FELIPE MORENO SIQUEIRA BORGES DE CARVALHO

Efeito do molibdênio, boro e nióbio na cinética de decomposição da austenita no resfriamento contínuo de aços bainíticos destinados ao forjamento

São Paulo
2018

FELIPE MORENO SIQUEIRA BORGES DE CARVALHO

Efeito do molibdênio, boro e nióbio na cinética de decomposição da austenita no resfriamento contínuo de aços bainíticos destinados ao forjamento

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências

São Paulo
2018

FELIPE MORENO SIQUEIRA BORGES DE CARVALHO

Efeito do molibdênio, boro e nióbio na cinética de decomposição da austenita no resfriamento contínuo de aços bainíticos destinados ao forjamento

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências

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

Siqueira Borges de Carvalho, Felipe Moreno

Efeito do molibdênio, boro e nióbio na cinética de decomposição da austenita no resfriamento contínuo de aços bainíticos destinados ao forjamento / F. M. Siqueira Borges de Carvalho -- versão corr. -- São Paulo, 2018.
148 p.

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

1.Aços para construção mecânica. 2.Bainita 3.Transformação de fases
4.Forjamento I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

Dedicatória

*A todos aqueles que de alguma forma estiveram e
estão próximos de mim, fazendo com que o
esforço de cada dia tenha mais valor.*

Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Dr. Hélio Goldenstein, pela confiança e oportunidade de trabalhar ao seu lado neste projeto.

Ao Dr. Mario Boccalini Jr., pelo empenho no meu desenvolvimento pessoal e profissional, sempre me incentivando e ajudando a incrementar meu trabalho.

Ao CNPq pela bolsa de estudos concedida e ao programa Novos Talentos, programa de incentivo à alunos de pós-graduação oferecido pelo Instituto de pesquisas Tecnológicas de são Paulo (IPT).

Aos meus colegas do grupo da conformação mecânica e laboratório de processos metalúrgicos do IPT que me auxiliaram e acompanharam diariamente os desafios que encontrei até a finalização deste trabalho. Ana Paola, Alexandre, Sandra, José Carlos, Alzira, Valter e Alberto, agradeço imensamente a contribuição não somente neste trabalho, mas também em minha formação.

Ao pesquisador do laboratório de metrologia elétrica do IPT, Ramon. Muito obrigado pela discussão e auxílio na execução dos ensaios magnéticos.

Aos meus parceiros do laboratório de transformação de fases (LTF/Polí) que me ajudaram intensamente a executar os experimentos e interpretar resultados. Arthur, Dany, Lucas, Ana e Moahamed, meu sincero agradecimento.

À Kareline e Rafael Galdino, pesquisadores da Gerdau pelo apoio e intensas discussões sobre os resultados deste trabalho. Boa parte da minha maturidade profissional devo a vocês também.

À minha família: minha mãe Solange, meus pais José e Rubens, meus irmãos Eduardo e Izabel, meus sobrinhos Davi, Julio, André e José; a cada dia reafirmo a sorte de estar caminhando lado a lado com vocês. Sobretudo agradeço a todos que torcem por mim e contribuíram diretamente ou indiretamente com a minha evolução.

Com toda certeza afirmo: sem vocês nada disso teria nem se quer iniciado.

Meu sincero agradecimento!

*Deixar que os fatos sejam fatos naturalmente,
sem que sejam forçados para acontecer
Deixar que os olhos vejam pequenos detalhes lentamente
Deixar que as coisas que lhe circundam estejam sempre
inertes,
como móveis inofensivos, pra lhe servir quando for preciso
E nunca lhe causar danos morais, físicos ou psicológicos
(Chico Science)*

Resumo

Foram realizados ensaios de dilatometria em ligas não comerciais que apresentam microestrutura bainítica após o resfriamento contínuo. As variações de composição química foram realizadas sobre o aço destinado para construção mecânica AISI 5120 com adições de molibdênio, boro e nióbio. Os ensaios foram conduzidos no dilatômetro com atmosfera e temperatura controlada. No dilatômetro, foram aplicados resfriamentos contínuos em diferentes velocidades a partir da temperatura em que normalmente peças forjadas são reaquecidas. Tradicionalmente, a classe dos aços apresentados neste trabalho é exposta ao tratamento térmico de têmpera e revenimento e apresentam microestrutura martensítica. Com o objetivo de eliminar o tratamento térmico realizado pós conformação, foi proposto como substituição os aços bainíticos. Aços bainíticos não exigem tratamento térmico pós conformação e, apenas com a aplicação de um resfriamento controlado, é possível obter uma microestrutura que apresenta propriedades (tensão de escoamento e tenacidade) iguais ou melhoradas em relação ao material temperado e revenido. As microestruturas obtidas nas diferentes ligas resfriadas de maneira contínua foram caracterizadas de modo a estabelecer relações entre a velocidade de resfriamento e produtos formados, morfologia e fração de microconstituintes. A caracterização microestrutural foi realizada de maneira intensiva de modo a relacionar desde propriedades magnéticas com padrões de difração de raios X das amostras para medição da fração de austenita retida. O objetivo deste trabalho foi investigar qual é a influência do molibdênio, boro e nióbio no resfriamento contínuo de aços bainíticos, bem como estabelecer o intervalo de velocidades de resfriamento em que é possível obter de maneira homogênea a estrutura bainítica. Após o resfriamento, os corpos de prova foram caracterizados por metalografia (microscopia óptica e eletrônica de varredura), dureza, saturação magnética, difração de raios x e EBSD. De fato foi verificado o efeito do molibdênio, boro e nióbio na cinética de decomposição da austenita no resfriamento contínuo e estabelecido relações entre a microestrutura obtida, velocidade de resfriamento e composição química. Foi observado também o efeito do molibdênio, boro e nióbio em evitar a transformação ferrítica para baixas velocidades de resfriamento de modo a obter uma estrutura bainítica sob um maior intervalo de resfriamento.

Palavras chave: Aços de elevada resistência. Bainita. Transformação de fases. Forjamento.

Abstract

Dilatometry tests were carried out in a non commercial alloy that showed bainitic microstructure after continuous cooling from the austenitization temperature. The chemical composition variations were performed on a base chemical composition of a commercial steel (AISI 5120), additions were of molybdenum, boron and niobium. The tests were conducted on the dilatometer with atmosphere and temperature control. In the dilatometer, continuous cooling was carried out at different rates from the temperature in which the reheating of forged parts is usually performed. Traditionally, the steels used for this application are quenched and tempered and present a predominantly tempered martensite microstructure; bainitic steels were proposed as a substitution in order to eliminate further heat treatments after forging. The bainitic steels do not require post-conformation heat treatment: only with the application of a controlled continuous cooling is possible to obtain a homogenous bainitic microstructure which has equal or improved properties (yield strength and toughness) comparing to quenched and tempered material. The microstructures obtained from the different alloys continuously cooled were characterized in order to establish relations between the cooling rate and formed products, morphology and volume fraction of phases. The microstructural characterization was carried out intensively and correlated with magnetic properties and X-ray diffraction patterns of the samples. The objectives of this work were to investigate the influence of molybdenum, boron and niobium on the continuous cooling of bainitic steels, as well as to establish the range of cooling rates needed in order to obtain an homogeneous bainitic structure. After cooling, the specimens were characterized by metallography (optical and scanning electron microscopy), hardness, magnetic saturation, x-ray diffraction and EBSD. The effect of molybdenum, boron and niobium on the kinetics of austenite decomposition in the continuous cooling was verified and relationships established between the microstructure, cooling rate and chemical composition. It was also observed the effect of molybdenum, boron and niobium in avoiding ferritic transformation at low cooling rates in order to obtain a bainitic structure under a longer cooling interval.

Keywords: High strength steels. Bainite. Phase transformation. Forging.

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

1	Introdução	15
1.1	Contexto do projeto	18
2	Revisão Bibliográfica	19
2.1	Aços destinados ao forjamento	20
2.2	Influência dos elementos de liga	22
2.3	Aços microligados destinados ao forjamento	24
2.3.1	Efeito dos elementos microligantes	26
2.3.2	Aços microligados ao nióbio	28
2.3.3	Aços microligados ao boro	30
2.3.4	Aços Microligados ao nióbio e boro (Nb+B)	33
2.3.5	Adição de molibdênio	35
2.4	Solubilidade do Nióbio	37
2.4.1	Thermocalc	37
2.5	Bainita	40
2.5.1	Tipos de bainita	46
2.5.2	Aços bainíticos no forjamento	51
2.6	Transformação de Fases	55
2.6.1	Dilatometria	56

2.6.2	Curva de resfriamento contínuo (CRC- <i>Curva de Resfriamento Contínuo</i>)	59
2.6.3	Efeito dos elementos de liga na Curva de Resfriamento Contínuo.	61
2.6.4	Outros fatores que influenciam a temperabilidade.	64
2.7	Caracterização microestrutural	66
2.7.1	EBSD - (<i>Electron Backscatter Diffraction</i>)	67
2.7.2	Perfil de desorientação de interfaces (<i>misorientation map</i>)	68
2.7.3	Difração de raios X	71
2.7.4	O método de Rietveld	72
2.7.5	Previsão da fração de fases	74
2.7.6	Saturação magnética	74
3	Objetivos	77
4	Materiais e Métodos	79
4.1	Ligas propostas	80
4.2	Obtenção do material	80
4.3	Laminação	80
4.4	Obtenção dos corpos de prova	83
4.5	Dilatometria	84
4.5.1	Ciclos térmicos e parâmetros do ensaio de dilatométrica	85
4.5.2	Tratamentos isotérmicos	86
4.5.3	Análise dos resultados	86
4.6	Determinação das temperaturas críticas A_{C1} , A_{C3} e M_S	88
4.7	Caracterização microestrutural	93
4.7.1	Microscopia	93
4.7.2	Medição de dureza	94
4.7.3	EBSD	96

4.7.4	Saturação magnética	96
4.7.5	Difração de raios X	96
5	Resultados e Discussão	98
5.1	Determinação das temperaturas críticas de transformação (A_{C1} , A_{C3} e M_S)	99
5.2	Nióbio em solução	103
5.3	Caracterização microestrutural	103
5.3.1	Microscopia óptica	104
5.3.2	Microscopia eletrônica de varredura	110
5.4	Tratamentos isotérmicos	115
5.5	Grão austenítico prévio	117
5.6	Dureza	120
5.6.1	Dureza Vickers	120
5.6.2	Nanoindentação	121
5.7	Construção das curvas de resfriamento contínuo (CRC)	123
5.8	Saturação magnética	130
5.9	Difração de raios X	134
5.10	EBSD - Perfis de desorientação	137
6	Conclusões	139
	Referências	142

Lista de Figuras

2.1	Temperaturas de forjamento que relaciona a temperatura de fusão do metal com temperaturas de forjamento a frio (T_f), a morno (T_m) e quente (T_q).	20
2.2	Ciclotérmico convencional aplicado em materiais forjados a quente . . .	22
2.3	Ciclo térmico de um material forjado seguido de resfriamento controlado	25
2.4	Relação do aumento da tensão de escoamento com o teor de nióbio e tamanho dos precipitados	28
2.5	Efeito do Nióbio na cinética de transformação de fase no resfriamento contínuo	30
2.6	Influência do B e B+Ti na cinética de decomposição isotérmica da austenita	32
2.7	Efetividade do boro no aumento da temperabilidade	33
2.8	Efeito sinérgico do boro e nióbio na cinética de decomposição da austenita sob resfriamento contínuo	34
2.9	Exemplo do produto de solubilidade do nióbio na austenita a 1180 °C . .	39
2.10	Micrografia original da martensita-troostita registrada do trabalho de Dav-enport e Bain	41
2.11	Esquema mostrando como a T_0 determina a temperatura B_s e como e como se relaciona a curva TTT e diagrama de fase.	44
2.12	Ilustração da T_0 plotada no diagrama de energia livre de Gibbs.	44
2.13	Morfologia da bainita granular	47
2.14	Morfologia da bainita superior	48
2.15	Mecanismo de crescimento da bainita inferior	49
2.16	Representação da morfologia da bainita inferior proposta por Ohmori .	50

2.17 Relação de microestrutura, temperatura da transformação e tensão de escoamento em aços	53
2.18 Diagrama de equilíbrio, sistema Fe-C	55
2.19 Dispositivos e montagem do dilatômetro Bähr 805A/D	57
2.20 Resultado típico do ensaio de dilatometria no aquecimento	58
2.21 Dilatação em função da temperatura observada no resfriamento dos corpos de prova	59
2.22 Determinação das temperaturas de transformação por meio da técnica de reta tangente.	60
2.23 Determinação das temperaturas de transformação pelo método da derivada	61
2.24 Relação entre curva de resfriamento contínuo e diagrama TTT	62
2.25 Curvas de resfriamento contínuo	65
2.26 Curva de resfriamento contínuo de um material com tamanho de grão austenítico 32 μm (a) e 208 μm (b).	66
2.27 Montagem do microscópio eletrônico para realização do EBSD	67
2.28 Esquema representando o ângulo característico dos contornos de grão	69
2.29 Exemplo de um perfil de desorientação medido por EBSD	69
2.30 Perfil de desorientação de diferentes tipos de bainita	70
2.31 Perfil de desorientação de um aço martensítico	70
2.32 Esquema representando os parâmetros considerados na lei de Bragg	71
2.33 Relação linear proposta por Dyson e Holmes entre teor de carbono na austenita e parâmetro de rede em diferentes temperaturas.	72
2.34 Exemplo de aplicação da técnica de refino de difratogramas proposta por Rietveld	73
2.35 Indução dos domínios magnéticos de um metal quando aplicado um campo magnético externo	75
2.36 Relação entre o campo magnético induzido e campo magnético externo aplicado	75

4.1	Forma e dimensões do lingote vazado em cada corrida e esquema de retirada de placas a partir do lingote	81
4.2	Micrografia óptica da microestrutura bruta de fundição. Material: 5120mod. Aumento: 100x	81
4.3	Esboço laminado	82
4.4	Micrografia da liga 5120mod após laminação a quente. Aumento:100x .	82
4.5	Esboço laminado cortado indicando a região de usinagem dos corpos de prova para ensaio de dilatométrica	83
4.6	Usinagem dos corpos de prova de dilatométrica.	83
4.7	Dilatômetro Bähr DIL 805 A/D do laboratório de transformações de fase (LTF) do departamento de metalurgia da escola politécnica/USP	84
4.8	Ciclos térmicos utilizados para determinação das curvas de resfriamento contínuo (CRC)	85
4.9	Tratamentos isotérmicos realizados na liga 5120mod.+Mo+B	86
4.10	Determinação da A_{C1} e A_{C3} no aquecimento pelo método da tangente .	90
4.11	Determinação da A_1 e A_3 Thermocalc	90
4.12	Exemplo de determinação da temperatura M_S e M_F pela técnica da tangente	91
4.13	Indentador Vickers	95
4.14	Exemplo de indentação realizada no equipamento utilizado neste trabalho	96
4.15	Difratograma típico de uma microestrutura que apresenta uma mistura de ferrita e austenita	97
5.1	Relação entre as temperaturas A_{C1} e A_{C3} medidas, previstas por equações empíricas e por thermocalc	100
5.2	Relação entre a temperatura M_S medida e previstas por equações empíricas	102
5.3	Previsão do teor de nióbio na austenita realizada pelo Thermocalc . . .	103
5.4	Micrografia óptica das amostras resfriadas a 0,1 °C/s	104
5.5	Micrografia óptica das amostras resfriadas a 0,31 °C/s	105

