{S_{max}} \quad (13)$$

No exemplo hipotético da Figura 25, a razão (R) é igual a -1 e a tensão média (S_m) é igual a 0 (zero).

Em geral, observou-se que o processo de fadiga envolve os seguintes estágios: (1) nucleação da trinca, (2) crescimento da trinca e (3) fratura final do material. As trincas de fadiga geralmente se iniciam em superfícies livres do material, pois normalmente apresentam menores restrições à deformação plástica, contudo cabe ressaltar que no interior do material também pode haver superfícies em eventuais descontinuidades como porosidades, impurezas e contornos de grãos e de fases.

Em metais puros a nucleação é associada com o deslizamento de planos, que é controlada pela tensão de cisalhamento local, induzida por concentradores de tensão. Em materiais de engenharia (não puros), a presença de descontinuidades e defeitos afetarão o processo de nucleação. Esse primeiro estágio pode consumir até 90% da vida em fadiga do material [102]. A Figura 26 mostra a nucleação de uma trinca de fadiga em sítios de concentração de tensão mais elevada nas bandas de escorregamento persistentes (*persistent slip band*), formado pela intrusão e extrusão da superfície livre do material. Uma vez que a nucleação ocorre e o carregamento cíclico continua, a trinca tende a crescer ao longo do plano de tensão máxima de cisalhamento (45°) e através do contorno de grão [101].

A transição do estágio de nucleação para o estágio de crescimento estável da trinca (estágio 2) ocorre no momento da alteração do mecanismo de propagação, passando de cisalhamento dos planos cristalinos em 45° , para uma direção normal (90°) em relação ao plano de carregamento. Na Figura 26 é mostrado essa transição das direções de crescimento representado por “Estágio I” e “Estágio II” de crescimento.

A propagação da trinca de fadiga no estágio 2 pode apresentar uma característica macroscópica típica, onde a aparência macroscópica foi historicamente conhecida como “marcas de praia”. Imagens macroscópicas das superfícies de fratura, causadas por fadiga, em eixos ferroviários são mostradas na Figura 27. Existe também uma aparência microscópica que pode ser considerada a “assinatura” da presença de fadiga, caracterizada por marcas concêntricas da superfície de fratura, conhecidas como estrias, e são mais facilmente visualizadas em metais dúcteis. Uma imagem dessas estrias é mostrada na Figura 28.

Figura 26 – Esquema ilustrativo mostrando o início da formação de uma trinca de fadiga e os estágios de crescimento posterior [101].

Figura 27 – Imagem macroscópica da superfície de fratura por fadiga em eixos ferroviários [101]

Um modelo micro-mecânico da formação das estrias de fadiga durante o crescimento da trinca (estágio II) foi proposto por Laird [102, *apud* 100]. Eles propuseram que o incremento na extensão da trinca, por ciclo de fadiga, ocorre por um mecanismo repetitivo de embotamento e afiamento na ponta da trinca conforme representado na Figura 29. No início do carregamento cíclico a ponta da trinca é aguda (Figura 29a). À medida que o esforço de tração é aplicado, o pequeno entalhe duplo na ponta da trinca concentra o deslizamento ao longo dos planos que fazem 45° com a superfície da trinca (Figura 29b). Conforme a trinca se alarga para a sua extensão

máxima (Figura 29c), ela avança por cisalhamento plástico ao mesmo tempo em que sua ponta se torna rombuda. Quando a carga muda para compressão, as direções de deslizamento na extremidade são invertidas (Figura 29d), as faces da trinca são compactadas e a nova superfície da trinca, criada na tração, é forçada para o plano da trinca (Figura 29e) onde é parcialmente dobrada por flambagem formando uma ponta de trinca novamente aguda. Assim, a trinca já está pronta para avançar e seguir para o próximo ciclo.

Figura 28 – Marcas de estrias, típicas no processo de fadiga, devido ao carregamento com amplitude variável numa chapa de alumínio 2024-T3 [103].

Figura 29 – Ilustração representativa do modelo do processo de crescimento da trinca por fadiga [100]

O estágio 3 do processo de fadiga corresponde à ruptura final do material e ocorre quando a trinca alcança um tamanho crítico, atingindo o limite de tenacidade à fratura do material, e assim ela passa a se propagar de forma instável, uma vez que a seção transversal resistente do componente não mais suporta a carga aplicada.

2.4.1 Limite de fadiga (Curva S-N)

Sistemáticos testes de fadiga, por flexão rotativa e amplitude de tensão constantes, foram realizados pelo alemão August Wöhler, no final do século 19, e o número de ciclos eram contabilizados, para cada amplitude de tensão, até a ruptura do corpo de prova. Os resultados obtidos foram plotados em diagramas que relacionavam a amplitude de tensão e o número de ciclos até a ruptura que ficaram conhecidas como curva S-N ou curvas de Wöhler. Um exemplo dessas curvas é mostrado na Figura 30 de um ensaio de fadiga por flexão rotativa num aço baixo carbono normalizado. Foi constatado nestas curvas que a redução da amplitude de tensões aplicadas nos corpos de prova aumentava o número de ciclos que o mesmo era capaz de aguentar antes de romper. Estas observações levaram ao conceito de limite de fadiga, abaixo do qual, o material não romperá por fadiga.

A curva S-N, mostrada na Figura 30, representa a vida total em fadiga de uma amostra com a superfície lisa, ou seja, sem entalhe ou defeitos macroscópicos. A vida total em fadiga descreve tanto o número de ciclos para a nucleação da trinca de fadiga (estágio 1) quanto o número de ciclos para a trinca propagar-se e levar à ruptura (estágio 2 e 3). É sugerido na literatura que a nucleação da trinca dominante, e não a iniciação de trincas curtas, é o evento crítico, uma vez que a iniciação de trincas curtas praticamente instantânea na maioria dos materiais [104-106]. Geralmente, uma trinca curta cresce rapidamente após a iniciação e desacelera devido a interações com barreiras microestruturais. Se os níveis de tensão aplicados no ensaio estiverem abaixo do limite de fadiga, a propagação dessas trincas diminuirá até a eventual parada (aprisionamento da trinca). Em níveis de tensões mais elevadas, a trinca continuará a se propagar acelerando à medida que o seu comprimento aumenta até a fratura do material.

Figura 30 – Curva S-N de uma aço baixo carbono normalizado mostrando o limite de fadiga deste material [101]

2.4.2 Propagação de trinca por fadiga

Atualmente a metodologia de danos permissíveis, onde defeitos são permitidos em componentes, tem sido largamente utilizada. Esta metodologia consiste na garantia da não ocorrência de falha, desde que o tamanho do defeito tolerado não alcance um valor crítico antes de uma inspeção programada ou simples troca do componente.

A propagação de uma trinca de fadiga submetida a amplitudes de tensões constantes é quantificada como o incremento do seu comprimento por quantidades de ciclos (da/dN). Os valores de da/dN são determinados experimentalmente, registrando a variação do comprimento da trinca ao longo de um número de ciclos decorrido. Geralmente, quando a faixa de tensão aplicada é mantida constante, a taxa de crescimento da trinca aumenta com o aumento do número de ciclos [101]. Uma curva típica de crescimento de trinca de fadiga é mostrada na Figura 31.

O gráfico apresentado na Figura 31 mostra dois exemplos característicos de curvas de propagação de trincas obtidas para diferentes amplitudes de tensão, representados na figura como $\Delta\sigma_1$ e $\Delta\sigma_2$, na qual o tamanho da trinca aumenta com o número de ciclos. O defeito inicial (pré-trinca) nos dois casos tem a mesma dimensão e é denominado a_1 , e a trinca se propaga com uma taxa crescente da/dN . Sob carregamentos maiores, a taxa de crescimento (da/dN) é maior para um dado comprimento de trinca e, conseqüentemente a vida em fadiga é menor. É importante ressaltar, que à medida que a trinca aumenta de tamanho, as taxas de propagação

aumentam rapidamente, ocasionando assim uma diminuição exacerbada na vida do componente. Conclui-se então, que a maior parte dos ciclos de carregamento envolvidos na vida total do componente de engenharia é consumida durante as fases iniciais da extensão da trinca, ou seja, quando esta é pequena e talvez não detectável pelos métodos de inspeção existentes [101-102].

Figura 31- Efeito do nível de tensão na taxa de propagação de trinca por fadiga. [101]

Sob condições de fadiga, uma trinca pode iniciar e propagar-se em fatores de intensidade de tensão (K) que são consideravelmente menores do que a resistência à fratura (K_{IC}). O fator de intensidade de tensões pode ser usado para estudar a propagação de trinca por fadiga, mesmo para materiais de baixa resistência mecânica e alta ductilidade, visto que os valores de K necessários para causarem o crescimento de trinca por fadiga são muito baixos. Assim, o tamanho da zona plástica na ponta da trinca é pequeno o suficiente para a abordagem da Mecânica da Fratura Linear Elástica (MFLE).

Nessas condições de pequena escala de escoamento plástico na ponta da trinca, Paris et al [107] propuseram que a taxa de crescimento de uma trinca de fadiga esta relacionada com a variação do fator de intensidade de tensão (ΔK)

$$\Delta K = \Delta\sigma\sqrt{\pi a}.Y \quad (14)$$

$$\Delta K = K_{\max} - K_{\min} \quad (15)$$

onde $K_{\max}$ e $K_{\min}$ são os valores máximo e mínimo de K no ciclo de carregamento, respectivamente. $\Delta\sigma$ é a variação das tensões máxima e mínima do carregamento cíclico, a é o comprimento da trinca e Y é uma função que depende da geometria do corpo de prova.

Paris et al [107] mostraram que a relação entre a taxa de crescimento da trinca (da/dN) e a variação do fator de intensidade de tensão (ΔK) é regida pela lei expressa pela Equação 16, que ficou conhecida como lei de Paris.

$$\frac{da}{dN} = C(\Delta K)^m \quad (16)$$

onde “C” e “m” são constantes do material.

Para cada comprimento de trinca existe um valor correspondente do fator de intensidade de tensão, assim é possível plotar um gráfico relacionando da taxa de crescimento da trinca (da/dN) com a variação do fator de intensidade de tensão (ΔK) como está mostrado na Figura 32. Observa-se que a curva contém 3 regiões distintas. A lei de Paris aplica-se apenas na região de crescimento estável da trinca que é representada pela “Região II”.

A “Região I” representa a região onde as taxas de crescimento das trincas são muito baixas (menores que 10^{-10} mm/ciclo) para os valores de ΔK correspondentes, não sendo possível de ser mensurados. A variação do fator de intensidade de tensão abaixo da qual não é observada propagação de trincas é conhecida como limiar de fadiga (*threshold*) representado por K_{th} . As taxas de propagação das trincas podem ser tão baixas comparando-se a frações de espaçamento atômico da rede cristalina. O crescimento de trinca neste estágio está associado ao estágio I do processo de fadiga e é fortemente influenciado pela microestrutura.

Figura 32 - Comportamento típico da propagação de trinca por fadiga em metais

A “Região II” exibe uma variação linear de $\log da/dN$ com o $\log \Delta K$, representando uma região de crescimento estável. A maioria dos conceitos e aplicações da MFEL se refere a esta região, que é representada pela Lei de Paris (Equação 16). O crescimento da trinca nesta região está associado ao estágio II do processo de fadiga e, geralmente, é independente da microestrutura material.

A “Região III” corresponde à propagação instável da trinca, com uma taxa de crescimento bastante rápida. A curva inclina-se e o fator de intensidade de tensão atinge um valor máximo, tendendo ao valor do fator de intensidade de tensão crítico, K_c (ou K_{IC} , tenacidade à fratura) levando a uma falha catastrófica do material.

2.4.3 Trincas curtas - *short cracks*

A análise do comportamento da trinca de fadiga com base na mecânica da fratura é geralmente baseada no teste de fadiga em corpos de prova contendo uma “trinca longa” (*long crack*) ou “trinca dominante”, representado pelo entalhe afiado de alguns milímetros de comprimento. Há uma série de componentes de engenharia que requerem compreensão do comportamento de trincas de fadiga de dimensões significativamente menores. Normalmente, essas pequenas trincas variam de um número de microns a alguns milímetros. Verificou-se que o crescimento dessas

pequenas trincas exibe diferenças significativas de comportamento quando comparadas com as trincas longas. Para similar intervalos de fator de intensidade de tensão, uma trinca curta pode apresentar maiores taxas de propagação do que as trincas longas, sob semelhantes condições de ensaio. Além disso, o crescimento da trinca curta pode ser visto em intervalos de fatores de intensidade de tensão inferiores ao valor limiar de fadiga (K_{th}) medidos para trincas longas [108, 109]. Uma comparação do comportamento de fadiga de trincas longas e curtas pode ser visto na Figura 33.

Figura 33 – Ilustração esquemática do crescimento estável das trincas curtas e trincas longas [109].

3 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é estabelecer a relação entre o comportamento mecânico (resistência mecânica, resistência ao impacto, tenacidade à fratura e resistência à fadiga) e os aspectos microestruturais de um ferro fundido nodular submetido ao tratamento térmico Q&P sob diferentes parâmetros de temperatura de têmpera e de partição e tempo de partição. Os objetivos específicos são:

- Compreender a cinética de transformações de fases no tratamento de têmpera e partição em ferros fundidos nodulares;
- Identificar os parâmetros ideais de tratamento (temperatura de têmpera e de partição e tempo de partição) correlacionando suas influências na microestrutura final e no comportamento mecânico do material;
- Identificar e quantificar as fases presentes na microestrutura do material após o tratamento de têmpera e partição;
- Avaliar a contribuição de cada fase presente na microestrutura nas propriedades mecânicas do material obtido.
- Comparar as propriedades mecânicas do material obtido pelo tratamento térmico de têmpera e partição com as obtidas por outros tratamentos térmicos convencionais como austêmpera e têmpera e revenido.
- Avaliar a ocorrência de transformação martensítica induzida por deformação da austenita retida.
- Medir a tenacidade à fratura dos ferros fundidos submetidos ao tratamento de têmpera e partição.
- Avaliar o comportamento à fadiga (limite de fadiga - curva SN e taxa de crescimento da trinca – $da/dN \times \Delta K$) do ferro fundido nodular após o tratamento de têmpera e partição.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão abordados os procedimentos experimentais e os equipamentos utilizados neste trabalho. No início são descritos os procedimentos das etapas de elaboração do material em estudo e as técnicas utilizadas para a obtenção dos parâmetros dos tratamentos térmicos realizados. Em seguida, são apresentados os procedimentos para a realização da caracterização microestrutural e mecânica do ferro fundido nodular submetido ao tratamento térmico de tempera e partição. Cada ensaio mecânico foi realizado de acordo com recomendações de normas internacionais como a American Society for Testing of Materials (ASTM) e a British Standards Institution (BS).

Para facilitar a compreensão dos procedimentos experimentais executadas neste trabalho, um fluxograma contendo um resumo das etapas é exibido na Figura 34.

Figura 34 – Fluxograma simplificado das etapas experimentais desenvolvidas neste trabalho. MO - Microscopia ótica; MEV – Microscopia eletrônica de varredura; EBSD – Difração de elétrons retroespalhados; DRX – Difração de raios-X; AFM – Microscopia de força atômica.

4.1 MATERIAL

O ferro fundido nodular, utilizado neste trabalho, foi elaborado pela Fundição Tupy S.A. O material foi fornecido na forma de blocos Y, conforme especificado pela norma NBR 6916 (Figura 35). As ligas foram fundidas em um forno de indução a cadinho com capacidade de 9 toneladas. Os moldes dos blocos Y foram confeccionados em processo caixa fria (areia de sílica e resina fenólica-uretânica catalisada por trietilamina).

Foi realizado um intenso processo de inoculação (no vazamento e *in mould*), durante fabricação dos blocos Y, no intuito de aumentar a quantidade de nódulos de grafita e distribuir de forma mais uniforme a segregação dos elementos químicos na microestrutura do material durante a solidificação. Os corpos de provas foram confeccionados utilizando parte útil do bloco Y correspondente ao paralelepípedo (a)x(c)x(l) da Figura 35. A determinação do grau de nodularização e o número de nódulos foi realizada através do software de analisador de imagens Image Pro Plus, do laboratório metalográfico da Fundição Tupy S.A, de acordo com as recomendações da norma NBR 6593-15.

Figura 35 - Bloco Y de ferro fundido nodular segundo a norma NBR 6916 utilizado para a extração dos corpos de prova.

A composição química da liga utilizada neste trabalho (Tabela 1) foi selecionada de modo a utilizar uma liga de ferro fundido nodular similar às utilizadas comercialmente pela empresa para a produção de componentes automotivos. Optou-

se em manter baixo os teores de Mn (0,2% em massa) devido ao problema de segregação nos contornos das células eutéticas relatados em trabalhos anteriores [19]. A composição química foi determinada através da confecção de corpos de prova coquilhados e, em seguida, analisados por espectrometria de emissão óptica. Foi utilizado um espectrômetro da marca ARL modelo Metal Analyser 3460. O teor de carbono das ligas foi analisado através de um determinador de carbono por combustão da Marca LECO modelo CS 230. Todas as análises químicas foram realizadas no laboratório químico da Fundição Tupy Mauá.

Tabela 1 - Composição química do ferro fundido nodular (% em massa)

C	Si	Mn	Cu	Cr	Mg	Ni	P	S
3,47	2,47	0,2	0,38	0,03	0,03	0,01	0,04	0,01

4.2 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS

Inicialmente fez-se necessário identificar as características do material como a faixa de temperatura de transformação austenítica durante o aquecimento, a partir da temperatura ambiente, e a temperatura de início de transformação da martensita (M_s), durante a etapa de têmpera. Para isso foram realizadas duas abordagens: uma teórica e outra prática.

A abordagem teórica utilizou simulações feitas no *software* de termodinâmica computacional Thermo-Calc® utilizando o banco de dados TCFE. Esta simulação permite obter informações como a faixa de temperatura onde é estabelecido o equilíbrio entre as fases austenita e grafita, além da composição química da austenita em função da temperatura de austenitização.

A abordagem prática utilizou ensaios de dilatométrica. Para este ensaio foi utilizado um dilatômetro de têmpera Bähr DIL805A, pertencente ao Laboratório de Transformação de Fases – LTF, no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP. Através desta técnica é possível detectar a faixa de temperatura da transformação austenítica, a temperatura de início da

transformação martensítica (M_s) e analisar a cinética das reações durante as etapas de austenitização, têmpera e de partição. Corpos de provas cilíndricos do material, usinados por eletro-erosão a fio, com dimensões de 4 mm de diâmetro e 10 mm de comprimento foram utilizados nos ensaios de dilatométrica.

No dilatômetro, o aquecimento das amostras é feito por indução eletromagnética, a uma taxa de 10°C/s , utilizando uma bobina de cobre refrigerada a água. O controle da temperatura é feito por meio de termopares tipo K soldados às amostras. Os testes foram realizados sob vácuo para evitar a oxidação. A têmpera foi realizada por um resfriamento forçado com gás hélio obtendo uma taxa de resfriamento de aproximadamente -50°C/s .

Através dessas informações, tanto da abordagem teórica como da prática, tornou-se possível identificar as condições adequadas para a realização do tratamento de têmpera e partição no material em estudo.

Após a identificação da temperatura M_s , a fração volumétrica de martensita transformada na etapa de têmpera $f(\alpha')$ foi determinada através da Equação proposta por Kostinen-Marburger[110] (Equação 17).

$$f(\alpha') = 1 - \exp[\beta (M_s - T_Q)] \quad (17)$$

onde β é um coeficiente de ajuste que, em várias ligas, assume o valor de $-1,1 \times 10^{-2} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Este parâmetro pode sofrer variações de acordo com a composição e parâmetros de tratamentos térmicos do material. O valor de β pode ser determinado por meio de experimentos como dilatométrica e/ou resistividade elétrica [111]. T_Q é a temperatura de têmpera.

4.3 TRATAMENTOS TÉRMICOS

4.3.1 Têmpera e Partição (Q&P)

Com base nos resultados obtidos nas simulações termodinâmicas e nos ensaios de dilatométrica, foi selecionada uma temperatura de austenitização de 880°C . Optou-se por uma temperatura mais baixa possível, porém segura para que ocorresse

uma completa austenitização da matriz. Menor temperatura de austenitização leva à formação de uma austenita com menores teores de carbono, implicando em uma martensita de caráter menos frágil, quando comparadas com as formadas a partir de uma austenita com maiores teores de carbono, ou seja, em temperaturas de austenitização mais elevadas [112].

Foram selecionadas duas temperaturas de têmpera, 140 e 170°C, e o resfriamento foi feito em óleo para martêmpera pré-aquecidos. Para identificar o tempo necessário de permanência na temperatura de têmpera para uma homogeneização da temperatura da superfície e do centro do corpo de prova, foi colocado um termopar no centro de um corpo de prova, com dimensões de 20x20x75mm, e realizado um ciclo térmico de austenitização (880°C/2h) seguido de têmpera a 140°C. A curva de resfriamento está representada na Figura 36. Nota-se que em aproximadamente 300 segundos (5 minutos) o centro do corpo de prova atingiu a temperatura de 140°C, com isso, foi adotado um tempo de encharque de 7 minutos.

Figura 36 - Curva de resfriamento do núcleo do corpo de prova na etapa de têmpera.

A etapa de partição foi realizada num forno poço com sal de austêmpera nas temperaturas de 300, 375 e 450°C, que são intervalos de temperaturas comumente utilizados nos tratamentos de austêmpera para a obtenção de ADI com melhores

características, em termos de propriedades mecânicas. Foram utilizados tempos de 5, 15, 30, 60 e 120 minutos. Um esquema das etapas, juntamente com todos os parâmetros adotados, dos tratamentos térmicos realizados neste trabalho, está representado na Figura 37.

Figura 37 – Esquema das etapas e dos parâmetros adotados para os tratamentos Q&P realizados neste trabalho. TA – Temperatura de austenitização; TT – Temperatura de têmpera; TP – Temperatura de partição; tP – Tempo de partição; Ms – Temperatura início da transformação martensítica.

4.3.2 Austêmpera

Com o objetivo de comparar a cinética das transformações de fases e as propriedades mecânicas do ferro fundido Q&P com os ferros fundidos austemperados (ADI), foram realizados tratamentos térmicos de austêmpera no material utilizando os mesmos parâmetros de tratamentos realizados no processo Q&P. Assim, as amostras foram austenitizadas a 880°C por 2 horas, em seguida foram resfriadas em um banho de sal com temperaturas de 300 e 375°C (etapa de austêmpera), e mantidas por tempos que variaram de 15 a 120 minutos.

4.3.3 Têmpera e Revenido

Com o objetivo de investigar, exclusivamente, o comportamento da martensita durante a etapa isotérmica (partição), uma microestrutura do material, consistindo exclusivamente de martensita, foi produzida a partir de um tratamento de têmpera em que o resfriamento atinge temperaturas abaixo do M_f . Assim, o material foi austenitizado a 880°C por 2 horas e temperado em óleo, a temperatura ambiente. Em seguida, foi transferido para um recipiente contendo nitrogênio líquido a, aproximadamente, -195°C onde foi mantido por 10h para garantir uma completa transformação da austenita retida em martensita. Após a têmpera, foi realizado um tratamento de revenimento nas mesmas temperaturas que o tratamento de partição, ou seja, de 300 e 375°C . O tempo de revenimento variou entre 15 e 120 minutos.

4.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

A caracterização microestrutural foi realizada no laboratório de Metalografia do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da USP através de microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras foram preparadas utilizando procedimento convencional de lixamento e polimento. Suspensões de pasta de diamante, com granulometria de 6, 3 e $1\text{ }\mu\text{m}$, foram utilizadas para a realização do polimento. Para a análise no microscópio ótico, as amostras foram pré-atacadas com o reagente Nital 2% e em seguida imersas em solução do reagente Beraha ($3\text{g K}_2\text{S}_2\text{O}_5$, $10\text{g Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em $100\text{mL H}_2\text{O}$) por 60 segundos. O reagente Beraha, assim como outros reagentes que produzem ataques seletivos em ligas ferrosas, colore a ferrita, deixando-a marrom quando observada no microscópio óptico. De forma análoga acontece com a martensita, que se apresenta amarelada sob ação deste reagente. Por sua vez, a austenita fica isenta do ataque e, conseqüentemente, aparece branca nas micrografias [113]. Para observação no MEV, as amostras foram atacadas apenas com Nital 2%.

As imagens de MO foram obtidas com a utilização de um microscópio óptico Olympus BX60M com câmera CCD acoplada. As imagens de MEV foram obtidas com

um microscópio de feixe de emissão de campo (MEV-FEG) FEI Inspect F50 com sistemas de análise de Difração de Elétrons Retroespalhados (EBSD).

4.4.1 Difração de elétrons retroespalhados (EBSD)

A difração de elétrons retroespalhados (EBSD, Electron backscatter diffraction) é uma técnica utilizada em conjunto com a microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde se obtém informações cristalográficas dos materiais. Através desta técnica, foi possível gerar imagens de mapas de identificações das fases presentes na microestrutura e mapas de orientações cristalográficas.

Para as análises por EBSD, as amostras seguiram os mesmos procedimentos de preparação metalográfica descritos anteriormente, acrescido de uma última etapa de polimento com uma suspensão de sílica coloidal de granulometria igual a 50nm. O experimento é feito com a amostra sem ataque químico.

As análises por EBSD foram realizadas utilizando o software TSL-OIM de aquisição e identificação de padrões desenvolvidos pela TexSEM Laboratories Inc. O experimento foi realizado usando o microscópio eletrônico de varredura, com tensão de aceleração de 20 KV, um ângulo de inclinação da amostra de 70° e tamanho de passo igual a 0,05 μm .

4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os ensaios de difração de raios-X (DRX) foram realizados para estimar a fração volumétrica e o teor de carbono na austenita retida após o tratamento de têmpera e partição. O ensaio foi realizado com o uso de um difratômetro da Brucker modelo D8 Phaser, tubo de cobre ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$) e monocromador de grafite pertencente ao Laboratório de Caracterização Microestrutural, no Departamento de Engenharia Metalúrgica do Instituto Federal do Espírito Santo - IFES. As amostras foram varridas na faixa de 40° a 120° com passo angular de 0,02° e tempo de contagem de 10 segundos.

4.5.1 Cálculo da fração volumétrica de austenita

Considerando uma matriz composta por duas fases, α (ferrita bainítica e martensita) e γ (austenita), a fração volumétrica de austenita retida (f^γ) pode ser calculada de acordo com as orientações descritas na norma ASTM E975-13 representada na Equação 18. As áreas integradas (A_{hkl}) indicadas na Equação 18 foram obtidas pelo ajuste de uma função gaussiana de cada pico de difração com o uso do programa Origin. O número de picos de difração utilizados no cálculo é representado por “n”. Nesse trabalho foram utilizados os picos (110), (200) e (211) da fase ferrita e os picos (111), (200) e (220) da fase austenita para realizar a quantificação.

$$f^\gamma = 1 - f^\alpha = \frac{1}{n} \left(\frac{\sum \frac{A_{hkl}^\gamma}{R_{hkl}^\gamma}}{\sum \frac{A_{hkl}^\gamma}{R_{hkl}^\gamma} + \sum \frac{A_{hkl}^\alpha}{R_{hkl}^\alpha}} \right) \quad (18)$$

A Equação 18 faz uso dos coeficientes R_{hkl} que contabilizam o efeito dos fatores que compõem o cálculo da intensidade teórica dos picos de difração. Os valores de R_{hkl} utilizados neste trabalho, para cada pico de difração, são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Coeficientes R_{hkl} utilizados para as fases ferrita (α) e austenita (γ). [114]

Fase	hkl	R_{hkl}	Fase	hkl	R_{hkl}
α	110	1840	γ	111	1351
	200	288,6		200	644,3
	211	530		220	376,7
	220	142,5		311	390

4.5.2 Cálculo da porcentagem de carbono da austenita

Para determinar o percentual de carbono presente na austenita (C_γ) foi empregada a metodologia tradicional que considera que a distorção do parâmetro de

rede da austenita (a_γ) ocorre devido à presença do carbono. A variação do teor de carbono foi estimada por meio da equação empírica obtida por Dyson e Holmes [115] (Equação 19), que leva em conta a variação do parâmetro de rede da austenita em função de sua composição química.

$$a_\gamma = 3,5780 + 0,033C_\gamma + 0,00095Mn_\gamma + 0,0015Cu_\gamma \quad (19)$$

4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X *IN SITU*

Os ensaios de difração de raios-X *in situ*, com o uso de radiação sincrotron, possibilitaram a análise da cinética das transformações de fases na etapa de partição através da quantificação do enriquecimento de carbono na austenita e da evolução das fases em tempo real.

Os ensaios de difração de raios-X *in situ* foram realizados na estação experimental X-ray Scattering and Thermo-Mechanical Simulation (XTMS) pertencente ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) que fica dentro das instalações do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas. A estação XTMS consiste de um simulador termomecânico, chamado de Gleeble® 3S50, especialmente construído para ser usado em experimentos de difração de raios-X.

No interior da câmara do simulador Gleeble os corpos de prova são presos por garras de cobre, por meio das quais é conduzida corrente elétrica para aquecimento das amostras por efeito Joule. O controle da temperatura é obtido por meio de termopares (tipo K) soldados às amostras.

A instalação conta com um goniômetro de alta resolução montado ao redor do simulador. O goniômetro é montado sobre uma mesa de alinhamento que permite o posicionamento do plano de difração sobre a superfície da amostra. Os detectores para contagem de fótons ficam localizados no goniômetro e podem ser posicionados em ângulos entre 0 e 150° e a uma distância mínima da superfície da amostra de 365mm. Neste trabalho, foram utilizados dois detectores Mythen 1K, cada um possuindo 1280 canais de aquisição (pixels) de 50 mm de largura. Na distância

mínima de trabalho, cada detector cobre uma faixa de ângulos de aproximadamente 10° , totalizando um ângulo de cobertura de cerca de 20° .

Para os experimentos, corpos de prova do material foram usinados com geometria mostrada na Figura 38. Durante o posicionamento das amostras no interior da câmara do simulador procurou-se estabelecer o ângulo w de 15° entre a superfície da amostra e o feixe incidente de raios X.

Figura 38 - Desenho esquemático do corpo de prova utilizado nos ensaios de difração de raios-x *in situ*. (Dimensões expressas em milímetros)

As amostras foram submetidas ao tratamento de têmpera e partição segundo as condições apresentadas na Figura 37. Simultaneamente à realização dos tratamentos térmicos foram feitas aquisições de difração de raios-X. A energia do feixe foi estabelecida em 12 keV, equivalente ao comprimento de onda $\lambda = 1,033\text{\AA}$, utilizando monocromador de Si(111). As fendas de limitação de fluxo de fótons foram ajustadas para permitirem que apenas uma região de $2 \times 0,5 \text{ mm}^2$ do feixe incidisse sobre a superfície da amostra. Durante as aquisições em tempo real, o goniômetro foi fixado no ângulo 2θ de 31° e os detectores Mythen foram aproximados até a distância mínima de trabalho de 365mm. Nesta configuração, os detectores cobriram a faixa de ângulos de difração de 26 a 47° , na qual foi possível monitorar a evolução dos picos de difração (110) e (200) da ferrita e (111) e (200) da austenita. Durante a etapa isotérmica de partição, cuja análise é enfatizada neste trabalho, aquisições foram feitas usando um tempo de exposição de 3 segundos, em intervalos de 0,5 segundos. Antes de cada experimento a câmara do simulador Gleeble foi evacuada por um sistema de vácuo composto de bomba mecânica e difusora.

4.6 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

Nessa seção, são descritos os procedimentos experimentais adotados neste trabalho para a obtenção das propriedades mecânicas básicas do material como o limite de resistência a tração, limite de escoamento, ductilidade, energia absorvida sob impacto, dureza e microdureza. As microdurezas de cada microconstituente foram obtidas por ensaios de nanoindentação. A estabilidade mecânica da austenita retida foi avaliada através de ensaios de compressão. Nas próximas seções (4.7 e 4.8) serão descritas as metodologias para os ensaios mecânicos específicos de tenacidade à fratura e de fadiga, respectivamente.

4.6.1 Ensaio de Tração

As propriedades à tração foram determinadas em uma máquina universal de ensaios da marca Emic modelo DL 10000, pertencente ao Laboratório de Ensaios Mecânicos, no Departamento de Engenharia Metalúrgica do Instituto Federal do Espírito Santo – IFES, com velocidade de carregamento de 1 mm/min. Os testes e a confecção dos corpos de prova, seguiram as recomendações das normas ASTM A897-11 relacionadas à testes mecânicos em ADI. As dimensões dos corpos de provas utilizados nos ensaios de tração estão mostradas na Figura 39. No mínimo duas amostras foram testadas para cada condição.

Os corpos de prova foram austenitizados em um forno mufla (ao ar) e temperados em óleo para martêmpera pré-aquecidos de acordo com a temperatura de têmpera (as condições de tratamento foram apresentadas na Figura 37). A etapa de partição se deu num forno poço com sal de austêmpera. Foi realizada uma pré-usinagem dos blocos Y, antes do tratamento térmico, para uma forma cilíndrica com 14mm de diâmetros e 120mm de comprimento para que, após o tratamento, fosse confeccionado um corpo de prova sem a ocorrência de oxidação e descarbonetação superficial.

Figura 39 - Dimensões dos corpos de provas para o ensaio de tração.

4.6.2 Ensaio de impacto

Os ensaios de energia absorvida sob impacto foram realizados em uma máquina de ensaio Charpy Losenhausen PSW30 com um martelo de 300J. Os corpos de prova foram confeccionados com uma seção transversal quadrada de 10 mm por 55 mm de comprimento e sem entalhe, conforme recomendada pela norma ASTM A897-11. Para cálculo da resistência ao impacto, a norma recomenda a realização de quatro testes e o resultado final calculado pela média dos três maiores valores obtidos.

Os corpos de prova foram austenitizados em um forno de resistência tubular a vácuo para evitar a decarbonetação. As etapas de têmpera e partição foram realizadas com os mesmos procedimentos descritos para os corpos de prova de tração.

4.6.3 Ensaio de dureza e micro-dureza

Para a determinação da dureza dos materiais tratados termicamente, foram realizados testes de dureza Brinel utilizando um durômetro Wolpert Testor HT com carga de 187,5 Kgf e uma esfera de 2,5mm de acordo com as recomendações da norma DIN 50351.

A dureza da matriz também foi analisada através de testes de microdureza Vickers com o uso de um microdurômetro Shimadzu HMV com carga de 0,3 Kgf

(Hv0,3). Foram realizadas pelo menos 20 medidas em cada amostra, sendo o resultado final o valor médio dos resultados obtidos.

4.6.4 Nanoindentação

Ensaio de nanoindentação foram realizados com a finalidade de avaliar as propriedades mecânicas de cada fase e microconstituente. Ao contrário dos ensaios de macrodureza em que se aplica uma carga fixa, na nanoindentação se utiliza uma carga dinâmica (P) que aumenta linearmente com o tempo, o que permite acompanhar a penetração do indentador (h) durante as etapas de carregamento e descarregamento, além de realizar testes com cargas extremamente baixas (até $10\mu\text{N}$). Dessa forma, é possível avaliar regiões ou microconstituintes específicos da microestrutura do material e obter a correspondente curva de carregamento versus profundidade, como pode ser visto na Figura 40. Os testes foram realizados em um nanoindentador Hysitron modelo Triboindenter TI 950, equipado com ponta triangular piramidal Berkovich de diamante, pertencente ao Laboratório de Fenômenos de Superfícies do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de São Paulo.

Figura 40 – (a) Curva carregamento versus profundidade de penetração num ensaio de nanoindentação; (b) Detalhamento da relação carregamento-profundidade no perfil da impressão de uma indentação. $h_{máx}$ indica o deslocamento máximo do indutor quando a carga aplicada é máxima ($P_{máx}$). W_t , W_p e W_e são os trabalhos de deformação total, plástica e elástica, respectivamente. [116]

O desafio era fazer com que uma indentação atingisse, exclusivamente, a fase desejada para análise. Para isso foram utilizadas duas metodologias. A primeira constituiu fazer uma matriz de nanoindentações, em uma região pré-determinada da amostra, e em seguida, com o auxílio de um microscópio eletrônico (MEV), verificar quais indentações atingiram exatamente uma fase específica (placas de martensita e blocos de austenita, por exemplo). A segunda foi usar o recurso no nanoindentador utilizado neste trabalho, que permite o deslocamento de forma controlada da ponta do indutor sobre a superfície da amostra e assim possibilita a obtenção de uma imagem da superfície por microscopia de força atômica (AFM).

As amostras testadas foram preparadas com polimento final em sílica coloidal ($0,05\mu\text{m}$) para posterior análise no MEV. O ensaio ocorreu em temperatura ambiente com a utilização do modo de controle de força com carga constante de 10mN para uma matriz de indentação de 10×10 (total de 100 indentações), com espaçamento de $10\mu\text{m}$ entre cada uma, nas direções verticais e horizontais. Para a análise dos microconstituintes de menores tamanho, foi utilizada uma carga de 2mN com um espaçamento de $5\mu\text{m}$ entre cada indentação, para uma matriz também de 10×10 . Para a realização das indentações, a força foi controlada em função do tempo e foi medido o deslocamento da ponta do indutor durante a penetração na superfície do material.

A análise estatística dos valores obtidos com a sequência de nanoindentações permitiu obter os valores da dureza (H) e do módulo de elasticidade reduzido (E^*) do material através do método de Oliver e Pharr [117]. Este método é o mais aceito para

determinação da dureza a partir dos dados obtidos no ensaio de nanoindentação. Além disso, permite uma estimativa da projeção da área deformada plasticamente quando o indentador atinge a força máxima do teste. Como pode ser visto na Figura 40(b), essa área difere da área observada pela impressão residual deixada após o teste de indentação, uma vez que a segunda é menor devido à recuperação elástica do material. A dureza (H) é calculada como a razão entre a força máxima aplicada ($P_{\text{máx}}$) e a área de contato projetada pelo indentador para essa força máxima ($A(h_c)$), como expresso na Equação 20. A profundidade de contato para a carga máxima é expressa por h_c , também conhecido como profundidade plástica. Os valores de profundidade e força são obtidos através da curva de indentação, como representado na Figura 40(a).

$$H = \frac{P_{\text{max}}}{A(h_c)} \quad (20)$$

No caso de um indentador Berkovich (ângulo na ponta $\theta = 65,27^\circ$), a área $A(h_c)$ é calculada de acordo com a Equação 21.

$$A(h_c) = 3\sqrt{3}(\tan \theta)^2 h_c^2 = 24,49h_c^2 \quad (21)$$

É possível notar pela Figura 40 que h_c equivale a:

$$h_c = h_{\text{max}} - h_a \quad (22)$$

em que h_a representa o deslocamento elástico da superfície no perímetro de contato, que pode ser calculado usando da seguinte forma:

$$h_a = \vartheta \frac{P_{\text{max}}}{S} \quad (23)$$

em que ϑ é um parâmetro que depende da geometria do indentador (para o tipo Berkovich, $\vartheta = 0,75$) [119] e “S” é o coeficiente angular da reta de descarregamento mostrado na Figura 40.

No método de Oliver e Pharr [117] o efeito de indentadores não perfeitamente rígidos é levado em consideração com a introdução do chamado módulo elástico reduzido (E_r), definido pela Equação 24:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (24)$$

onde ν e ν_i são os coeficientes de Poisson do material estudado e do indentador, respectivamente, e E_i é o módulo de Young do indentador. No nosso caso deste trabalho, que o indentador possui uma ponta de diamante, $E_i = 1141$ GPa e $\nu_i = 0,07$. Já o coeficiente de Poisson do material estudado, $\nu = 0,28$.

4.6.5 Ensaio de compressão

Para analisar a estabilidade mecânica da austenita retida no material após o tratamento de têmpera e partição, foram realizadas deformações plásticas a frio, num intervalo de 5 a 30% de redução do comprimento com passos de 5%, através de ensaios de compressão com o uso de uma máquina universal de ensaios mecânicos EMIC DL30000 (capacidade de 300KN). Foram usinados corpos de prova cilíndricos de 10 mm de diâmetro e 20 mm de comprimento de acordo com as recomendações da norma ASTM E9-09. Para evitar a flambagem durante o ensaio, foi utilizada uma graxa lubrificante Kolliggen W460AT a base de silicone aditivada com bissulfeto de molibdênio. A lubrificação reduz o atrito entre a amostra e as placas de compressão. Foi realizado ensaios de difração de raios-X nas amostras após o ensaio de compressão.

4.7 ENSAIO DE TENACIDADE À FRATURA

Os ensaios de tenacidade à fratura foram realizados utilizando-se a metodologia chevron. Esta metodologia traz facilidade para a determinação da tenacidade a fratura de materiais de alta resistência mecânica. O desenvolvimento matemático e experimental realizado no final dos anos de 70 [118], permite

estabelecer os valores de tenacidade à fratura tomando a carga máxima verificada durante o ensaio, conforme Equação 25.

$$K_{ICV(max)} = \left(\frac{P_{max}}{B\sqrt{W}} \right) Y_c \quad (25)$$

onde, P_{max} é a carga máxima obtida durante o ensaio, B e W são as dimensões dos corpos de prova e Y_c é um fator de intensificação de tensão definido pela geometria do corpo de prova, ou seja, independente do material.

Neste trabalho foram utilizados corpos de prova com geometria retangular atendendo os requisitos dimensionais da norma ASTM E-1304. Um esquema das dimensões finais dos corpos de prova pode ser visto na Figura 41 complementando com a Tabela 3. O entalhe foi realizado pelo processo de erosão a fio para evitar encruamento e/ou transformação de fase na ponta do mesmo. Para cada uma das condições testadas foram realizados 3 ensaios. O valor final foi representado pela média dos resultados obtidos.

Figura 41 - Detalhe do corpo de prova utilizado no ensaio de tenacidade à fratura pela metodologia Chevron. Adaptado de ASTM E-1304.

Tabela 3 - Dimensões do corpo de prova utilizado no ensaio de tenacidade à fratura

Parâmetros (definidos na Figura 41)	Símbolo	Dimensões (mm)
Largura do cp	B	12,7
Comprimento útil do cp	W	18,42
Comprimento total do cp	W+X	20,33
Altura do cp	2H	11,05
Distância da extremidade do cp à linha de carga	X	1,27
Distância entre a linha de carga e a ponta do entalhe	a ₀	6,11
Profundidade da “boca” do cp	S	1,91
Altura da “boca” do cp	T	4,45
Espessura do entalhe (eletro-erosão a fio)	T	0,38
Ângulo do entalhe Chevron	φ	55°

Para os corpos de provas utilizados nesse trabalho, o fator Y_c foi estabelecido a partir das considerações feitas por Munz et.al. [119 *apud* 120-121] que estabeleceu polinômios para corpos de prova retangulares (Equação 25) cujas características geométricas são as seguintes: $3,0 \leq W/H \leq 4,0$; $\alpha_0 = 0,2; 0,3; 0,4$ e $\alpha_1 = 1$, onde $\alpha_0 = a_0/W$ e $\alpha_1 = a_1/W$.

$$Y_c = 4,08 + 3,95 \left(\frac{W}{B}\right) + 0,5 \left(\frac{W}{B}\right)^2 + \left[-23,15 + 1,5 \left(\frac{W}{B}\right) + 1,3 \left(\frac{W}{B}\right)^2\right] \alpha_0 + \left[172,5 - 43,5 \left(\frac{W}{B}\right) + 3 \left(\frac{W}{B}\right)^2\right] \alpha_0^2 \quad (26)$$

Ensaio foi realizado numa Máquina Universal de Ensaio Shimadzu AGX com capacidade de 300 kN, no laboratório de Ensaio Mecânicos, do Departamento de Engenharia de Materiais da UFRN. A velocidade de ensaio foi de 0,2 mm/min. A Figura 42 mostra o esquema instrumental para a realização do ensaio.

Figura 42 - Aparato experimental para a realização do ensaio de tenacidade à fratura.

Com relação à validação dos resultados obtidos no ensaio chevron, alguns critérios foram utilizados de acordo com a norma ASTM E 1304-97 e conforme descrito por da Silva[121]. Critérios como a planicidade da superfície de fratura, a forma da curva obtida no ensaio e o atendimento às condições de deformação plana da mecânica da fratura linear elástica (MFLE) apresentado na Equação 27, aplicadas as condições geométricas dos corpos de prova chevron.

$$B, (W - a) \geq 1,25 \left(\frac{K_{ICV}}{\sigma_{Ys}} \right)^2 \quad (27)$$

onde B e W são a largura e comprimento útil do corpo de prova, respectivamente. σ_{Ys} é a tensão limite de escoamento do material e a é o tamanho da trinca ou profundidade do entalhe.

A planicidade da superfície de fratura diz respeito ao ângulo que o caminho da trinca faz com a direção de carregamento. Em linhas gerais, espera-se que a trinca avance numa direção de 90° em relação à aplicação de carga (modo I de carregamento). No caso dos ensaios de chevron, as normas ASTM E 1304-97 e ASTM B 771-87, determinam que a trinca deve estar no plano do entalhe pelo menos até o ponto em que seu tamanho se torne crítico, o que na maioria das configurações de corpos de prova está localizado a, aproximadamente, 1/3 do comprimento do entalhe.

Quanto à forma da curva obtida durante o ensaio, utiliza-se como referência as curvas mostradas na Figura 43. O formato da curva “a” indica que ocorreu dificuldades na nucleação da trinca, de forma que a carga necessária para esta nucleação foi maior do que a carga máxima correspondente ao ponto de trinca crítica. A curva “b” apresenta uma instabilidade durante a nucleação na trinca, mas a energia introduzida não foi suficiente para superar a resistência do material, de forma que este ainda experimenta um crescimento estável de trinca. A curva “c” representa uma curva ideal para um ensaio com entalhe chevron.

Figura 43 - Tipos de curvas típicas que podem ser obtidas durante ensaios chevron. Adaptado de [122].

4.8 ENSAIO DE FADIGA

Nesta seção são abordadas as metodologias utilizadas nos testes de fadiga para a obtenção das curvas tensão versus números de ciclos (curvas S-N) bem como os limites de fadiga dos materiais nas condições testadas. Também são descritas as técnicas utilizadas para a análise dos fenômenos de nucleação e de propagação das trincas de fadiga.

4.8.1 Limite de fadiga (curva S-N)

Os ensaios de fadiga foram realizados por flexão a quatro pontos com controle de carga (amplitude de tensão constante). Foram utilizadas amostras planas, sem

entalhe (*short crack*), de dimensões 10x10x75mm com superfície polida em pasta de diamante de 1 μ m. Optou-se pelo ensaio de flexão a quatro, pois esta configuração permite obter uma região central com tensão máxima constante, com isso torna-se mais provável a nucleação da trinca em locais preferencias da microestrutura (como defeitos), e assim, é possível identificar características significativas da microestrutura que são favoráveis a nucleação da trinca de fadiga. Em contraste, no ensaio de flexão a três pontos a tensão na superfície da amostra diminui com o afastamento do apoio (rolo) central, onde a tensão é máxima, assim a trinca é incentivada a iniciar na região da amostra sob o rolo.

O ensaio foi realizado na temperatura ambiente com a utilização de uma máquina de ensaio servo-hidráulica Instron 8501 pertencente ao Laboratório de Ensaios Mecânicos, no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Southampton, Reino Unido. A máxima tensão aplicada na superfície variou de 400 a 800MPa, com incrementos de 50MPa, razão $R=0,1$ e frequência de 20Hz. A Figura 44(a) mostra o esquema das posições dos rolos na amostra para o ensaio de fadiga por flexão a quatro pontos. Uma imagem da amostra posicionada no equipamento antes do início do teste pode ser vista na Figura 44(b).

Figura 44 – Esquema do posicionamento dos apoios (rolos) para o ensaio de fadiga por flexão a 4 pontos (esquerda). Imagem do corpo de prova posicionado para o ensaio de fadiga (direita)

Testes interrompidos foram realizados com o objetivo de observar os locais de nucleação das micro-trincas de fadiga na microestrutura do material e analisar a etapa posterior de propagação da trinca. Através das réplicas da superfície polida da amostra, a cada interrupção do teste (que aconteceu a cada 5 mil ciclos), foi possível

medir de forma regular o crescimento estável da trinca. As réplicas foram obtidas usando uma resina de silicone específica para este tipo de teste da marca Struers modelo Repliset-F5. A aplicação do silicone na superfície da amostra é feita através de uma seringa específica do fabricante, que promove a mistura da resina com o catalizador antes de atingir a amostra. O tempo de cura é de 18 minutos. Segundo o fabricante, consegue-se resoluções de até $0,1\mu\text{m}$. A Figura 45 mostra a aplicação e o posicionamento da resina de silicone na superfície polida da amostra.

As micrografias das réplicas foram obtidas por microscopia ótica e a medição dos comprimentos das trincas projetadas nas réplicas foram realizadas com o uso do software Image J. O método da secante foi utilizado para calcular a taxa de crescimento das trincas conforme orientação da norma ASTM E647-13, como mostrado na Equação 28, onde “ a ” é o comprimento/profundidade da trinca e “ N ” é o número de ciclos no ensaio de fadiga.

$$\left(\frac{da}{dN}\right)_n = \frac{a_n - a_{(n-1)}}{N_n - N_{(n-1)}} \quad (28)$$

Figura 45 – Imagem da aplicação da resina para a obtenção das réplicas das superfícies durante os testes interrompido de fadiga por flexão a 4 pontos.

O cálculo do fator de intensidade de tensão (K) na ponta da trinca foi feito através da equação proposta por Scott e Thorpe [123] e sugerida pela norma ASTM E647-13 (Equação 29) para trincas semi-elíptica, em ensaios de fadiga por flexão, conforme representada na Figura 46. A relação do comprimento e profundidade da trinca (c/a) foi assumida igual a 1 [124-126].

$$K_I = \left[\left[M_{f0} \left(1 - 0.3 \frac{a}{t} \right) \left(1 - \left(\frac{a}{t} \right)^{12} \right) \right] + \left[0.394 E(k) \left(\frac{a}{t} \right)^{12} \sqrt{\frac{a}{c}} \right] \right] \frac{\sigma}{E(k)} \sqrt{\pi a} \quad (29)$$

Onde “ t ” é a espessura do corpo de prova e (M_{f0}) é o fator de correção da superfície dado por:

$$M_{f0} = \left[1.21 - 0.1 \left(\frac{a}{c} \right) + 0.1 \left(\frac{a}{c} \right)^4 \right] \sqrt{\frac{a}{c}} \quad (30)$$

e a integral elíptica ($E(k)$) é definida como:

$$E(k) = \left[1 + 1.47 \left(\frac{a}{c} \right)^{1.64} \right]^{0.5} \quad (31)$$

Figura 46 – Representação do crescimento de uma trinca (semi-elíptica) de fadiga nucleada na superfície de uma amostra de ensaio de fadiga por flexão. [123].

Algumas trincas nuclearam no canto do corpo de prova conforme esquema representado na Figura 47. Para essas trincas, o cálculo do fator de intensidade de tensão (K) na ponta da trinca foi feito através da equação proposta por Newman e Raju [127], para trincas quarto-elíptica, conforme Equação 32. Para a relação do comprimento e profundidade da trinca (c/a) igual 1, a maior profundidade é verificada para $\phi=\pi/2$.

Figura 47 – Representação do crescimento de uma trinca de fadiga nucleada no canto da amostra durante um ensaio de fadiga por flexão. [127].

$$K = \left[M_1 + M_2 \left(\frac{a}{t} \right)^2 + M_3 \left(\frac{a}{t} \right)^4 \right] (g_1 g_2) \sigma \sqrt{\frac{\pi a}{Q}} f_\phi \quad (32)$$

onde o fator de forma Q é definido como:

$$Q = 1 + 1,464 \left(\frac{a}{c} \right)^{1,65} \quad (33)$$

M_1, M_2, M_3, g_1, g_2 são fatores de correção de contorno e são definidos como:

$$M_1 = 1,08 - 0,03 \left(\frac{a}{c} \right) \quad (34)$$

$$M_2 = -0,44 + \frac{1,06}{0,3 + \left(\frac{a}{c}\right)} \quad (35)$$

$$M_3 = -0,5 + 0,25 \left(\frac{a}{c}\right) + 14,8 \left(1 - \left(\frac{a}{c}\right)\right)^{1,5} \quad (36)$$

$$g_1 = 1 + \left[0,08 + 0,4 \left(\frac{a}{t}\right)^2\right] (1 - \sin \phi)^3 \quad (37)$$

$$g_2 = 1 + \left[0,15 + 0,4 \left(\frac{a}{t}\right)^2\right] (1 - \cos \phi)^3 \quad (38)$$

O fator angular f_ϕ é obtido pela função representada pela Equação 36.

$$f_\phi = \left[\left(\frac{a}{c}\right)^2 (\cos \phi)^2 + (\sin \phi)^2 \right]^{0,25} \quad (39)$$

4.7.2 Ensaio de propagação de trinca por fadiga – *Long crack*

Para analisar a propagação da trinca de fadiga na microestrutura do material foi realizado um ensaio de flexão a três pontos, usando a técnica de monitoramento por diferença de potencial com corrente contínua (DCPD). O teste foi realizado numa amostra com as mesmas dimensões das utilizadas nos ensaios de limite de fadiga (10x10x75mm), porém com um entalhe na superfície (*long crack*) de dimensão $a/w=0,25$, onde w é a espessura do corpo de prova que, neste caso, vale 10mm.