5.6	Micrografia óptica das amostras resfriadas a 1 °C/s	106
5.7	Micrografia óptica das amostras resfriadas a 1,78 °C/s	107
5.8	Micrografia óptica das amostras resfriadas a 3,16 °C/s	108
5.9	Micrografia óptica das amostras resfriadas a 5,62 °C/s	109
5.10	Micrografia óptica das amostras resfriadas a 10 °C/s	110
5.11	Micrografia eletrônica das amostras resfriadas a 0,1 °C/s	111
5.12	Micrografia eletrônica das amostras resfriadas a 0,31 °C/s	112
5.13	Micrografia eletrônica das amostras resfriadas a 1 °C/s	113
5.14	Micrografia óptica das amostras resfriadas a 1,78 °C/s	114
5.15	Detalhe da microestrutura da liga 5120mod.+Mo+B resfriada a 3,16 °C/s	114
5.16	Microestrutura da liga 5120mod resfriada a 10 °C/s	115
5.17	Micrografia eletrônica da amostra tratada isotermicamente a 500 °C por 1h e 30 minutos	116
5.18	Micrografia eletrônica da amostra tratada isotermicamente a 450 °C por 1h e 30 minutos	117
5.19	Ciclo térmico aplicado nas amostras destinadas à análise quantitativa do tamanho de grão austenítico	118
5.20	Micrografia revelando grãos austeníticos da amostra 5120mod.+Mo . .	118
5.21	Tamanho dos grãos austeníticos para as amostras antes e após o ciclo térmico de austenitização para as diferentes ligas	119
5.22	Medição da dureza em função da velocidade de resfriamento	120
5.23	Resultados de medição de nano dureza na amostra resfriada a 0,1 °C/s na amostra 5120mod.+Mo+B	121
5.24	Resultados de medição de nano dureza na amostra resfriada a 3,16 °C/s na amostra 5120mod.+Mo+B	122
5.25	Metodologia para determinar transformações de fase sobrepostas . . .	123
5.26	Metodologia para construção das curvas de resfriamento contínuo . . .	124
5.27	Diagrama CRC da liga 5120mod	125

5.28 Diagrama de resfriamento contínuo da liga 5120mod	125
5.29 Diagrama de resfriamento contínuo da liga 5120mod+Mo	126
5.30 Diagrama de resfriamento contínuo da liga 5120mod+Mo+B	126
5.31 Diagrama de resfriamento contínuo da liga 5120mod+Mo+B+Nb	127
5.32 Efeito do Mo na CRC	128
5.33 Efeito do B na CRC	128
5.34 Efeito do Nb na CRC	129
5.35 Histerese medida no corpo de prova da liga 5120mod.+Mo resfriado a 0,1 °C/s	130
5.36 Curvas de histerese medidas para diferentes corpos de prova da liga 5120mod+Mo resfriados nas diferentes velocidades	131
5.37 Região detalhada das histereses e campo de saturação magnético me- dido da liga 5120mod.+Mo	131
5.38 Relação entre campo de saturação magnética das amostras de 5120mod.+Mo e velocidade de resfriamento	132
5.39 Histerese medida para amostra de ferro-alfa (ferro puro)	133
5.40 Estimativa da fração de austenita retida pela relação entre o campo magnético das amostras resfriadas de maneira contínua e amostra de ferro-alfa	134
5.41 Difrátogramas medidos para todas as amostras de 5120mod.+Mo res- friadas de maneira contínua	135
5.42 Fração de austenita e parâmetro de rede em função da velocidade de resfriamento da liga 5120mod.+Mo	136
5.43 Teor de carbono na austenita em função da velocidade de resfriamento da liga 5120mod.+Mo	137
5.44 Perfil de desorientação medido das amostras resfriadas a 0,31 °C/s e 10 °C/s	138

Lista de Tabelas

4.1	Composição química das ligas utilizadas neste trabalho	80
4.2	Parâmetros do processo de laminação	82
4.3	Parâmetros utilizados nos ensaios de dilatométrica	85

1 Introdução

Aços são utilizados em diversas aplicações na indústria devido às suas atribuições com respeito ao relativo baixo custo de produção associado às suas propriedades mecânicas. É um material cuja aplicação é bastante vasta. Dentre os diferentes setores da indústria que utilizam tal matéria prima, o principal consumidor dessa classe de materiais é a indústria automotiva, um dos maiores mercados de aços do mundo.

Recentemente, devido às atuais pressões ambientais com relação à redução das emissões de gases danosos à atmosfera emitidos por motores a combustão, esforços estão sendo concentrados para cumprir tais exigências. A principal estratégia adotada é o aumento de eficiência energética dos projetos mecânicos que utilizam como fonte energética motores à combustão.

O aumento da eficiência dos motores está intimamente ligado não somente ao funcionamento dos mesmos ou eficiência na transformação da energia, mas também à massa do veículo como todo, onde veículos mais leves tendem a ser mais eficientes. Deste modo, esforços estão sendo direcionados de modo a reduzir a massa de componentes sem que haja o decaimento do desempenho mecânico dos mesmos.

Para que seja possível cumprir tais objetivos, é necessário a produção de materiais que apresentam maior desempenho em termos de propriedade mecânica (boa relação entre tensão de escoamento e tenacidade), permitindo assim a redução de seções de peças, volume e massa dos componentes sem haver decréscimo no desempenho dos mesmos.

Tradicionalmente, os materiais projetados para apresentar elevada resistência ao escoamento e tenacidade apresentam microestrutura martensita revenida. Tal microestrutura é obtida apenas após a aplicação de tratamentos térmicos de têmpera e revenimento, processos os quais são relativamente custosos pois envolve diversos reaquecimentos.

Como uma alternativa para melhorar as relações de tenacidade e tensão de escoamento, algumas alternativas foram avaliadas: processos termomecânicos diferenciados e adição de microligantes forte formadores de precipitados (em aços que apresentam microestrutura ferrítica perlítica). Apesar da redução de custo para produção de aços ferríticos/perlíticos devido à eliminação do tratamento térmico pós conformação (têmpera e revenimento), a aplicação de processos termomecânicos e utilização de elementos microligantes em aços de microestrutura composta por ferrita e perlita não é suficiente para atingir propriedades mecânicas (tensão de escoamento e tenacidade) comparáveis às propriedades de aços martensíticos.

Como proposta para substituição completa ou parcial de aços martensíticos surgem os aços bainíticos, cuja microestrutura tem apresentado desempenho mecânico (tensão de escoamento e tenacidade) significativamente maior em relação à estrutura ferrítica/perlítica e, em alguns casos, superior à martensita revenida.

Apesar da similaridade entre propriedades, a substituição de aços estruturais martensíticos por aços bainíticos tem sido contextada principalmente com relação ao decréscimo em tenacidade e decaimento em usinabilidade.

O decréscimo em usinabilidade é associado à estrutura bainítica não somente pelo fato da dureza de um aço bainítico ser maior em relação a um ferrítico/perlítico, mas por eventualmente um desvio de processo induzir a formação de uma colônia/feixe de bainita em uma peça já conformada cuja microestrutura predominante é composta por ferrita e perlita. A avaliação da microestrutura bainítica têm sido realizada em componentes de estrutura heterogênea (presença de ferrita, perlita e bainita), de modo que na usinagem, quando é selecionada uma ferramenta para usinar uma peça de dureza inferior (aço ferrítico/perlítico) e é encontrada uma ilha de bainita, a usinagem se torna prejudicada. Deste modo, o decréscimo de usinabilidade atribuído à estrutura bainítica é realizado de maneira equivocada, já que a usinabilidade da bainita deve ser realizada em um material que apresenta bainita de maneira homogênea na microestrutura utilizando uma ferramenta adequada.

Em termos de tenacidade, quando o material é submetido ao impacto, a nucleação de uma possível trinca acontece em fases de menor tenacidade e por isto a presença da bainita geralmente não é desejada na classe de aços ferríticos/perlíticos. De fato, a presença da bainita em materiais de microestrutura heterogênea não se mostra benéfico, porém quando a microestrutura bainítica é obtida de maneira homogênea, após o resfriamento controlado em uma determinada peça e/ou componente, as propriedades podem ser superiores às propriedades de materiais tratados termicamente.

Uma das grandes vantagens da bainita é que dependendo das condições de processo, resfriamento e composição química da liga, a mesma pode ser formada sob resfriamento contínuo, suprimindo desta maneira a necessidade de tratamentos térmicos clássicos utilizados para obtenção da bainita, tal como a austêmpera.

1.1 Contexto do projeto

Este trabalho de mestrado está inserido em um projeto de parceria entre IPT (Instituto de pesquisas tecnológicas) por meio do programa Novos Talentos e Gerdau (seção de aços especiais), projeto no qual se propôs avaliar a propriedade mecânica de materiais forjados a quente e resfriados de maneira controlada sob diferentes velocidades. As propriedades mecânicas dos corpos de prova forjados foram relacionadas com a microestrutura obtida e velocidade de resfriamento diretamente após o forjamento.

As ligas contempladas foram desenvolvidas neste projeto cujo objetivo é induzir a obtenção de uma estrutura bainítica de maneira homogênea no material forjado a quente e resfriado de maneira controlada. As ligas, por serem fruto de um desenvolvimento (*alloy design*) recente, não são comerciais e por isto foram produzidas em escala piloto.

Enquanto o projeto de pesquisa - que se insere este trabalho de mestrado - visa a medição de propriedades em escala piloto, este trabalho de mestrado busca avaliar a influência de elementos de liga por meio de ensaios em escala laboratorial e realizar uma análise e avaliação microestrutural criteriosa dos produtos obtidos no resfriamento contínuo em ligas destinadas ao forjamento.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Aços destinados ao forjamento

Forjamento é uma técnica de conformação mecânica na qual é possível obter geometrias relativamente complexas tanto a quente, a morno ou a frio sem a perda excessiva de matéria prima. A classificação de diferentes temperaturas para o forjamento é realizada com base na escala homóloga de temperatura, ou seja, nas faixas de temperatura que variam de acordo com a temperatura de fusão do material (**Figura 2.1**). A determinação da temperatura de conformação desta classe de aços pode ser muito sensível às propriedades finais do produto, já que interfere diretamente na microestrutura do material antes da conformação. Em aços forjados que são microligados, a temperatura exerce influência sob a condição dos micro elementos, se estão precipitados ou em solução sólida. Por exemplo, caso o forjamento aconteça sob temperaturas em que um determinado elemento de liga esteja precipitado, os mesmos atuam apenas dificultando no crescimento de grão pelo efeito de ancoramento, caso a conformação aconteça em temperaturas nas quais um determinado elemento está presente em solução sólida, o mesmo pode atuar como dificultador da difusão de elementos intersticiais (carbono por exemplo), exercendo assim influência na cinética de transformação de fase posterior à etapa de conformação.

Figura 2.1: Temperaturas de forjamento. Temperatura homóloga, relacionando a temperatura de forjamento com a temperatura de fusão do metal. No diagrama são apresentadas temperaturas de forjamento a frio (T_f), a morno (T_m) e quente (T_q)

Peças grandes podem ser produzidas por meio desta técnica utilizando ferramentas abertas, porém quando a prioridade é precisão dimensional, as peças podem ser conformadas em ferramentas fechadas. O forjamento se mostra como uma técnica de conformação interessante por produzir peças de dimensões próximas às desejadas reduzindo assim os custos de produção relacionados à usinagem onde é possível estimar uma perda de material de 74 % em volume contra 6 % de perda no forjamento. Além disto, o forjamento pode melhorar as propriedades mecânicas do material em relação aos produtos fundidos e/ou usinados graças ao refino de grão associado à

deformação, acabamento superficial e menor quantidade de porosidade interna. As dimensões dos produtos forjados podem variar de produtos relativamente pequenos, como virabrequins, bielas e pequenos dispositivos mecânicos, até grandes eixos de geradores elétricos e rotores de turbinas^[1]. De maneira inerente ao processo, dependendo da geometria final do produto, o forjamento induz diferentes graus de deformação no material, gerando assim um gradiente de densidades de discordâncias que interfere diretamente na distribuição de tamanho de grãos, criando uma heterogeneidade microestrutural e na cinética de decomposição da austenita subsequente à conformação e como consequência, nas propriedades mecânicas finais do material também. Então, para eliminar heterogeneidades microestruturais, peças forjadas são expostas a um tratamento de normalização próximo da temperatura A_{C3} .

Para que seja otimizada a homogeneidade do material ao longo de toda sua microestrutura, a classe de aços tradicionais destinados ao forjamento é carregada com elementos de liga que aumentam a temperabilidade do material (Cr, Si e Mn)^[1]. Por conta da utilização de uma quantidade significativa de elementos de liga e a necessidade da aplicação de tratamento térmico pós conformação, essa classe de materiais apresenta um elevado custo para produção. Para reduzir tais custos, trabalhos estão sendo desenvolvidos no sentido de diminuir a quantidade de elementos de liga utilizados e custos atrelados ao tratamento térmico sem que haja decaimento de propriedades mecânicas^[2-4].

Durante algumas décadas foram utilizadas pela indústria ligas convencionais para o forjamento que pertencem ao sistema Fe-C-Mn-Si. Em termos de propriedades mecânicas, essa classe de aços é dividida de duas diferentes maneiras. Uma das classes é a dos aços que apresentam microestrutura ferrítica / perlítica com tensão de escoamento que pode variar entre 350 a 450 MPa e aços forjados de alta resistência ($\sigma_y > 600$ MPa) tratados termicamente que apresentam microestrutura composta por martensita revenida. Para aços tratados termicamente após conformação é aplicado o ciclo térmico mostrado na (**Figura 2.2**), onde é necessário austenitizá-lo, normalizá-lo, temperar, revenir, realizar uma correção devido a possíveis desvios dimensionais atrelados ao tratamento térmico e, por fim, aliviar as tensões atribuídas ao tratamento^[1].

Figura 2.2: Ciclotérmico convencional aplicado em materiais forjados a quente, contemplando reaquecimento para conformação, normalização, têmpera, revenimento e alívio de tensões. Fonte: ASM handbook^[1].

2.2 Influência dos elementos de liga

Dependendo das proporções, quantidades e elemento de liga adicionado, as propriedades desejadas da liga podem apresentar significativa melhoria ou não. Para o entendimento do papel de cada elemento, é necessário a compreensão de como atua cada elemento de liga e impurezas em sistemas simples (ternários Fe-C-M) e sistemas mais complexos com maior número de elementos de liga.

Os elementos de liga podem ser classificados de diferentes maneiras, porém a mais usual é com relação ao seu efeito nos campos previstos pelo diagrama de fases. Quando é adicionado um elemento e o campo da austenita (CFC) no diagrama de fases se contrai em detrimento da expansão do campo da ferrita (CCC), o elemento é classificado como alfacênico e quando o inverso ocorre, o elemento é classificado como gamagênico. De maneira geral, a ferrita é uma fase que aceita pouca quantidade de elemento de liga dissolvido e se a concentração desses elementos superar o limite de solubilidade, os elementos podem ser encontrados na forma de precipitados^[5].

A baixa solubilidade de elementos de liga intersticiais na ferrita pode ser explicada quando levamos em consideração a estrutura cristalina da mesma. A ferrita possui estrutura cristalina CCC (cúbica de corpo centrado), existem 42 posições intersticiais, 18 na posição octaédrica e 24 na tetraédrica, porém os interstícios realmente ocupados não são os de maior volume (tetraédricos), e sim os interstícios octaédricos. O favorecimento desse posicionamento dos átomos intersticiais na estrutura se dá pela diminuição do estado de deformação da estrutura cristalina quando o átomo intersticial está presente. Na posição octaédrica, o átomo intersticial desloca 2 átomos de ferro, já na posição tetraédrica, apesar de ser a posição com maior volume disponível, o átomo intersticial desloca 4 átomos da posição, sendo assim necessário maior energia para

deformar a estrutura^[5].

Diferentemente dos elementos intersticiais (carbono e nitrogênio), os elementos de liga que possuem raio atômico maior em relação aos interstícios da estrutura cristalina do ferro (tais como silício e manganês) não são encontrados em espaços ocupados por elementos intersticiais. Esses elementos ocupam posições substitucionais. Na década de 50, o pesquisador William Hume-Rothery^[6] postulou alguns requisitos para um determinado elemento estar em solução sólida em posição substitucional:

- Diferença de raio atômico. A diferença de raio atômico tanto do elemento que está sendo dissolvido, quanto a solução devem ser menor que 15%, respeitando a relação abaixo:

$$\text{Diferença de raio atômico} = \frac{r_{\text{solute}} - r_{\text{solvente}}}{r_{\text{solvente}}} \quad (2.1)$$

- A estrutura cristalina do soluto e da solução deve ter similaridade.
- Para atingir maior solubilidade, a valência dos elementos deve ser a mais próxima possível.
- A eletronegatividade de ambos os elementos também deve ser similar, caso o soluto tenha eletronegatividade maior em relação à solução, há a tendência da formação de compostos intermetálicos.

Com os requisitos em concordância, é possível verificar se um determinado elemento de liga adicionado é encontrado em solução sólida em posição substitucional ou intersticial. Desse modo, também é possível estimar a mobilidade dos mesmos, já que átomos intersticiais possuem difusividade significativamente maior em relação aos substitucionais.