A técnica DCPD, para medida do tamanho da trinca, envolve a aplicação de uma corrente contínua através da amostra durante o teste de fadiga, necessitando assim do uso de rolos cerâmicos não condutores. A diferença de potencial na boca do entalhe foi monitorada durante o ensaio, ou seja, com o crescimento da trinca de fadiga, aumenta-se a resistência à passagem da corrente e consequentemente o aumento da diferença de potencial medida, de tal modo que:

$$\frac{a}{w} = f \left(\frac{V}{V_0} \right) \quad (40)$$

onde V_0 é a diferença de potencial medida antes do ensaio e V é a diferença de potencial medida para um determinado tamanho de trinca. A relação entre o tamanho da trinca e a diferença de potencial, calibrado experimentalmente [127, 128], é expresso pela função apresentada na Equação 41.

$$\frac{a}{w} = 0,0032 \left(\frac{V}{V_0} \right)^3 - 0,0582 \left(\frac{V}{V_0} \right)^2 + 0,4094 \left(\frac{V}{V_0} \right) - 0,1044 \quad (41)$$

Um esquema do posicionamento dos rolos e dos sensores para o ensaio pode ser visto na Figura 48, onde $b=w=10$ mm e $s=30$ mm. A corrente utilizada no ensaio foi de 0,1 A. O fator de intensidade de tensão (K) foi calculado baseado na carga aplicada usando a Equação 42 recomendada pela norma britânica BS ISO 12108-2012 para corpos de prova no formato de barras com um entalhe para ensaio de flexão a três pontos (tipo SENB-3, do inglês *single edge notch bend*, o número 3 refere-se ao ensaio de flexão a três pontos).

$$K = \frac{P}{bw^{1/2}} g\left(\frac{a}{w}\right) \quad (42)$$

onde P é a carga e g é um fator relacionado à geometria da amostra. Para amostras do tipo SENB-3, g é calculado, segundo recomendações da norma BS ISO 12108-2012, conforme a Equação 43.

$$g\left(\frac{a}{w}\right) = \frac{6\left(\frac{a}{w}\right)^{1/2}}{\left(1+2\left(\frac{a}{w}\right)\right)\left(1-\left(\frac{a}{w}\right)\right)^{3/2}} \left[1,99 - \left(\frac{a}{w}\right) \left(1 - \left(\frac{a}{w}\right)\right) \left(2,15 - 3,93 \left(\frac{a}{w}\right) + 2,7 \left(\frac{a}{w}\right)^2 \right) \right] \quad (43)$$

Figura 48 – Esquema do posicionamento dos apoios (rolos) e dos sensores para o ensaio de fadiga por flexão a 3 pontos e monitoramento por DCPD (diferença de potencial com corrente contínua).

O objetivo deste ensaio é de corroborar com os valores das taxas de crescimento de trinca calculados pelos registros das réplicas, uma vez que no ensaio com monitoramento por DCPD obtém-se um maior número de pontos para construir a curva da/dN versus ΔK . Tem como objetivo também de descobrir o valor do limite da variação de intensidade de tensão (ΔK_{th}), calcular os coeficientes m e C da lei de Paris [107] para o crescimento estável da trinca, além de obter uma estimativa da tenacidade a fratura do material (K_{IC}).

O procedimento de redução da carga foi empregado para a obtenção do valor do ΔK_{th} . Neste método, ΔK é reduzido gradativamente, através da redução da carga no ensaio, até se observar uma taxa de crescimento da trinca suficientemente pequena (da/dN na ordem de 10^{-10} m/ciclos). A redução aconteceu em passos de 10% com intervalos de tempos correspondente à propagação da trinca através de seis tamanhos de zonas plásticas monotônica. Entretanto, com o aumento do ΔK durante cada etapa de manutenção nos primeiros momentos, devido ao crescimento da trinca, pequenas reduções da carga foram realizadas para manter os valores de ΔK em níveis constantes, com variação máxima de $\pm 2\%$. O teste foi iniciado com um ΔK igual a $20 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$, frequência de 10Hz e razão $R=0,1$. No primeiro momento foi realizado o procedimento de redução do ΔK e após a descoberta de ΔK_{th} o teste prosseguiu com amplitude constante, a partir de um ΔK igual a $10 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ até a ruptura do corpo de prova.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SIMULAÇÕES TERMODINÂMICAS E ENSAIOS DE DILATOMETRIA

Nesta seção serão apresentados os resultados dos ensaios de dilatometria e das simulações termodinâmicas realizadas no material em estudo. Através dos resultados obtidos, foi possível definir os parâmetros dos tratamentos térmicos realizados neste trabalho bem como analisar a composição química da austenita inicial, ou seja, a austenita formada durante etapa de austenitização que antecede ao tratamento de têmpera e partição. Além disso, foi possível fazer uma primeira análise da cinética das reações, na etapa de partição, a partir dos fenômenos de expansão e contração apresentado pelas amostras durante os testes de dilatometria.

Os ensaios de dilatometria realizados, forneceram os valores das temperaturas de início e fim da transformação austenítica, além da temperatura de início da transformação martensítica (M_s). A Figura 49 mostra a curva de dilatação completa do ensaio de dilatometria da liga estudada neste trabalho (aquecimento a 880°C e têmpera a -100°C).

Figura 49 – Curva de dilatação em função da temperatura para material aquecido a 880°C e temperado a -100°C.

A Figura 50 mostra com detalhes a região de transformação austenítica durante o aquecimento do material.

Figura 50 – Curva de dilatação em função da temperatura para o material em estudo, destacando a região de transformação austenítica. A linha cinza corresponde à derivada numérica (dl/dT) da curva.

Nota-se na Figura 50 que, na temperatura de 810°C é observada uma contração que caracteriza o início da transformação de fase do microconstituente perlita (ferrita + cementita) para a fase compacta austenita. A linha correspondente à derivada numérica dl/dT auxilia na verificação da transformação de fase. A expansão verificada antes da transformação austenítica (na temperatura de 735°C), é reportada na literatura como sendo a temperatura de Curie [129]. A partir de 842°C, essa contração cessa e volta a se verificar a expansão devido ao aumento da temperatura. Esse intervalo de temperatura (810°C a 842°C) corresponde à região intercrítica, e a partir da temperatura 842°C (temperatura crítica de transformação) é que se tem uma matriz 100% austenítica.

A martensita formada durante a têmpera, a partir de uma matriz austenítica com elevado teor de carbono, tende a ser maclada com uma morfologia de placas grosseiras que acarreta maior fragilidade ao material. Já a martensita formada na

têmpera de uma matriz austenítica com menor teor de carbono, martensita escorregada, tende a possuir uma morfologia de ripas, que é mais interessante em termos de propriedades mecânicas [53-54, 130]. Com isso, quanto menor a temperatura de austenitização, menor é o teor de carbono na matriz austenítica e assim, maiores as chances de uma fração de martensita, formada durante a etapa de têmpera, estar na forma de ripas.

Simulações no software Thermo-Calc®, com o banco de dados TCFE, foram realizadas com o propósito de determinar a composição química da matriz austenítica na temperatura de austenitização. Foram considerados no cálculo apenas os principais elementos presentes na elaboração da liga, isto é, Fe, C, Si, Mn e Cu. A Figura 51 mostra a variação do teor de carbono dissolvido na matriz austenítica em função da temperatura através da simulação termodinâmica.

Figura 51 – Teor de Carbono dissolvido na matriz em função da temperatura obtido através da simulação termodinâmica pelo Thermo-Calc®.

Observa-se na Figura 51 que, com o aumento da temperatura de austenitização, tem-se uma maior solubilização de carbono na matriz austenítica. Por exemplo, na faixa de temperatura da transformação eutetóide a previsão do teor de carbono dissolvido na matriz austenítica é de 0,59%, enquanto que a 900°C esse teor

passa a ser de 0,81%. É possível notar também, na Figura 51, a região intercrítica no intervalo de temperatura entre 782 e 814°C, onde há o equilíbrio termodinâmico das três fases (ferrita, austenita e grafita). A diferença nos valores de temperatura da região intercrítica, obtida entre ensaio de dilatométrica (810 a 842°C) e a simulação termodinâmica (783 a 814°C), pode ser justificada pela microsegregação do ferro fundido, que produz regiões com diferentes composições químicas e, conseqüentemente, diferentes temperaturas de austenitização. Além disso, as simulações no Thermo-Calc® fornecem valores no equilíbrio, ou seja, precisaria de tempos longos para que isso ocorra.

Com base nesses resultados, a temperatura de austenitização selecionada foi de 880°C, que corresponde a uma menor temperatura, dentro de uma margem de segurança, para que haja uma austenitização plena do material, ou seja, uma matriz 100% austenítica, e isso implica em um menor teor de carbono dissolvido na austenita. Nesta temperatura, a composição química da austenita calculada utilizando software Thermo-Calc® é dada pela Tabela 4.

Tabela 4 – Composição química de equilíbrio da austenita determinada pelo software Thermo-Calc®

Elemento	C	Si	Mn	Cu
Composição (% em massa)	0,76	2,54	0,21	0,39

A partir da curva completa de dilatação em função da temperatura, mostrada na Figura 49, a expansão associada à reação martensítica, durante o resfriamento na etapa de têmpera, pode ser vista com detalhes na Figura 52.

Figura 52 – Curva de dilatação em função da temperatura, mostrando em detalhe da expansão linear decorrente da transformação martensítica durante a têmpera do material.

Na Figura 52 nota-se que, em temperaturas superiores à Ms, a matriz do material é completamente austenítica. Em temperaturas inferiores à Ms a formação da martensita é acompanhada de uma forte expansão, que cessa em uma temperatura de término da transformação martensítica (Mf) quando toda a austenita é consumida. O material utilizado neste trabalho apresentou temperaturas Ms e Mf de aproximadamente 230°C e -50°C, respectivamente.

A fração transformada de martensita a partir da austenita $f^{\alpha'}$ foi calculada utilizando a regra das alavancas, expressa pela Equação 44 a seguir:

$$f^{\alpha'} = 1 - f^{\gamma} = \frac{A}{A+B} \quad (44)$$

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

As variáveis “A” e “B” são mostradas na Figura 52. “A” consiste na expansão associada à transformação martensítica em relação ao comprimento do corpo de prova caso ele permanecesse austenítico em temperaturas abaixo do Ms. Esse

comprimento é determinado pela extrapolação do trecho de expansão térmica linear da austenita. A+B é a expansão teórica do corpo de prova caso a amostra se transformasse completamente em martensita na temperatura TT. A fração não transformada de austenita em função da temperatura de têmpera é mostrada na Figura 53.

Figura 53 - Fração não transformada de austenita em função da temperatura de têmpera determinada pelos dados do experimento de dilatométrica.

Os dados experimentais, representados pelos círculos abertos, foram ajustados pelo método dos mínimos quadrados pelo modelo proposto por Koistinen-Marburger [110] (Equação 17). Na equação obtida, os parâmetros de ajuste β e M_s^* foram $-1,23 \times 10^{-2} \text{°C}^{-1}$ e $221,1 \text{°C}$, respectivamente. O coeficiente β ficou próximo ao valor de $-1,1 \times 10^{-2} \text{°C}^{-1}$ obtido no trabalho original de Koistinen-Marburger para diversas ligas. O parâmetro M_s^* da equação, é ligeiramente inferior à temperatura M_s verdadeira, que corresponde ao início da expansão do corpo de prova em função da formação de martensita (230°C).

Com os parâmetros da equação de Koistinen-Marburger definidos, foi possível estimar a fração volumétrica de martensita formada durante a etapa de têmpera. Nesse trabalho foram selecionadas duas temperaturas de têmpera: 140°C e 170°C

que correspondem a uma fração de martensita formada de, aproximadamente, 60 e 45%, respectivamente. Já as temperaturas de partição inicialmente selecionadas neste trabalho foram 300°C, 375°C e 450°C, conforme descrito na seção 4.3 do capítulo de materiais e métodos. A Figura 54 mostra as curvas de dilatação isotérmica, obtidas no ensaio de dilatometria, para o material temperado a 170°C e particionado nas temperaturas de partição de 300, 375 e 450°C.

Figura 54 – Curva de dilatometria em função do tempo de partição do material temperado a 170°C e particionado nas temperaturas de 300, 375 e 450°C. TP = Temperatura de partição

Para todas as condições foi observada uma expansão inicial, a qual é mais rápida com o aumento da temperatura de partição. Pequenas variações no comprimento dos corpos de prova são esperadas na etapa de partição devido à redistribuição do carbono da martensita para a austenita [1], porém a dilatação observada é muito expressiva para ser explicada apenas por esse fator. Observa-se também que a expansão não cessa para tempos de até 60 minutos (exceto a amostra particionada à 450°C), ou seja, a reação continua acontecendo, mesmo que mais lentamente em relação ao início do tratamento. Este comportamento cinético é compatível com o primeiro estágio da reação bainítica apresentado pelos ADI, isto é, a formação da ferrita bainítica. No tratamento de têmpera e partição em ferros fundidos nodulares, este primeiro estágio da reação bainítica se comporta como um processo

competitivo ao enriquecimento de carbono da austenita, uma vez que, com o prosseguimento da reação, cada vez menos austenita estará disponível para receber o carbono oriundo da martensita supersaturada.

Por sua vez, na amostra particionada a 450°C a expansão foi seguida de uma forte contração já nos primeiros instantes da etapa de partição. Como a transformação da austenita em ferrita bainítica (primeiro estágio da reação bainítica) é acompanhada de uma expansão volumétrica, esta contração é atribuída a reações de precipitação de cementita durante a etapa de revenimento da martensita [131].

Dentre as amostras tratadas entre 300 e 450 °C, observou-se que menores temperaturas de tratamento isotérmico produziram maiores expansões volumétricas dos corpos de prova. Isto é justificado pela diferença entre os valores dos coeficientes de expansão térmica da austenita e da ferrita que é maior para a primeira. Como pode ser observado na Figura 55, estas diferenças afetam a dilatação produzida pela formação da ferrita (fase cúbica de corpo centrado) a partir da austenita (fase cúbica de face centrada).

Figura 55 - Dilatação térmica relativa das fases cúbica de corpo centrado (CCC) e cúbica de corpo centrado (CFC) [132].

5.2 MICROESTRUTURA

A Figura 56 mostra a microestrutura do material no estado bruto de fundição. É possível notar que a matriz é constituída por ferrita e perlita (Figura 56b). O ferro fundido nodular no estado recebido apresentou uma contagem de nódulos de 416 nódulos/mm² e uma nodularidade de 85%. O material no estado bruto de fundição registrou uma dureza de 207HB e uma energia absorvida sob impacto de 60J.

Figura 56 - Imagem de MO da microestrutura do ferro fundido nodular no estado bruto de fundição. (a) Sem ataque e (b) com ataque Nital 2% revelando uma matriz de ferrita e perlita.

A microestrutura final do ferro fundido nodular após o tratamento de têmpera e partição (Q&P) é composta basicamente por três constituintes: placas de martensita formada na etapa de têmpera, ferrita bainítica (ferrita acicular) produto da reação na etapa isotérmica (etapa de partição) e regiões não atacadas que correspondem a austenita de alto carbono (estas duas últimas correspondem ao microconstituente conhecido como: ausferrita). As imagens das microestruturas do ferro fundido nodular Q&P são mostradas nas Figura 57 e Figura 58. Devido à baixa porcentagem de elementos de liga no material e pelo intenso processo de inoculação, não foi verificada a presença de carbonetos primários na microestrutura final.

Figura 57 - Microestrutura obtida no MEV do material após tratamento de têmpera a 170°C e partição a 375°C por 15 minutos. AF=Ausferrita, M=Martensita Particionada.

Figura 58 – Imagem por MO da microestrutura do material após tratamento de têmpera a 170°C e partição a 375°C por 15 minutos. Placas de martensita (M) numa matriz ausferrítica.

De acordo com as simulações realizadas pelo software Thermo-Calc®, a composição química da matriz austenítica durante a etapa de austenitização (Tabela 4) apresentou um elevado teor de carbono (0,76%C) e com isso a martensita formada na etapa de têmpera apresentou uma morfologia predominantemente na forma de placas, característica da têmpera de aços alto carbono [6, 131-133]. Esta microestrutura difere das encontradas em aços baixo carbono temperados e particionados, composta por filmes de austenita entre as ripas de martensita [2, 134-136].

Na dissertação de mestrado do Silva [19], foram encontradas grandes áreas de martensita fresca associada à austenita retida, nos contornos das células eutéticas, após a etapa de partição. Este fenômeno foi relacionado à presença de segregação, conforme pode ser visto na Figura 59. A austenita dessas regiões não sofreu transformação durante a etapa de partição, devido à segregação de elementos estabilizadores de austenita (Manganês principalmente), e tampouco receberam uma quantidade suficiente de carbono para sua estabilização. Com isso, houve a formação de martensita fresca (não revenida e com alto teor carbono), a partir da austenita com baixo teor de carbono, após a etapa de partição.

Figura 59 - Ferro fundido nodular (3,49%C; 2,22%Si; 0,24%Mn; 0,5%Cu; 0,03%Cr com 122 nódulos/mm²) após tratamento de Tempra e Partição. MF=Martensita fresca. [19]

Segundo Defoirdt [62] e Okasaki et al [137] o principal fator que afeta o alongamento nos ADI é a presença de regiões altamente segregadas entre as células eutéticas. Esses elementos, concentrados na região intercelular, atrasam o início de transformação da ausferrita. O resultado é uma microestrutura heterogênea apresentando em volta dos nódulos de grafita austenita estabilizada com alto teor de carbono e, nas regiões intercelulares, austenita não estabilizada com baixo teor de carbono. Parte desta austenita não estabilizada poderá se transformar em martensita durante o resfriamento após a etapa de austêmpera ou quando submetidos a uma deformação mecânica. Uma vez formada, a presença de martensita serve como um ponto de nucleação de trinca, diminuindo assim o limite de resistência à tração e o alongamento. Estudo sobre a segregação do manganês [67] mostrou que a

concentração máxima no contorno da célula aumenta exponencialmente com o teor de manganês na peça. Como exemplo, uma peça com 0,4% de manganês pode ter 2 a 4% de manganês nas regiões intercelulares. Além de estabilizar a austenita, o manganês atrasa a nucleação da ferrita acicular, e ainda diminui a sua velocidade de crescimento na austenita. Portanto, nas regiões ricas em manganês, a reação de austêmpera é atrasada e sua velocidade reduzida, podendo causar uma rede contínua de austenita que não reagiu e, portanto, não se estabilizou.

Devido ao intenso processo de inoculação, a presença de grandes áreas de martensita fresca nos contornos das células eutéticas foram evitadas nas condições de tratamentos realizadas neste trabalho, conforme pode ser verificado na Figura 60. Isso se deve, principalmente, pela intensa inoculação realizada na elaboração da liga. O elevado número de nódulos de grafita é fundamental para distribuir a segregação de elementos químicos durante a solidificação. Diversos trabalhos [97, 138-140] em ADI mostram um aumento das propriedades mecânicas, como resistência à fadiga e tenacidade a fratura, com o aumento do número de nódulos. Outro fator que contribuiu para evitar a formação de martensita fresca foi a baixa concentração de elementos de ligas que segregam nos contornos das células eutéticas, em especial do manganês, com uma concentração de 0,2%.

Figura 60 – Microestrutura do material temperado a 140°C e particionado a 375°C por 15 minutos isenta de grandes áreas de martensita fresca nos contornos de células.

Para temperaturas de partição muito elevadas (450°C), foi observada uma intensa precipitação de carbonetos tanto nas placas de martensita como na região ausferrítica, conforme pode ser observado na Figura 61.

Figura 61 – (a) Imagem obtida por MEV material após tratamento de têmpera a 170°C e partição a 450°C por 15 minutos. (b) Detalhe da região identificada pelo retângulo onde se observa uma microestrutura com uma intensa precipitação de carbonetos e ausência de blocos de austenita retida visíveis. α_b – Ferrita bainítica; α' – martensita revenida; Θ – carbonetos.

A precipitação de carbonetos na ausferrita demonstra que o segundo estágio da reação bainítica foi iniciado, quando a austenita de alto carbono sofre transformação para ferrita acicular e carbonetos (bainita). As curvas de dilatação

apresentadas na Figura 54 mostraram que o material particionado a 450°C apresentou uma intensa contração logo nos primeiros instantes do tratamento. Esta contração é explicada pela precipitação de carbonetos a partir das placas de martensita (processo de revenimento da martensita) [131].

O fenômeno de precipitação de carbonetos na martensita inibirá a partição de carbono para a austenita evitando, assim, o seu enriquecimento e posterior estabilização. Já o início do segundo estágio da reação bainítica vai gerar um empobrecimento de carbono na austenita remanescente, desestabilizando-a. Esta austenita se transformará em ferrita bainítica e cementita durante o restante da reação isotérmica e/ou em martensita no resfriamento posterior a etapa de partição. Em ambos os casos é extremamente prejudicial às propriedades mecânicas do material [79].

Devido a esses fatores, não foram realizados ensaios mecânicos no material particionado a 450°C, uma vez que os ensaios preliminares mostraram uma condição desfavorável para a obtenção de materiais com boas características em relação às propriedades mecânicas. Assim, a caracterização mecânica dos ferros fundidos nodulares ocorreu para temperaturas de têmpera variando de 140 e 170°C e apenas para temperatura de partição de 300 e 375°C por tempos variados.

A Tabela 5 apresenta a fração volumétrica e a porcentagem de carbono na austenita retida para as condições estudadas neste trabalho, onde T_T representa a temperatura de têmpera e T_P a temperatura de partição. Esses valores foram obtidos por difração de raios-X conforme metodologia apresentada na seção 4.2. Também é mostrado a porcentagem da fase martensita (calculada pela equação de Koistinen-Marburger) para cada condição. A maior fração volumétrica de austenita (23%) foi encontrada na condição Q&P 170/375-15 (onde o primeiro número corresponde a temperatura de têmpera, o segundo a temperatura de partição e o número após o traço corresponde o tempo de partição). A concentração de carbono na austenita variou de 1,54 a 1,65%, exceto para as amostras particionadas a 300°C por tempos curtos de 15 minutos que apresentaram uma austenita com menor teor de carbono: 1,34 e 1,36% para as condições Q&P 140/300 e Q&P 170/300, respectivamente. Em todas as condições de tratamento, observa-se que o teor de carbono na martensita aumenta gradativamente com o tempo de partição indicando o enriquecimento da mesma na etapa de partição.

Tabela 5 – Fração volumétrica de martensita, austenita e porcentagem de carbono na austenita retida, medida por difração de raios-X. A %martensita foi calculada pela equação ajustada de Koistinen-Marburger mostrada na Figura 53.

T_T/T_P (°C)	Tempo de Partição (min)	%Martensita	% γ	Teor de carbono na γ (%)
Q&P 140/300	15	60	16	1,34
	60	60	16	1,55
	120	60	16	1,60
Q&P 140/375	15	60	17	1,54
	60	60	15	1,60
	120	60	11	1,62
Q&P 170/300	15	45	18	1,36
	60	45	18	1,62
	120	45	18	1,63
Q&P 170/375	15	45	23	1,55
	60	45	18	1,63
	120	45	13	1,65

A Figura 62 mostra a imagem EBSD da amostra Q&P 170/375-15. A fase CCC (ferrita bainítica e martensita particionada) em vermelho e a fase CFC (austenita retida) em verde com o contraste de faixa em escala cinza são mostradas na Figura 62b. Austenita retida (RA) com morfologia tipo filme e tipo bloco estão presentes na microestrutura como pode ser vista nas imagens de EBSD. Os filmes de austenita estão localizados entre as ripas de ferrita bainítica e nos contornos das placas de martensita. A fração volumétrica de austenita retida, na condição Q&P 170/375-15, medido por varredura EBSD, foi de 11%.

Observa-se que o valor da fração volumétrica de austenita da amostra Q&P 170/375-15 medido por EBSD é consideravelmente menor do que a obtida por difração de raios-X, 11% e 23%, respectivamente. A explicação é que, embora a resolução espacial da técnica de EBSD seja bastante alta (o *step size* usado foi 100nm), os menores filmes de austenita localizadas entre as placas de martensita e as ripas de ferrita bainítica possuem tamanhos entre 20 a 100nm de acordo com trabalhos realizados em aços temperados e particionados [33-34, 141, 142]. Assim os menores filmes de austenita não são contabilizados por EBSD, mas são detectados por difração de raios-X.

Figura 62 – Imagem obtida por MEV (esquerda) e EBSD (direita) da microestrutura do material temperado a 170°C e particionado a 375°C por 15 minutos. AF – Ausferrita; M – Martensita; RA – Austenita retida.

Outra constatação importante obtida nas imagens em EBSD é a grande concentração de austenita retida adjacente às placas de martensita, o que caracteriza uma contribuição, para a estabilização dessa austenita, da partição de carbono proveniente da martensita supersaturada. A Figura 63 mostra a imagem EBSD da amostra Q&P 170/300-15 que também mostra uma grande quantidade de austenita estabilizada nos contornos das placas de martensita.

Figura 63 – Imagem EBSD do material temperado a 170°C e particionado a 300°C por 15 minutos. M – Martensita.

As amostras temperadas a 140°C por tempos curtos, em geral apresentaram na temperatura ambiente menores frações volumétricas de austenita, quando comparadas com as amostras temperadas a 170°C. Esse é um resultado esperado uma vez que a fração volumétrica de austenita não transformada da etapa de têmpera a 170°C é maior do que a 140°C, 55 e 40% de austenita, respectivamente (calculado através da equação de Koistinen-Marburger). Contudo para tempos de partição mais longos, as frações volumétricas de austenita retida em todas as condições de tratamentos possuem valores próximos (comparando os materiais particionados na mesma temperatura, porém temperados em temperaturas diferentes). A explicação para isso é que, devido a maior quantidade de martensita supersaturada após a têmpera a 140°C, existe uma maior quantidade de carbono que pode ser difundido das placas de martensita para a austenita remanescente, estabilizando-a. A Figura 64 mostra a variação da fração volumétrica de austenita em função da temperatura de partição com a variação do tempo para o material temperado a 140°C (Figura 64(a)) e 170°C (Figura 64(b)).

Figura 64 – Variação da fração volumétrica de austenita após o tratamento em função da temperatura de partição com a variação do tempo para o material temperado a (a)140°C e (b)170°C. TQ – temperatura de têmpera; TP – temperatura de partição.