Com relação à classificação dos elementos de liga, na decomposição da austenita, os elementos de liga podem ser divididos em duas diferentes classes:

- Forte formadores de carbonetos e ou carbonitretos que precipitam antes ou durante a decomposição da austenita. Para que carbonetos sejam nucleados, é necessário o movimento atômico por difusão. Se a quantidade deste elemento for grande o suficiente para que o mesmo não tenha mobilidade suficiente na austenita para formar carbonetos, uma fração pode ser encontrada em solução

sólida na ferrita em pequenas concentrações junto com outros elementos não formadores de carbonetos, tais como o Ni. Deste modo, por exemplo, é possível melhorar as propriedades mecânicas da ferrita pelo mecanismo de endurecimento por solução sólida, elevando desta maneira a tensão de escoamento do material. Assim como na ferrita, em menor parte, esses elementos podem se encontrar na cementita também dependendo das taxas de resfriamento imposta^[5].

Outros elementos que também exercem essa função é o Cr, Mo, V, Ti, W, Nb, Zr e o Ta.

- Outra classe de elementos de liga é a classe dos elementos de liga que não formam precipitados, permanecendo assim em solução sólida. Um exemplo de elemento de liga que apresenta esse efeito é o silício (Si) que não forma carbonetos e dificulta a formação de cementita mesmo quando a austenita se encontra supersaturada em carbono. Deste modo, no caso do efeito do silício, apesar de concentrada em carbono, torna a sua decomposição da austenita para cementita mais lenta induzindo a estabilização temporária da austenita em temperatura ambiente. Outros elementos que também exercem essa função: Al, P, Ni e Cu^[5].

2.3 Aços microligados destinados ao forjamento

Com o propósito de reduzir a quantidade de elementos de liga utilizados nos aços destinados ao forjamento, surge a proposta de adicionar elementos microligantes com o objetivo de refinar a estrutura de ferrita e perlita ou para induzir a formação de uma microestrutura totalmente ou predominantemente bainítica no resfriamento controlado. Quando a composição química de uma liga é projetada para um determinado processo e a temperabilidade ajustada, uma microestrutura de interesse pode ser obtidas durante o resfriamento controlado (**Figura 2.3**), suprimindo assim a necessidade de tratamento térmico, implicando diretamente no custo final para produção do produto^[2]. Por esta rota de processamento, pode-se alcançar tensões de escoamento que podem variar de 500 a 1200 MPa sem o decaimento da tenacidade e adicionalmente com melhorias em relação às propriedades de fadiga, usinabilidade e soldabilidade^[1].

Para o processo de resfriamento contínuo subsequente ao forjamento (**Figura 2.3**), é necessário que seja conhecida a cinética e os subprodutos oriundos da decomposição da austenita quando a peça é resfriada em diferentes meios, ou seja, sob diferentes velocidades de resfriamento. Para se conhecer a cinética de transformação

Figura 2.3: Proposta para retirada da etapa de tratamento térmico pós conformação. A figura apresenta o ciclo térmico de um material forjado seguido de um resfriamento controlado, onde a energia térmica do reaquecimento para conformação é aproveitada para obter a microestrutura desejada após a conformação. Adaptado: ASM Handbook vol. 14 : Forging and Forming^[1].

de fases no resfriamento contínuo de um aço, o diagrama CRC (curva de resfriamento contínuo) da liga deve ser construído, sendo assim possível prever qual microestrutura será predominante para diferentes velocidades de resfriamento.

Quando tratamos de aços microligados cuja microestrutura é obtida por resfriamento contínuo, algumas considerações devem ser tomadas, tais como condições de austenitização (tempo e temperatura) e como o material é estocado durante o resfriamento diretamente após a conformação. O tempo e temperatura de austenitização deve ser dimensionado de tal maneira que garanta que a fração desejada dos elementos de liga estejam dissolvidos antes da conformação^[7]. O meio em que o material é estocado durante o resfriamento logo após o forjamento deve ser também dimensionado, pois o mesmo interfere diretamente nas condições e velocidades de resfriamento do material e por consequência nos produtos resultantes da decomposição da austenita.

Aços microligados para o forjamento estão sendo desenvolvidos e utilizados com maior frequência ao passar do tempo principalmente em aplicações de elevado desempenho. As aplicações mais comuns dessa classe de aços incluem componentes de motores (engrenagens, molas, virabrequins, transmissão) até componentes para suspensões. Na maioria das vezes, essas aplicações utilizam micro adições de elementos de liga forte formadores de carbonitretos (Nb e V), para que o ganho de resistência mecânica aconteça pelo mecanismo de precipitação e refino de grão. A melhoria das propriedades mecânicas pode ser considerada bastante sensível à adição desses elementos microligantes, sendo que algumas adições centesimais em massa

garantem um significativo aumento de tensão de escoamento sem perda de tenacidade^[7-9].

As primeiras ligas microligadas desenvolvidas destinadas ao forjamento apresentavam microestrutura prioritária ferrita e perlita obtida por resfriamento contínuo e foram apresentadas como uma alternativa de baixo custo em relação aos aços temperados e revenidos.

Originalmente, esta classe de aços apresenta teores de vanádio de 0,1 a 0,4 %. Durante o forjamento a quente (aproximadamente a 1150 °C), o vanádio é encontrado em solução na austenita e precipita no resfriamento, resultando em uma microestrutura ferrítica perlítica com precipitados (carbonetos e carbonitretos de vanádio) finos e dispersos. Por não ser realizado tratamento térmico pós-conformação, essa classe de aços, apesar de apresentar tensão de escoamento inferior aos aços tratados termicamente, se apresenta com vantagens sobre os aços temperados e revenidos, pois elimina a necessidade de tratamento térmico^[10].

As restrições com relação aos parâmetros de processo e composição estão atreladas predominantemente ao teor de carbono e temperaturas de processo, as quais influenciam fortemente na dissolução e precipitação das espécies microligantes. Um ponto importante a ser destacado é a temperatura de reaquecimento antes do processo de conformação, esta temperatura em combinação com as proporções de microligantes do material exerce grande influência na dissolução dos elementos de liga e sobretudo na quantidade de elemento de liga disponível para precipitações subsequentes, comportamento o qual é bastante conhecido pelos produtos de solubilidade onde contém informações sobre como são encontrados os elementos microligantes para uma determinada temperatura, se estão em solução sólida ou na forma de precipitados^[8, 11].

Além dos aços microligados com elementos forte formadores de precipitados (nióbio e/ou vanádio) outro elemento microligante pode ser utilizado nesta classe de aços com a finalidade do aumento de temperabilidade, o boro. O boro é adicionado ao aço em pequenas proporções (até 0,035% em massa) para evitar a nucleação de grãos de ferrita nos contornos de grão.

2.3.1 Efeito dos elementos microligantes

Originalmente, as micro adições de elementos de liga (<0,1% em massa) eram comumente aplicadas em sua grande maioria em aços cuja microestrutura é exclusiva-

mente ferrítica/perlítica, porém atualmente as micro adições de elementos de liga também estão sendo aplicadas em aços que apresentam microestrutura prioritariamente bainítica. Essas adições são geralmente de nióbio, vanádio e boro que garantem um aumento de propriedades mecânicas (tensão de escoamento e tenacidade) sem a adição de outros elementos, tais como carbono e manganês^[12].

Diversos estudos da década de 60 avaliaram o efeito do nióbio e vanádio nas propriedades mecânicas de aços estruturais já produzidos e mostraram que quantidades menores que 0,1% de nióbio e vanádio aumentam a resistência mecânica de maneira significativa de aços Fe-C-Mn sem modificação no processamento^[13]. Desta maneira, é possível reduzir o teor de carbono dessa classe aços e com isso melhorar as propriedades do material quanto à soldabilidade e tenacidade, pois a redução de tensão de escoamento atribuída à redução do teor de carbono é compensada com o ganho de tensão de escoamento atribuído à adição dos microligantes.

As propriedades mecânicas dos aços desta classe não são atribuídas apenas aos precipitados, mas também de como esses elementos adicionados em pequenas quantidades influenciam no impedimento para o crescimento dos grãos austeníticos, fato que depende das condições de processamento do mesmo (principalmente da temperatura e tempo de reaquecimento). O desenvolvimento de processos de conformação com melhores controles dos parâmetros associado com o desenvolvimento de novas ligas microligadas mostrou ser uma boa alternativa para atingir propriedades mecânicas elevadas diminuindo de maneira gradual o teor de carbono^[12].

Os elementos microligantes não são adicionados exclusivamente com o objetivo de formar precipitados. O boro é um elemento que apesar de ter significativa facilidade para precipitação (nitretos e carboboretos), é interessante que não precipite e conserve em solução sólida. O seu mecanismo de aumento de temperabilidade ainda é estudado no momento^[14], porém é admitido como consenso que o boro é um elemento que apesar de ser classificado como substitucional, possui relativa mobilidade na estrutura austenítica e facilidade para segregar nos contornos de grão da estrutura austenítica, evitando assim a nucleação de ferrita alotriomórfica. Para o Boro segregar para o contorno de grão austenítico e exercer tal atividade, deve-se garantir a presença do mesmo em solução sólida.

2.3.2 Aços microligados ao nióbio

O principal mecanismo de endurecimento dos aços microligados ao nióbio é o endurecimento por restrição do crescimento dos grãos austeníticos. Nesta classe de aços, o ganho em tensão de escoamento e tenacidade é atribuído à restrição do crescimento do grão austenítico e pela presença de partículas de segunda fase (carbonetos e carbonitreto de nióbio). É importante ressaltar que o ganho em resistência mecânica atribuída à precipitação de carbonitreto de nióbio depende principalmente da dimensão, fração volumétrica e dispersão dos precipitados.

Em relação aos precipitados de vanádio, os precipitados de nióbio são mais estáveis e por isso são formados em temperaturas superiores em relação às temperaturas de decomposição da austenita, combinando assim o ganho de resistência por precipitação de partículas de segunda fase com ganho de resistência por controle de tamanho de grão austenítico^[11].

Adições usuais de nióbio podem variar de 0,02 a 0,05% em massa e apresentar significativas melhoras em propriedades mecânicas. Em comparação com o vanádio, esse teor de adição é cerca de 1/3 da adição ótima de vanádio. O gráfico abaixo (**Figura 2.4**) mostra o ganho de resistência mecânica (tensão de escoamento) em função do teor de nióbio e da dimensão dos precipitados^[11].

Figura 2.4: Relação do aumento da tensão de escoamento com o teor de nióbio e tamanho dos precipitados. Adaptado: DAVIS, J.R. Alloying, Understanding the Basics: High-Strength Low-Alloy Steels^[11].

Apesar da relação variar com a dimensão e dispersão dos precipitados, na liter-

atura é possível encontrar relações de ganho em resistência mecânica por quantidade de nióbio adicionado, esta relação é de 35 a 40 MPa em ganho de tensão de escoamento por 0,01 % de nióbio adicionado.

Como mencionado, o nióbio é conhecido como um elemento forte formador de precipitados, porém pode exercer influências quando também presente em solução sólida, não precipitado.

A cinética de transformação de fases de origem difusional, tal como ferrita e perlita pode ser atrasada quando a liga em questão contém nióbio em solução sólida. Para nuclear e crescer as fases provenientes da decomposição da austenita em alta temperatura é necessário que haja movimentação de átomos de carbono por difusão. Quando átomos de nióbio estão em solução sólida, processos difusionais são dificultados devido às distorções elásticas da rede cristalina causadas pela presença de átomos de nióbio na posição dos átomos de ferro, atrasando assim a nucleação e crescimento destas fases. Além disto, dois outros mecanismos podem exercer influência na cinética de transformação de fases: o efeito termodinâmico que um forte formador de carboneto provoca diminuindo o potencial para precipitação da cementita por exemplo, e a segregação dinâmica destes solutos em interfaces em movimento, provocando intenso efeito de arraste de soluto que diminui a mobilidade das mesmas.

No diagrama CRC, tal atraso pode ser observado pela tendência da região que descreve as transformações de elevada temperatura (ferrita e perlita) se desloque para tempos mais longos ^[15].

Estudos relatam que o efeito do nióbio em atrasar a transformação bainítica pode ser mais pronunciado quando o teor de carbono da liga é aumentado ^[16]. Para um dado teor de carbono fixo, ao crescer o teor de nióbio de 0,05 para 0,1%, a temperatura de início da transformação bainítica (B_s) pode variar de 600 para 550 °C por exemplo ^[17].

Com relação à precipitação de carbonitreto, um estudo recente onde são consideradas as orientações cristalográficas entre precipitado e matriz ^[18] em aços de baixo carbono (0,02 %C – 0,08 %Nb) mostra que carbonitreto de nióbio podem ser precipitados inclusive em baixas temperaturas após a transformação bainítica. Apresentando assim uma microestrutura onde a matriz é prioritariamente bainítica com a presença de precipitados finos de carbonitreto de nióbio no interior das agulhas de bainita.

O mesmo trabalho que relacionou as direções cristalográficas entre precipitados e matriz, e mostra que tais precipitados são encontrados em sítios preferenciais onde

há maior densidade de discordâncias, indicando assim o efeito de precipitação induzida por deformação. Efeito que pode ser explicado pelo aumento da mobilidade dos átomos de carbono em uma estrutura que apresenta defeitos cristalinos (lacunas e discordâncias), facilitando assim a difusão e nucleação de carbonetos^[19]. Quando a temperatura é naturalmente reduzida durante o resfriamento, a supersaturação desses elementos aumenta e a cinética de precipitação é favorecida.

Um estudo de 2015^[15], onde é avaliada a influência do nióbio no resfriamento contínuo mostra o efeito do mesmo na curva de resfriamento contínuo, onde a partir de uma liga base, o autor realiza adições graduais de 140 a 800 ppm de nióbio e então constrói o diagrama de resfriamento contínuo para as três ligas. O efeito observado é o atraso na cinética dos produtos de temperaturas intermediárias (bainita), porém o efeito é mais pronunciado para produtos de elevada temperatura. A **Figura 2.5** mostra os resultados obtidos pelo trabalho, onde é possível observar o efeito do nióbio na cinética de decomposição da austenita.

Figura 2.5: Efeito do Nióbio na cinética de transformação de fase durante o resfriamento contínuo. Fonte: The Effect of Nb on the Continuous Cooling Transformation Curves of Ultra-Thin Strip Cast Steels^[15].

2.3.3 Aços microligados ao boro

A temperabilidade em aços é uma propriedade a qual representa a dificuldade ou supressão à formação de produtos de decomposição da austenita de elevada temperatura, ou seja, a capacidade do aço em atrasar a formação principalmente de ferrita e perlita. Essa propriedade é estudada a fim de verificar a eficiência de elementos de liga em realizar tal função.

Tradicionalmente, o elemento mais utilizado para aumentar a temperabilidade de aços é o molibdênio que atua em transpor a transformação ferrítica/perlítica para tempos mais longos tanto para tratamentos isotérmicos quanto para resfriamentos contínuos. Apesar da eficiência constatada do molibdênio, o boro pode ser utilizado de maneira conjunta ou não para desempenhar esta mesma função.

Segundo Wang^[14], o boro atua de duas diferentes maneiras para aumento da temperabilidade (na nucleação e crescimento de microconstituintes de elevada temperatura):

- Devido ao seu raio atômico, o boro tem relativa mobilidade na microestrutura comparando com elementos substitucionais e por isso apresenta grande facilidade em segregar para o contorno de grão austenítico reduzindo a energia livre dos contornos para a nucleação de ferrita alotriomórfica e perlita^[14]. Este efeito é denominado na literatura como *poison effect* ou envenenamento dos contornos de grão.
- Mesmo em pequenas quantidades, o boro diminui significativamente a difusividade dos elementos (incluindo do ferro), deste modo tornando a cinética de nucleação de ferrita e cementita mais lenta. Este efeito pode ser ainda aumentado quando o boro é adicionado conjuntamente com molibdênio.

O boro é um elemento de liga que possui grande afinidade com nitrogênio, ou seja, apresenta facilidade em formar nitretos do tipo BN e como os mecanismos de aumento de temperabilidade atrelados à adição de boro citados acontecem quando o boro se encontra em solução sólida, é necessário utilizar estratégias que evitem a sua precipitação para garantir que o mesmo se encontre em solução sólida. Para isto, a estratégia geralmente aplicada é a adição de outros elementos que apresentam maior tendência em formar nitretos em relação ao boro. O elemento de liga geralmente adicionado para desempenhar tal função é o titânio. Sendo assim, quando o titânio é adicionado juntamente com boro, parte do nitrogênio disponível na liga é retirada de solução para formação de nitretos de titânio ao invés da formação de nitretos de boro, aumentando assim a disponibilidade do boro em solução.

Em um artigo publicado em 2012^[20], foi estudada a influência do boro quando adicionado de maneira isolada e a influência do boro quando adicionado conjuntamente com titânio. O estudo foi conduzido por meio da construção de curvas TTT para um aço base, aço base com adição de boro e aço base com adição de boro e titânio.

Os resultados são apresentados na **Figura 2.6**, onde é possível observar o efeito do boro em atrasar as transformações de fase e do aumento de eficiência do mesmo quando adicionado juntamente com titânio. O atraso das transformações de fase é observado tanto para reações de elevada temperatura (ferrita e perlita), tanto para temperaturas intermediárias (bainita), porém com maior efeito nas transformações de elevada temperatura.

Figura 2.6: Influência do B e B+Ti na cinética de decomposição isotérmica da austenita. Adaptado: Effect of boron on the isothermal bainite transformation. Fonte: Effect of boron on the isothermal bainite transformation^[20].

Além da facilidade da formação de nitretos, o boro pode formar carboboretos de ferro do tipo $\text{Fe}_{26}(\text{B}, \text{C})_6$ que precipitam geralmente nos contornos de grão, induzindo assim um efeito não desejado. Deste modo, o teor de boro adicionado em aços deve ser projetado de modo que a efetividade em aumentar a temperabilidade do mesmo seja otimizada. O estudo da otimização em aumento de temperabilidade pelo boro foi realizado por MELLODY et.al.^[21] onde o mesmo varia o teor de boro adicionado em um aço baixo carbono e relaciona com a sua temperabilidade. O resultado deste trabalho é apresentado na **Figura 2.7**.

No trabalho de Melloy^[21] foi constatado um significativo aumento de temperabilidade com o aumento do teor de boro, porém quando adicionamos 25 ppm temos um decréscimo de temperabilidade até 60 ppm onde a temperabilidade permanece constante com o aumento do teor do mesmo. Este comportamento foi explicado pelo fato de que temos um teor de boro o qual a partir dele é favorecida a precipitação de carboboretos de ferro, anulando assim o efeito de aumento de temperabilidade por

Figura 2.7: Efetividade do boro no aumento da temperabilidade. Fonte: Optimizing the boron effect^[21].

meio do mesmo.

2.3.4 Aços Microligados ao nióbio e boro (Nb+B)

Tamehiro^[22] estudou o efeito do boro, nióbio e titânio na decomposição da austenita e indicou que as adições destes elementos de maneira separada apresentam um efeito em retardar a decomposição da austenita em subprodutos de elevada temperatura (ferrita e perlita) e mostrou que quando combinados, apresentam um efeito sinérgico com um significativo aumento de temperabilidade. Estes elementos combinados podem apresentar um efeito em suprimir a formação de fases de elevada temperatura (ferrita e perlita) durante o resfriamento contínuo mesmo quando o material é submetido a velocidades lentas de resfriamento sem alterar de maneira significativa a cinética de transformação bainítica.

Estudos recentes atribuem o efeito sinérgico da adição de nióbio e boro ao fato de cada elemento exercer funções distintas na nucleação e crescimento de fases que são formados em elevada temperatura^[23].

O nióbio, quando em solução sólida, atua principalmente na redução da mobilidade dos átomos de carbono e ferro por diminuir a difusividade do meio, atrasando assim a cinética dos fenômenos dependentes de difusão, tais como nucleação e crescimento

de fases formadas em alta temperatura (ferrita e perlita). Já o Boro atua principalmente no atraso de nucleação das fases difusionais pelo fenômeno *poison effect*, aniquilando assim possíveis sítios de nucleação de fases formadas em elevada temperatura.

O efeito sinérgico de ambos os elementos pode ser observado em curvas de resfriamento contínuo, onde a adição dos elementos atrasa significativamente a cinética de transformação da ferrita e perlita, tal efeito pode ser observado na **Figura 2.8** apresentada no trabalho de Zhu 2011^[23].

Figura 2.8: Efeito sinérgico do boro e nióbio na cinética de decomposição da austenita sob resfriamento contínuo. Adaptado: Effect of B and B+Nb on the bainitic transformation in low carbon steels^[23].

A influência na cinética de transformação de fases é observada pelo distanciamento da curva de transformações de elevada temperatura (ferrita e perlita) para maiores tempos de resfriamento, aumentando assim o intervalo de taxas de resfriamento que conferem ao material uma estrutura prioritariamente bainítica.

Sabe-se que em materiais forjados resfriados de maneira contínua é possível induzir um intervalo grande de taxas de resfriamento dependendo da geometria do conformado. Geralmente o núcleo de peças forjadas resfria sob taxas significativamente mais lentas do que a superfície. Sabendo que cada taxa de resfriamento pode induzir a formação de diferentes produtos de decomposição da austenita, pode-se observar uma variação de microestruturas (ferrita, perlita, bainita e martensita) dependendo da posição de análise do produto conformado. Cada microestrutura formada confere à região uma determinada propriedade mecânica gerando assim um gradiente de propriedades, fato que pode ser prejudicial principalmente quando o mesmo é submetido a fadiga mecânica, neste caso possíveis trincas decorrentes às solicitações cíclicas

podem nuclear em fases menos tenazes e se propagar no material.

2.3.5 Adição de molibdênio

Tradicionalmente, o molibdênio é elemento de liga mais utilizado quando é almejado o aumento de temperabilidade em uma determinada liga e a aplicação do mesmo é realizada devido a sua elevada eficiência para desempenhar tal função^[24–26]. Apesar da sua incontestável eficiência, dois pesquisadores mostraram que a efetividade do molibdênio é afetada dependendo dos elementos de liga adicionados em conjunto^[25, 27].

O principal efeito do molibdênio em aumentar a temperabilidade dos aços, diferentemente do boro, é pela sua atuação quando em solução sólida em dificultar a mobilidade dos elementos de liga na microestrutura^[28], ou seja, diminui a difusividade do meio (afetando principalmente a mobilidade do carbono). Deste modo, por atuar na redução da difusividade dos elementos de liga, atrasa as transformações que são dependentes puramente de difusão.

Outra abordagem realizada por Aaronson e Kinsman justifica o efeito do molibdênio pela sua alteração na estabilidade termodinâmica da austenita. Neste caso, os autores explicam a diminuição da temperatura de decomposição da austenita pelo aumento da estabilidade termodinâmica da mesma, sendo assim mais estável em menores temperaturas e induzindo a transformação em baixa temperatura.

Um dos elementos de liga afetado pela adição do molibdênio é o boro. Como mencionado na **Figura 2.7**, o decaimento da temperabilidade com o aumento da concentração de boro (para concentrações acima de 30 ppm) é atrelado à precipitação de carboboretos de ferro ($\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$) os quais atuam como sítios preferenciais de nucleação de ferrita, fato que deteriora a temperabilidade da liga em questão^[29]. Neste caso, para maximizar a eficiência do boro em aumentar a temperabilidade do material, o molibdênio é adicionado por diminuir a mobilidade dos elementos de liga na estrutura, atrasando e dificultando a nucleação destes precipitados, apresentando assim um efeito sinérgico entre boro e molibdênio no aumento da temperabilidade.

O molibdênio também interage com o nióbio em aços em que ambos são adicionados conjuntamente. Em um trabalho sobre aços resistentes ao fogo publicado na década de 90^[30], o autor analisa os precipitados de carbonitreto de nióbio em um aço contendo Nb-Ti e Nb-Ti-Mo. Sob uma análise de distribuição de tamanho de precipitados, o aço que contém molibdênio apresenta uma distribuição de tamanho

de precipitados mais estreita e deslocada para menores tamanhos, levando assim ao autor concluir que o molibdênio refina e impede o coalescimento dos mesmos. O mecanismo proposto para tal refino é relacionado com o efeito do molibdênio em impedir a aniquilação de discordâncias (mecanismo que depende de difusão) e aos carbonitreto de nióbio precipitarem em regiões de maior densidade de discordâncias; assim, a adição do molibdênio induz a nucleação de carbonitreto de nióbio. Outra abordagem realizada pelo mesmo autor^[30] é a termodinâmica, onde o mesmo cita que o molibdênio aumenta a energia motriz (*driving force*) para nucleação dos precipitados de nióbio.

Neste mesmo trabalho^[30], outra influência do molibdênio foi constatada, o impedimento do coalescimento dos precipitados de carbonitreto. Foi observado pela técnica *atom probe*, a qual analisa pontualmente a composição química da região analisada, que há uma deposição de uma fina camada de molibdênio sobre os carbonitreto de nióbio, impedindo assim o coalescimento dos precipitados mesmo em elevadas temperaturas (600 a 700 °C).

2.4 Solubilidade do Nióbio

Como mencionado, os elementos de liga podem influenciar de diferentes maneiras na cinética das transformações de fase. O nióbio se dissolve na austenita e precipita em temperaturas superiores às temperaturas tradicionais de decomposição da austenita e pode influenciar nas transformações de fase de diferentes maneiras dependendo se está presente em solução sólida e precipitado.

Caso seja necessário avaliar a contribuição do nióbio em aumentar a temperabilidade de uma determinada liga, é importante prever e/ou medir a quantidade de nióbio em solução e precipitado em temperaturas que precedem as transformações de fase.

O trabalho em questão visa apresentar a influência dos elementos de liga na temperabilidade de aços destinados ao forjamento, deste modo torna-se necessário medir e/ou prever a fração de nióbio em solução. Este trabalho adotou diferentes métodos para prever o teor de nióbio após o ciclo térmico de austenitização adotado.

As técnicas adotadas para a previsão foram: Thermocalc[®] e produto de solubilidade. Além das previsões que utilizam dados termodinâmicos para previsão de temperaturas de solubilização de precipitados de Nb (Thermocalc[®]) e dados empíricos (produtos de solubilidade).

2.4.1 Thermocalc

Previsões realizadas pelo Thermocalc[®] utilizam como referência funções termodinâmicas armazenadas em um banco de dados que avalia a energia livre de Gibbs para formação de precipitados de nióbio em função da temperatura a partir da composição química da liga e fornece a concentração de nióbio na austenita em função da temperatura.

Neste caso é importante citar que os cálculos termodinâmicos realizados pelo Thermocalc[®] a partir da composição química da liga são resultados obtidos exclusivamente apenas considerando o equilíbrio termodinâmico e não leva em consideração a cinética necessária para alcançar o equilíbrio, ou seja, caso o Thermocalc[®] realize uma previsão de um determinado teor de nióbio em solução para uma dada temperatura, o fato do material atingir esta temperatura não significa que o teor previsto estará em solução, pois para o processo de dissolução existe uma cinética associada a ele, sendo assim necessário respeitá-la para alcançar o equilíbrio termodinâmico.

2.4.1.1 Produto de solubilidade

Correlacionando as informações termodinâmicas (entalpia da formação de precipitados por exemplo) e dados empíricos, este trabalho também realizou a previsão do teor de nióbio em solução por produtos de solubilidade.

A fração volumétrica dos precipitados, no caso carbonitreto de nióbio Nb(C,N), depende da solubilidade do elemento formador de carboneto na austenita (no caso, o nióbio), da solubilidade na microestrutura subsequente à decomposição da austenita (ferrita por exemplo) e facilidade em formação dos precipitados em função da temperatura. Para casos mais simples, em sistemas ternários do tipo Fe-C-M (M como elemento forte formador de carboneto do tipo M_mC_n , é possível encontrar relações como é mostrado na **Equação (2.2)**.

$$[M]^m[C]^n = K \quad (2.2)$$

Onde [M] e [C] são frações molares dos elementos em solução e a constante K é o produto de solubilidade que pode ser representado pela equação **Equação (2.3)**:

$$K = K_0 \exp \frac{-\Delta H}{RT} \quad (2.3)$$

onde K_0 é constante e ΔH é a entalpia de formação do carboneto M_mC_n .

Os diagramas podem ser representados como isotermas de solubilidade. Nesses diagramas, temos a temperatura fixa e variamos os teores de carbono (C) e o elemento formador de carboneto (M). O modelo que descreve tal curva é descrito na **Equação (2.4)**. Este modelo de equação possui constantes que são determinadas de maneira empírica e é apresentado em diversos trabalhos, desde trabalhos teóricos a trabalhos experimentais, porém para cada autor, por trabalhar com diferentes conjuntos de ligas, os coeficientes que determinam a equação se alteram. Neste trabalho, utiliza-se os coeficientes apresentados no trabalho de Lakshmanan^[31] como referência por determinar constantes em um conjunto de ligas similares à base de composição química das ligas utilizada neste trabalho. Utilizando a equação proposta por Lakshmanan^[31], foi plotado um exemplo de gráfico apresentado abaixo na **Figura 2.9**.

$$\log [Nb][C] = 3,4 - \frac{7920}{T_K} \quad (2.4)$$

Figura 2.9: Exemplo do produto de solubilidade do nióbio na austenita a 1180°C.

O produto de solubilidade é apresentado por isotermas (**Figura 2.9**) em curvas de formato parabólico que divide o diagrama em duas regiões (carbonitretos precipitados + austenita e nióbio em solução na austenita). Para leitura do diagrama, é estabelecida a relação mássica estequiométrica entre os elementos, neste caso carbono e nióbio na proporção 1:1 em mol ou 7,75:1 em massa. A partir da relação mássica, é traçada uma reta cujo coeficiente angular é a relação mássica entre os elementos em questão. Esta reta é posicionada no teor do elemento de liga encontrado no eixo horizontal (neste caso, teor de carbono 0,2% em massa) e no ponto em que esta reta tocar a parábola referente ao produto de solubilidade, é possível ler o teor de nióbio que se encontra em solução. Como exemplo, neste caso, a 1180 °C, pela leitura do produto de solubilidade proposto por Lakshmanan^[31], temos 350 ppm de Nb em solução para um aço de 0,2 % em massa de carbono. Neste caso hipotético, caso a liga apresentasse em sua composição química um teor de nióbio maior que 350ppm, a diferença será encontrada na forma de precipitado.

2.5 Bainita

O diagrama Fe-C é uma ferramenta de estudo utilizada desde o início do século passado por metalurgistas, onde o mesmo prevê as estruturas provenientes da decomposição da austenita no equilíbrio: ferrita e carbonetos (cementita). Na época em que o diagrama foi proposto, também era sabido que após um resfriamento abrupto da austenita (têmpera) era possível obter compostos aciculares e quando realizado tratamento térmico em baixas temperaturas após a têmpera (revenimento) era possível obter também ferrita e cementita^[32]. Sob este cenário, no início da década de 20, pesquisadores como Bain e Davenport^[33] Robertson^[34] e Hultgren^[35] demonstraram por meio de estudos de decomposição isotérmica que agregados finos de ferrita e cementita denominados de sorbite e troostite (posteriormente denominada bainita) são formados diretamente a partir da austenita.

Os estudos destes pesquisadores também mostraram por meio da metalografia as diferenças entre os produtos de alta temperatura (ferrita e perlita), de baixa temperatura (martensita) e de temperaturas intermediárias de morfologia acicular contendo carbonetos dispersos em uma matriz ferrítica^[32].

Com relação à estrutura formada sob temperaturas intermediárias, metalurgistas a descreveram de diferentes maneiras desde sua primeira constatação e registro em 1930 na publicação de Davenport e Bain^[33] onde a mesma é nomeada como troostita e descrita como “um produto não definido de aparência escura o qual é formada por uma transformação acicular com um crescimento não radial ou nodular a partir da decomposição da austenita sob temperaturas intermediárias em relação à ferrita e martensita”. Desde então, a estrutura que futuramente seria nomeada de bainita vem sendo descrita de diferentes maneiras do ponto de vista cinético e termodinâmico quando se diz respeito à nucleação e crescimento. Com relação aos mecanismos de formação da bainita, pesquisadores se dividem quanto ao mecanismo proposto, se acontece por mecanismos difusionais ou adifusionais.

A controvérsia entre as diferentes teorias existe desde que a estrutura bainítica foi identificada pela primeira vez no trabalho de Bain e Davenport em 1930^[33]. A **Figura 2.10** é uma reprodução da micrografia apresentada no trabalho onde destaca a fase registrada e definida pelos autores como: “microestrutura escura acicular”; na época, foi sugerido que tal transformação ocorreria antes da precipitação dos carbonetos por um processo semelhante à transformação martensítica (não difusional).

Figura 2.10: Micrografia original da martensita-troostite registrada do trabalho de Davenport e Bain^[33].