O enriquecimento de carbono da austenita é mais rápido nos materiais que passaram pelo tratamento de partição a 375°C do que nos que foram tratados a 300°C, devido ao fenômeno ser um processo difusional, o que leva a uma maior fração de austenita estabilizada. Há muitos trabalhos encontrados na literatura que mostram que a máxima fração volumétrica de austenita retida que pode ser obtida tanto em aços [134,136, 143-145] como em ferros fundidos austemperado (ADI) [74, 85, 146-148], é em função da temperatura isotérmica de transformação. Porém, os ferros fundidos temperados e particionados em temperaturas maiores (375°C) apresentaram uma redução gradativa da fração volumétrica de austenita com o tempo de partição. Esta redução caracteriza o fim da janela de processo, quando se inicia o segundo estágio da reação bainítica, que será discutido da seção 5.3.1.

A Figura 65 mostra as microestruturas do material nas condições de tratamento Q&P 170/375-15 e Q&P 170/375-120. É possível observar uma redução na quantidade de austenita retida com o aumento do tempo de partição. Esta redução é confirmada pelo difratograma representado na Figura 66 onde se observa uma redução do pico de difração (111) da austenita com o aumento do tempo de partição.

(a) Q&P 170/375-15

(b) Q&P 170/375-120

Figura 65 – Imagem obtida por MEV da microestrutura do material nas condições (a) Q&P 170/375-15 e (b) Q&P 170/375-120.

Figura 66 – Difratoograma obtido na temperatura ambiente do material tratado com temperatura de 170°C e partição a 375°C (Q&P 170/375) por 15 e 120 minutos.

As figuras 67 e 68 mostram a microestrutura e o difratograma do material Q&P 140/375, respectivamente. Os tempos de partição foram de 15 e 120 minutos. Observa-se que, assim como na Figura 66, o pico de difração (111) da austenita diminui com o aumento do tempo de partição.

(a) Q&P 140/375-15

(b) Q&P 140/375-120

Figura 67 - Imagem obtida por MEV da microestrutura do material nas condições (a) Q&P 140/375-15 e (b) Q&P 140/375-120.

Figura 68 - Difratoograma obtido na temperatura ambiente do material tratado com temperatura de tmpera de 140C e partio a 375C (Q&P 140/375) por 15 e 120 minutos.

J para as amostras particionadas a 300C, a frao volumtrica de austenita se manteve praticamente a mesma para tempos de at 120 minutos. As microestruturas do material Q&P 170/300 particionado por 15 e 120 minutos so mostrados na Figura 69. No se observou uma variao acentuada nos picos de difraco (111) da austenita para tempos de at 120 minutos conforme pode ser visto na Figura 70. A regio indicada pela seta branca na Figura 69(a) mostra a presena do microconstitunte MA (constitudo por austenita e martensita fresca (no revenida)), formado no resfriamento aps a etapa de partio, devido ao baixo teor de carbono na austenita. O enriquecimento de carbono da austenita durante a etapa de partio a 300C mais lento, com isso, em tempos curtos, como de 15 minutos, no ocorre uma completa estabilizao da austenita remanescente no posterior resfriamento temperatura ambiente, levando a formao de uma martensita com alto teor de carbono (martensita fresca). Esse assunto ser discutido na seo 5.3.

(a) 170/300-15

(b) 170/300-120

Figura 69 - Imagem obtida por MEV da microestrutura do material nas condições (a) Q&P 170/300-15 e (b) Q&P 170/300-120. A seta na figura (a) indica a presença do microconstituente MA.

Figura 70 - Difratoograma obtido à temperatura ambiente do material tratado com temperatura de têmpera de 170°C e partição a 300°C (Q&P 170/300) por tempos variando de 15 a 120 minutos.

O mesmo comportamento da fração volumétrica de austenita retida se observa na amostra Q&P 140/300, onde a microestrutura e o difratograma estão representados nas figuras 71 e 72, respectivamente.

(a) Q&P 140/300-15

(b) Q&P 140/300-120

Figura 71 - Imagem obtida por MEV da microestrutura do material nas condições (a) Q&P 140/300-15 e (b) Q&P 140/300-120.

Figura 72 - Difratoograma obtido à temperatura ambiente do material tratado com temperatura de têmpera de 140°C e partição a 300°C (Q&P 140/300) por tempos variando de 15 a 120 minutos.

5.3 TRANSFORMAÇÃO BAINÍTICA NA ETAPA DE PARTIÇÃO

Nesta seção serão discutidas as particularidades da cinética das transformações fases, durante a etapa de partição, do ferro fundido nodular temperado e particionado. Será analisado como a presença da fase martensita, formada durante a etapa de têmpera, influencia na transformação da austenita em ferrita bainítica (reação bainítica) durante o tratamento isotérmico nas temperaturas de partição. Serão apresentados apenas os ensaios realizados nas temperaturas de partição de 300 e 375°C, uma vez que, como foi discutido na seção 5.1, temperaturas de partição mais elevadas (450°C) se mostraram desfavoráveis para a obtenção de materiais com boas características em relação às propriedades mecânicas.

Ensaio de difração de raios-X *in situ* foram realizados para avaliar, em tempo real, a cinética das transformações de fases, na etapa do tratamento isotérmico de partição, através da quantificação do enriquecimento de carbono na austenita e da evolução das fases. Na Figura 73 estão apresentados os resultados de difração de raios-X *in situ* para as condições Q&P 170/300 e Q&P 170/375 para tempos de até 60 minutos. Para esta temperatura de têmpera (170°C), uma fração volumétrica não transformada de austenita, após a etapa de têmpera, é de 55% (calculada pela Equação 17), isto é, a quantidade de austenita disponível (para enriquecer em carbono e/ou transformar em ferrita bainítica) no início da etapa de partição.

Figura 73 – Resultados de difração de raios-X *in situ* para a amostra temperada a 170°C e particionada a 300 e 375°C por tempos de até 60min. (a) Evolução da fração volumétrica de austenita durante o tratamento isotérmico de partição. (b) Evolução do teor de carbono dissolvido na austenita durante a etapa de partição.

Observa-se a diminuição da fração volumétrica de austenita com o aumento do tempo de partição (Figura 73a), isto acontece devido a transformação do produto isotérmico (ferrita bainítica). A taxa de transformação da austenita em ferrita bainítica é maior no início do tratamento. O teor de carbono da austenita remanescente aumenta durante a etapa de partição (Figura 73b) e essa taxa de enriquecimento acompanha a taxa da transformação bainítica, sendo este um fator que contribui para o enriquecimento de carbono e, conseqüentemente, a estabilização da austenita. Nota-se que a cinética da reação na temperatura de partição de 300°C é mais lenta do que a 375°C.

De acordo com os resultados obtidos de fração volumétrica de austenita retida apresentados na Tabela 5, o material temperado a 170°C e particionado a 300°C por 15 minutos (Q&P 170/300-15) apresentou 18% de austenita retida em sua microestrutura após o tratamento, na temperatura ambiente. Observa-se na Figura 73(a) que a fração volumétrica de austenita “*in situ*” da mesma condição (Q&P 170/300), após 15 minutos de partição, é de, aproximadamente, 25%. Esse valor é calculado com a amostra sendo tratada (“*in situ*”), ou seja, na temperatura de tratamento antes de ser resfriada à temperatura ambiente. Observa-se também que a porcentagem de carbono nos primeiros instantes do tratamento de partição a 300°C é menor quando comparado ao realizado a 375°C. Sendo assim, pode-se dizer que,

para tempos curtos de partição na temperatura de 300°C, parte da austenita não transformada se transforma em martensita fresca (martensita supersaturada) durante o resfriamento posterior à etapa de partição até a temperatura ambiente, isto acontece devido à concentração de carbono insuficiente para sua completa estabilização térmica.

Nas imagens da amostra Q&P 170/300-15, apresentadas na Figura 74, é possível visualizar regiões que aparentam ser de martensita fresca ou não-revenida (microconstituente MA).

Figura 74 – Imagem de MEV da microestrutura do material Q&P 170/300-15 destacando possíveis regiões de martensita fresca (não particionada) formada durante o resfriamento posterior à etapa de partição. As imagens (b) e (d) mostram as regiões em destaque das imagens em (a) e (c), respectivamente.

Essas regiões, destacadas na Figura 74, se localizam mais afastadas dos nódulos de grafita, nos contornos das células eutéticas, que são locais de segregação de elementos químicos, como o manganês. A presença de martensita fresca é prejudicial às propriedades mecânicas do material [33, 34], não sendo recomendado o tratamento de partição a 300°C em tempos curtos, como 15 minutos. Para temperatura de partição de 375°C não foram encontradas regiões de martensita fresca nos contornos das células eutéticas para tempos de partição a partir de 5 minutos.

A diferença básica do ADI (ferro fundido nodular austemperado) para o ferro fundido nodular Q&P é a presença da fase martensita formada na etapa de têmpera que antecede ao tratamento isotérmico. Assim no ADI, ao iniciar a transformação da austenita no tratamento isotérmico (austêmpera), a matriz apresenta-se 100% austenítica. Já no ferro fundido nodular Q&P a transformação da austenita acontece com a presença de placas de martensita. A presença da martensita irá influenciar diretamente tanto na cinética da transformação microestrutural do ferro nodular Q&P como também nas suas propriedades mecânicas, o que será visto nas próximas seções.

Com o objetivo de analisar essa influência das placas de martensita durante o tratamento isotérmico (etapa de partição), foram tratadas amostras para obter ADI em condições análogas às usadas para se tratar os nodulares Q&P, ou seja, as temperaturas de austêmpera foram as mesmas que as utilizadas no tratamento de partição. A temperatura de austenitização também foi a mesma, de 880°C. A Tabela 6 mostra os parâmetros de tratamento térmico escolhidos para a produção dos ADI bem como a fração volumétrica e a porcentagem de carbono na austenita retida para cada condição. A Figura 75 mostra a microestrutura obtida por microscopia ótica do ADI austemperado a 375°C por 120 minutos. A matriz do material consiste basicamente de ripas de ferrita bainítica entrelaçadas por filmes de austenita (ausferrita). Presenças de austenita do tipo bloco também foram observadas. Não foi encontrada a presença de cementita em nenhuma condição.

Tabela 6 – Fração volumétrica e porcentagem de carbono na austenita retida presentes nos ADI

Temperatura de austêmpera (°C)	Tempo de austêmpera (min)	% γ	Teor de carbono na γ (%)
300	30	21	1,6
	120	20	1,6
375	15	33	1,6
	30	31	1,63
	60	31	1,62
	120	32	1,62

Figura 75 – Imagem de microscopia ótica do ADI austemperado a 375°C por 2 horas. Nota-se matriz composta de ripas de ferrita bainítica entrelaçadas por filmes de austenita (ausferrita).

A fração volumétrica de austenita nos ADI em geral foi superior do que as encontradas nos nodulares Q&P, o que já era esperado já que no tratamento Q&P parte da austenita se transforma em martensita, assim menos austenita estará disponível durante a etapa isotérmica do tratamento. No ADI a quantidade de austenita se manteve estável para tempos de tratamento de até 120 minutos, em ambas as temperaturas de austêmpera, assim como o teor de carbono dissolvido.

As imagens da Figura 76(a) e (b) mostram as microestruturas do nodular Q&P temperado a 170°C e particionado também a 375°C por 15 minutos e do ADI austemperado a 375°C por 15 minutos, respectivamente. As imagens foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura e possuem a mesma ampliação. É visível que a microestrutura ausferrítica no nodular Q&P é muito mais refinada do que no ADI.

Esse maior refinamento da microestrutura acontece porque as placas de martensita dividem os grãos primários de austenita em pequenos blocos, que sofrem a reação bainítica, levando a uma microestrutura mais refinada. Além disso, as interfaces martensita/austenita atuam como locais de nucleação da ferrita bainítica, promovendo ainda mais o refino da microestrutura. Isso fica visível na imagem mostrada na Figura 77.

Figura 76 – Imagem de MEV da microestrutura dos materiais (a)Q&P 170/375-15 (composto por ausferrita e martensita) e (b)ADI austemperado a 375°C por 15 minutos (composto por 100% ausferrita)

Figura 77 – Imagem de MEV da microestrutura do material Q&P 170/375-15. As indicações M e AF representam os microconstituintes martensita e ausferrita, respectivamente. As setas em vermelho indicam indícios da nucleação da ferrita bainítica na interface entre as placas de martensita e a austenita primária.

Um esquema dos tratamentos térmicos de austêmpera, para a produção de um ADI, e de têmpera e partição, para a produção do ferro fundido nodular Q&P, está mostrado na Figura 78. O tratamento térmico de austêmpera está indicado pela linha tracejada e o Q&P pela linha contínua. As pequenas variações nas temperaturas de austenitização (TA) e na temperatura da etapa isotérmica (TI) foram realizadas no intuito de melhorar a visualização de cada tratamento térmico na imagem. Os valores desses parâmetros nos dois processos variam na mesma faixa de temperatura.

Figura 78 – Esquema da formação da microestrutura final nos tratamentos térmicos de austêmpera (ADI) e Q&P.

Os ensaios de dilatometria também mostraram uma aceleração no início da reação bainita devido a presença da martensita nos ferros fundidos nodulares Q&P (Figura 79). Enquanto que o ADI austemperado a 300°C apresentou um tempo de latência de quase dois minutos para iniciar a decomposição da austenita (representado pelo início da dilatação da amostra), no nodular Q&P particionado na mesma temperatura de 300°C, o início da decomposição austenítica é praticamente instantânea. No tratamento isotérmico a 375°C, a cinética da transformação foi ainda mais rápida, conforme pode ser visto na Figura 80. O ADI inicia a reação bainítica em poucos segundos

Figura 79 - Curva de dilatometria durante a etapa de partição/austêmpera à 300°C para os ferros nodulares Q&P temperados em diferentes temperaturas e para o ADI.

Figura 80 – Curva de dilatometria durante a etapa de partição/austêmpera à 375°C para os ferros nodulares Q&P temperados em diferentes temperaturas e para o ADI.

O ferro fundido nodular estudado neste trabalho possui uma baixa concentração de elementos de liga com o objetivo de controlar os níveis de segregação nos contornos das células eutéticas, além de manter o seu baixo custo. Como foi mencionado na seção que descreve o material utilizado neste trabalho (seção 4.1), a composição química da liga estudada é similar às utilizadas comercialmente pela empresa (Fundição Tupy, que elaborou o material) para a produção de componentes automotivos em ferros fundidos nodulares. Devido a isso, o material apresentou uma baixa austemperabilidade.

Essa baixa austemperabilidade irá comprometer no processo de partição do carbono da martensita supersaturada para a austenita. Com o início rápido da reação bainítica, a austenita vai sendo rapidamente “consumida” (transformada em ferrita bainítica) diminuindo as possibilidades de partição do carbono presente na martensita. Em decorrência disso, foi observado a precipitação de carbonetos de transição no interior das placas de martensita durante a etapa de partição, assunto este que será discutido na seção 5.4.

5.3.1 Janela de processo

Como apresentado na seção 2.2.2, durante o tratamento isotérmico dos ferros fundidos nodulares, existe um intervalo de tempo até que o segundo estágio da reação bainítica (transformação da austenita de alto carbono em ferrita e cementita) se inicie. Para obtenção de melhores propriedades mecânicas no material, é fundamental que se trabalhe no intervalo de tempo entre o primeiro e o segundo estágio da reação bainítica [60, 79, 148]. Esse intervalo de tempo é conhecido como janela de processo.

Existe uma correlação direta entre a evolução da energia absorvida ao impacto e a fração volumétrica de austenita retida com o tempo do tratamento isotérmico, tanto para um ferro fundido nodular Q&P particionado a 375°C como para o mesmo material austemperado, na mesma temperatura de 375°C, para produzir ADI (Figura 81).

Observa-se que não houve uma variação considerável nos valores de energia de impacto e na fração volumétrica de austenita retida do ADI no intervalo de tempo de austêmpera de 15 a 120 minutos (Figura 81b). Caracterizou-se assim que, nesse intervalo de tempo, a reação ainda se encontra dentro da janela de processo. Esse resultado está coerente com o trabalho de Balzer [149] que trabalhou com um ferro fundido nodular (3,62%C; 2,36%Si; 0,2%Mn) sem adição de elementos de liga e identificou que a janela de processo, para a temperatura de austêmpera de 370°C, se encontra no intervalo de tempo de 15 a 210 minutos.

Figura 81 – Energia de impacto e fração volumétrica de austenita em função do tempo de partição/austêmpera para as amostras (a) Q&P 170/375 e (b) ADI austemperado a 375°C.

Já no ferro nodular Q&P, observa-se uma queda na energia absorvida sob impacto já após os primeiros 15 minutos de tratamento isotérmico (etapa de partição) (Figura 81(a)). A fração volumétrica de austenita também acompanhou essa queda, que caracteriza o fim da janela de processo. Conclui-se assim que, a presença de martensita acelera a reação de transformação bainítica e encurta a janela de processo.

Menores temperaturas de austêmpera, alongam a janela de processo nos ADI [87, 151]. Para o ferro nodular Q&P não é diferente. Na Figura 82 observa-se que, no material particionado a 300°C, o fim da janela de processo parece não ter sido atingido para tempos de até 120 minutos, pois a fração de austenita estabilizada não diminui.

Figura 82 - Energia de impacto e fração volumétrica de austenita em função do tempo de partição para a amostra Q&P 170/300

5.4 PRECIPITAÇÃO DE CARBONETOS NAS PLACAS DE MARTENSITA DURANTE A ETAPA DE PARTIÇÃO.

Nesta seção será discutido a questão da precipitação de carbonetos nas placas de martensita que foram observados no material após o tratamento de têmpera e partição.

O enriquecimento de carbono da austenita é esperado por dois mecanismos distintos: partição de carbono da martensita supersaturada para a austenita e a formação da ferrita bainítica, que possui baixa solubilidade de carbono e rejeita o mesmo para a austenita.

A precipitação de carbonetos na martensita será um empecilho para a partição do carbono da martensita para austenita uma vez que, para que ocorra a difusão, o carbono precisa estar primeiramente dissolvido na martensita [1, 151-152]

As micrografias obtidas por MEV dos ferros fundidos nodulares Q&P apresentadas, nas diversas condições de tratamento, mostraram a presença de “estrias”, alinhadas ou não, no interior das placas de martensita. Com base em trabalhos encontrados na literatura que relatam a precipitação de carbonetos, durante o tratamento de partição, tanto em aços médio carbono como nos de baixo carbono

[133-134, 153-156], pode-se sugerir que, essas “estrias”, se tratam de carbonetos de transição nanométricos, produto dos primeiros estágios de revenimento da martensita e que, devido ao alto teor de silício presente na liga, não chegam a se transformar em cementita [53, 54].

As figuras 83 e 84 mostram as placas de martensita com a presença dessas “estrias” no seu interior nas condições Q&P 140/300-15 e Q&P 140/375-15, respectivamente. A precipitação de carbonetos foi identificada em ambas as temperaturas de partição já para tempos de apenas 15 minutos.

Sabe-se que o silício retarda a formação da cementita. Com isso ocorre um atraso no progresso do estágio de revenimento da martensita ou na formação de cementita durante a transformação bainítica, resultando na bainita livre de carboneto (ferrita bainítica). No mesmo instante, o silício não impede a precipitação do carboneto de transição epsilon que persiste por tempos maiores [157-159].

Figura 83 - Imagem de MEV da amostra Q&P 140/300-15 mostrando a precipitação de carbonetos no interior da placa de martensita.

Figura 84 – Imagem de MEV da amostra Q&P 140/375-15 mostrando a precipitação de carbonetos no interior da placa de martensita.

5.4.1 Tratamento criogênico

Com o objetivo de investigar exclusivamente o fenômeno de precipitação de carbonetos no interior das placas de martensita, observado durante o tratamento partição, uma microestrutura do material consistindo exclusivamente de martensita foi produzida a partir de um tratamento de têmpera em temperaturas sub-zero. Assim não haveria a presença de austenita para atuar como receptores do carbono durante o tratamento posterior de revenimento.

Conforme descrito na seção 4.3 do capítulo de materiais e métodos, uma microestrutura 100% martensítica foi produzida através da austenitização do material à 880°C por 2 horas, temperado em óleo a temperatura ambiente e em seguida transferido para um recipiente contendo nitrogênio líquido a, aproximadamente, -195°C onde foi mantido por 10h para garantir uma completa transformação da austenita retida em martensita. Após essas etapas, o material foi submetido a um tratamento de revenimento nas mesmas temperaturas do tratamento de partição, ou seja, de 300 e 375°C.

A Figura 85 mostra a microestrutura do material após o tratamento de têmpera com nitrogênio líquido. A microestrutura é composta exclusivamente por martensita

supersaturada em carbono, ou seja, o resfriamento atinge temperaturas abaixo do M_f (temperatura final de transformação martensítica) e com isso toda a austenita se transforma em martensita, conforme se pode verificar no difratograma apresentado na Figura 86.

Figura 85 - Imagem de MEV da microestrutura do material temperado (sub-zero). A imagem (b) mostra com maior resolução a região em destaque da imagem (a).

Não foi verificada a presença de carbonetos no interior das placas de martensita no material temperado. Em contraste, uma grande quantidade de carbonetos foi verificada no interior das placas de martensita no material após o tratamento de revenimento, em ambas as temperaturas, 300°C (Figura 87) e 375°C (Figura 88), e em tempos curtos, de apenas 15 minutos. Não foi possível identificar os picos de difração dos carbonetos no ruído do *background* (para tempos de revenimento de até 2 horas), provavelmente devido sua fina dispersão e baixa intensidade (Figura 89).

Figura 86 - Difratoograma obtido na temperatura ambiente do material temperado sub-zero.

Figura 87 – Imagem de MEV da microestrutura do material temperado (sub-zero) e revenido a 300°C por 15 minutos. A imagem (b) mostra com maior resolução a região em destaque da imagem (a).

Figura 88 - Imagem de MEV da microestrutura do material temperado (sub-zero) e revenido a 375°C por 15 minutos. A imagem (b) mostra com maior resolução a região em destaque da imagem (a).

Figura 89 – Difratoograma obtido na temperatura ambiente do material temperado e revenido a 375°C por 2 horas.

A Figura 90(a) mostra a evolução da resistência ao impacto e da microdureza das amostras temperadas e revenidas a 375°C com tempos variados. Um aumento da energia de impacto absorvida e uma diminuição da dureza foram observados nos primeiros instantes de revenimento. No material temperado, o pico de difração da

martensita (110) torna-se mais estreito e se desloca para valores maiores de ângulo de Bragg quando comparado ao material apenas temperado, como mostrado na Figura 90(b). Isto é um indicativo que o parâmetro de rede da martensita diminui e as tensões residuais são aliviadas, provavelmente pela diminuição da supersaturação de carbono através da precipitação dos carbonetos.

Figura 90 - (a) Energia de impacto e microdureza em função do tempo de revenimento para a amostra temperada (sub-zero) e revenida a 375°C. (b) Picos de difração $\alpha(110)$ para a amostra temperada (linha preta) e para a amostra temperada e revenida a 375°C por 15 minutos (linha cinza).

No caso do revenimento nestas temperaturas de ligas ferrosas contendo alto teores de silício, predomina a precipitação dos carbonetos de transição ϵ (epsilon) [133-134, 154-155]. Precipitação de outro carboneto de transição, a fase η (eta), na martensita durante a etapa de partição/revenimento também são relatados na literatura [156, 160]. Para tempos até 120 minutos, as propriedades não apresentaram uma acentuada variação, ao contrário do que se observou nos primeiros 15 minutos. Isto pode ser explicado pela inibição da formação da cementita pela presença do silício, ou seja, os carbonetos de transição se formam já nos primeiros instantes do revenimento, conferindo um ganho de propriedades no material, como a energia absorvida sob impacto, e se mantém estável durante todo o restante do tempo.

O material revenido a 300°C apresentou uma cinética de reação de precipitação de carbonetos mais lenta como pode ser visto na Figura 91, que mostra a evolução das propriedades do material (energia absorvida sob impacto e microdureza) com o tempo de revenimento.

Figura 91 - Energia de impacto e microdureza em função do tempo de revenimento para a amostra temperada (sub-zero) e revenida a 300°C.

5.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS FERROS FUNDIDOS NODULARES TRATADOS PELO PROCESSO DE TÊMPERA E PARTIÇÃO (Q&P).

A dureza e as propriedades obtidas no ensaio de tração do ferro fundido nodular Q&P estão resumidas na Tabela 7. Para todas as condições, o material apresentou um elevado limite de resistência à tração (>1450 MPa) e limite de escoamento (>1300 MPa) com uma ductilidade de até 9%.

A Figura 92 mostra o gráfico que relaciona o limite de resistência à tração à ductilidade (gráfico *banana plot*) dos ferros fundidos nodulares Q&P para todas as condições testadas neste trabalho. Esses resultados são comparados com várias classes de ferros fundidos nodulares tratados termicamente compilados na literatura. Devido às suas propriedades mecânicas únicas, os ferros fundidos nodulares temperados e particionados podem ser considerados como uma nova classe, sendo chamado a partir desse momento de Q&PDI (do inglês, *Quenched and Partitioned Ductile Iron*).

Tabela 7 – Resumo das propriedades mecânicas de tração e dureza dos ferros fundidos nodulares temperados e particionados (Q&PDI) nas condições estudadas neste trabalho.

T_T/T_P (°C)	Tempo de Partição (min)	Limite de Escoamento (MPa)	Limite de Resistência (MPa)	Alongamento (%)	Dureza (HB)
Q&P 140/300	15	1580±06	1704±04	3,1±0,56	485±10
	60	1629±10	1735±07	2,0±0,12	475±15
	120	1641±05	1749±02	2,4±0,24	494±06
Q&P 140/375	15	1490±15	1606±18	5,3±0,35	428±08
	60	1520±12	1605±04	5,7±0,38	441±15
	120	1542±14	1613±09	4,5±0,22	437±10
Q&P 170/300	15	1505±08	1673±12	5,0±0,14	466±04
	60	1480±20	1648±06	5,7±0,47	466±14
	120	1456±13	1619±07	6,2±0,23	461±15
Q&P 170/375	15	1300±21	1453±19	9,3±0,57	418±12
	60	1326±17	1448±13	7,7±0,73	409±06
	120	1392±07	1493±05	7,3±0,14	416±09

Figura 92 – Comparação das propriedades mecânicas de diferentes classes dos ferros fundidos nodulares. Adaptado de Blackmore & Harding, apud Guessier [16]

A média dos valores de limite de resistência à tração e alongamento, para cada par de temperaturas de tratamento (têmpera/partição), são mostrados na Figura 93.

Menores temperaturas de têmpera levam a uma maior resistência e menor ductilidade, o que é justificado pela maior fração volumétrica de martensita formada. Maior resistência mecânica e menor ductilidade também são observadas nas condições com menor temperatura de partição. Isto é explicado pela maior dureza da martensita revenida em menores temperaturas. Aliada a isso, menores temperaturas de partição implicam numa menor fração volumétrica de austenita e a formação de uma ferrita bainítica mais refinada (formada no campo da bainita inferior), o que leva a um aumento na resistência mecânica.