A teoria do mecanismo não difusional da transformação bainítica foi primeiramente proposta por Hultgren em 1926^[36] quando o mesmo descreve a estrutura como “agulhas de troostite”. Em 1930, no trabalho de Bain e Davenport^[33], é realizada a primeira ligação direta do mecanismo de transformação não difusional da bainita, onde nomeiam a estrutura como “martensita-troostite” e desde então a bainita é associada com a estrutura martensítica^[37, 38].

Como exemplo de mecanismo de crescimento das estruturas aciculares por saturação da austenita em carbono, em 1936 Vilella^[39] propôs um mecanismo de crescimento rápido de placas denominadas “ferrita supersaturada”, a qual rejeita carbono para a redondeza durante seu crescimento sob uma velocidade que depende da temperatura. Nesta proposição, Vilella acreditava que o mecanismo acontecia em milionésimos de segundo. Em seu trabalho, Vilella toma como referência as ideias de Bain e Davenport^[33] para compor uma teoria de crescimento não difusional, ou seja, uma teoria de transformação não difusional.

Em um artigo publicado no início da década de 30, o qual o foco era estudar estruturas intermediárias à ferrita/cementita e martensita Robertson fez a primeira observação direta da estrutura bainítica, porém não conseguiu identifica-la como uma nova estrutura^[34]. Em seu trabalho, Robertson detalhou seu estudo na relação entre esses microconstituintes e a taxa de resfriamento seguido de diversas micrografias as quais ele observava uma estrutura escura e acicular difícil de ser identificada. Robertson^[34] realizou uma comparação entre bainita e perlita, sugerindo que uma mudança na estrutura cristalográfica só pode acontecer envolvendo sítios de nucleação (heterogênea). Dentre suas diversas conclusões, ele se demonstrou convencido que o crescimento de estruturas similares à ferrita de Widmanstätten é limitado pela

difusão do carbono. Após essas constatações, muitos trabalhos foram publicados no sentido de concordar com as hipóteses de Robertson com relação ao crescimento da bainita controlado por difusão^[35, 40–42].

Após a classificação da bainita em duas diferentes morfologias (superior e inferior) foi possível propor uma teoria que incorporasse os dois mecanismos de transformação existentes até então. Desta maneira, foi sugerido que a bainita superior é formada por controle difusional, enquanto o crescimento da bainita inferior é controlado por cisalhamento do reticulado^[40].

Uma abordagem termodinâmica e cinética foi realizada por Hultgren em seu trabalho publicado em 1947^[35] o qual aborda o conflito com relação à definição do mecanismo da transformação bainítica ter origem não difusional ou difusional. Hultgren analisou formas de curvas TTT de diferentes aços e a presença de duas formas em “C” sugeriram a ele que dois mecanismos diferentes estavam atuando durante a transformação. Hultgren acreditava que o mecanismo de formação da bainita era difusional e para verificar esta teoria analisou a presença de elementos de liga intersticiais nas fases (ferrita, perlita e bainita). Como resultado, a cementita e a perlita apresentaram uma maior concentração de elementos de liga intersticiais em relação à bainita. Como era sabido que a ferrita e perlita eram fases que são formadas por mecanismos difusionais, a sua constatação contradisse sua teoria de formação da bainita por mecanismos difusionais. Essa observação levou Hultgren a constatar que elementos de liga substitucionais não participam da transformação bainítica.

Um ano antes da publicação de Hultgren, em 1946, Zener publicou o seu artigo clássico sobre a decomposição da austenita, onde o mesmo assume que a transformação bainítica depende diretamente de mecanismos difusionais^[43]. Em seu trabalho, Zener classificou os elementos de liga em ordem de retardo na cinética da transformação bainítica e notou que esta ordem era similar à ordem de elementos que retardam a transformação martensítica, implicando assim que existia alguma relação entre o mecanismo de formação das fases. Em seu trabalho, Zener também observou que alguns elementos favorecem a formação de perlita e não da bainita e martensita.

A classificação da influência dos elementos de liga proposta por Zener foi baseada em um trabalho publicado por Davenport^[33] e teve como objetivo esclarecer o efeito dos elementos de liga intersticiais na transformação isotérmica. Em seu trabalho, Davenport também investigou a intensidade com que os elementos de liga retardam a formação da martensita e bainita, avaliando a tendência dos elementos em formar

carbonetos e percebeu que a intensidade em que os elementos retardam a transformação é proporcional à sua tendência em formar carbonetos. Danvenport percebeu que elementos como cromo, molibdênio e vanádio limitam predominantemente a formação da perlita, enquanto isso o cobalto apresenta o efeito inverso.

A conclusão de Zener foi que os elementos de liga que formam precipitados (carbonetos, nitretos e carbonitretos) durante a transformação perlítica ou segregam durante a decomposição da austenita, retardam a transformação bainítica. O efeito desses elementos de liga na transformação bainítica ou martensítica não era relacionado com a nucleação e sim com a energia livre disponível para a transformação, deste modo, os elementos de liga influenciariam na energia livre do sistema durante o crescimento de produtos difusionais.

Em seu trabalho, Zener considerou a termodinâmica para que pudesse assim calcular a energia livre do sistema e explicar o crescimento da bainita por meio da quantificação da temperatura T_0 . A temperatura T_0 é a temperatura para cada composição em que tanto a austenita quanto a ferrita de mesma composição possuem a mesma energia livre de Gibbs. Zener propôs que a T_0 fosse a temperatura máxima possível para a transformação de fase acontecer sem alteração de composição química. Zener utilizou a temperatura T_0 como meio para indicar o grau da transformação, ou seja, indicar qual é a fração transformada em função da temperatura, quanto maior o super-resfriamento em relação à temperatura T_0 , maior seria a fração transformada.

Além de Zener, a influência da temperatura T_0 na transformação bainítica foi também explorada por Wever e Lange^[44], em seu trabalho é realizada uma série de considerações a respeito da energia livre do sistema e do diagrama de fases assim como mostra a **Figura 2.11**.

Antes da proposição da temperatura T_0 , a transformação bainítica era observada com um fenômeno difícil de ser explicado (principalmente o fenômeno da reação incompleta). Este fenômeno era observado quando uma amostra era austenitizada e então rapidamente era submetida a uma temperatura inferior à temperatura B_s , fornecendo assim condições para que a transformação bainítica aconteça de maneira isotérmica. Neste caso, quando o material atinge temperaturas inferiores a B_s prontamente inicia-se a transformação bainítica.

Durante a transformação bainítica isotérmica, uma subunidade de bainita supersaturada em carbono cresce na austenita e assumindo que não há formação de carbonetos durante a decomposição da austenita, o excesso de carbono rejeitado para

Figura 2.11: Esquema mostrando como a T_0 determina a temperatura B_s e como se relaciona a curva TTT e diagrama de fase.

Figura 2.12: Ilustração da T_0 plotada no diagrama de energia livre de Gibbs.

a austenita durante o crescimento dessa subunidade aumenta a concentração de carbono da austenita próxima da interface de crescimento. A próxima subunidade de bainita deve ser nucleada e crescida em uma austenita levemente mais rica em carbono em relação à primeira unidade de bainita, sendo assim, considerando que a energia disponível para a transformação bainítica é proporcional ao superresfriamento em relação à temperatura T_0 , esta segunda subunidade possui uma energia disponível para transformação ligeiramente menor devido ao decaimento da temperatura T_0 com o aumento da concentração de carbono. Com a observação da **Figura 2.12**, para uma temperatura fixa, pode-se inferir que na medida em que a concentração de carbono aumenta, a energia livre disponível para a transformação bainítica diminui até chegar a zero na linha T_0 e nenhuma fração de austenita irá transformar sem variação

de composição química, pois para esta composição a temperatura será superior ao T_0 . Após um determinado tempo sob a mesma temperatura, a região próxima à interface difunde carbono para regiões distantes da interface e então a concentração do mesmo diminui, fornecendo assim condições para nucleação de novas subunidades de bainita. Este tempo necessário para a difusão de carbono logo a frente da interface de transformação é atribuído o fenômeno da transformação incompleta.

Zener menciona ainda que quando há a precipitação de carbonetos entre as subunidades, acontece em forma de filmes. Apesar de diminuir a concentração de carbono da austenita, a transformação cessa devido à dificuldade de nucleação de outras subunidades na interface carboneto(cementita θ)/austenita. Geralmente, este filme fino de carboneto no contorno das agulhas de bainita é evitado pois compromete a tenacidade do material (bainita superior).

Zener mostrou em seu trabalho alguns resultados experimentais coerentes com a teoria da influência do filme de carboneto na nucleação de novas subunidades de bainita. Como conclusão, afirmava que um mecanismo não difusional de formação da bainita poderia explicar melhor o fenômeno de transformação incompleta, a temperatura B_s e as variações microestruturais da bainita (superior e inferior) e efeitos dos elementos de liga sob a cinética de transformação bainítica, porém alguns pesquisadores discordaram dessas conclusões iniciando as controvérsias. Para fomentar esta controvérsia, em 1946 Troiano^[45] concluiu em seu trabalho que a transformação bainítica era dependente do tempo e não havia relação alguma com a transformação martensítica.

Apesar das controvérsias, é importante ressaltar que existe um grande esforço científico no sentido de obter uma exata definição da bainita baseada em características microestruturais e cinéticas, por isso encontramos uma grande quantidade de teorias divergentes^[46–48]. As diferentes definições podem ser inconsistentes uma em relação à outra, sendo assim, a mesma microestrutura pode ser classificada como bainita sob o ponto de vista de um autor e sob outro não.

Recentemente, o instituto KTH (*Royal Institute of Technology*) publicou uma tese de doutorado que apresenta uma série de caracterizações realizadas em aços bainíticos, onde propõe um mecanismo de formação da estrutura. No trabalho, o autor Jiaquin Yin^[49] concorda com a proposta do Aaronson^[46] e classifica a transformação bainítica como uma decomposição eutetóide não cooperativa, onde um constituinte dá origem a dois (ferrita e cementita). Em seu trabalho, Jiaquin apresenta dois estágios

da transformação bainítica: formação da ferrita e formação da cementita.

O primeiro estágio da transformação bainítica é interpretado como nucleação de um grão de ferrita pró eutetóide antes da nucleação de carbonetos, fato que é controverso com a teoria não difusional, pois a nucleação de um grão de ferrita pró eutetóide envolve difusão.

Alguns argumentos apresentados por Jiaquin relacionam a ferrita de Widmanstatten ao estágio inicial de nucleação e crescimento da bainita. A relação não é somente pelo fato de que a morfologia das agulhas de bainita superior são morfologicamente similares à ferrita de Widmanstatten^[50], trabalhos mostram que a cinética de crescimento de ambas apresentam o modelo de “curva em C”^[37]. No aquecimento, a estrutura bainítica e ferrita de Widmanstatten apresentam crescimento bastante similar e relações cristalográficas de Kurdjumov-Sachs (K-S) e Nishiyama-Wasserman (N-W) com a austenita^[51].

Apesar das similaridades entre ferrita de Widmanstatten e bainita, algumas singularidades devem ser destacadas. A ferrita de Widmanstatten e a bainita possuem as próprias “curvas em C” separadas^[52]. Durante a formação, a ferrita de Widmanstatten apresenta uma baixa densidade de discordâncias e são distribuídas de maneira aleatória na estrutura, diferentemente da bainita que apresenta uma maior densidade de discordâncias e distribuídas de maneira ordenada^[53].

2.5.1 Tipos de bainita

Pode-se encontrar na literatura a classificação de diferentes morfologias da bainita^[54], onde cada uma pode ser obtida dependendo das condições disponíveis para transformação, como por exemplo, as suas formas menos familiares: bainita colunar e bainita inversa. Por exemplo, a morfologia da bainita característica formada a partir do resfriamento contínuo é a bainita granular^[55].

Bainita granular é a morfologia mais comum em relação às outras por ser observada geralmente após o processo de resfriamento contínuo e por isso é a terminologia mais adotada na indústria. O seu aspecto é de uma matriz de feixes de bainita separados por finas camadas de austenita retida e ilhas de martensita (microconstituente M/A)^[55].

Por ser uma estrutura formada a partir do resfriamento contínuo, a transformação bainítica acontece de maneira gradual durante o resfriamento e as subunidades de

bainita eventualmente podem apresentar uma estrutura mais grosseira em relação à bainita isotérmica formada em baixa temperatura (próximo ao M_s). A bainita granular é apresentada como blocos de bainita (em forma de grãos) e austenita (**Figura 2.13**).

Figura 2.13: Morfologia da bainita granular, proposto por Ohmori^[54].

Apesar de diferentes morfologias, a classificação geral da bainita é apresentada em duas classes diferentes: bainita superior e bainita inferior.

2.5.1.1 Bainita Superior

A bainita superior é formada sob uma faixa de temperatura de 550 a 400 °C e apresenta como microestrutura finas agulhas de ferrita bainítica com espessura e comprimento por volta de 0,2 μm e 10 μm respectivamente que crescem em aglomerados chamados de feixes. Cada feixe de bainita superior apresenta agulhas paralelas e de orientação cristalográfica idêntica e com um plano de hábito característico bem definido. As agulhas que compõe o feixe são geralmente chamadas de sub unidades de bainita. Cada sub unidade é separada por um filme de cementita ou por um contorno de baixo ângulo^[5].

O mecanismo proposto de formação da bainita superior se inicia pela nucleação de agulhas de ferrita nos contornos de grão austeníticos. Para muitos pesquisadores, o crescimento de cada sub unidade acontece acompanhado por um fenômeno similar ao observado na transformação martensítica, uma mudança de forma que pode ser descrita por uma componente cisalhante no plano invariante da estrutura^[5]. Durante a transformação, as deformações cisalhantes aplicadas no plano invariante durante a transformação são aliviadas por deformação plástica da austenita subsequente não transformada, sendo assim possível de observar inclusive o fenômeno de relevo de superfície, esta deformação plástica local suprime o crescimento da agulha de bainita e cada sub unidade apenas pode atingir dimensões limitadas ao tamanho de grão

austenítico. Para outros pesquisadores, o crescimento é análogo ao do crescimento de agulhas e de Widmanstätten, e a relação de cisalhamento entre os reticulados da austenita e da ferrita bainítica é atribuída à existência da relação de orientação entre o núcleo original da ferrita e o grão de austenita (geralmente a relação de Kurdjumov-Sachs), de forma a minimizar a energia de interface em direções preferenciais^[37, 56].

Sobre o mecanismo de formação da bainita superior, é importante destacar que ela se forma sob dois estágios distintos. O primeiro estágio envolve a formação de uma agulha de ferrita pró bainítica (ferrita acicular) e devido à sua baixa solubilidade de carbono ($<0,02\%$ em massa), as agulhas são formadas rejeitando carbono para a austenita. Desta forma, a austenita logo a frente da interface bainita/austenita é enriquecida em carbono e eventualmente pode nuclear uma partícula de cementita na interface. A quantidade total de cementita formada depende diretamente do teor de carbono da liga: aços que apresentam maiores teores de carbono apresentam um filme fino de cementita entre suas sub unidades^[5].

Filmes contínuos de cementita entre as sub unidades de bainita são evitados por comprometer de maneira significativa a tenacidade do material, para isto pequenas quantidades de elementos de liga que retardam a formação de cementita (Al ou Si) são adicionados nesta classe de aços.

A morfologia da bainita superior consiste em subunidades de bainita entremeadas de cementita e/ou austenita estabilizada na temperatura ambiente saturada em carbono. A figura abaixo (**Figura 2.14**) mostra um esquema proposto por Takahashi e Bhadeshia^[57].

Figura 2.14: Representação da morfologia da bainita superior^[57].

2.5.1.2 Bainita Inferior

A bainita inferior é uma microestrutura que é formada entre 400 e 250 °C e apresenta uma morfologia similar à bainita superior, porém com diferença em relação aos car-

bonetos precipitados. A bainita inferior, ao contrário da bainita superior, não possui carbonetos entre as suas subunidades, os carbonetos são precipitados no interior das subunidades. Sendo assim, existem duas diferentes posições possíveis de carbonetos precipitados: os que precipitam a partir da austenita supersaturada em carbono e o carboneto que precipita a partir da ferrita supersaturada em carbono^[58], onde o primeiro caso é o caso da bainita superior e o segundo caso refere-se à bainita inferior. Uma outra interpretação possível realizada por Ohmori^[54], é que a bainita inferior forma-se como placas finas e compridas, que depois engrossam pelo crescimento de subunidades com inclinação na direção aproximada de 50 a 60° da placa principal; a cementita precipitaria na interface entre a austenita e estas subunidades inclinadas em relação ao eixo principal, desta forma criando fileira de carbonetos alinhados nesta direção **Figura 2.15**.

Figura 2.15: Mecanismo de crescimento da bainita inferior segundo Ohmori^[54].

Dependendo da composição química da liga e da temperatura de transformação, os carbonetos precipitados no interior das subunidades podem não ser cementita e outros carbonetos de transição podem ser formados (carboneto tipo épsilon por exemplo)^[58].

Uma característica particular da bainita inferior é que a diferença de sua estrutura em relação à martensita revenida é a direção preferencial de alinhamento dos carbonetos, os carbonetos precipitados na bainita inferior geralmente estão alinhados e paralelos em um ângulo de 60° em relação ao eixo principal da subunidade. No caso da martensita revenida, os carbonetos precipitam em mais de uma direção pref-

erencial. Os carbonetos precipitados no interior das subunidades apresentam forma alongada de dimensões nanométricas, com cerca de 500 nm de comprimento e alguns nanômetros de espessura^[58].

Devido à precipitação preferencial de carbonetos nas subunidades de bainita, dificilmente será possível observar carbonetos entre as subunidades de bainita inferior, conferindo assim ao material que apresenta microestrutura prioritariamente composta por esta microestrutura maior tenacidade em relação à bainita superior. No caso da bainita superior, o filme fino de carboneto precipitado entre as subunidades reduz a tenacidade do material por ser um filme frágil e se apresentar como um caminho preferencial de propagação de trincas^[55].

Figura 2.16: Representação da morfologia da bainita inferior proposta por Ohmori^[57].

2.5.1.3 Comparação entre perlita e martensita

Devido a sua morfologia, a bainita já foi confundida com martensita desde sua primeira observação. Quando este novo produto de decomposição da austenita foi descrito, o primeiro passo foi relacioná-lo com outros microconstituintes já conhecidos. Esta aproximação ou relação foi tomada tanto pela escola de cientistas que seguiam a teoria do mecanismo de transformação difusional, quanto pelos pesquisadores que acreditavam na teoria da transformação não difusional.

Utilizando este raciocínio, Zener conduziu uma análise de energia livre para a transformação martensítica; em seu trabalho publicado em 1946^[43] ele relaciona a concentração de carbono com a temperatura M_s (temperatura de início da transformação martensítica), diferente da temperatura B_s . A partir deste ponto, Zener desvinculou o processo de transformação bainítica com transformações por cisalhamento e procurou distinguir ambas estruturas pela tensão e deformação residual associados à transformação assumindo que a transformação bainítica não é relacionada com uma deformação^[43]. De acordo com seu trabalho, os elementos de liga não difundem durante a transformação bainítica, e por isso é sugerido que o processo exigia apenas a

transferência de átomos de ferro que estão em posição de equilíbrio na austenita para uma nova posição de equilíbrio na bainita.

Klier e Lyman escreveram um trabalho em 1944 sobre a reação bainítica em aços hipoeutetóides^[59] e apresentaram uma visão diferente em relação à de Zener. Neste trabalho foi proposto que a difusão de carbono gera uma não homogeneidade de composição química na austenita e que regiões de menor concentração de carbono se transformariam em ferrita supersaturada pelo mesmo mecanismo da transformação martensítica.

Na tentativa de determinar o mecanismo de formação da bainita, Hultgren analisou a microestrutura bainítica tentando observar semelhanças tanto com a perlita quanto a martensita. Em seu trabalho ele desenvolveu algumas hipóteses sobre a formação da bainita em aços planos^[35]. Neste trabalho foram apresentadas algumas relações com as teorias postuladas por Robertson^[34] e Mehl^[40] a qual se baseava na observação da orientação da perlita e da ferrita bainítica. Neste estudo, Hultgren^[35] observou que as estruturas ferríticas (pertencente à perlita), ferrita bainítica e martensita apresentam uma mesma direção de orientação com relação à austenita. Segundo ele, a formação da perlita começaria com a nucleação e crescimento de uma partícula de cementita seguida por uma eventual nucleação da ferrita, enquanto a bainita nuclearia em uma partícula de ferrita o que acarretaria em uma precipitação secundária de cementita. Esta teoria apresentada por Hultgren implica que a transformação bainítica apresenta uma relação inversa com relação à perlita, e o que diferenciaria uma estrutura para outra seria a temperatura de transformação e a primeira partícula a ser nucleada no momento da transformação.

2.5.2 Aços bainíticos no forjamento

Como já mencionado, aços que apresentam microestrutura prioritariamente bainítica se mostram promissores candidatos para substituição de aços martensíticos em aplicações estruturais, pois os mesmos podem apresentar uma combinação de tensão de escoamento e tenacidade bastante elevada. Historicamente, a estratégia para conseguir melhores combinações de propriedades em novos aços destinados ao forjamento é realizada por meio da eliminação da perlita, minimizando carbonetos alinhados e nucleados nas interfaces, eliminando a presença de ferrita poligonal, refinando a estrutura bainítica, controlando a quantidade, morfologia e distribuição de austenita estabilizada na temperatura ambiente e precipitações de carbonitretos nas

agulhas de bainita ferrítica^[10].

As possibilidades de propriedades mecânicas que aços bainíticos podem apresentar são mostradas no diagrama da **Figura 2.17**, o diagrama compara a tensão de escoamento de aços ferríticos/perlíticos, bainíticos e martensíticos.

Em aços de microestrutura composta por ferrita e perlita, apesar de ser possível aumentar a tensão de escoamento pela diminuição da fração volumétrica de ferrita, diminuição do espaçamento lamelar da perlita (λ) e adição de microligantes que precipitam na forma de carbonetos ou carbonitretos no resfriamento, há um limite máximo de tensão de escoamento de 800 MPa, o qual a partir daí, em casos de solicitações mecânicas superiores, esses aços não são aplicáveis.

Para solicitações superiores, a estrutura bainítica pode ser utilizada, pois a mesma pode alcançar valores de tensão de escoamento de até 1300 MPa. Apesar das diferentes morfologias da bainita, as propriedades mecânicas de aços bainíticos podem ser maximizadas quando o material apresenta uma estrutura refinada com filmes finos de austenita estabilizada na temperatura ambiente entre as suas agulhas e com carbonetos precipitados no interior de suas agulhas sob uma matriz isenta de carbonetos, esta morfologia de bainita é denominada de HDB – *high ductile bainite*. Os filmes de austenita entre as subunidades de bainita aumentam a tenacidade dessa classe de aços, podendo assim atingir propriedades mecânicas similares e concorrentes às propriedades de materiais tratados termicamente que apresentam como microestrutura a martensita revenida^[3].

Do ponto de vista de variação de propriedade mecânica, a bainita se apresenta como uma microestrutura relativamente versátil que confere ao material diferentes valores de tensão de escoamento, variando desde tensões de escoamento similares aos aços ferríticos-perlíticos até a tensão de escoamento de aços martensíticos brutos de têmpera (não revenido). A variação de propriedades dependem do tipo de bainita e da proporção de fases presentes na microestrutura. Pelas diferentes possibilidades de propriedades que associam tenacidade e tensão de escoamento, diversos projetos de liga visam a obtenção de uma estrutura prioritariamente bainítica^[9], que atenda as exigências para determinada aplicação.

Típicos aços bainíticos destinados ao forjamento geralmente contém teores relativamente elevados de silício e molibdênio com uma composição típica: Fe-1,4Mn-0,8Si-0,2Mo (% em massa). Nestes casos o carbono varia de 0,1 a 0,4% em massa^[60, 61]. A adição de silício é realizada com o objetivo de suprimir a formação de carbonetos

Figura 2.17: Relação de microestrutura, temperatura da transformação e tensão de escoamento conferida por diferentes microestruturas. Adaptado: New bainitic steels for forging^[3].

durante a transformação bainítica evitando assim o decréscimo de tenacidade devido à presença de carbonetos e formação da bainita superior. Neste caso, a tenacidade tende a ser superior em relação aos aços que apresentam microestrutura prioritariamente ferrítica/perlítica quando comparados com os mesmos valores de tensão de escoamento devido a presença de filmes de austenita retida entre as agulhas de bainita.

A bainita pode ser apresentada de diferentes morfologias, porém segundo a literatura^[62–64], a morfologia da bainita que confere ao aço melhores propriedades mecânicas (tensão de escoamento e tenacidade) é a bainita isenta de carbonetos entre as suas agulhas (bainita inferior ou HDB), onde temos carbonetos finos (centenas de nanômetros) precipitados no interior das agulhas, esta estrutura pode apresentar ou não filmes de austenita retida entre suas agulhas. A bainita superior é evitada para aços de aplicação estrutural ou construção mecânica, pois os carbonetos alinhados em sua estrutura reduzem a tenacidade por apresentarem um caminho preferencial para propagação de trincas.

Apesar de algumas contradições com relação ao mecanismo de formação da bainita, existe um consenso com relação à partição do carbono de suas agulhas

durante o seu crescimento^[5]. Devido ao enriquecimento da austenita causado pela partição do carbono da bainita para a austenita ainda não transformada, é possível obter uma estrutura austenítica enriquecida de carbono, aumentando assim a tendência de precipitação de cementita entre as estruturas bainíticas, deste modo, como esta precipitação de carbonetos entre as agulhas de bainita é indesejável, é necessário realizar a adição de elementos que dificultam a formação de carbonetos^[65] (principalmente cementita). O principal elemento que desempenha a função de suprimir a formação de cementita é o silício, pois apresenta solubilidade quase nula na cementita e quando adicionado em proporções ideais, por evitar a nucleação de cementita na austenita rica em carbono, pode induzir a estabilização da mesma na temperatura ambiente, sendo assim um importante elemento de liga adicionado aos aços bainíticos de elevado desempenho para evitar a fragilização da microestrutura pela formação de filmes de cementita^[66]. Esta estrutura composta de agulhas de bainita (fase acicular) com carbonetos sub-micrométricos precipitados no interior das agulhas bainíticas entremeadas de austenita retida é geralmente denominada de bainita de elevada ductilidade (HDB *high ductile bainite*) e confere ao material a melhor combinação de tensão de escoamento e tenacidade entre as estruturas bainíticas, podendo assim comparar as suas propriedades com aços cuja microestrutura predominante é composta por martensita revenida.

Outro fato importante a ser destacado é que ao lado das vantagens em termos de propriedades mecânicas dessa classe de aços, a microestrutura que confere ao material tais propriedades é obtida sem a adição de elementos de liga custosos^[2].

A combinação dos microconstituintes (bainita e austenita retida) confere ao material um ganho em tensão de escoamento e tenacidade, porém nem sempre as propriedades mecânicas finais do material são melhoradas com esta combinação. É importante destacar que a morfologia da austenita retida na microestrutura exerce significativa influência nas propriedades finais. Quando a austenita está presente em blocos de um microconstituente composto por martensita e austenita, denominado M/A e quando neste constituinte possui como fase majoritária a martensita, a tenacidade do material pode reduzir drasticamente. Porém quando a austenita se forma em filmes finos entre as agulhas de bainita, a mesma se torna mais estável e a tenacidade do material aumenta^[3, 67].

2.6 Transformação de Fases

As propriedades finais de um determinado produto são influenciadas majoritariamente por sua microestrutura, exercendo assim influência diretamente em seu desempenho em uma determinada aplicação. Deste modo, o controle microestrutural é um ponto fundamental para ser explorado quando tratamos de materiais de elevado desempenho.

Para obter um determinado material que apresente uma microestrutura que confira ao mesmo propriedades almejadas, é necessário que haja a compreensão dos processos que envolvem transformação de fases e alterações a nível microestrutural em escala micro e macroscópica, tais como: fusão, solidificação, tratamentos térmicos, mecânicos e termomecânicos^[68]. Alterações microestruturais relacionadas à transformação de fase envolvem movimentação e rearranjo atômico, podendo desta forma alterar a quantidade, morfologia, tamanho e distribuição das fases ou microconstituintes presentes no material.

Do ponto de vista termodinâmico, as transformações de fase em metais são influenciadas diretamente pela adição de elementos de liga. As influências dos elementos são causadas devido às alterações na energia livre das possíveis fases do material, deste modo, para avaliar a influência de cada elemento de liga nas temperaturas de transformação de fases, é necessário obter um diagrama que relacione ambas variáveis do sistema (temperaturas de transformação de fases e composição química). Estas informações, quando condensadas, podem ser apresentadas em diagramas de fase ou diagramas de equilíbrio assim como é apresentado na **Figura 2.18**.

Figura 2.18: Diagrama de equilíbrio, sistema Fe-C.

Por meio da leitura dos diagramas, é possível selecionar ligas e ou tratamentos térmicos convenientes para se obter uma microestrutura que confira ao material pro-

priedades desejadas.

2.6.1 Dilatometria

Dentre as diversas técnicas utilizadas para analisar fenômenos relacionados à transformação de fase no estado sólido, a dilatometria é uma das técnicas mais utilizadas para determinar de maneira quantitativa a temperatura e cinética de transformações de fase que acontecem em um determinado tratamento térmico.

Toda transformação de fase no estado sólido envolve uma espécie de reorganização ou rearranjo a nível atômico em decorrência das mudanças na estrutura cristalina do material. Como cada estrutura cristalina apresenta um grau de compactação atômica^[5], este rearranjo pode ser detectado pela variação de volume específico da amostra durante a transformação de fase. O princípio da técnica consiste em quantificar a dilatação e/ou contração em função do tempo e temperatura.

De maneira simplificada, o equipamento que realiza o ensaio de dilatometria, o dilatômetro, consiste em uma câmara onde pode-se aplicar vácuo com pressões de até 5×10^{-4} mbar. No interior desta câmara, o corpo de prova cilíndrico (4 mm de diâmetro e 10 mm de comprimento) é posicionado entre duas hastes de um material que apresenta dilatação linear em função da temperatura no intervalo de temperaturas ensaiadas (pode ser utilizado sílica ou alumina). O corpo de prova é envolvido por uma bobina de aquecimento indutivo, onde a mesma apresenta orifícios os quais podem ser utilizados para impor resfriamentos acelerados ao corpo de prova por meio da aspersão de gás hélio (He). As hastes de alumina são conectadas a um transdutor conhecido como transformador diferencial de variável linear (LVDT), o qual emite um sinal elétrico quando percebe variações dimensionais da amostra de até $0,1 \mu\text{m}$ que é posteriormente convertido em uma medida de comprimento. Com relação ao controle de temperatura, no corpo de prova é soldado um termopar, o qual faz a leitura de temperatura em tempo real do corpo de prova sob elevadas taxas de aquisição e realiza o controle do ensaio, de modo a garantir que o corpo de prova atenderá o ciclo térmico imposto aquecendo-o ou resfriando-o quando necessário. O esquema de montagem do ensaio é apresentado na **Figura 2.19**.

Com a técnica, é possível auxiliar trabalhos que estudam a precipitação de carbonetos em estado sólido, tratamentos térmicos alternativos, construção de diagramas de fase, diagramas TTT e CRC.

Figura 2.19: Dispositivos e montagem do dilatômetro Bähr 805A/D.

Dentre os diferentes modelos de dilatômetro existentes no mercado, este trabalho utiliza o dilatômetro de têmpera Bähr 805A/D, através do qual é possível impor ao material um grande intervalo de taxas de resfriamento ($0,1 \text{ }^{\circ}\text{C/s} < x < 150 \text{ }^{\circ}\text{C/s}$).

Como produto do ensaio, temos um gráfico de expansão/contração relativa em função da temperatura. Pelo gráfico é possível perceber que conforme o corpo de prova é aquecido, o mesmo dilata (**Figura 2.20**). A dilatação é linear e diretamente proporcional com a temperatura, onde o coeficiente angular da reta é o coeficiente de expansão linear do material. O coeficiente linear de expansão térmica do material é uma propriedade intrínseca de uma determinada microestrutura presente em uma determinada liga e quando o coeficiente de dilatação altera, é apresentado indícios de que está ocorrendo uma transformação de fases, sendo que no início da inflexão é relacionado ao início da transformação, assim como o término é relacionado ao ponto em que a dilatação ou contração do material se torna constante (ponto em que não há alteração microestrutural).

O mesmo raciocínio pode ser aplicado no resfriamento, onde a contração é diretamente proporcional ao resfriamento **Figura 2.21**.