Figura 93 – Relação da média dos valores de limite de resistência à tração e alongamento para cada par de temperaturas de tratamento (têmpera/partição) testada.

5.5.3 Nanoindentação

Ensaio de nanoindentação foram realizados para medir as propriedades mecânicas de cada fase e microconstituente individualmente, em especial a da fase martensita presente no Q&PDI para avaliar sua dureza e comparar com a dureza da martensita presente no ferro fundido temperado e revenido (TR) apresentado na seção 5.4. Essa foi uma das formas encontradas para analisar a partição do carbono

da martensita para a austenita nos Q&PDI, ou seja, pela diferença de nanodureza entre as placas de martensita no Q&PDI e no temperado e revenido (TR) uma vez que neste último não há a presença de austenita retida para absorver o carbono na etapa de revenimento, assim todo carbono apresenta-se no interior das placas de martensita, dissolvidos e/ou na forma de carbonetos de transição, como discutido na seção 5.4.

Figura 94 – Matriz de nanoindentações (10x10), com carga de 10mN, da amostra Q&PDI 170/375-15.

Um ensaio de nanoindentação foi realizado na amostra Q&P 170/375-15 (maior fração volumétrica de austenita retida) com uma malha de 10x10 (100 indentações) com espaçamento de 10µm entre cada indentação e uma carga de 10 mN (indentador tipo Berkovich), conforme método descrito na seção 4.6.4. A malha com as 100 indentações pode ser visualizada na Figura 94. Com esse valor de carga as indentações tiveram uma aresta da pirâmide de, aproximadamente, 2 µm. Com essa dimensão de indentação foi possível medir separadamente as durezas das placas de martensita particionada e o microconstituente ausferrita. Não foi possível, com esse valor de carga, indentar os blocos de austenita individualmente, uma vez que eles possuem tamanhos menores de que 2 µm.

As curvas força versus profundidade das indentações 1 a 6, identificadas na Figura 94, estão representadas na Figura 95. As curvas correspondentes às indentações realizadas na ausferrita (1, 3 e 4) podem ser visualizadas na Figura 95a. Os valores de dureza obtidas da ausferrita apresentaram uma variação relativamente alta comparadas com os obtidos na martensita particionada (Figura 95(b)). O motivo é devido a ausferrita ser composta por duas fases com propriedades distintas, filmes de austenita (estrutura CFC, relativamente dúctil) e ripas de ferrita bainítica (estrutura CCC, maior resistência mecânica) e a indentação muitas vezes atinge mais uma porção de uma fase do que da outra.

Figura 95 – Curva força versus profundidade de indentação das regiões identificadas na Figura 94 (a) indentações 1, 3 e 4; (b) indentações 2, 5 e 6. As setas na imagem (a) indicam os pop-ins que são indícios da possibilidade de transformação da austenita em martensita induzida por deformação.

Cabe destacar na Figura 95(a) que descontinuidades nas curvas de carregamento ou *pop-in*, indicadas pelas setas, foram observadas. Este comportamento pode estar associado à transformação martensítica a partir da austenita retida (efeito TRIP). Este comportamento também foi verificado nas curvas de nanoindentação de aços Q&P em outros trabalhos [34, 161] onde eles afirmam que este comportamento é uma evidência desse efeito, e salientam que foi observado com maior frequência em microestruturas contendo austenita retida na forma de blocos do que em forma de filmes, o que indica que esta última apresenta maior estabilidade.

Para tentar que algumas indentações atingissem apenas a fase austenítica, a carga no ensaio de nanoindentação foi diminuída para 2 mN, o que gerou na matriz indentações de pirâmides com arestas menores que 1 μm . A Figura 96 mostra a malha de indentações (10x10) e, em destaque, as indentações que atingiram exclusivamente os blocos de austenita e as placas de martensita.

Figura 96 - Matriz de nanoindentações (10x10), com carga de 2 mN, da amostra Q&PDI 170/375-15.

A Figura 97 mostra as curvas força versus profundidade para cada indentação indicada pelas setas nas imagens em destaque (1 a 5) da Figura 96. Os valores de dureza das placas de martensita observados no ensaio realizado com carga de 2 mN

foram bem próximos dos obtidos no ensaio com carga de 10 mN. Já as durezas medidas dos blocos de austenita variaram de 2,83 a 3,5 GPa. Essa variação das durezas medidas nos blocos de austenita pode estar relacionada a interferência das fases vizinhas que possuem maior dureza e pode ter contribuído para o aumento da dureza registrada pela austenita. As indentações realizadas na austenita parecem também atingir, em alguns casos, a interface austenita/ferrita bainítica, como pode ser visto, por exemplo, na indentação 5 indicada na Figura 96.

Figura 97 - Curva força versus profundidade das indentações 1 a 5 identificadas na Figura 96.

Conforme mencionado, o nanoindentador permite o deslocamento de forma controlada da ponta do indentador sobre a superfície da amostra o que possibilita a obtenção de uma imagem da superfície por microscopia de força atômica (AFM). Desta maneira, é possível que se escolha com grande precisão a região a ser analisada, devido a diferenças de relevo na superfície de cada fase após o ataque químico. A Figura 98(a) mostra 4 indentações (setas brancas indica cada indentação) realizadas numa placa de martensita, da amostra Q&P 170/375-15, com uma carga de 2mN. Pelas diferenças de relevo e profundida, nota-se a da placa de martensita delineada na Figura 98(b). A média das durezas medias pelas 4 indentações foi de $6,33 \pm 0,54 \text{ GPa}$.

Figura 98 – Imagem da superfície por microscopia de força atômica da amostra Q&P 170/375-15 onde são mostradas quatro indentações, realizadas com uma carga de 2 mN, dentro de uma placa de martensita. As indentações estão identificadas pelas setas na imagem (b).

O mesmo foi realizado na região da ausferrita na amostra Q&P 170/375-15, conforme mostrado da Figura 99.

Figura 99 – Imagem da superfície por microscopia de força atômica da amostra Q&P 170/375-15 (a) antes do teste de nanoindentação e (b) após o teste onde a seta com o número “1” aponta a indentação realizada com uma carga de 2mN e a seta “2” aponta a indentação realizada com carga de 10mN.

A indentação identificada como número “1” na Figura 99(b), foi realizada com uma carga de 2 mN e registrou uma dureza de 2,61 GPa. A indentação identificada como número “2” foi realizada com uma carga de 10 mN e registrou uma dureza de 4,14 GPa. É possível verificar que na indentação “2” a penetração ocorreu tanto na fase austenítica (superfície lisa) como também nas ripas de ferrita bainítica, isto explica uma dureza maior que a indentação “1” que atingiu apenas a área representada pela austenita.

Também foram realizadas indentações na amostra Q&P 170/300-15, a partir das imagens da superfície obtida por microscopia de força atômica (AFM), com o objetivo de analisar a dureza das placas de martensita sob diferentes temperaturas de partição. A Figura 100(a) mostra uma imagem de AFM da microestrutura da amostra Q&P 170/300-15, onde é possível visualizar uma placa de martensita. Pode-se diferenciar a placa de martensita do microconstituente ausferrita através das diferenças de relevo e profundidade. Duas indentações com uma carga de 2mN, realizadas na placa de martensita (indicadas pelas setas), podem ser vistas na Figura 100(b).

Figura 100 – (a) Imagem da superfície por microscopia de força atômica da amostra Q&P 170/300-15 onde é mostrada uma placa de martensita com duas indentações, realizadas com uma carga de 2 mN. As indentações estão identificadas pelas setas na imagem (b).

Os valores médios de nanodureza de cada fase e microconstituente obtidos nos ensaios de nanoindentação do material temperado a 170°C e particionado a 375°C por 15 minutos (Q&P 170/375-15), pelas duas metodologias, com as cargas de 2 e 10 mN, estão resumidos na Tabela 8. Também são apresentados os valores médios de nanodureza da martensita no material Q&P 170/300-15, obtidos com uma carga de ensaio de 2 mN, através de imagens da superfície por microscopia de força atômica (AFM). Não foi possível obter os valores de nanodureza da fase austenita na amostra Q&P 170/300-15, pois a ausferrita formada em menores temperaturas apresenta-se mais refinada, assim, os filmes de austenita e as ripas de ferrita bainítica são mais estreitas comparadas com as obtidas por tratamentos isotérmicos em temperaturas maiores. Com isso, não foi possível acertar uma indentação exclusivamente na fase austenita. Também não foram realizados testes com carga de 10 mN no material Q&P 170/370-15.

Tabela 8 – Valores de nanodureza das amostras Q&P 170/375-15 e Q&P 170/300-15, obtidos nos testes de nanoindentação com carga de 2 e 10mN.

Material	Nanodureza, Carga 2 mN (GPa)		Nanodureza, Carga 10 mN (GPa)	
	Martensita	Austenita	Martensita	Ausferrita
Q&P 170/375-15	6,25 ± 0,44	3,02 ± 0,58	6,11 ± 0,27	4,42 ± 0,83
Q&P 170/300-15	6,67 ± 0,35	-	-	-

A partir dos resultados apresentados na Tabela 8, se observa que o valor de dureza da martensita na amostra Q&P 170/300-15 tem tendência a ser superior que na amostra Q&P 170/375-15. A menor dureza da martensita particionada a 375°C indica que, a diminuição da saturação em carbono foi maior que no material particionado 300°C. Essa diminuição acontece tanto pela partição do carbono para a austenita quanto pela precipitação de carbonetos de transição.

Para comparar as diferenças de propriedades mecânicas entre a martensita presente no Q&PDI e a martensita presente no material temperado e revenido sub-zero (TR), que foi discutido na seção 5.4.1, foi realizado um ensaio de nanoindentação na amostra TR 375-15 (temperada e revenida a 375°C por 15 minutos) com os mesmos parâmetros que foram utilizados no ensaio do Q&P 170/375-15. Foi feita uma matriz 5x5 (25 indentações) com uma carga de 10 mN. Foi realizada uma matriz menor do que foi efetuada no Q&PDI (10x10) porque no material TR a matriz é 100% martensítica, ou seja, todas as indentações irão atingir a fase martensita. A Figura 101 mostra a microestrutura do material TR 375-15 com a malha de indentações. As curvas força versus profundidade de cada umas das indentações estão representadas na Figura 102. A nanodureza média calculada foi de $7,58 \pm 40$ GPa.

Figura 101 – Matriz de nanoindentações (5x5), com carga de 10mN, da amostra temperada e revenida a 375°C por 15 minutos (TR 375-15).

Figura 102 - Curva força versus profundidade da matriz de indentações mostrada na Figura 101.

O mesmo procedimento foi realizado para a amostra temperada (T sub-zero) e para a amostra tempera e revenida a 300°C por 15 minutos (TR 300-15). A Figura 103 mostra as imagens das microestruturas, com as matrizes 5x5 de indentações, das amostras temperada sub-zero (Figura 103(a)) e TR 300-15 (Figura 103(b)).

Figura 103 - Matriz de nanoindentações (5x5), com carga de 10mN, das amostras (a) Temperadas sub-zero e (b) tempera e revenida a 300°C por 15 minutos (TR 300-15). As setas na imagem (a) ajudam na visualização das indentações nas extremidades da matriz 5x5.

Observa-se que, devido à alta dureza apresentada pelo material temperado, as indentações possuem um comprimento de aresta menor que as amostras temperadas e revenidas. As setas na Figura 103(a) ajudam na visualização das indentações nas extremidades da matriz.

A Figura 104(a) mostra uma indentação, pertencente a matriz 5x5 da amostra TR 300-15, que atinge o centro de uma placa de martensita (indicada pela seta). A

curva força em relação à profundidade, para a referida indentação, é apresentada na Figura 104(b).

Figura 104 – (a) Imagem da microestrutura da amostra temperada e revenida a 300°C por 15 minutos (TR 300-15) mostrando uma indentação no centro de uma placa de martensita. A curva força em relação à profundidade é mostrada na imagem (b). H é a nanodureza registrada, que foi igual a 7,56 GPa.

Na

Tabela 9 é possível verificar os valores médios de dureza da martensita medido no ensaio de nanoindentação com carga de 10mN para as amostras Q&P 170/375-15, T sub-zero, TR 300-15 e TR 375-15.

Tabela 9 – Comparação dos valores de nanodureza das amostras Q&P 170/375-15 e TR 375-15 obtidos nos testes de nanoindentação com carga 10 mN.

Amostra	Nanodureza Martensita (GPa)	Nanodureza Ausferrita (GPa)
Q&P 170/375-15	$6,11 \pm 0,27$	$4,42 \pm 0,83$
T sub-zero	$8,84 \pm 0,85$	-
TR 370-15	$7,76 \pm 0,54$	-
TR 375-15	$7,58 \pm 0,40$	-

Os valores dos resultados de nanodureza da amostra temperada (T sub-zero) e das amostras temperadas e revenidas (TR 300-15 e TR 375-15) seguiram o mesmo comportamento dos resultados de microdureza Vickers obtidos nas mesmas amostras. Os valores de microdureza Vickers das amostras T sub-zero, TR 300-15 e TR 375-15 foram 879, 781 e 718 HV, respectivamente.

A partição do carbono da martensita supersaturada para austenita, nos Q&PDI, é comprovada pela diferença de dureza entre a martensita no Q&PDI e o material temperado e revenido (TR). Observa-se na Tabela 9 que a dureza da martensita na amostra Q&P 170/375-15 é consideravelmente menor do que a medida na amostra TR 375-15. Isso é um indicativo de que, além da precipitação de carbonetos de transição, como também ocorre no ferro nodular temperado e revenido, nos Q&PDI parte do carbono é particionado para a austenita não transformada, diminuindo ainda mais a supersaturação da martensita e isso é acompanhado com uma diminuição na dureza da mesma.

Os resultados obtidos com os ensaios de nanoindentação comprovaram que nos Q&PDI, mesmo com a ocorrência da precipitação de carbonetos verificada durante a etapa de partição, ocorreu a partição de carbono da martensita para a austenita que contribuiu para seu enriquecimento e estabilização.

5.6 TENACIDADE À FRATURA

A Tabela 10 mostra os valores dos resultados obtidos no ensaio de tenacidade à fratura dos Q&PDI pelo método Chevron (K_{ICV}). Também foram realizados testes de tenacidade à fratura em diferentes ADI cujas condições de tratamento térmico e os valores das propriedades mecânicas estão apresentados na Tabela 11. A temperatura de austenitização em todos os casos foi de 880°C

Alguns critérios devem ser atendidos para validação do ensaio de tenacidade à fratura pelo método Chevron. O primeiro dele é que a espessura do corpo de prova (B) deve atender ao limite fundamental da mecânica da fratura linear-elástica, $B_c = 1,25 \times (K_{ICV}/\sigma_{YS})^2$ (Equação 27), onde B_c é a espessura crítica do corpo de prova, K_{IC} é a tenacidade à fratura medida no ensaio e σ_{YS} é o limite de escoamento do material.

Para que o ensaio tenha validade B_c/B deve ser menor do que “1” ou seja o corpo de prova ensaiado possui espessura maior do que a crítica. Observa-se na Tabela 10 que em todas as condições testadas este critério foi atendido (no caso ADI 375, a espessura do corpo de prova foi, praticamente, a espessura crítica).

Tabela 10 – Resumo dos resultados de tenacidade à fratura dos Q&PDI e ADI testados nesse trabalho juntamente com os valores de energia de impacto e micro-dureza.

Material	Tempo de partição (min)	K_{ICV} (MPa.m ^{1/2})	B_c/B	Energia Impacto (J)	Micro- Dureza (HV0.3)
Q&PDI 140/300	15	38,07±0,65	0,057	42,8±6,01	659±24
	60	39,03±1,71	0,057	46,2±5,51	644±20
	120	39,17±0,60	0,056	40,4±3,77	630±12
Q&PDI 140/375	15	46,57±1,04	0,096	44,9±2,31	557±19
	60	44,17±0,38	0,083	46,0±5,30	579±18
	120	42,53±1,33	0,075	43,3±4,16	592±11
Q&PDI 170/300	15	46,47±1,79	0,094	61,1±6,66	630±16
	60	46,27±1,33	0,096	63,8±5,29	618±22
	120	44,07±0,21	0,090	70,2±7,12	626±12
Q&PDI 170/375	15	55,40±1,31	0,172	81,2±8,24	522±17
	60	52,33±0,91	0,153	65,7±5,16	553±17
	120	50,93±1,35	0,132	62,5±5,86	560±9
ADI 300	30	58,70±2,70	0,252	101,6±13,44	539±20
	120	57,30±1,51	0,240	108,0±9,10	535±14
ADI 375	30	81,20±0,81	1,061	160,1±19,21	398±20
	120	80,60±1,48	1,068	172,0±15,87	381±17

Tabela 11 – Resumo das propriedades mecânicas dos ADI submetidos ao ensaio de tenacidade à fratura.

Material	Tempo de austêmpera (min)	Limite de Resistência (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)	Along. (%)	% γ	Teor de C na γ
ADI 300	30	1332±08	1195±11	10,2±0,38	21	1,60
	120	1316±09	1180±10	10,5±0,22	20	1,60
ADI 375	30	1024±17	782±19	14,6±0,56	31	1,63
	120	1016±13	770±16	16,7±0,77	32	1,62

Outro critério para validação dos resultados é a forma da curva de carregamento que não deve apresentar nenhuma instabilidade ou dificuldades para a nucleação da trinca na ponta do entalhe [162]. A Figura 105 mostra um exemplo das curvas obtidas durante o ensaio para as três amostras testadas da condição Q&P 170/375-15. Todas as condições ensaiadas apresentaram as curvas de carregamento com características semelhantes.

Figura 105 – Curvas do ensaio de chevron dos três corpos de prova testados da condição Q&P 170/375-15.

Através da análise dos resultados de tenacidade à fratura obtidos nos Q&PDI, um parâmetro que pode ser avaliado é a temperatura de têmpera, ou seja, analisar a influência da fração volumétrica de martensita na resistência a tenacidade a fratura do material. Através da equação de Kostinen-Marburger (Equação 17), os materiais temperados a 140 e 170°C apresentaram uma fração volumétrica de martensita após a etapa de têmpera de 60 e 45%, respectivamente. A Figura 106 mostra os valores de K_{ICV} do material com a variação da temperatura de têmpera, para as amostras particionadas a 300°C (Figura 106(a)) e 375°C (Figura 106(b)).

Figura 106- Efeito da variação da temperatura de têmpera nos valores de tenacidade à fratura do Q&PDI, com a temperatura de partição igual a (a)300°C e (b)375°C.

Observa-se que o aumento da fração volumétrica de martensita leva a uma diminuição da tenacidade a fratura do material. Por exemplo, as amostras Q&P 170/300 possuem, para qualquer tempo de partição, um valor de K_{ICV} maior do que as amostras Q&P 140/300. Isso também vale para o material particionado a 375°C.

Conforme discutido anteriormente, parte do carbono presente nas placas de martensita se difunde para a austenita remanescente e outra parte precipita como carbonetos de transição na etapa de partição. Os resultados de nanoindentação mostraram que, mesmo após a etapa de partição, a martensita apresentou uma alta

dureza e baixa propriedades de impacto. Assim a presença da martensita é responsável pelo aumento da resistência mecânica do Q&PDI, mas também leva a uma perda de tenacidade à fratura.

Outro parâmetro que pode ser analisado é a temperatura de partição. A Figura 107 mostra a variação de K_{ICV} com o tempo de partição para as duas temperaturas de partição (300 e 375°C) mantendo-se constante a temperatura de têmpera de 140°C (Figura 107(a)) e 170°C (Figura 107(b)).

Figura 107 - Efeito da variação da temperatura de partição nos valores de tenacidade à fratura do Q&PDI, com a temperatura de têmpera igual a (a)140°C e (b)170°C.

As amostras particionadas em temperaturas mais elevadas (375°C) apresentaram maiores valores de tenacidade à fratura. Diversos estudos [79, 92, 163-165] relatam que, para uma alta tenacidade à fratura, é desejável ter uma microestrutura ausferrítica superior, aquela formada em temperaturas mais elevadas (acima de 350°C), que consiste numa microestrutura com elevada quantidade de austenita em filmes entre as ripas de ferrita bainítica. Os resultados de nanoindentação também mostraram que, a martensita particionada/revenida a 375°C apresentou uma menor dureza que a tratada a 300°C, e isso também refletiu positivamente na tenacidade à fratura do material particionado a 375°C.

A Figura 108 apresenta os valores de tenacidade à fratura versus limite de escoamento (Figura 108(a)) e microdureza (Figura 108(b)) dos Q&PDI e ADI. A tenacidade à fratura dos materiais diminui com o aumento do limite de escoamento e a dureza do material. Em contrapartida, os valores de tenacidade à fratura são proporcionais aos valores de energia absorvida sob impacto do material, como mostrado na Figura 109.

Figura 108 - Tenacidade à fratura em função dos valores de (a) limite de escoamento e (b) microdureza dos Q&PDI e ADI.

Figura 109 - Tenacidade à fratura em função dos valores de energia ao impacto dos Q&PDI e ADI.

Os ADI austemperados a 300°C (ADI 300) apresentaram valores de tenacidade à fratura ligeiramente superiores aos Q&PDI 170/375. Já os ADI 375 apresentaram valores de K_{ICV} consideravelmente superiores aos Q&PDI. A justificativa para esses elevados valores de K_{ICV} apresentados pelos ADI 375 é a alta quantidade de austenita retida presente nesse material, de até 32%vol, que conferiu um aumento da ductilidade e resistência ao impacto do material. Através dos resultados obtidos, foi

verificado que a fração volumétrica de austenita retida é o fator predominante para o aumento da tenacidade à fratura do material. Na Figura 110 é apresentada uma relação da tenacidade a fratura com o parâmetro $X_\gamma.C_\gamma$, onde X_γ é a fração volumétrica de austenita retida e C_γ é a porcentagem de carbono da austenita retida. São apresentados, no mesmo gráfico (Figura 110), os resultados obtidos dos Q&PDI e dos ADI. É importante levar em consideração o valor de C_γ pois está relacionado com a estabilidade da austenita. Assim, uma baixa concentração de carbono na austenita retida, pode estar associada à presença também de martensita fresca, formada durante o resfriamento após a etapa de partição, que é prejudicial às propriedades mecânicas do material [33, 34, 166]. Os resultados obtidos nesse trabalho mostram uma relação quase linear entre os valores de tenacidade à fratura e o parâmetro $X_\gamma.C_\gamma$ do material.

Figura 110 - Influência da fração volumétrica e da porcentagem de carbono na austenita ($X_\gamma.C_\gamma$) na tenacidade à fratura dos Q&PDI e ADI.

A concentração de tensão à frente da ponta da trinca pode levar a formação de martensita em ligas ferrosas com a presença de austenita retida (11, 141, 167-169). Conforme proposto por Panneerselvam et al. [92] em seu trabalho sobre a estabilidade da austenita em ADI, na medida em que uma trinca rodeada por uma zona de

austenita retida se propaga, a tensão na ponta da trinca induz a transformação da austenita em martensita. Assim, uma parte da energia fornecida para a amostra durante o ensaio é usada para a transformação da austenita a partir da austenita. Além do mais, esta transformação produz tensões compressivas na ponta da trinca que devem ser superadas para a trinca continuar a propagar-se. Ambos os processos diminuem a energia disponível para a continuação da propagação da trinca. Panneerselvam et al. mostraram que se uma alta fração volumétrica de austenita mecanicamente instável puder ser produzida no ADI, então será possível aumentar a tenacidade à fratura do material. Uma representação esquemática desse modelo proposto pode ser vista na Figura 111.

Figura 111 - Representação esquemática do crescimento da ponta de uma trinca e o modelo de crescimento proposto por Panneerselvam et al. (a) representa a área à frente da ponta da trinca, (b) a área à frente da ponta da trinca durante o carregamento, e (c) a área à frente da ponta da trinca após o carregamento. [92]

As micrografias dos Q&PDI apresentadas na seção 5.2, mostraram que a austenita retida apresentou morfologia tanto do tipo filme como do tipo bloco. Austenita tipo bloco geralmente apresentam uma estabilidade mecânica menor, durante os testes mecânicos, quando comparadas com as de tipo filme [167-169].

Esta morfologia tende a se transformar em martensita sob baixas tensões contribuindo para o efeito TRIP. Por outro lado, mesmo austenitas estáveis, que não se transformam em martensita sob a ação de deformações, podem aumentar a energia necessária para a propagação de trincas, na medida em que não sofrem clivagem e apresentam elevadas taxas de encruamento. Este mecanismo de tenacificação é mais acentuadamente observado nos aços Hadfield e nos aços TWIP, onde o mecanismo de deformação predominante da austenita é a maclação, mas pode estar atuante também na ausferrita.

Além dos indícios mostrados nos testes de nanoindentação da transformação da austenita em martensita por deformação plástica (pop-in nas curvas de carregamento, Figura 95), para avaliar a estabilidade mecânica da austenita retida nos Q&PDI, foram realizados teste de compressão em corpos de prova cilíndricos (10x20mm) da condição Q&P 170/375-15 com a redução do comprimento variando de 5 a 30%. A Figura 112 mostra a redução da fração volumétrica de austenita devido a formação de martensita induzida por transformação com o aumento dos níveis de deformação.

Figura 112 – Fração volumétrica de austenita retida versus deformação no ensaio de compressão da amostra Q&P 170/375-15

A Figura 112 mostra que a transformação da austenita em martensita nos Q&PDI ocorre já sob pequenos níveis de deformação plástica. A redução do pico de difração (111) da austenita na amostra com 30% de deformação pode ser visto na Figura 113(b).

Figura 113 – Picos de difração (111) γ e (100) α da amostra Q&P 170/375-15 (a) sem deformação plástica e (b) com 30% de deformação plástica.

5.7.1 Análise da superfície de fratura

As superfícies de fratura das amostras dos Q&PDI e dos ADI, submetidas aos testes de tenacidade à fratura, foram examinadas para determinar os mecanismos de fratura e isto pode ser associado com as propriedades de tenacidade à fratura do material. As imagens das fraturas foram obtidas na região de crescimento estável da trinca. Uma imagem da superfície de fratura mostrando a região do entalhe Chevron pode ser vista na Figura 114.

Figura 114 – Superfície de fratura do entalhe Chevron nos corpos de prova de tenacidade à fratura.

A Figura 115 mostra as imagens da superfície de fratura das amostras Q&P 140/300, particionadas por (a)15 e (b)120 minutos e das amostras Q&P 170/300, também particionadas por tempos de (c) 15 e (d)120 minutos.

(a) Q&P 140/300

Figura 115 - Superfície de fratura das amostras Q&P 140/300, particionadas por (a)15 e (b)120 minutos e das amostras Q&P 170/300, também particionadas por tempos de (c) 15 e (d)120 minutos.

Não houve diferenças notórias no mecanismo de fratura com a variação do tempo de partição. As amostras temperadas a 140°C apresentaram uma fratura basicamente do tipo clivagem e em algumas áreas também é possível observar a presença do tipo intergranular, ambos mecanismos característicos de fratura frágil. Com o aumento da temperatura de têmpera, a presença de *dimples* nas imagens de fratura também são observadas (Figura 115(c e d)), característica de uma fratura dúctil, principalmente próximo aos nódulos de grafita. Como discutido anteriormente, uma menor temperatura de têmpera implica numa maior fração de martensita, que é uma fase mais frágil e o que justifica a maior área de clivagem apresentadas pelos materiais temperados à 140°C.

Na Figura 116, são apresentadas as superfícies de fratura das amostras Q&P 140/375 particionadas por (a)15 e (b)120 minutos e das amostras Q&P 170/375, também particionadas por tempos de (c) 15 e (d)120 minutos.

Q&PDI 140/375

Q&PDI 170/375

Figura 116 – Superfícies de fratura das amostras Q&P 140/375 particionadas por (a)15 e (b)120 minutos e das amostras Q&P 170/375, também particionadas por tempos de (c) 15 e (d)120 minutos.

A variação do tempo de partição também não acarretou em diferenças significativas no mecanismo de fratura. Contudo, é notório que os materiais particionados a 375°C apresentaram um tipo de fratura com características mais dúcteis do que os particionados a 300°C (Figura 115).

A diferença da fração volumétrica de martensita também influenciou nas características de fratura de ambos, onde as amostras Q&P 140/375 apresentaram maior área de clivagem em comparação com as amostras Q&P 170/375. O revenimento da martensita em maiores temperaturas, assim como a presença de maiores frações volumétricas de austenita, contribuiu para um aumento da ductilidade

e energia absorvida sob impacto do material, e, conseqüentemente, esses fatores também contribuí para o aumento da tenacidade à fratura apresentadas pelas amostras particionadas a 375°C, representado aqui por uma superfície de fratura mais dúctil (presença de *dimples*).

Também se observa, na Figura 116, que existe um gradiente do mecanismo de fratura, em que próximo aos nódulos houve a presença de maior área com *dimples*, enquanto que nas regiões intercelulares houve uma maior ocorrência de clivagens.

Com uma menor resistência mecânica, acompanhada de ductilidade e energia absorvida sob impacto altas, além de grandes frações volumétricas de austenita retida na sua microestrutura, as superfícies de fratura dos ADI, testados nesse trabalho, apresentaram como mecanismos predominante de fratura a presença de *dimples* de deformação plástica. A Figura 117 mostra as imagens da superfície de fratura dos ADI austemperados à (a) 300°C e (b) 375°C, ambos por um tempo de 2 horas.

Figura 117 - Superfície de fratura do ADI austemperado a (a)300°C e (b)375°C por 2 horas.

5.6 COMPORTAMENTO À FADIGA DO Q&PDI

5.6.1 Limite de fadiga (Curva S-N)

Os resultados do ensaio de fadiga foram colocados num gráfico que relaciona a máxima tensão nominal aplicada com o número de ciclos (Curva S-N) conforme mostrado na Figura 118. Comportamento típico de fadiga foi observado nos resultados dos ensaios nos Q&PDI, em que a vida em fadiga aumenta com a diminuição da faixa de tensão aplicada para todas as condições testadas. A partir de uma determinada tensão, o material não apresenta falha para um número superior a 1 milhão de ciclos. Esta tensão, abaixo da qual não ocorre a ruptura por fadiga da amostra, é conhecida como limite de fadiga.

Figura 118 - Curva da vida de fadiga dos Q&PDI com base na máxima tensão aplicada (Curva S-N). Todas as amostras testadas com número superior a 10⁶ ciclos não romperam e estão representadas por uma seta na figura.

As propriedades mecânicas das amostras selecionadas dos Q&PDI para o ensaio de fadiga estão mostradas na Tabela 12. A seleção das amostras foi feita variando tanto a temperatura de têmpera como a temperatura e tempo de partição.

Tabela 12 – Resumo das propriedades mecânicas das amostras Q&PDI utilizadas nos testes de fadiga.

Amostra	Tempo de partição (min)	Limite de escoamento (MPa)	%Along.	Micro-dureza (HV _{0.3})	% γ	Teor de C na γ (%)
Q&P 140/375	15	1490 $\pm$ 15	5,3 $\pm$ 0,35	557 $\pm$ 20	17	1,54
Q&P 170/300	15	1505 $\pm$ 08	5,0 $\pm$ 0,14	630 $\pm$ 16	18	1,36
	120	1456 $\pm$ 13	6,2 $\pm$ 0,23	626 $\pm$ 12	18	1,63
Q&P 170/375	15	1300 $\pm$ 21	9,3 $\pm$ 0,57	522 $\pm$ 17	23	1,55
ADI 375	15	735 $\pm$ 14	14 $\pm$ 0,63	391 $\pm$ 17	33	1,60

Os resultados mostrados na Figura 118 indicam que o limite de fadiga dos Q&PDI variou de 450 a 550MPa. Foi observado que as amostras particionadas em maiores temperaturas (TP = 375°C) apresentaram melhor desempenho em termos de resistência a fadiga do que as particionadas a 300°C. Maiores temperaturas de partição favorecem, pela difusão, a redução da supersaturação de carbono da martensita através da partição para a austenita remanescente e pela precipitação de carbonetos de transição no interior das placas de martensita conforme foi discutido na seção 5.4. Isso também é verificado pela dureza da matriz que é menor para as condições de maior temperatura de partição, 557 e 522 HV para as condições Q&P 140/375-15 e Q&P 170/375-15 (TP=375°C), respectivamente. Enquanto que para as condições Q&P 170/300-15 e Q&P 170/300-120 (TP=300°C) os valores medidos foram 630 e 626 HV, respectivamente. Isso indica que o material particionado a 300°C possui uma martensita mais dura e frágil, além de uma ausferrita composta de bainita inferior (sem carboneto) que, de acordo com a literatura, apresenta menor tenacidade [79, 143]. Os piores resultados de fadiga apresentados pela amostra Q&P 170/300-15 devem estar relacionados diretamente com a presença de martensita fresca (não revenida) na sua microestrutura, conforme discutido na seção 5.3 e mostrado na Figura 74. Regiões de martensita fresca atuam como concentradores de tensões e podem atuar como locais de nucleação de trincas de fadiga.

O desempenho a fadiga dos Q&PDI também foram comparadas com as dos ADI. O comportamento a fadiga dos Q&PDI estão em amplo acordo com o comportamento reportado por Stokes et al. [125, 126] para diferentes tipos de ADI. Os experimentos da tese de doutorado do Stokes [124] foram realizados no mesmo laboratório em que foram realizados os ensaios deste trabalho (Laboratório de Ensaios Mecânicos da Universidade de Southampton – Reino Unido) e sob as mesmas condições de ensaio. Os limites de escoamento dos ADI testados por Stokes variaram de, aproximadamente, 650 a 1170MPa, e os limites de fadiga, em termos de máxima tensão aplicada, variaram de 300 a 500MPa. Nos Q&PDI testados neste trabalho, os limites de escoamento variaram de 1300 a 1500MPa e os limites de fadiga variaram de 450 a 550MPa. Também foi produzido um ADI com o mesmo material do Q&PDI, austenitizado a 880°C por 2h e em seguida austemperado a 375°C por 15 minutos (ADI 375-15) e submetido ao teste de fadiga nas mesmas condições. O resumo das propriedades mecânicas do ADI 375-15 também estão mostradas na Tabela 12. Os resultados do ensaio de fadiga dos Q&PDI e dos ADI, incluindo os obtidos por Stokes, estão expressos na curva S-N representados pela Figura 119. No caso dos resultados do trabalho do Stokes, estão expressas as condições que apresentaram o maior limite de fadiga, 900/390 (500MPa) e a que apresentou um dos menores limites de fadiga, 800/260 (300MPa), onde o primeiro número representa a temperatura de austenitização e o segundo a temperatura de austêmpera. O tempo de austêmpera foi o mesmo para ambos, de 2 horas.

As amostras da condição ADI 375-15 não romperam, após 1 milhão de ciclos, para a máxima tensão de 600MPa. Em geral o Q&PDI, nas condições estudadas neste trabalho, apresentou um limite de fadiga na mesma faixa que os ADI com diferentes microestruturas.

Figura 119 – Curva da vida de fadiga com base na máxima tensão aplicada (Curva S-N) dos Q&PDI e dos ADI incluindo os resultados obtidos no trabalho do Stokes. Todas as amostras testadas com número superior a 10^6 ciclos não romperam e estão representadas por uma seta na figura.

Para permitir a análise do efeito dos diferentes valores do limite de escoamento entre os ADI e os Q&PDI, a vida em fadiga também foi comparada em termos da fração do limite de escoamento correspondente à tensão aplicada no teste para cada condição, conforme mostrado na Figura 120. É possível observar que os ADI (ADI 375-15 e o Stokes 900/390) foram testados próximos ao limite de escoamento dos mesmos, e em alguns casos acima desse valor.

Figura 120 – Curva S-N normalizada pelo limite de escoamento de cada condição. As condições testadas por Stokes[124] 900/390 e 800/260 apresentaram um limite de escoamento de 650 e 1170MPa, respectivamente.

Essa normalização do limite de escoamento permite obter uma comparação em termos do nível de deformação plástica local, à frente da trinca, de cada condição testada. A relação entre a tensão máxima aplicada durante o ensaio e a tensão de escoamento do material fornece a fração aplicada do limite de escoamento na amostra durante o ensaio. No caso da condição Q&P 170/375-15 o limite de fadiga corresponde a, aproximadamente, 42% do limite de escoamento. Já na condição Q&P 170/300-15, o limite de fadiga corresponde a, aproximadamente, 30% do limite de escoamento. No caso do ADI 375-15, o limite de fadiga corresponde a, aproximadamente, 82% do limite de escoamento. Como mostrado nos ensaios de

nanoindentação na seção 5.5.3, cada fase presente na microestrutura do Q&PDI possui propriedades mecânicas diferentes, sendo que o acúmulo de deformação local que irá controlar a nucleação e posterior propagação da trinca. Através da normalização do limite de escoamento, é possível investigar com mais detalhe influência das diferenças microestruturais de cada condição testada, em especial a fração volumétrica de austenita retida, no comportamento à fadiga. As curvas S-N normalizadas de cada condição juntamente com os valores da fração volumétrica de austenita retida estão representadas na Figura 120.

Os resultados mostram um ranking de desempenho à fadiga mais claro como base na fração volumétrica de austenita retida. Tanto o desempenho ligeiramente melhor da condição Q&P 170/375 sobre as outras condições dos Q&PDI quanto o desempenho superior geral dos ADI (375-15 e Stokes 900/390), sugerem que a fase austenita pode acomodar deformações plásticas locais de forma mais eficaz, relacionadas ao efeito TRIP (transformation induced plasticity), que geram tensões compressivas na ponta da trinca [11], e ao encruamento da austenita não transformada.

Assim como nas discussões relacionadas com os ensaios de tenacidade à fratura (seção 5.7), em que os materiais com maior fração volumétrica de austenita retida apresentaram maiores valores de tenacidade à fratura, aqui os resultados também mostram um melhor desempenho para os materiais com maior quantidade de austenita retida em sua microestrutura. Como já mencionado, a austenita tem um papel importante na contenção do crescimento da trinca, principalmente pela absorção de energia durante sua transformação em martensita por deformação e pelas tensões compressivas geradas por essa transformação, devido à martensita (tetragonal) possuir menor fator de empacotamento do que a estrutura cúbica (CFC) da austenita. Stokes [124] também observou que a presença de austenita retida atuou diretamente na resistência ao crescimento da trinca de fadiga entre diversos ADI.

Já o pior desempenho, em termos de limite de fadiga, foi apresentado pela amostra Q&P 170/300-15. A justificativa para esse resultado não está relacionada apenas à fração volumétrica de austenita retida (já que possui, basicamente, a mesma porcentagem que as demais condições, exceto a condição Q&P 170/375-15), mas sim pela presença de regiões de martensita fresca (microconstituente MA) na microestrutura, conforme discutido na seção 5.3 e mostrado na Figura 74. Esta

martensita de alto carbono possui uma alta fragilidade [33-34, 166], criando regiões favoráveis para a nucleação e propagação de trincas de fadiga.

5.6.2 Nucleação e propagação da trinca de fadiga

Para analisar a nucleação das trincas de fadiga, foram realizados testes interrompidos em amostras de flexão a quatro pontos, polidas metalograficamente na superfície em tração. A cada número de ciclos foram realizadas réplicas da microestrutura utilizando resinas de silicone, como descrito na seção 4.7.1. Os testes de réplica nos Q&PDI foram realizados com uma tensão máxima de 600MPa com velocidade de 20Hz e $R=0,1$.

Figura 121 – Locais preferenciais de nucleação da trinca principal (dominante). (a)(b) Rechupes e (c)(d) bordas da amostra.

A nucleação da trinca dominante, ou seja, aquela que irá crescer e levar ao rompimento do corpo de prova, ocorreu predominantemente em defeitos como porosidades e rechupes, como mostrados nas imagens das réplicas apresentadas nas Figura 121(a) e (b). Em geral esses defeitos possuem uma morfologia angular (como entalhes microscópicos) e atuam como sítios de alta concentração de tensão. Também foi observado a iniciação das trincas a partir das bordas do corpo de prova Figura 121(c) e (d), nucleadas em irregularidades na superfície.

Trincas que iniciaram ao redor dos nódulos de grafita foram muito frequentes, embora geralmente não se propagaram. Em alguns casos elas se formaram antes das trincas dominantes, mas não cresceram. Essas micro-trincas deixam de propagar e são presas devido a interações com barreiras microestruturais.

A Figura 122 mostra imagens obtidas por microscopia ótica de trincas que nuclearam ao redor de nódulos de grafitas e não se propagaram. Essas imagens são de regiões mais afastadas do caminho de propagação da trinca dominante, pois, devido ao aumento da variação do fator de intensidade de tensão (ΔK) com o aumento do comprimento da trinca, a nucleação de micro-trincas nas regiões vizinhas ao caminho de propagação da trinca dominante é favorecida. Assim, pode-se considerar uma nucleação espontânea da trinca em locais concentradores de tensão.

Figura 122 – Imagem de MO de trincas nucleadas em nódulos de grafita que não se propagaram

As figuras 123 e 124 mostram imagens obtidas por MEV também de trincas que nuclearam em volta de nódulos de grafitas e não se propagaram.

Figura 123 – Imagem de MEV de micro-trincas nucleadas em nódulos de grafita que não se propagaram.

Figura 124 – Imagem de MEV de uma micro-trinca nucleada no nódulo de grafita que não se propagou. Amostra Q&P 170/375-15 ensaiada com tensão máxima de 700MPa.

Uma imagem por EBSD foi obtida da micro-trinca nucleada em volta da grafita mostrada na Figura 124 e está representada na Figura 125.

Figura 125 – Imagem EBSD de uma micro-trinca nucleada em torno de uma grafita que não se propagou. (a) Imagem mostrando as fases α -Fe (vermelho) e γ -Fe (verde). (b) Imagem mostrando apenas a fase γ -Fe com diferentes orientações cristalográficas.

Na Figura 125(a) é mostrado a trinca se propagando pelas fases α -Fe (ferrita bainita e martensita revenida) e γ -Fe (austenita) representadas em vermelho e verde, respectivamente. Na Figura 125(b) mostra apenas a fase γ -Fe (CFC), no qual as diferentes cores representam as diferentes orientações cristalográficas da austenita. Blocos de austenita de mesma cor significa que eles pertenciam à mesma austenita primária. É possível observar que a trinca cresceu no contorno do grão da austenita primária (facilmente visível pelos blocos de austenita na cor amarela abaixo da trinca, que foi representada por uma linha tracejada). O crescimento da trinca foi interrompido quando ela encontra um contorno de um bloco de outra ausferrita, ou seja, o antigo contorno de outra austenita primária.

As Figura 121(a) e (b) e as Figura 121(c) e (d), mostraram os locais de nucleação das trincas dominantes, a partir das imagens das réplicas, nos Q&PDI nas condições Q&P 140/375-15 e Q&P 170/375-15, respectivamente. Na amostra Q&P 140/375 a nucleação ocorreu num defeito de fundição (micro-rechupe) após 85mil ciclos, enquanto que na condição Q&P 170/375-15 a nucleação da trinca principal se

deu na borda do corpo de prova após 215mil ciclos. A seguir são mostrados os locais de nucleação das trincas nas demais condições utilizadas no ensaio de fadiga interrompido com o uso de réplicas.

A Figura 126 mostra a nucleação da trinca dominante na amostra Q&P 170/300-120. A Figura 126(a) representa a imagem da réplica no momento em que surgiu a trinca, após 50 mil ciclos.

Figura 126 – Local da nucleação da trinca principal da amostra Q&P 170/300-120. (a) Imagem de MO da réplica após 50mil ciclos; (b) imagem de MO do corpo de prova polido após o ensaio.

Pela imagem, aparentemente, a trinca se forma na matriz do material, numa região afastada dos nódulos de grafita. Mas através da imagem da amostra após o teste (o ensaio foi interrompido antes da ruptura do corpo de prova), é possível observar que a nucleação da trinca ocorreu num pequeno poro presente na amostra (indicado pela seta na Figura 126(b)). Vale ressaltar que a imagem da réplica mostrada da Figura 126(a) é um espelho da superfície polida da amostra, assim o lado esquerdo da imagem mostrada pela réplica representa o lado direito da imagem da amostra (Figura 126(b)) e vice-versa. A Figura 127 mostra uma imagem de MEV do local de nucleação da trinca que comprova ser mesmo um poro.

Figura 127 - Imagem de MEV do poro onde nucleou a trinca principal da amostra Q&P 170/300-120.

As figuras 128, 129 e 130 mostram, respectivamente, os locais de nucleação das trincas dominantes nas amostras Q&P 170/300-15, Q&P 140/375-15 (segunda trinca) e Q&P 170/375-15 (tensão máxima do ensaio de 700MPa). Em todos os casos a nucleação ocorreu também em defeitos na microestrutura do material, como poros e rechupes.

Figura 128 – Local da nucleação da trinca principal da amostra Q&P 170/300-15. (a) Imagem de MO da réplica após 30mil ciclos; (b) imagem de MO do corpo de prova polido após o ensaio.

Figura 129 – Local da nucleação da trinca principal da amostra Q&P 140/375-15. (a) Imagem de MO da réplica após 70mil ciclos; (b) imagem de MO do corpo de prova polido após o ensaio.

Figura 130 – Local da nucleação da trinca principal da amostra Q&PDI 170/375-15, ensaiada com tensão de 700MPa. (a) Imagem de MO da réplica após 30mil ciclos; (b) imagem de MO do corpo de prova polido após o ensaio.

Ocorreu a nucleação de mais de uma trinca principal em algumas condições ensaiadas, como para a condição Q&P 140/375-15, mostradas nas figuras 121(a)(b) e 129. Trincas essas que, nuclearam e cresceram gradativamente no decorrer do ensaio e, foi possível realizar sua medição através das replicas. A Figura 131 mostra a nucleação de mais de uma micro-trinca na mesma região da amostra Q&P 170/300-15. É possível ver a sequencia a partir da nucleação e os primeiros estágios de crescimento.

Figura 131 – Nucleação e coalescimento de duas micro-trincas da amostra Q&P 170/300-15. Acima de cada imagem mostra o números de ciclos correspondente.

Assim como nas demais condições, a nucleação das duas micro-trincas não ocorreram em volta da grafita. Não foi possível fazer uma análise da microestrutura na região que nuclearam essas duas micro-trincas, pois foi essa trinca principal que levou a ruptura da amostra. As hipóteses podem ser que elas nuclearam em pequenos defeitos, como nas demais condições mostradas anteriormente, ou também em regiões de martensita fresca tendo em vista que essa foi a única dentre as condições testadas que apresentaram regiões de martensita fresca na sua microestrutura. Essas duas micro-trincas cresceram de forma independentes até o momento (após 65mil ciclos) em que coalesceram e passaram a crescer como uma trinca dominante.

O processo de propagação da trinca parece consistir numa quantidade considerável de coalescencia de trincas conforme o exemplo mostrado na Figura 131. Isso explica algumas das tortuosidades apresentada pelas trincas principais no materail, conforme mostrado na Figura 132. As Figura 132(a) e (b) mostram o a propagação da trinca na amostra Q&P 170/375-15 com a tensão máxima aplicada de 700MPa e 800MPa, respectivamente. Uma maior quantidade de trincas e, consequentemente, um maior deflexão no caminho da trinca principal fo iobservado nos testes com maiores tensões aplicadas.

Figura 132 – Propagação da trinca principal através da matriz da amostra Q&P 170/375-15 com tensão aplicada de (a) 700 MPa e (b) 800 MPa mostrando a coalescência de algumas trincas. (c) Propagação da trinca na amostra Q&P 140/375-15 com tensão aplicada de 700 MPa. Considerável tortuosidade pode ser vista no caminho da trinca entre uma grafita e outra. Também são mostradas, em destaque, micro-trincas aprisionadas ao redor das grafitas.

A Figura 133 mostra imagens macroscópicas das superfícies polidas dos corpos de prova de fadiga da condição Q&P 170/375-15, com o ensaio interrompido após 54 mil ciclos e carga máxima de 700 MPa (Figura 133a), e do ADI 375-15, com o ensaio interrompido após 52 mil e carga máxima de 800 MPa. As setas indicam as trincas de fadiga vistas na superfície das amostras com um baixo aumento (15x).

Figura 133 – Imagens macroscópicas das superfícies polidas das amostras (a) Q&P 170/375-15, com o ensaio interrompido após 54 mil ciclos (carga máxima de 700 MPa), e (b) ADI 375-15, com o ensaio interrompido após 52 mil (carga máxima de 800 MPa). As setas indicam as trincas de fadiga vistas na superfície das amostras com um baixo aumento (15x).

A Figura 134 apresenta um gráfico que mostra a quantidade de trincas nas amostras testadas, no final dos testes (após ruptura), sob as diferentes tensões máximas aplicadas no ensaio de fadiga. Nesse caso, a trinca principal que levou a ruptura da amostra, foi considerada como apenas uma, pois não é possível saber quantas trincas coaleceram durante a sua propagação. Também só entrou na contagem as trinca que que conectaram à duas ou mais grafitas, ou seja, as micro-trincas ao redor dos nodulos de grafita (com a mostrada na Figura 124) não estraram na contagem.

Figura 134 – Número de trincas nucleadas nos corpos de prova durante os testes de fadiga para diferentes tensões.

Conforme discutido anteriormente, as micro-trincas nucleadas na grafita geralmente não se propagaram e, conseqüentemente, não se tornaram a trinca principal. A Figura 132(c), que mostra o caminho da trinca dominante na amostra Q&P 140/375-15 testada com uma tensão de 700MPa, também apresenta micro-trincas em volta da grafita que não se propagaram, indicadas pelos retângulos branco. A grafita também pode atuar como locais de aprisionamento (ou relaxação das tensões na ponta da trinca) da trinca [96]. A Figura 132(c) (retângulo vermelho), apresenta uma possível trinca formada em um pequeno rechupe, na qual tem seu crescimento contido por uma grafita. Por outro lado, grafita tem uma função de protagonista na propagação

da trinca principal, em que o crescimento ocorre através da conexão de cada uma delas e/ou as pelas micro-trincas presentes ao seu redor.

Devido às pequenas concentrações de elementos de ligas, o material apresentou uma baixa temperabilidade, ou seja, durante a etapa de têmpera, ferrita proeutetóide pode ter sido formada. As tortuosidades mostradas no caminho da trinca também podem ser atribuídas à presença dessas fases proeutetóides como, por exemplo, a presença de ferrita de Widmanstätten nos contornos de grão da austenita primária, mostradas na Figura 135.

Figura 135 – Propagação da trinca de fadiga através dos contornos de grãos com a presença de ferrita de Widmanstätten nos testes de fadiga com tensão máxima constante de 600MPa nas amostras (a)Q&P 140/375-15 e (b)Q&P 170/300-15.

A Figura 136 mostra uma trinca de fadiga que nucleou num grão de ferrita proeutetóide. Esses grãos de ferrita proeutetóide concentram deformação plástica e contribuem para a nucleação de trincas de fadiga [16, 170].

Figura 136 – A imagem (a) mostra em detalhe a região indicada pelo quadro na imagem (b), em que é possível ver trincas de fadiga que nuclearam no interior dos grãos de ferrita proeutetóide.

Locais preferenciais de nucleação e propagação também foram observados nas placas de martensita presentes na microestrutura do Q&PDI, conforme pode ser visto na Figura 137. As trincas mostradas na Figura 137 são da condição Q&P 170/300-15 testada com tensão de 700MPa. Mesmo após a etapa de partição, a fase martensita apresentou uma alta dureza indicando um elevado teor de carbono, principalmente para as amostras particionadas em menores temperaturas (300°C), como discutido na seção 5.4.

Figura 137 – (a)(b)Nucleação e propagação de uma trinca de fadiga numa placa de martensita (α') na amostra Q&P 170/300-15 com tensão máxima constante de 600MPa.

Contudo, inflexões no percurso da trinca por causa das placas de martensita, também foram observadas nos materiais particionados a 375°C. A Figura 138 mostra imagens de MEV da microestrutura da amostra Q&P 170/375 ensaiada em fadiga com uma tensão máxima de 700MPa. Observa-se, em ambas imagens (Figura 138(a) e (b)), que a trinca tem uma mudança abrupta na direção de propagação ao encontrar uma placa de martensita.

Figura 138 – Imagem em MEV da amostra Q&P 170/375, após ensaio de fadiga por flexão a 4 pontos com carga máxima de 700 MPa, mostrando inflexões no percurso da trinca por causa das placas de martensita.

A Figura 139 apresenta uma imagem EBSD da propagação de uma micro-trinca de fadiga na amostra Q&P 170/375-15 com tensão máxima de 700MPa. É possível observar uma inflexão no caminho da trinca quando ela passa através de uma placa de martensita (indicada pela seta). A trinca foi aprisionada (parou de se propagar) quando atingiu o contorno de um “pacote” de ausferrita.

Com o aumento da tensão aplicada no ensaio de fadiga, o aparecimento da trinca principal e o seu crescimento é mais rápido, como pode ser visto na Figura 140, que mostra o crescimento da trinca em relação ao número de ciclos para a amostra Q&P 170/375-15, com a tensão máxima constante de 600MPa e de 700MPa.

Figura 139 – Imagem EBSD da propagação de uma micro-trinca de fadiga na amostra Q&P 170/375-15. As setas mostram inflexão no caminho da trinca ao passar por uma placa de martensita.

Figura 140 – Curva tamanho da trinca versus numero de ciclos da amostra Q&PDI 170/375-15 com tensão máxima constante de 600MPa e 700MPa.