A **Figura 2.21** também mostra um resultado típico de um ensaio de dilatometria e a determinação das temperaturas de transformação se tornam difíceis de serem realizadas sem critérios assertivos, já que as inflexões nos gráficos de dilatação relativa em função da temperatura podem ser bastante sutis. Sendo assim, existe na literatura diferentes técnicas para se determinar com precisão as temperaturas de transformação^[69, 70]. Dentre as diferentes técnicas, este trabalho utilizará duas: reta tangente e análise da derivada da curva.

Figura 2.20: Resultado do ensaio de dilatometria durante o aquecimento das amostras. No gráfico existem dois pontos de inflexão que são determinados pelas retas tangentes, estes pontos se relacionam com temperaturas de transformação de fases.

A técnica da reta tangente consiste em traçar uma reta tangente à curva de dilatação relativa em função da temperatura e na temperatura em que a curva desacopla da reta tangente (ponto em que a contração ou dilatação deixa de ser linear), há uma transformação de fase **Figura 2.22**.

Na **Figura 2.22** a 419 °C, a contração não segue a relação linear entre temperatura em contração e apresenta uma inflexão, esta inflexão é atribuída à variação de volume específico do material devido à transformação de fase, tal temperatura é atribuída para esta liga como a temperatura de início da transformação de fase. Neste caso (**Figura 2.22**), apenas quando o material atinge 252 °C, a contração continua linear e assumimos o término da transformação, esta temperatura é atribuída à temperatura de término da transformação, apresentando um coeficiente angular constante e diferente da austenita ($T > 419$ °C).

Outra técnica é a análise da derivada. Esta técnica consiste em analisar os pontos em que a derivada da curva deixa de ser constante e apresenta variações. No ponto em que a derivada da curva de contração relativa em função da temperatura deixa de ser constante, há uma inflexão na curva a qual é relacionada com a temperatura de transformação de fase **Figura 2.23**.

O mesmo raciocínio utilizado pode ser aplicado tanto no resfriamento quanto no aquecimento, determinando assim tempos e temperaturas de transformação durante o

Figura 2.21: Dilatação em função da temperatura observada no resfriamento dos corpos de prova. No gráfico é possível observar dois pontos de inflexão que assim como no aquecimento, são relacionados às transformações de fase.

resfriamento contínuo e/ou patamares isotérmicos, podendo desta forma obter curvas de resfriamento contínuo (CRC) ou de tratamentos isotérmicos (TTT).

O trabalho em questão visa obter um conjunto de dados referente à temperatura e tempos das transformações de fase sob diferentes velocidades de resfriamento para que desta forma, com o auxílio da metalografia quantitativa, determinar o diagrama CRC para um conjunto de ligas.

2.6.2 Curva de resfriamento contínuo (CRC-Curva de Resfriamento Contínuo)

Como mencionado, em processos industriais, as transformações de fase geralmente acontecem durante o resfriamento contínuo, sendo assim necessário conhecer quais são os produtos obtidos em função da velocidade de resfriamento imposta ao material. Esse mapeamento auxilia principalmente na escolha de meios e/ou otimização de taxas de resfriamento impostas ao material de interesse quando almejamos uma determinada microestrutura obtida por meio do resfriamento contínuo.

Da literatura^[5], é sabido que a velocidade em que resfriamos uma amostra de aço interfere diretamente na cinética da transformação de fases e nos microconstituintes obtidos, sendo assim necessário mapear e conhecer como a velocidade de resfriamento interfere na transformação de fase dos aços e produtos formados.

Os mapas utilizados para prever os produtos obtidos no resfriamento contínuo

Figura 2.22: Resultado típico de ensaio de dilatométrica durante o resfriamento. Determinação das temperaturas de transformação por meio da técnica de reta tangente. Ensaio realizado na liga 5120mod.+Mo+B resfriada a 3,16 °C/s.

são chamados de curvas de resfriamento contínuo (CRC) onde apresentam a variação da cinética (tempos) das transformações de fase quando submetemos o material sob diferentes taxas de resfriamento. A **Figura 2.24** nos mostra a deformação da curva TTT (tempo temperatura transformação - diagrama de transformação isotérmica) quando as transformações acontecem sob resfriamento contínuo, onde a linha pontilhada é o diagrama TTT e a linha cheia o diagrama CRC, indicando assim que a cinética de transformação de fase varia de uma condição isotérmica para resfriamento contínuo.

A necessidade do conhecimento dos diagramas CRC principalmente na nova geração dos aços de elevada resistência é bastante importante^[70], pois nesta classe de aços, a resistência mecânica é atribuída a compostos aciculares obtidos por meio de resfriamento contínuo (ferrita acicular e bainita)^[72, 73].

Os microconstituintes obtidos nesta classe de aços são aciculares e obtidos geralmente por meio de resfriamento acelerado/contínuo, conferindo assim elevados valores de tensão de escoamento. Tais propriedades podem ser obtidas devido a dois importantes pontos: refino do grão estrutural e obtenção de produtos de baixa temperatura de transformação (ferrita acicular e bainita)^[72-75].

Figura 2.23: Produto do ensaio de dilatométrico no resfriamento. Determinação das temperaturas de transformação pelo método da derivada. Em preto, mudança relativa em comprimento em função da temperatura durante o resfriamento da amostra de 5120mod resfriado sob uma velocidade de 3,16 °C/s. Em azul, a derivada da curva.

2.6.3 Efeito dos elementos de liga na Curva de Resfriamento Contínuo.

Como mencionado, a obtenção de estruturas prioritariamente aciculares composta por ferrita e bainita por resfriamento contínuo se tornou uma estratégia de baixo custo para obtenção de materiais de elevado desempenho mecânico. Além de garantir a presença prioritária destes microconstituintes, é necessário garantir a homogeneidade microestrutural, ou seja, garantir que em diferentes regiões do material resfriado de maneira contínua (sem a aplicação de tratamentos térmicos pós conformação) seja possível obter a mesma microestrutura ou proporções constantes de diferentes microconstituintes.

Tratando de aços destinados ao forjamento, a obtenção de uma microestrutura homogênea é um desafio quando é aplicado resfriamento contínuo após a conformação, pois durante o resfriamento, dependendo da geometria do material é possível que sejam impostas diferentes velocidades de resfriamento. Naturalmente, o núcleo de uma peça aquecida resfria significativamente mais lento em relação à superfície, podendo assim desta forma induzir uma heterogeneidade indesejada no material quando comparamos a microestrutura do núcleo e da superfície do mesmo. Deste modo, é importante que no caso de aços que devem apresentar a microestrutura prioritariamente ou totalmente bainítica tenha a região da transformação bainítica no diagrama CRC exposta o suficiente para que mesmo em velocidades lentas (núcleo) ou aceleradas

Figura 2.24: Curva de resfriamento contínuo relacionada com o diagrama TTT.

Fonte: *Atlas of isothermal Transformation and cooling* (1977)^[71].

(superfície) de resfriamento seja possível obter de maneira homogênea a estrutura bainítica. Preferencialmente, nas curvas de resfriamento contínuo, o campo relacionado à transformação bainítica não deve ser sobreposto pelas regiões da ferrita e perlita, pois quando há a sobreposição, é possível que ocorra a obtenção de uma microestrutura heterogênea.

Os elementos de liga adicionados podem exercer influência na cinética de transformação de fase, podendo alterar a morfologia dos diagramas de resfriamento contínuo. Sendo assim, para aços que são destinados a apresentar uma estrutura prioritariamente bainítica, os elementos adicionados e suas quantidades devem ser projetados de tal modo que confira uma morfologia adequada para os diagramas de resfriamento contínuo de modo a expor a região de interesse para o maior intervalo possível de velocidades de resfriamento para obtenção de uma estrutura bainítica.

Diante de tais necessidades, alguns elementos são estudados a fim de expor a região de transformação bainítica nos diagramas CRC tais como molibdênio, boro, nióbio e o efeito sinérgico quando adicionados de maneira conjunta.

Com exceção do carbono e nitrogênio, os elementos de liga adicionados nos aços, estão presentes em solução sólida como átomos substitucionais, ou seja, substituem

átomos de ferro na estrutura cristalina. A presença desses átomos em posições que originalmente são ocupadas por átomos de ferro, causam distorções na rede associada a tensões compressivas e trativas devido à diferença de raio atômico. Essas distorções diminuem o espaço existente na estrutura para difusão de átomos intersticiais (principalmente carbono) e atrasam transformações de fase que dependem de tal mecanismo. Deste modo, é importante compreender a fração de átomos presentes em solução para uma dada temperatura de reaquecimento (austenitização) de modo que seja possível quantificar quais elementos e a fração dos elementos que exerceram influência na cinética de transformação de fases.

Quando não presentes em solução sólida, os elementos de liga podem se combinar com carbono e/ou nitrogênio para precipitar na forma de carbonetos, nitretos e/ou carbonitretos. Essa forma, diferente de quando dissolvidos, não exercem grande influência na difusividade de elementos, porém dependendo da temperatura de precipitação, podem atuar como pontos de ancoragem de contornos de grão austenítico. Como mencionado na **Seção 2.4** o nióbio, por exemplo, é um elemento que dependendo da quantidade adicionada juntamente com carbono, pode induzir a formação de precipitados de carbonetos de nióbio. A temperatura de precipitação do carboneto pode variar com os teores de nióbio e carbono, porém acontece geralmente na faixa de temperaturas superiores à decomposição da austenita. Como os mesmos precipitam na austenita, a fração precipitada atua como barreiras físicas que dificultam a mobilidade dos contornos de grão.

De maneira geral, os defeitos cristalinos, principalmente os contornos de grão, são regiões preferenciais para nucleação de subprodutos decorrentes da decomposição da austenita devido a menor energia necessária para criação de novas superfícies e/ou interfaces. Deste modo, quanto maior o número de contornos de grão, mais rápida será a decomposição da austenita (para formação de perlita, ferrita, bainita e martensita)^[76]. Sendo assim, o tamanho de grão austenítico interfere diretamente na cinética de decomposição da austenita, onde materiais de grão austenítico refinado apresentam a cinética de decomposição da austenita mais acelerada por possuir uma maior quantidade de sítios susceptíveis à nucleação (área dos contornos de grão).

Comparando aços que contém e que não contém nióbio, após austenitização de ambos, o aço que contém nióbio pode apresentar tamanho de grão austenítico ligeiramente menor devido ao efeito de ancoramento de contornos de grão por precipitados (carbonetos e/ou carbonitretos de nióbio) de modo que o nióbio, mesmo que quando

precipitado, influencia na cinética de decomposição da austenita indiretamente.

2.6.4 Outros fatores que influenciam a temperabilidade.

Foi mostrado até então que os elementos de liga exercem grande influência na cinética de decomposição da austenita, porém outras variáveis também devem ser levadas em consideração antes do estudo individual e/ou comparativo da temperabilidade de aços, são elas: tamanho de grão, grau de encruamento e temperatura de austenitização.

É sabido que o grau de deformação de um material interfere diretamente na cinética de decomposição da austenita. Diversos estudos^[77, 78] avaliam a influência da temperatura e grau de deformação nos diagramas de resfriamento contínuo CRC (ou do inglês CCT - *continuous cooling temperature*). Como um consenso, deformações plásticas são associadas a uma diminuição no tempo necessário para que ocorram as transformações de origem difusionais^[77]. Quando um material metálico é deformado plasticamente, mecanismos de geração de defeitos internos são ativados. Os defeitos gerados deformam a rede cristalina do material criando maior espaço para os átomos de elementos intersticiais (carbono por exemplo) difundirem pelo mecanismo *pipe line diffusion*, e por consequência facilitam assim transformações do tipo difusionais. Tal relação pode ser verificada com o estudo da cinética de transformação de fases de produtos difusionais em função da aplicação de deformação prévia^[78]. O efeito da deformação pode também ser observado nas curvas de resfriamento contínuo como uma transposição dos campos referentes à transformação ferrítica e perlítica para tempos mais curtos.

Em um trabalho publicado em 2015^[79], o autor apresenta duas diferentes curvas de resfriamento contínuo de um aço destinado à indústria de molas. Em uma das curvas é apresentada a CRC de um material isento de deformações antes do resfriamento em comparação com um material deformado antes do resfriamento. Pela comparação dos resultados apresentados, percebe-se a influência da aplicação de uma deformação de 35% (taxa de deformação = 1 s^{-1}) em transpor as transformações puramente difusionais (ferrita e perlita) para tempos mais curtos. Os resultados obtidos em seu trabalho são apresentados abaixo (**Figura 2.25**).

Para aços destinados ao forjamento, o estudo sobre a influência da deformação aplicada antes do resfriamento é bastante importante, pois é possível que devido ao gradiente de deformação intrínseco do processo de forjamento e geometria do con-

Figura 2.25: Curvas de resfriamento contínuo (CRC). (a) sem deformação.; (b) com deformação. Fonte: *Effect of plastic deformation on CCT diagram of spring steel 51CrV4*^[79];

formado induzimos a formação de diferentes microconstituintes cada região do conformado, sendo que em regiões que são mais deformadas apresentam cinética de transformação mais acelerada para produtos de origem difusional (ferrita e perlita) em relação às regiões menos deformadas.

A nucleação de fases como por exemplo ferrita e perlita é facilitada quando há uma superfície disponível para nucleação. Esta relação é apresentada pela metalurgia física como um efeito de minimização de energia associada para criação de novas superfícies^[80]. Deste modo, caso um material apresente mais superfícies livres para nucleação em relação a um outro, a cinética de decomposição da austenita será acelerada. Em aços, a superfície livre que exerce maior influência na cinética de decomposição da austenita são os contornos de grão. Neste caso, materiais que possuem uma estrutura austenítica refinada apresentam uma maior área de superfície livre para nucleação por unidade de volume, favorecendo assim a cinética de decomposição da austenita pelo aumento da quantidade de sítios preferenciais para nucleação de novas fases. Sendo assim, outra variável importante de ser considerada além de deformações prévias (grau de encruamento) é o tamanho de grão austenítico antes do processo de resfriamento do material.

O efeito do grão austenítico pode estar associado a uma outra variável intrínseca do processo de estudo das transformações de fases, a temperatura de austenitização. Em processos industriais, a temperatura de austenitização deve ser escolhida de tal forma que minimize os gastos energéticos para aquecimento, porém consiga ho-

Figura 2.26: Curva de resfriamento contínuo de um material com tamanho de grão austenítico (a) $32\ \mu\text{m}$ e (b) $208\ \mu\text{m}$. Fonte: *The effect of prior austenite grain size on the transformation behaviour of C-Mn-Ni weld metal*^[80].

homogeneizar (composição química e microestrutural) o material antes do resfriamento. Naturalmente, a cinética de crescimento de grão austenítico é acelerada quando aumentamos a temperatura de reaquecimento, gerando assim um efeito, como mencionado anteriormente, de atraso na transformação ferrítica/perlítica.

Outro efeito importante relacionado com a temperatura de austenitização é a dissolução de elementos de liga no material. A homogeneização de elementos de liga acontece por meio de difusão e por ser um processo termicamente ativado, quanto maior a temperatura, maior será o grau de homogeneização química do mesmo. O principal elemento que é afetado pela temperatura de austenitização é o carbono, pois é um elemento que por estar precipitado na forma de carbonetos e podem estar dissolvidos na estrutura dependendo da temperatura escolhida de austenitização.

2.7 Caracterização microestrutural

Além de microscopia óptica e eletrônica, este trabalho utilizou diversas técnicas de caracterização microestrutural, com a finalidade de estabelecer relações entre composição química e velocidade de resfriamento com a microestrutura obtida.

2.7.1 EBSD - (*Electron Backscatter Diffraction*)

A técnica de caracterização de microestruturas por elétrons retroespalhados (EBSD) sempre foi bastante utilizada em trabalhos que visam o estudo principalmente de eventos que envolvem recristalização e crescimento de grão. Dentre as diferentes aplicações para tal técnica, temos: medição de tensão residual, relação cristalográfica entre duas fases, medição de tamanho de grão, fração recristalizada e medição de fração de austenita retida.

A técnica é realizada em um microscópio eletrônico que apresenta os dispositivos destinados à realização da técnica (**Figura 2.27a**). No início do experimento, a amostra é montada no interior do microscópio eletrônico em um ângulo característico de 70° em relação ao canhão de elétrons e é aplicado vácuo na câmara (**Figura 2.27b**).