As diferenças de microestruturas de cada amostra também influenciaram no tempo para o surgimento da trinca principal. No teste de réplica, que foi realizado com uma amplitude de tensão constante de 540 MPa (tensão máxima de 600 MPa e $R=0,1$), a condição Q&P 170/375-15 mostrou um tempo para a iniciação da trinca principal maior do que as demais condições, conforme pode ser visto na Figura 141. A presença da trinca só foi observada na réplica após 215mil ciclos. Em geral, as amostras particionadas em maiores temperaturas ($TP=375^{\circ}\text{C}$) apresentaram uma vida em fadiga maior para todas as amplitudes de tensão aplicadas nos ensaios, conforme foi visto na Figura 118. A condição Q&P 170/375-15 apresentou as melhores propriedades de fadiga entre os QPDI devido à maior fração volumétrica de austenita retida na sua microestrutura.

Figura 141 – Comprimento da trinca (c) versus o número de ciclos no ensaio de fadiga com tensão máxima constante de 600MPa e $R=0,1$.

A partir dos dados da Figura 141, foi possível construir as curvas de taxa de crescimento da trinca (da/dN) versus a variação de intensidade de tensão (ΔK), que são mostradas na Figura 142. As taxas de propagação da trinca se mostraram similares entre os Q&PDI testados. É provável que, para o estágio de crescimento estável da trinca, as diferenças nas frações volumétricas de austenita entre as condições de Q&PDI testadas não sejam suficientes para alterar as taxas de crescimento.

Figura 142 – Curvas da taxa de propagação de trinca por fadiga dos Q&PDI testados com tensão máxima de 600MPa e $R=0,1$.

Enquanto foi mostrado que o limite de fadiga do Q&PDI variou consideravelmente com as diferenças de microestruturas e parâmetros de tratamento (diferenças de quantidade de austenita retida, temperatura de partição e presença de martensita fresca), o mesmo não aconteceu com a taxa de crescimento da trinca. Isso pode ser devido ao fato que eventos como coalescimento de trincas e a proximidade entre grafitas contendo micro-trincas em sua volta, que seriam conectadas à trinca principal, podem ter sido preponderantes no processo de crescimento da trinca. Dessa

forma, o aumento da vida em fadiga dos Q&PDI pode estar mais relacionados aos fatores que controlam a nucleação das trincas que a taxa de propagação das mesmas.

A partir da relação linear entre da/dN e ΔK , foram determinados os valores dos parâmetros “m” e “C” (Tabela 13) da equação de Paris [107] ($da/dN = C.\Delta K^m$), onde m é a inclinação da reta (coeficiente angular) e C é o valor de da/dN , encontrado pela extensão da reta até $\Delta K=1 \text{ MPa.m}^{1/2}$. A Figura 143 compara as taxas de propagação das trincas por fadiga, utilizando a lei de Paris, entre os Q&PDI testados.

Tabela 13 – Valores dos coeficientes “m” e “C” da lei de Paris para as amostras dos Q&PDI testadas com uma tensão máxima constante de 600MPa e R igual a 0,1.

Amostra	Tempo de partição (min)	Parâmetros (Lei de Paris)		Estatística de Regressão R^2
		C	m	
Q&P 140/375	15	$12,61 \times 10^{-12}$	3,03	0,977
Q&P 170/300	15	$9,48 \times 10^{-12}$	3,08	0,965
	120	$22,82 \times 10^{-12}$	2,87	0,986
Q&P 170/375	15	$30,38 \times 10^{-12}$	2,68	0,997

Figura 143 – Comparação da taxa de propagação de trinca por fadiga entre os Q&PDI utilizando a lei de Paris. Ensaio realizado com tensão máxima constante de 600MPa e $R=0,1$.

5.6.3 Ensaio de crescimento de trinca – *long crack*

O ensaio de fadiga *long crack* (do inglês, trinca longa) para o crescimento de trinca é realizado com uma amostra contendo um entalhe, ou seja, uma trinca já pré-existente (metodologia descrita na seção 4.6.2). Os resultados dos ensaios de fadiga apresentados até então, foram realizados em amostras sem entalhe onde as micro-trincas nuclearam em locais concentradores de tensão presentes na microestrutura. Este ensaio de fadiga é conhecido na literatura como *short crack* (trinca curta), e o seu objetivo é analisar o estágio de nucleação das micro-trincas de fadiga.

O objetivo do ensaio de fadiga *long crack* com monitoramento DCPD (diferença de potencial com corrente direta) é de corroborar com os valores das taxas de crescimento de trinca calculados pelos registros das réplicas (mostrados na Figura 142), uma vez que no ensaio com monitoramento por DCPD obtém-se um maior número de pontos para construir a curva da/dN versus ΔK . Tem como objetivo também de descobrir o valor limiar da variação de intensidade de tensão (ΔK_{th}), além de obter uma estimativa da tenacidade a fratura do material (K_{IC}). A Figura 144 mostra a curva do ensaio de fadiga *long crack* para a amostra Q&P 140/375-15 e compara com a curva obtida com os registros das réplicas (ensaio *short crack*) para a mesma condição.

Os valores medidos dos parâmetros “m” e “C” da lei de Paris para a amostra Q&P 140/375-15 (*long crack*) foram 3,55 e $8,87 \times 10^{-12}$, respectivamente. Observa-se um ligeiro aumento na inclinação da curva de taxa de crescimento da trinca comparado com a curva obtida com os registros das réplicas para a mesma amostra (Q&P 140/375-15 *short crack*).

Figura 144 - Taxa de crescimento da trinca versus ΔK obtida no ensaio de fadiga *long crack* da amostra Q&P 140/375-15 comparando com os registros das réplicas, no ensaio de fadiga com corpo de prova sem entalhe (*short crack*), da mesma condição.

Através do ensaio *long crack* foi possível obter o valor limiar da variação de intensidade de tensão (ΔK_{th}) que foi de, aproximadamente, $4,76 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Os valores obtidos por Stokes [124] para os ADI 900/390 e 800/260 foram de 8,0 e $5,8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, respectivamente. O maior valor de ΔK_{th} apresentado pelo ADI 900/390 possivelmente está relacionado com a elevada fração volumétrica de austenita retida apresentada por esse material (44%). Um maior valor de ΔK_{th} implica dizer que uma trinca irá começar a crescer em amplitudes de tensões maiores do que num material com baixo valor de ΔK_{th} . Fatores que aprisionam as micro-trincas, como contornos de grãos, contornos dos blocos de ausferrita e a presença de austenita [96, 171], contribuem para o aumento do ΔK_{th} .

Também foi possível obter o valor da tenacidade à fratura do material (K_{IC}), que foi de $40,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Comparando esse resultado com o obtido no ensaio de tenacidade à fratura Chevron, que para a mesma amostra (Q&P 140/375-15) foi de $46,47 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, observa-se uma diferença de, aproximadamente, 15%. A tenacidade

medida com o ensaio chevron é sabidamente “otimista”, por essa razão frequentemente notada como K_{ICV} “máximo”.

5.6.3 Análise da superfície de fratura

As superfícies de fratura da amostra Q&P 140/375-15 submetida ao ensaio de fadiga *long crack* estão diretamente relacionadas com o ΔK aplicado. A Figura 145 mostra a superfície de fratura do corpo de prova após o ensaio, onde são exibidos cada etapa do teste.

Figura 145 – Imagem de microscopia ótica da superfície de fratura da amostra Q&P 140/375-15 testada no ensaio de fadiga por flexão a 3 pontos com corpo de prova entalhado (ensaio *long crack*). São mostras as regiões características de cada etapa do ensaio. Pré-trinca; Crescimento com redução de carga (para obter o valor de ΔK_{th}); Crescimento com amplitude de tensão constante (a partir de um valor de $\Delta K=10\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$); Crescimento instável da trinca (taxa de propagação elevada da trinca após atingir o K_{IC} até a fratura do corpo de prova).

Na extrema direita da figura está a região correspondente ao entalhe seguida a região de pré-trinca. Em seguida é mostrada a região correspondente à etapa de redução da tensão aplicada que tem como objetivo identificar um valor de ΔK em que não se verifica mais o crescimento da trinca (ΔK_{limiar} ou ΔK_{th}). Após obter o valor do ΔK_{limiar} , elevou-se a tensão até atingir um ΔK igual a $10 \text{ MPa.m}^{1/2}$ e em seguida manteve-se a tensão constante, com isso a trinca irá crescer gradativamente e, consequentemente, o valor de ΔK , até que ocorra a ruptura do corpo de prova.

A Figura 146 mostra uma imagem de MEV da superfície de fratura do material com diferentes valores de ΔK . A superfície de fratura mostrada na Figura 146(a) corresponde à uma fratura com baixo valor de ΔK (aproximadamente $6 \text{ MPa.m}^{1/2}$) e apresenta-se com um aspecto tipo pena com suaves estrias de fadiga e relativamente lisa, indicando um mecanismo de falha predominantemente transgranular, que é um comportamento típico do crescimento de trincas perto do ΔK_{limiar} .

(a) $\Delta K \sim 6 \text{ MPa.m}^{1/2}$

(b) $\Delta K \sim 15 \text{ MPa.m}^{1/2}$

(c) $\Delta K \sim 23 \text{ MPa.m}^{1/2}$

(d) $\Delta K > 40,3 \text{ MPa.m}^{1/2}$

Figura 146 – Superfície de fratura da amostra Q&P 140/375-15 para diferentes valores de ΔK . (a) $\Delta K \sim 6 \text{ MPa.m}^{1/2}$; (b) $\Delta K \sim 15 \text{ MPa.m}^{1/2}$; (c) $\Delta K \sim 23 \text{ MPa.m}^{1/2}$ (d) $\Delta K > 40,3 \text{ MPa.m}^{1/2}$.

Com o aumento do ΔK , observou-se uma mudança no aspecto da superfície de fratura. Regiões de clivagens são vistos com um ΔK de, aproximadamente, $15 \text{ MPa.m}^{1/2}$ conforme pode ser visto da Figura 146(b). Esta amostra (Q&P 140/375-15) é a que possui a maior fração volumétrica de martensita formada durante a etapa de têmpera (60%) e, conforme mostrado anteriormente, a martensita são regiões que causam inflexões no caminho da trinca de fadiga, ou seja, locais preferenciais para a trinca propagar-se. Assim quando essa trinca “corta” uma placa de martensita, a superfície de fratura correspondente a este fenômeno apresenta-se como facetas lisas (clivagem). Já com um ΔK de aproximadamente $23 \text{ MPa.m}^{1/2}$ (Figura 146(c)) a superfície de fratura já se mostra muito mais rugosa, com regiões de facetas de clivagem e até observa-se fissuras em regiões intergranular. Após atingir o fator de intensidade de tensão máximo (K_{IC}), a trinca de propaga muito rapidamente, de forma instável, e em seguida ocorre a fratura do corpo de prova. A fratura nesta região apresenta a presença de dimples (mecanismo de fratura dúctil) nas áreas próximas aos nódulos e também a presença de fratura por clivagem.

6 CONCLUSÕES

Em relação à microestrutura final dos ferros fundidos nodulares temperados e particionados (Q&PDI) e a cinética das transformações de fases que ocorrem durante o tratamento térmico, pode-se concluir que:

1. O Tratamento térmico de têmpera e partição (Q&P) mostrou ser uma rota viável para a obtenção de microestruturas multifásicas com consideráveis frações volumétricas de austenita retida.
2. O enriquecimento de carbono da austenita não transformada, durante a etapa de partição, acontece por dois mecanismos: i) Transformação bainítica e ii) partição do carbono da martensita supersaturada.
3. A fase martensita, obtida na etapa de têmpera, foi verificada na microestrutura do Q&PDI predominantemente na forma de placas. Já a austenita retida foi encontrada na microestrutura final tanto na forma de filmes (entre as ripas de ferrita bainítica) como na forma de blocos.
4. Além da partição para a austenita não transformada, verificou-se que o carbono precipita nas placas de martensita como carbonetos de transição, durante a etapa de partição.
5. As placas de martensita atuam como potenciais locais de nucleação da ferrita bainítica e com isso aceleram o início da transformação bainítica, durante a etapa de partição.
6. A presença da martensita encurta a janela de processo, quando comparado com o ADI tratados termicamente na mesma temperatura. Assim, tempos mais curtos durante a etapa de partição, principalmente em temperaturas mais elevadas ($TP=375^{\circ}C$), são indicados para que se evite o início do segundo estágio da transformação bainítica (fim da janela de processo).
7. Os tratamentos de partição em temperaturas de $375^{\circ}C$, favoreceram a obtenção de valores maiores de fração volumétrica de austenita retida. Além disso,

favoreceram a formação de ripas de ferrita bainítica mais grosseiras, refletindo em ganhos de ductilidade do material.

8. Nos tratamentos de partição em temperaturas mais elevadas ($TP=450^{\circ}\text{C}$), o segundo estágio da transformação bainítica (fim da janela de processo) ocorreu rapidamente, em menos de cinco minutos, inviabilizando o uso desta temperatura.
9. Tempos curtos de partição, a 300°C , acarretaram na formação de martensita fresca (não revenida), nos contornos das células eutéticas, no resfriamento após a etapa de partição (microconstituente MA).
10. A microestrutura ausferrítica presente no Q&PDI é mais refinada em comparação com as encontradas no ADI, sob as mesmas condições de tratamento isotérmico.

Em relação ao comportamento mecânico dos Q&PDI, pode-se concluir que:

1. Comparando com outras classes de ferros fundidos nodulares tratados termicamente, a partir de informações da literatura e de resultados obtidos neste trabalho, o Q&PDI apresentou uma resistência mecânica, para um mesmo grau de alongamento, superior à todas as demais classes.
2. A martensita proporcionou um aumento de resistência mecânica ao Q&PDI, assim, temperaturas menores de têmpera (140°C), produziram microestruturas com maior resistência mecânica do que as formadas a partir de têmpera em temperaturas mais elevadas (170°C).
3. Os materiais particionados a 375°C apresentaram os melhores resultados de alongamento. Isso esteve associado em geral à maiores frações volumétricas de austenita retida estável obtidas nesta temperatura, maior tamanho das ripas de ferrita bainítica (ausferrita superior), menor dureza da martensita particionada e pela ausência de martensita fresca na microestrutura do material.

4. A austenita presente na microestrutura dos Q&PDI são metaestáveis na temperatura ambiente e se transformam parcialmente em martensita sob esforços externos (transformação martensítica induzida por deformação).
5. Os valores de tenacidade à fratura dos Q&DI são influenciados pela fração volumétrica de austenita retida presente na matriz e pela estabilidade da austenita na temperatura ambiente, que neste caso é diretamente ligada a porcentagem de carbono particionado para a austenita. Assim, o parâmetro fração volumétrica de austenita multiplicado pelo teor médio de carbono da austenita tem uma relação linear positiva com tenacidade à fratura do material.
6. O aumento da fração volumétrica de martensita na etapa de têmpera leva a uma diminuição da tenacidade à fratura do material.
7. Com o aumento da fração volumétrica de austenita na microestrutura do material, observou-se, na superfície de fratura, um aumento da área com predominância do mecanismo de fratura dúctil (dimples). Também observado entre os diferentes ADI.
8. O limite de fadiga dos Q&PDI foram influenciados pela fração volumétrica de austenita retida no material, sendo que os maiores valores foram observados para as microestruturas com maior quantidade e maior estabilidade da austenita retida. A condição Q&P 170/375-15 (maior fração volumétrica de austenita) apresentou um limite de fadiga de 550 MPa, enquanto que na condição Q&P 170/300-15 (presença identificada de martensita fresca nos contornos da célula eutética) o limite de fadiga foi de 450 MPa.
9. A nucleação da trinca dominante de fadiga aconteceu, preferencialmente, em defeitos na microestrutura, como poros e rechupes, e nas bordas das superfícies dos corpos de prova de fadiga.
10. As micro-trincas que se iniciaram nos nódulos de grafita, longe da trinca dominante, aparentemente foram bloqueadas por fatores microestruturais, como contornos de grãos da austenita primária, e não cresceram (aprisionamento de trinca).

11. O processo de crescimento da trinca de fadiga acontece tanto pelo coalescimento com outras trincas nucleadas na matriz (principalmente com o aumento da amplitude de tensão no ensaio), quanto pela conexão com os nódulos, com ou sem micro-trincas presentes, que estão no caminho da trinca principal.
12. Grãos de ferrita proeutetóide e agulhas de Widmanstätten, assim como placas de martensita na matriz também se revelaram locais de nucleação e propagação das trincas de fadiga.
13. Apesar das diferenças microestruturais, de cada condição testada, levarem à significativas diferenças dos limites de fadiga, a taxa de crescimento da trinca em função do fator de intensidade de tensão ($da/dN \times \Delta K$) não apresentou grande diferença de valores entre as amostras ensaiadas.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A principal recomendação para trabalhos futuros é, elaborar uma nova liga de ferro fundido nodular com a adição de elementos de ligas para aumentar a temperabilidade do material, e assim, evitaria a formação de ferrita proeutetóide durante o resfriamento na etapa de têmpera, além de atrasar o início da transformação bainítica, o que permitiria um intervalo maior de tempo para a partição do carbono da martensita supersaturada para a austenita não transformada. Esses elementos químicos não devem ser fortes formadores de carbonetos. Uma sugestão seria o elemento níquel. Aliado a isso, buscar intensificar ainda mais o processo de inoculação, tendo em vista que produziu microestruturas mais homogêneas, refletindo assim, em melhoras nas propriedades mecânicas do material.

REFERENCIAS

- [1] Speer, J.; Matlock, D.K.; De Cooman, B.C.; Schroth, J.G. Carbon partitioning into austenite after martensite transformation. *Acta Materialia*, v. 51, n. 9, p. 2611–2622, 2003.
- [2] Santofimia, M.J.; Nguyen-Minh, T.; Zhao, L.; Petrov, R.; Sabirov, I.; Sietsma, J. New low carbon Q&P steels containing film-like intercritical ferrite. *Materials Science and Engineering A*, v. 527, p. 6429–6439, 2010.
- [3] Seo, E.J.; Cho, L.; Estrin, Y.; De Cooman, B.C. Microstructure-mechanical properties relationships for quenching and partitioning (Q&P) processed steel. *Acta Materialia*, v. 113, p. 124–139, 2016.
- [4] Tsuchiyama, T.; Tobata, J.; Tao, T.; Nakada, N.; Takaki, S. Quenching and partitioning treatment of a low-carbon martensitic stainless steel. *Materials Science and Engineering A*, v. 532, p. 585–592, 2012.
- [5] Zhang, K.; Zhang, M.; Guo, Z.; Chen, N.; Rong, Y. A new effect of retained austenite on ductility enhancement in high-strength quenching–partitioning–tempering martensitic steel. *Materials Science and Engineering A*, v. 528, p. 8486–8491, 2011.
- [6] Bagliani, E.P.; Santofimia, M.J.; Zhao, L.; Sietsma, J.; Anelli, E. Microstructure, tensile and toughness properties after quenching and partitioning treatments of a medium-carbon steel. *Materials Science and Engineering A*, v. 559, p. 486–495, 2013.
- [7] Diego-Calderón, I.; Sabirov, I.; Molina-Aldareguia, J.M.; Föjer, C.; Thiessen, R.; Petrov, R.H. Microstructural design in quenched and partitioned (Q&P) steels to improve their fracture properties. *Materials Science and Engineering A*, v. 657, p. 136–146, 2016.
- [8] Gao, G.; Baifeng, A.; Zhang, H.; Guo, H.; Gui, X.; Baia, B. Concurrent enhancement of ductility and toughness in an ultrahigh strength lean alloy steel treated by bainite-based quenching–partitioning–tempering process. *Materials Science and Engineering A*, v. 702, p. 104–112, 2017.
- [9] Wang, C.; Dong Li, X.; Chang, Y.; Han, S.; Dong, H. Comparison of three-body impact abrasive wear behaviors for quenching–partitioning–tempering and quenching–tempering 20Si2Ni3 steels. *Wear*, v. 362–363, p. 121–128, 2016.
- [10] Liu, S.G.; Dong, S.S.; Yang, F.; Li, L.; Hua, B.; Xiao, F.H.; Chen, Q.; Liu, H.S. Application of quenching–partitioning–tempering process and modification to a newly designed ultrahigh carbon steel. *Materials and Design*, v. 56, p. 37–43, 2014.

-
- [11] Diego-Calderón, I; Rodriguez-Calvillo, P; Lara, A; Molina-Aldareguia, J.M; Petrov, R.H; De Knijf, D; Sabirov, I. Effect of microstructure on fatigue behavior of advanced high strength steels produced by quenching and partitioning and the role of retained austenite. *Materials Science and Engineering A* , v. 641, p. 215–224, 2015.
- [12] Gao, G; Zhang, B; Cheng, C; Zhao, P; Zhang, H; Bai, B. Very high cycle fatigue behaviors of bainite/martensite multiphase steel treated by quenching-partitioning-tempering process. *International Journal of Fatigue*, v. 92, p. 203–210, 2016.
- [13] Speer, J.G. Phase transformations in quenched and partitioned steels. *Phase Transformations in Steels: Diffusionless Transformations, High Strength Steels, Modelling and Advanced Analytical Techniques*. Woodhead Publishing Limited, chap 08, p. 247-270, 2012.
- [14] De Cooman, B.C. Structure–properties relationship in TRIP steels containing carbidefree bainite. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v. 8, n. 3-4, p. 285–303, 2004.
- [15] Bhadeshia, H; Honeycombe, R. W. K. *Steels: Microstructure and Properties*. 4rd. edition, Elsevier Ltd, p. 135-176, 2017.
- [16] Guesser, W. L. *Propriedades Mecânicas dos Ferros Fundidos*, Blucher, São Paulo, 2009.
- [17] Metal Casting Design & Purchasing. 50th Census of world Casting Production. Jan/Fev 2017.
- [18] ABIFA - Associação Brasileira de Fundição. Relatório anual de desempenho, 2017.
- [19] Silva, A.J.A.T. *Têmpera e Partição de Ferros Fundidos Nodulares*. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2013. 132p.
- [20] Silva, A.J.S.T; Goldenstein, H; Guesser, W.L; Campos, M.F . Quenching and partitioning heat treatment in ductile cast irons. *Materials Research (São Carlos Impresso)* v. 17, p. 1115-1123, 2014.
- [21] Keeler, S. The Proliferation of New Types and Grades of Advanced High Strength Steels. *Metal Forming Magazine*, maio/2014.
- [22] De Cooman, B.C; Chin, K-G; Kim, J. High Mn Twip Steels for automotive applications. *New Trends and Developments in Automotive System Engineering*, ed. InTech, chap. 6, p. 102-114, 2011.
- [23] Scott, S; Allain, S; Faral, M; Guelton, N. The Development of a New Fe- Mn-C Austenitic Steel for Automotive Applications. *Revue de Metallurgie-CIT*, p. 293-302, jun/2006

-
- [24] Zackay, F; Parker, E. R; Fahr, D; Busch, R. The Enhancement of Ductility in High-Strength Steels. Transactions of the ASM, v. 60, p. 252-9, 1967.
- [25] Bleck, W; Frehn, A; Ohlert, J. Niobium in Dual Phase and TRIP Steels. In: Niobium – Science and Technology. Niobium 2001 Limited. The Minerals, Metals and Materials Society, p. 727-752, dez/2001,
- [26] Jacques, P, Furnémont, Q, Metens, A, Delannay, F. On the Sources of Work Hardening in Multiphase Assisted by Transformation-Induced Plasticity. Philosophical Magazine A, v. 81, p. 1789-1821, 2001.
- [27] Gorni, A.A. Aços avançados de alta resistência: microestrutura e propriedades mecânicas. Corte & Conformação de Metais, p. 26-46. Dez/2008.
- [28] Bolling, G; Richman, R. The plastic deformation-transformation of paramagnetic FCC Fe-Ni-C alloys. Acta Metallurgica, v. 18, p. 673-681, 1970.
- [29] Martins, A.R.F.A. Têmpera e Partição em Aços de Alta Resistência contendo Ni: Modelagem Cinética, Microestrutura e Propriedades Mecânicas. Tese de doutorado. Pontífica Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2007. 189p.
- [30] Bhadeshia, H. K. D. H. TRIP-assisted Steels. ISIJ International, v. 42, p. 1059-1060, 2002.
- [31] Chatterjee, S; Bhadeshia, H.K.D.H. TRIP-assisted Steels: Cracking of High-Carbon Martensite. Materials Science and Technology, v. 22, p. 645-649, 2006.
- [32] Matlock, D.K; Speer, J.G; De Moor, E; Gibbs, P.J. Recent developments in advanced high strength sheet steels for automotive applications: an overview. Jstech, v. 15, p. 1-12, 2012.
- [33] De Knijf, D; Petrov, R; Föjer, C; Kestens, L.A.I. Effect of fresh martensite on the stability of retained austenite in quenching and partitioning steel. Materials Science and Engineering A, v. 615, p. 107–115, 2014.
- [34] Diego-Calderón, I; De Knijf, D; Monclús, M.A; Molina-Aldareguia, J.M; Sabirov, I; Föjer, C; Petrov, R.H. Global and local deformation behavior and mechanical properties of individual phases in a quenched and partitioned steel. Materials Science and Engineering A, v. 630, p. 27–35, 2015.
- [35] Edmonds, D.V; He, K; Rizzo, F.C; De Cooman, B.C; Matlock, D.K; Speer, J.G. Quenching and partitioning martensite-a novel steel heat treatment. Materials Science and Engineering A, v. 438, p. 25–34, 2006.
- [36] Owen, W. The Effect of Silicon on the Kinetics of Tempering. Transactions of the American Society for Metals, v. 46, p. 812–829, 1954.

-
- [37] Owen, W. The Carbide Phase In Iron Carbon Silicon Alloys. *Journal of the Iron and Steel Institute*, v. 167, p. 117–120, 1951.
- [38] Leslie, W.C; Rauch, G.C. Precipitation of Carbides in Low-carbon Fe-Al- C”. *Metallurgical Transactions A*, v. 9, p. 343-349, 1978.
- [39] Chang, L; Smith, G.D.W. The Silicon effect in the Tempering of Martensitic in Steels. *Journal de Physique*, v. 45, p. 397-401, 1984.
- [40] Matlock, D. K; Speer, J.G. Processing Opportunities for New Advanced High-Strength Sheet Steels. *Materials and Manufacturing Processes*, v. 25, p. 7–13, 2010.
- [41] Liu, H; Lu, X; Jin, X; Dong, H; Shi, J. Enhanced mechanical properties of a hot stamped advanced high-strength steel treated by quenching and partitioning process. *Scripta Materialia*, v. 64, p. 749–752, 2011.
- [42] Rizzo, F.C; Martins, AR; Speer J.G; Matlock, D; Streicher, A; De Cooman, B.C. Quenching and partitioning process in Ni-added high strength steels, *Materials Science and Engineering A*. 539–543, p. 4476–4481, 2007.
- [43] Li, H.Y; Lu, X.W; Li, W.J; Jin, X.J, Microstructure and mechanical properties of an ultrahigh strength 40SiMnNiCr steel during the one-step quenching and partitioning process, *Metallurgical Transaction A*, v. 41, p. 1284–1300, 2010.
- [44] De Moor, E; Speer, J.G; Matlock, D.K; Kwak, J.H; Lee, S.B. Effect of carbon and manganese on the quenching and partitioning response of CMnSi steels. *ISIJ International*, v. 51, p. 137–144, 2011.
- [45] Speer, J.G; Matlock, D.K. Progress in the global development of the quenching and partitioning process. *Heat Treatment (Special Issue: Proceedings of the 17th IFHTSE Congress)*, v. 49, p. 415–422, 2009.
- [46] Hong, S.C; Ahn, J.C; Nam, S.Y; Kim, S.J; Yang, H.C; Speer, J.G; Matlock, D.K. Mechanical properties of high-Si plate steel produced by the quenching and partitioning process. *Metals and Materials International*, v. 13, p. 439–445, 2007.
- [47] Hultgren, A. Isothermal transformation of austenite. *Transactions of the American Institute for Metals*, v. 39, p. 915-1005, 1947.
- [48] Hillert, M; Agren, J. On the definitions of paraequilibrium and orthoequilibrium. *Scripta Materialia*, v. 50, p. 697–699, 2004.
- [49] Hillert, M; Agren, J. Reply to comments on “On the definition of paraequilibrium and orthoequilibrium”. *Scripta Materialia*, v. 52, p. 87–88, 2005.

-
- [50] Speer, J.G; Matlock, D.K; De Cooman, B.C; Schroth, J.G. Comments on “On the definitions of paraequilibrium and orthoequilibrium” by M. Hillert and J. Agren, *Scripta Materialia*, 50, 697–9 (2004). *Scripta Materialia*, v. 52, p. 83–85, 2005.
- [51] Lobo, J.A; Geiger, G.H. Thermodynamics and Solubility of Carbon in Ferrite and Ferrite Fe-Mo Alloys. *Metallurgical Transaction A*, v. 7, p. 1347-1357, 1976.
- [52] Lobo, J.A; Geiger, G.H. Thermodynamics of carbon in austenite and Fe-Mo austenite. *Metallurgical Transaction A*, v. 7, p. 1359-1364, 1976.
- [53] Krauss, G. *Steels: Processing, Structure, and Performance*. ASM International, p 55-86, 2005.
- [54] Krauss, G. Martensite in steel: strength and structure. *Materials Science and Engineering A*, v. 273–275, p. 40–57, 1999.
- [55] Santos, A.B.S; Castelo Branco, C.H. *Metalurgia dos Ferros fundidos cinzentos e nodulares*. São Paulo: IPT, 1991.
- [56] Speer, J. G; Clarke, A. J; Miller, M. K; Hackenberg, R. E; Edmonds, D. V; Matlock D. K; Rizzo, F. C; Clarke K.D; Moor, E. Carbon partitioning to austenite from martensite or bainite during the quench and partition (Q&P) process: A critical assessment. *Acta Materialia*, v. 56, p.16–22, 2008
- [57] Stefanescu, D.M. Solidification and modeling of cast iron—A short history of the defining moments. *Materials Science and Engineering A*, v. 413–414, p. 322–333, 2005.
- [58] Kovacs, B.V. The effect of alloying elements and their segregation in ADI. In: *World conference on austempered ductile iron*. Chicago 1991, AFS Transactions, v. 1, p. 201-270, 1991.
- [59] Kovacs, B.V. Austempered ductile iron: fact and fiction. *Modern Casting*, v. 3, p. 38-41, 1990.
- [60] Putatunda, S.K; Kesani, S; Lawesb, G. Development of austenite free ADI (austempered ductile cast iron). *Materials Science and Engineering A*, v. 435, p.112–122, 2006.
- [61] Owhadi, A.; Hedjazi, J.; Davami, P. Microsegregations of manganese ad silicon in high manganese ductile iron. *Material Science Technology*, v. 13, p. 813-817, 1997.
- [62] Defoirdt, I. F; Research, development and industrial applications of ADI at Iron matrix Foundries. *World Conference on Austempered Ductile Iron*, Chicago, p.113 - 128, 1991.

-
- [63] Santos, A.B.S. Efeito de algumas variáveis na inoculação dos ferros fundidos. São Paulo: IPT, 1989.
- [64] Olah Neto, A. Estudo da solidificação de ferros fundidos através de análise dilatométrica. Universidade Federal de São Carlos, 1985.
- [65] Skaland, T. A New Approach to ductile iron inoculation. AFS Transactions, v. 01, p. 1-12, 2001.
- [66] Kim, Y.J; Shin, H; Park, H; Lin, J.D. Investigation into mechanical properties of austempered ductile iron (ADI) in accordance with austempering temperature. Materials Letters, v. 62, n. 3, p. 357-360, 2008.
- [67] Carmo, D.J. Desenvolvimento do processo tecnológico de fabricação de peças em ferro fundido nodular austemperado (ADI). Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2003. 191p.
- [68] Janowak, J. F; Gundlack, R. B. Development of a ductile iron for commercial austempering. AFS Transactions, v. 91, p. 377- 388, 1983.
- [69] Moore, J.D; Faubert, G.P; McCarty, E.D; Ellerbrock, D.J; Rundman, K.B. Isothermal transformation diagrams in a heavy-section, high-alloy ductile cast iron. AFS Transactions, v. 98, p. 449-457, 1990.
- [70] Moore, D. J; Shugart, B. S; Hayrynen, K. L. A microstructural transformation diagrams in a low- alloy ductile iron. AFS Transactions, v. 98, p. 519 - 526, 1990.
- [71] Kovacs, B.V. On the Terminology and Structure of ADI. AFS transactions, p. 417-420, 1990.
- [72] Keough, J. R. The development, processing and application of austempered ductile iron. In: World Conference on Austempered Ductile Iron, Chicago, v. 2, p. 638-658, 1991.
- [73] Sikora, J.A; Dall'o, H.A; Uriburu, G. ADI in Argentina: development and applications. In: World Conference on Austempered Ductile Iron, Chicago, v. 2, p. 75-89, 1991.
- [74] Yescas, M.A; Bhadeshia, H.K.D.H. Model for the maximum fraction of retained austenite in austempered ductile cast iron. Materials Science and Engineering A, v. 333, p. 60-66, 2002.
- [75] Bhadeshia, H.K. Bainite in Steels. 2. ed. IOM Communications Ltd, London, 2001.
- [76] Goldenstein, H. Bainita nos aços, In: Aços: Perspectivas para os próximos 10 anos. Universidade de São Paulo, 2002.

-
- [77] Kovacs, B.V. Heat Treatment. Ductile Iron Handbook, p. 204-221, 1999.
- [78] Yescas, M.A; Bhadeshia, H.K.D.H; MacKay, D.J. Estimation of the amount of retained austenite in austempered ductile irons using neural networks. Materials Science and Engineering A, v. 311, p. 162–173, 2001.
- [79] Rao, P.P; Putatunda, S. K; Influence of microstructure on fracture toughness of austempered ductile iron. Metallurgical and Materials Transactions, v. 28, n.7, p. 1457-1470, 1997.
- [80] Hamid, A. A. S; Elliott, R. Influence of austenitizing temperature on austempering of Mn-Mo-Cu alloyed ductile iron part 1: Mechanical properties. Materials Science and Technology, v.13, n.1, p. 24-30, 1997.
- [81] Baumer, I; Guedes, L. C. Ferros fundidos nodulares bainíticos – Efeito da temperatura e do tempo de austêmpera nas propriedades mecânicas. 44° Congresso Anual da ABM, v. 45, n. 383, p. 1018-1027, 1989.
- [82] Carmo, D; Dias, J. F. Ferro fundido nodular austemperado – ADI. Senai, Minas Gerais, 2001.
- [83] Darwish, N; Elliott, R. Austempering of Low Manganese Ductile Irons Part 3 Variation of Mechanical Properties with Heat Treatment Parameters. Materials Science and Technology, v. 9, p. 882-889, 1993.
- [84] Aranzabal, J. Influence of the Amount and Morphology of Retained Austenite on the Mechanical Properties of an ADI, Metallurgical and Materials Transactions, v. 28A, p 1247-1258, 1997.
- [85] Putatunda, K.S. Development of austempered ductile iron (ADI) with simultaneous high yield strength and fracture toughness by a novel two-step austempering process. Materials Science and Engineering A, v. 315, p. 70-80, 2001.
- [86] Oliveira, E. Microstructure and fracture of alloyed austempered ductile iron. Materials Characterization, v. 57, p. 211-217, 2006.
- [87] Rao, P.P; Putatunda, S.K. Comparative Study of Fracture Toughness of ADI With Upper and Lower Bainitic Ferrite Structures. Materials Science and Technology, v. 14, p. 1257- 65, 1998.
- [88] Putatunda, K. S; Gadicherla, P.K; Influence of austenitizing temperature on fracture toughness of a low manganese austempered ductile iron (ADI) with as cast structure. Materials Science and Engineering A, v. 268, p.15-31, 1999.
- [89] Rao, P.P; Putatunda, S.K. Investigation on the fracture toughness of austempered ductile irons austenitized at different temperature. Materials Science and Engineering A, v. 349, p.136-149, 2003.

-
- [90] Lin, C. K; Lai, P. K; Shih, T. S. Influence of microstructure on the fatigue properties of austempered ductile iron – I. High-cycle fatigue. *International Journal of Fatigue*, v.18, p. 297-306, 1996.
- [91] Garin, J. L; Mannheim, R. L. Strain-induced martensite in ADI alloys, *Journal of Materials Processing Technology*, v. 143–144, p. 347–351, 2003.
- [92] Panneerselvama, S; Martins, C; Putatunda, S.K; Boileau, J. M. An investigation on the stability of austenite in Austempered Ductile Cast Iron (ADI). *Materials Science and Engineering A*, v. 626, p. 237–246, 2015.
- [93] Lin, C. K; Hung, T. P. Influence of microstructure on the fatigue properties of austempered ductile iron – II. Low-cycle fatigue. *International Journal of Fatigue*, v.18, p. 309-320, 1996.
- [94] Shanmugan, P; Rao, P.P; Rajendra, U.K. Effect of Microstructure on the Fatigue Strength of an Austempered Ductile Iron. *Journal of Material Science*, v. 29, p. 4933-4940, 1994.
- [95] Bahmani, M. The Relationship between fatigue strength and microstructure in an austempered Cu-Ni-Mn-Mo alloyed ductile iron. *Journal of Material Science*, p. 5383-5388, 1997.
- [96] Marrow, T.J; Çetinel, H; Al-Zalmah, A; MacDonald, S; Withers, P.J; Walton, J. Fatigue Crack Nuclei in Austempered Ductile Iron. *Fatigue and Fracture of Engineering Materials*, v. 25, p. 635-648, 2002
- [97] Greno, G.L; Otegui, J.L; Boeri, R.E. Mechanisms of Fatigue Crack Growth in ADI. *International Journal of Fatigue*, v. 21, p. 35-43, 1999.
- [98] Anderson, T. L. *Fracture Mechanics - Fundamentals and Application*, 3rd Edition. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2005.
- [99] Lee, Y.L et al. *Fatigue testing and analysis*. Elsevier Inc. p. 237-284, 2005. ISBN: 7506-7719-8.
- [100] Schijve, J. Fatigue of structures and materials in the 20th century and the state of the art. Review article. *International Journal of Fatigue*, v. 25, p. 679–702, 2003.
- [101] Dahlman, G.E; Lonsdale, A.P; Dedmon, S.T. Strategies to Prevent Heavy Haul Axle Failures. In: *Proceedings 8th International Wheelset Congress*, Brasil, 2005.
- [102] Laird, C. *Mechanisms and Theories of Fatigue*. Fatigue and Microstructure, American Society for Metals, Metals Park, p. 149–203, 1979.
- [103] ASM International. *Fatigue and fracture*, ASM Metals Handbook, v. 19, 1997.

-
- [104] Miller, K. J; Zachariah, K. P. Cumulative Damage Laws for Fatigue Crack Initiation and Stage One Propagation. *Journal Strain Analysis*, v. 12, p. 262, 1977.
- [105] Miller, K.J. The Behaviour of Short Fatigue Cracks and Their Initiation, Part II. *Fatigue and Fracture of Engineering Material Structures*, v. 10, p. 95, 1987.
- [106] Miller, K.J. Materials Science Perspective of Material Fatigue Resistance, *Material science and Technology*, v. 9, p. 453, 1993.
- [107] Paris, P.C; Erdogan, F. A Critical Analysis of Crack Propagation Laws. *Journal of Basic Engineering*, v. 85, p. 528-34, 1963.
- [108] Marrow, T.J; Çetinel, H. Short fatigue cracks in austempered ductile cast iron (ADI). *Fatigue and Fracture of Engineering Material Structures*, v. 23, p. 425–434, 2000.
- [109] Suresh, S. *Fatigue of Materials*, Cambridge University Press, 2° Edição, 2001.
- [110] Koistinen, P.P; Marburger, R.E. A general equation prescribing the extent of martensite-austenite transformation in pure iron carbon alloys and carbon steels. *Acta Metallurgica*, v. 7, p. 59-60, 1959.
- [111] De Moor, E. Assessment of Quenching and Partitioning as a Fundamentally New Way of Producing Advanced High Strength Martensitic Steel Grades with Improved Ductility. Tese de doutorado. University of Gent, Belgian. 2009. 178p
- [112] Speich, G. R; Leslie, W. C. Tempering of steel. *Metallurgical Transactions*, v. 3, p. 1043, 1972.
- [113] ASM International. *Metallography and Microstructures*. ASM Metals Handbook v. 9, 2002.
- [114] Cullity, B. D. *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley, Reading, MA, p. 411-412, 1974.
- [115] Dyson, D. J; Holmes, B. Effect of alloying additions on the lattice parameter of austenite. *Journal of the Iron and Steel Institute*, London, England, v. 208, p. 469–474, 1970.
- [116] Ariza, E.A. Análise numérica e experimental de um aço TRIP submetido aos processos de estampagem a quente e têmpera e partição (Q&P). Tese de doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - EPUSP, São Paulo - SP. 2017. 218p.
- [117] Oliver, W.C; Pharr, G.M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of Materials Research*, vol. 19, 01, p. 3–20, 2004.

-
- [118] Barker, L.M. Theory for determining KIC from small non LEFM specimens supported by experiments on aluminium. *International Journal of Fracture*, v. 1, p. 515-536, 1979.
- [119] Munz, D; Shannon, J. L; Bubsey, R. T. Fracture toughness calculation from maximum load four point bend tests of Chevron notch specimens. *Journal of Fracture*, v. 1, p. 137-141, 1980.
- [120] Silva, W.S. Estudo da tenacidade à fratura do aço rápido M2 fundido, modificado e tratado termicamente. Dissertação de mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - EPUSP, São Paulo - SP. 2001. 175p.
- [121] Silva, W. S. Avaliação do comportamento mecânico e tribológico de ligas Ni-Cr-Al-C . Tese de doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - EPUSP, São Paulo - SP. 2006. 227p.
- [122] Sakai, M; Bradt, R. C. Fracture toughness testing of brittle materials. *International Materials Reviews*, v. 38, p. 53-88, 1993.
- [123] Scott, P.M; Thorpe, T.W. A critical review of crack tip stress intensity factors for semi-elliptical cracks. *Fatigue of Engineering Materials and Structures*, v. 4, p. 4, 1981.
- [124] Stokes, B. Fatigue analysis of austempered ductile iron suitable for automotive camshaft applications. Tese de doutorado. School of Engineering Sciences. University of Southampton, UK. 2003. 283p.
- [125] Stokes, B; Gao, N; Reed, P.A.S. Effects of graphite nodules on crack growth behaviour of austempered ductile iron. *Materials Science and Engineering A*. v. 445–446, p. 374–385, 2007.
- [126] Stokes, B; Gao, N; Lee, K.K; Reed, P.A.S. Effects of Carbides on Fatigue Characteristics of Austempered Ductile Iron. *Metallurgical and Materials Transactions A*. v. 36, p. 977-988, 2005.
- [127] Newman, J.C; Raju, I.S. Stress-intensity factor equations for cracks in three-dimensional finite bodies subjected to tension and bending loads. *Computational Methods in the Mechanics of Fracture*, Elsevier, v. 2, p. 311-334, 1986.
- [128] Mbuya, T.O; Sinclair, I; Moffat, A.J; Reed, P.A.S. Micromechanisms of fatigue crack growth in cast aluminium piston alloys. *International Journal of Fatigue*, v. 42, p. 227-237, 2012.
- [129] Verma, A; Sundararaman, M; Singh, J.B; Nalawade, S.A. A new method for determining the Curie temperature using a dilatometer. *Measurement Science and Technology*, v. 21, p. 105-116, 2010.

-
- [130] Wang, M.M; Hell, J.C; Tasan, C.C. Martensite size effects on damage in quenching and partitioning steels. *Scripta Materialia*, v. 138, p. 1–5, 2017.
- [131] Waterschoot, T; Verbeken, K; De Cooman, B.C. Tempering kinetics of the martensitic phase in DP steel. *ISIJ International*, v. 46, p. 138–146, 2006.
- [132] Bohemen, S.V. The nonlinear lattice expansion of iron alloys in the range 100–1600K. *Scripta Materialia*, v. 69, p. 315–318, 2013.
- [133] Toji, Y; Miyamoto, G; Raabe, D. Carbon partitioning during quenching and partitioning heat treatment accompanied by carbide precipitation. *Acta Materialia*, v. 86, p. 137–147, 2015.
- [134] Edmonds, D.V; He, K; Rizzo, F.C; De Cooman, B.C; Matlock, D.K, Speer, J.G. Quenching and partitioning martensite: a novel steel heat treatment. *Materials Science and Engineering A*, v. 438-440, p. 25-34, 2006.
- [135] Santofimia, M.J; Petrov, R.H; Zhao, L; Sietsma, J. Microstructural analysis of martensite constituents in quenching and partitioning steels. *Materials Characterization*, v. 92, p. 91-65, 2014.
- [136] Santofimia, M.J; Zhao, L; Petrov, R.H; Kwakernaak, C; Sloof, W.G; Sietsma, J. Microstructural development during the quenching and partitioning process in a newly designed low-carbon steel. *Acta Materialia*, v. 59, p. 6059–6068, 2011.
- [137] Okazaki, K; Asai, M.T; Kusunoki, H; Sakahara, S. Application of ADI to automotive parts. In: *World Conference on Austempered Ductile Iron, Chicago*, v. 2, p. 288 - 299, 1991.
- [138] Gans, L. H. A; Guesser, W. L; Luersen, M. A; da Silva, C. H. Numerical analysis of the influence of graphite nodule size on the pitting resistance of austempered ductile iron gears. *Advanced Materials Research*, v. 1120, p. 763-772, 2015.
- [139] Dommarco, R. C; Jaureguiberry, A. J; Sikora, J. A. Rolling contact fatigue resistance of ductile iron with different nodule counts and matrix microstructures. *Wear*, v. 261, p. 172–179, 2006.
- [140] Silva, C; Influência do número de nódulos de grafita nas propriedades mecânicas do ferro fundido nodular austemperado. *Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte*. 2005. 116 p.
- [141] Xiong, X.C; Chen, B; Huang, M.X; Wang, J.F; Wang, L. The effect of morphology on the stability of retained austenite in a quenched and partitioned steel. *Scripta Materialia*, v. 68, p. 321–324, 2013.

-
- [142] Tirumalasetty, G.K; van Huis, M.A; Kwakernaak, C; Sietsma, J; Sloof, W.G. Deformation-induced austenite grain rotation and transformation in TRIP-assisted steel. *Acta Materialia*, v. 60, p. 1311–1321, 2012.
- [143] Clarke, A.J; Speer, J.G; Matlock, D.K; Rizzo, F.C; Edmonds, D.V; Santofimia, M.J. Influence of carbon partitioning kinetics on final austenite fraction during quenching and partitioning. *Scripta Materialia*, v. 61, p. 149–152, 2009.
- [144] Tsuchiyama, T; Tobata, J; Tao, T; Nakada, N; Takaki, S. Quenching and partitioning treatment of a low-carbon martensitic stainless steel. *Materials Science and Engineering A*, v. 532, p. 585– 592, 2012.
- [145] Arlazarov, A; Bouaziz, O; Masse, J.P; Kegel, F. Characterization and modeling of mechanical behavior of quenching and partitioning steels. *Materials Science and Engineering A*, v. 620, p. 293–300, 2015.
- [146] Yang, J; Putatunda, S.K. Influence of a novel two-step austempering process on the strain-hardening behavior of austempered ductile cast iron (ADI). *Materials Science and Engineering A*, v. 382, p. 265–279, 2004.
- [147] Putatunda, S.K. Fracture toughness of a high carbon and high silicon steel. *Materials Science and Engineering A*, v. 297, p. 31–43, 2001.
- [148] Hamid, A.A.S; Elliott, R. Influence of austenitizing temperature on austempering of Mn-Mo-Cu alloyed ductile iron part 1: Mechanical properties. *Materials Science and Technology*, v.13, p. 24-30, 1997.
- [149] Balzer, M. E. Determinação da “janela de processo” de austêmpera de um ADI sem adição de elementos de liga através de ensaios mecânicos e metalográficos. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003. 85p.
- [150] Yang, J; Putatunda, S.K. Improvement in strength and toughness of austempered ductile cast iron by a novel two-step austempering process. *Materials and Design*, v. 25, p. 219–230, 2004.
- [151] Clarke, A. J; Speer J. G; Miller, M. K; Hackenberg, R. E; Edmonds, D. V; Matlock D. K; Rizzo, F. C; Clarke K.D; Moor, E. Carbon partitioning to austenite from martensite or bainite during the quench and partition (Q&P) process: A critical assessment. *Acta Materialia*, v. 56, p. 16-22, 2008.
- [152] Edmonds D. V; Speer, J.G. Martensitic steels with carbide free microstructures containing retained austenite. *Materials Science and Technology*, v. 26, p. 387-391, 2010.
- [153] Akbary, F.H; Sietsma, J; Miyamoto, G; Kamikawa, N; Petrov, R.H; Furuhashi, T; Santofimia, M.J. Analysis of the mechanical behavior of a 0.3C-1.6Si-3.5Mn (wt%)

quenching and partitioning steel. *Materials Science and Engineering A*, v. 677, p. 505-514, 2016.

[154] Santofimia, M.J; Zhao, L; Sietsma, J. Microstructural evolution of a low-carbon steel during application of quenching and partitioning heat treatments after partial austenitization. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.40A, p. 47, 2009.

[155] Akbary, F.H; Sietsma, J; Miyamoto, G; Furuhashi, T; Santofimia, M.J. Interaction of carbon partitioning, carbide precipitation and bainite formation during the Q&P process in a low C steel. *Acta Materialia*, v. 104, p. 72-83, 2016.

[156] Pierce, D.T; Coughlin, D.R; Williamson, D.L; Clarke, K.D; Clarke, A.J; Speer, J.G; Moor, E.D. Characterization of transition carbides in quench and partitioned steel microstructures by Mossbauer spectroscopy and complementary techniques. *Acta Materialia*, v. 90, p. 417–430, 2015.

[157] Bhadeshia, H. K. D. H. The lower bainite transformation and the Significance of carbide precipitation. *Acta Metallurgica*, v. 28, p. 1103-1114, 1980.

[158] Jang, J.H; Kim, I.G; Bhadeshia, H.K.D.H. Substitutional solution of silicon in cementite: A first-principles study. *Computational Materials Science*, v. 44, p. 1319-1326, 2009.

[159] Jang, J.H; Kim, I.G; Bhadeshia, H.K.D.H. ϵ -carbide in alloy steels: first-principles assessment. *Scripta Materialia*, v. 63, p. 121–123, 2010.

[160] Pierce, D.T; Coughlin, D.R; Williamson, D.L; Kähkönen, J; Clarke, K.D; Clarke, A.J; Speer, J.G; Moor, E.D. Quantitative investigation into the influence of temperature on carbide and austenite evolution during partitioning of a quenched and partitioned steel. *Scripta Materialia*, v. 121, p. 5–9, 2016.

[161] Ariza, E.A; Nishikawa, A.S; Goldenstein, H; Tschiptschin, A.P. Characterization and methodology for calculating the mechanical properties of a TRIP-steel submitted to hot stamping and quenching and partitioning (Q&P). *Materials Science and Engineering A*, v. 671, v. 54–69, 2016.

[162] Sakai, M; Bradt, R. C. Fracture toughness testing of brittle materials. *International Materials Reviews*, v.38, p. 53-88, 1993.

[163] Rao, P.P; Putatunda, S.K. Comparative study of fracture toughness of austempered ductile iron with lower and upper ausferritic microstructures. *Materials Science and Technology*, v. 14, p. 1257–1265, 1998.

[164] Putatunda, S.K. Fracture toughness of a high carbon and high silicon steel. *Materials Science and Engineering A*, v. 297, p. 31-43, 2001.

-
- [165] Goldenstein, H; Aaronson, H.I. Overall reaction kinetics and morphology of austenite decomposition between the upper nose and the Ms of a hypoeutectoid Fe-C-Cr alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 21A, p. 1465, 1990.
- [166] Santofimia, M.J; Petrov, R.H; Zhao, L; Sietsma, J. Microstructural analysis of martensite constituents in quenching and partitioning steels. *Materials Characterization*, v. 92, p. 91-65, 2014.
- [167] Moor, E.D; Lacroix, S; Clarke, A.J; Penning, J; Speer, J.G. Effect of retained austenite stabilized via quench and partitioning on the strain hardening of martensitic steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 39A, p. 2587, 2008.
- [168] Blondé, R; Jimenez-Melero, E; Zhao, L; Wright, J.P; Brück, E; Zwaag, S.V; Dijk, N.H.V. Mechanical stability of individual austenite grains in TRIP steel studied by synchrotron X-ray diffraction during tensile loading. *Materials Science and Engineering A*, v. 618, p. 280–287, 2014.
- [169] Ding, R; Tang, D; Zhao, A. A novel design to enhance the amount of retained austenite and mechanical properties in low-alloyed steel. *Scripta Materialia*, v. 88, p. 21–24, 2014.
- [170] Yang, J.R; Chang, L.C. The effect of stress on the Widmanstätten ferrite transformation. *Materials Science and Engineering A*, v.223, p. 158–67, 1997.
- [171] Marrow, T.J; Buffiere, J.Y; Withers, P.J; Johnson, G; and Engelberg, D. High resolution X-ray tomography of short fatigue crack nucleation in austempered ductile cast iron. *International Journal of Fatigue*, v. 26, p. 717-725, 2004.