Figura 2.27: Montagem do microscópio eletrônico para realização do EBSD (a) montagem; (b) detalhe da montagem;

Parte dos elétrons que interagem com a amostra são retroespalhados e colidem com uma tela de fósforo onde produzem padrões (padrões de Kikuchi) que são relacionados aos planos de difração, os mesmos são captados com uma câmera CCD (**Figura 2.27a**). O mecanismo de formação dos padrões gerados na tela de fósforo é bastante complexo, mas o modelo apresentado por Bragg (**Equação (2.5)**) descreve os principais aspectos da técnica.

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (2.5)$$

na equação n é um número inteiro ($n = 1$ para feixe monocromático), λ é o comprimento de onda do feixe, d é o espaçamento interplanar e θ é o ângulo de difração. O feixe difratado atinge o detector (tela de fósforo) onde o padrão de Kikuchi é formado. O padrão criado é processado de modo que como parâmetro de saída temos o grau de rotação do cristal relacionado à região de análise e com a utilização de padrões, informações sobre a estrutura cristalina.

Como mencionado, os elétrons são retroespalhados em ângulos característicos correspondentes aos planos de difração e são direcionados à tela de fósforo. As linhas centrais das bandas de Kikuchi são relacionadas à projeção dos planos de difração. Deste modo, cada banda de Kikuchi formada pode ser indexada pelos índices de Miller do plano cristalino difratado. Cada ponto na tela de fósforo corresponde à intersecção de uma direção cristalina com a tela.

A técnica de análise microestrutural via EBSD nos fornece um volume significativamente grande de informações com relação à microestrutura do material. Neste trabalho, a análise é conduzida no sentido de obter o perfil de desorientação de contornos de grão do material.

2.7.2 Perfil de desorientação de interfaces (*misorientation map*)

A utilização do EBSD como técnica para obtenção do perfil de desorientação é uma aplicação mais recente da técnica. Os contornos de grão são interfaces na microestrutura do material que delimitam diferentes cristais e como cada cristal possui um plano de maior densidade atômica, é possível obter o ângulo de desorientação de cada contorno de grão, ou seja, a diferença de orientação de cada plano de maior densidade atômica de dois grãos (**Figura 2.28**). Desta forma, torna-se possível construir um histograma o qual nos fornece informações de frequência de aparecimento de contornos de grão em um determinado intervalo ângulos, assim como é apresentado na **Figura 2.29**.

A partir do perfil de desorientação (*misorientation profile*), S. Zajac^[81] mostrou que é possível determinar tipos diferentes de microestrutura. Em seu trabalho, é mostrado que a bainita superior apresenta uma maior fração de contorno de baixo ângulo, a bainita inferior apresenta predominância de contornos de alto ângulo e a bainita gran-

Figura 2.28: Esquema representando o ângulo característico dos contornos de grão (a) esquema macro e (b) esquema micro.

Figura 2.29: Exemplo de um perfil de desorientação medido por EBSD.

ular (típica de resfriamento contínuo) apresenta uma distribuição sem uma predominância de contornos muito acentuada. O perfil de desorientação de cada tipo de microestrutura que apresentam diferentes tipos de bainita correlacionado com o perfil de desorientação é apresentado abaixo na **Figura 2.30**.

Esta metodologia proposta por S. Zajac^[81] foi adotada no presente trabalho com o intuito de classificar possíveis diferentes tipos de bainita obtida após o resfriamento contínuo. Apesar de determinarmos os tipos de bainita a partir do perfil de desorientação, o seu trabalho não apresenta a resposta para a clássica dúvida sobre a classificação de duas estruturas que possuem significativa similaridade: a bainita inferior e a martensita revenida.

Figura 2.30: Perfil de desorientação de diferentes tipos de bainita proposto por Zajac^[81].

Em um artigo publicado recentemente sobre estudo cristalográfico de estruturas martensíticas, o autor P.P. Suikkanen propõe um perfil característico de desorientação de uma estrutura martensítica^[82]. Neste trabalho é realizado um estudo cristalográfico de uma estrutura martensítica em um aço de composição química similar à base de composição química utilizada neste trabalho. O perfil de desorientação proposto para a estrutura martensítica é apresentado abaixo(**Figura 2.31**).

Figura 2.31: Perfil de desorientação de um aço martensítico medido em um aço de composição similar aos aços utilizados neste trabalho. O modelo foi proposto por Suikkanen^[82].

Apesar da dificuldade em diferenciar a bainita (principalmente a inferior) da martensita por microscopia, a técnica sugerida pelos autores Zajac^[81] e Suikkanen^[82] se mostra como uma possibilidade de criar parâmetros para expor diferenças entre os

dois microconstituíntes e realizar a diferenciação de ambos.

2.7.3 Difração de raios X

A técnica de difração de raios x é uma ferramenta bastante utilizada para caracterizar materiais cristalinos. O resultado obtido pela técnica pode trazer informações com respeito à estrutura, fases presentes no material, textura, tamanho médio dos grãos, cristalinidade e tensão residual.

O resultado obtido pela técnica é um difratograma similar ao apresentado na **Figura 2.34**. Nos difratogramas, picos são produzidos a partir de interações construtivas de raios monocromáticos de raios X difratados a partir de específicos ângulos relacionados aos diferentes planos cristalinos. Quando a interação dos feixes de raios X que incidem na amostra é construtiva, satisfaz a lei de Bragg (**Equação (2.5)**) e são formados os picos no difratograma.

Figura 2.32: Esquema representando os parâmetros considerados na lei de Bragg].

Devido as características cristalográficas particulares de cada microconstituínte, a conversão dos picos de difração em informações cristalográficas (parâmetro de rede e espaçamento interplanar) permite realizar a determinação da fração de fases presentes na microestrutura do material.

A intensidade de cada pico é regida pela distribuição de átomos presentes no plano em questão e pela fração dos componentes na amostra, sendo assim, é possível determinar a fração de fases presentes em um material multifásico. Neste trabalho, foram produzidos difratogramas os quais foram utilizados para quantificar frações de austenita (CFC) e ferrita (CCC), bem como estimativa do teor de carbono presente na austenita a partir do parâmetro de rede calculado. A quantificação das fases foi realizada após o tratamento de dados do difratograma utilizando a técnica proposta

por Rietveld e a estimativa do teor de carbono encontrado na austenita foi realizada de acordo com a metodologia proposta por Dyson e Holmes^[83].

No trabalho publicado por Dyson e Holmes em 1970^[83], os autores consideram o fato de que a presença de um átomo intersticial na estrutura cristalina distorce a mesma, podendo assim exercer influência localmente no parâmetro de rede da estrutura. Após conduzir uma série de experimentos, foi estabelecida uma relação entre teor de carbono e parâmetro de rede médio da austenita. Neste trabalho é utilizada a **Equação (2.6)** para determinar o teor de carbono da austenita a partir do seu parâmetro de rede obtido por difração de raios X.

$$a_{\gamma} = 3,555 + 0,044 \cdot (\%C) \quad (2.6)$$

onde a_{γ} é o parâmetro de rede da austenita medido e %C é a previsão do teor de carbono da fase. Para o ferro puro, o parâmetro de rede da austenita é 3,555 Å.

A relação linear entre parâmetro de rede da austenita (a_{γ}) e teor de carbono dissolvido na mesma é descrito na **Figura 2.33**.

Figura 2.33: Relação linear proposta por Dyson e Holmes^[83] entre teor de carbono na austenita e parâmetro de rede em diferentes temperaturas.

2.7.4 O método de Rietveld

A técnica de refino de difratogramas foi proposta pelo físico holandês Hugo M. Rietveld a qual foi utilizada em seu trabalho para refino de estruturas cristalinas a partir de dados de difração de nêutrons^[84, 85]. Após a sua publicação, a técnica se tornou pública

e a partir daí vêm sendo empregada em diversos trabalhos.

O ajuste matemático consiste em relacionar o padrão de difração teórico (calculado a partir de informações cristalográficas das fases presentes no material) com o padrão de difração medido. Basicamente, a técnica é conduzida por meio da minimização da soma dos quadrados das diferenças entre as intensidades de difração calculadas e obtidas experimentalmente (S_y). A equação proposta no trabalho de Rietveld é apresentada abaixo, onde I_{obs} é a intensidade medida, I_{calc} é a intensidade teórica calculada.

$$S_y = \sum \frac{(I_{obs} - I_{calc})^2}{\sqrt{I_{obs}}} \quad (2.7)$$

É importante ressaltar que o método de Rietveld é aplicado ponto a ponto, ou seja, para cada incremento de ângulo na medida, é aplicada a equação acima. Neste trabalho, o refino dos difratogramas foi executado no software de processamento de difratogramas GSAS®. Na **Figura 2.34** é apresentado um resultado bruto do padrão de difração e o mesmo padrão de difração refinado pela técnica de Rietveld.

Figura 2.34: Exemplo de aplicação da técnica de refino de difratogramas proposta por Rietveld.

A partir do refino do sinal do difratômetro pelo método de Rietveld, foram estimadas as frações das fases presentes no material (ferrita e austenita), bem como a previsão do teor de carbono da austenita.

2.7.5 Previsão da fração de fases

A análise quantitativa das diferentes fases presentes no material pelo padrão de difração é baseado no fato de que a intensidade de um padrão de difração é o resultado de uma mistura de fases que depende da concentração de cada componente. A relação entre a intensidade do sinal e a concentração de uma determinada fase não é linear pois a intensidade de difração depende principalmente do coeficiente de absorção da amostra e da própria concentração de cada fase.

Para obter a relação entre a intensidade de difração e concentração de uma determinada fase, é utilizada a equação proposta por Alexander^[86] (**Equação (2.9)**).

$$I_x = \frac{K \cdot c_\alpha}{\mu} \quad (2.8)$$

onde I_x é a intensidade do pico no difratogramas, K é contante, c_α é a concentração volumétrica da fase e μ é o coeficiente de absorção linear da mistura.

Os cálculos para previsão da fração de fases foi realizada no software Gsas[®] com o objetivo de quantificar a fração de austenita retida após o resfriamento contínuo a partir da temperatura de austenitização adotada.

2.7.6 Saturação magnética

A técnica de caracterização microestrutural pela medição de propriedades magnéticas é geralmente adotada pela praticidade e velocidade em obter uma resposta do ensaio. A utilização de tais técnicas tem como objetivo quantificar ou buscar relações de fração de fases magnéticas e não magnéticas no material por meio da determinação do campo de saturação magnética das amostras.

Quando um material ferromagnético é submetido a um determinado campo externo H , os seus domínios magnéticos tendem a se alinharem de modo a concentrar os domínios em uma determinada direção, induzindo assim a formação de um campo magnético produzido pela amostra pelo alinhamento dos domínios magnéticos do material. O campo magnético induzido na amostra é denominado como campo B . Na **Figura 2.35** é representado o mecanismo de alinhamento dos momentos magnéticos de um material ferromagnético (B) em função de um campo magnético externo (H).

Com o aumento crescente do campo magnético externo aplicado, os domínios

Figura 2.35: Mecanismo de indução dos domínios magnéticos de um metal quando aplicado um campo magnético externo^[87]

magnéticos do material se alinham no sentido do campo externo e o campo magnético induzido (B) cresce de maneira proporcional, porém em uma determinada intensidade de campo magnético externo, todos os domínios magnéticos do material estão alinhados de modo que mesmo com o aumento do campo magnético externo, não é observado um aumento do campo magnético induzido. A intensidade do campo magnético externo que induz um campo B mais intenso é denominado campo de saturação magnética. O comportamento magnético do material (B) em função do campo externo aplicado (H) é apresentado na **Figura 2.36**.

Figura 2.36: Curva relacionando o campo magnético induzido (B) e campo magnético externo aplicado (H)^[87]

A relação de B e H pode ser descrita pela **Equação (2.9)**:

$$B = \mu_0(H + M) \quad (2.9)$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo ($4\pi 10^{-7} \text{Hm}^{-1}$), H é o campo magnético externo, B é o campo magnético induzido e M é o campo magnética do material magnetizado.

A técnica de determinação do campo de saturação magnética pode ser realizada de diferentes maneiras, sendo que a mais usual é pela aplicação de um campo magnético significativamente elevado de modo a garantir que todos os domínios magnéticos do mesmo estejam alinhados em relação ao campo magnético externo e desta maneira garantir que a leitura do campo magnético induzido na amostra representa o ponto de saturação magnética do material. Outra técnica possível para medir a saturação magnética de um material é pela variação gradual do campo magnético sobre a amostra, de modo a acompanhar a evolução do campo magnético induzido na amostra em função do campo magnético aplicado. Dentre as duas técnicas apresentadas, recomenda-se utilizar a aplicação de campo magnético crescente de modo que assim seja possível garantir que o campo externo aplicado (H) é significativamente intenso para saturar a amostra em questão.

Em aços, dependendo da composição química e tratamento térmico realizado, é possível induzirmos a formação de austenita estabilizada a temperatura ambiente. A austenita, por ser uma fase não magnética, pode ser detectada e quantificada pela relação da saturação magnética de uma amostra isenta de austenita retida e a saturação medida de uma determinada amostra. Para amostras não magnéticas, o campo de saturação magnética é nulo, sendo assim, um material totalmente austenítico tem um campo de saturação magnética nulo. Por esta técnica, tendo medido o campo de saturação magnética de um material isento de austenita retida, é possível estimar a fração de austenita de uma determinada amostra.

3 Objetivos

O trabalho propõe uma metodologia investigativa para caracterizar os subprodutos obtidos no resfriamento contínuo de aços não comerciais desenvolvidos com o objetivo de obtenção de uma estrutura bainítica após o forjamento, assim como avaliar a influência de elementos de liga na transformação bainítica no resfriamento contínuo. Os elementos propostos para avaliar a influência na cinética de transformação bainítica são: nióbio, boro e molibdênio.

A estratégia proposta foi por meio da construção de curvas de resfriamento contínuo de diferentes ligas para a avaliação da influência da composição química, bem como a obtenção do intervalo de velocidades de resfriamento possíveis para obtenção de uma microestrutura bainítica. Diferentes técnicas foram aplicadas de modo a caracterizar a microestrutura obtida por resfriamento contínuo. As técnicas adotadas neste trabalho foram: microscopia óptica, eletrônica de varredura, propriedade magnética, difração de raios X e EBSD.

4 Materiais e Métodos

4.1 Ligas propostas

O trabalho se propõe estudar a cinética de transformação de fases no resfriamento contínuo de 4 ligas diferentes. As ligas propostas para estudo apresentam como base o aço AISI 5120, um material típico para construção mecânica, porém com modificação no teor de silício e por isto é denominado 5120mod., as outras ligas estudadas são variações de composição química da liga 5120mod. (são realizadas adições de boro, molibdênio, titânio e nióbio). A composição química das ligas utilizadas neste trabalho é mostrada na **Tabela 4.1**.

Tabela 4.1: Composição química das ligas utilizadas neste trabalho.

Composição / química	Composição (% massa)								
	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ti	B	Nb	N
5120mod.	0,18	1,09	1,92	1,49	-	-	-	-	0,0064
5120mod.+Mo	0,21	1,12	1,86	1,45	0,21	-	-	-	0,0142
5120mod.+Mo+B	0,20	1,10	1,87	1,46	0,20	0,0223	0,0038	-	0,0067
5120mod.+Mo+B+Nb	0,21	1,06	1,88	1,48	0,21	0,0244	0,0031	0,05	0,0115

4.2 Obtenção do material

As ligas foram elaboradas no forno a indução sob vácuo modelo GCA instalado no Laboratório de Processos Metalúrgicos do IPT (LPM / IPT) com capacidade para produzir 90 kg de material. As ligas foram fundidas e solidificadas sob vácuo em lingotes de 90 kg de seção trapezoidal (**Figura 4.1**). De cada lingote foi extraído uma placa na direção transversal à direção de vazamento com dimensões de 19 x 60 x 280 mm para serem destinadas à etapa subsequente, laminação a quente.

4.3 Laminação

Ao observar a microestrutura dos materiais brutos de solidificação, o fenômeno de segregação de soluto se mostrou pronunciado (**Figura 4.2**), a micrografia apresentou fases claras de morfologia similar à regiões interdendríticas após o ataque para revelação microestrutural (nital 2%). A heterogeneidade microestrutural observada no material bruto de solidificação não foi a única consequência do processo de solidificação, houve também a formação de um gradiente de composição química. Como o

Figura 4.1: Forma e dimensões do lingote vazado em cada corrida e esquema de retirada de placas a partir do lingote.

gradiente de composição química pode exercer influências nos estudos posteriores de transformação de fase, foi necessário realizar um tratamento de homogeneização.

Figura 4.2: Micrografia óptica da microestrutura bruta de fundição. Material: 5120mod. Aumento: 100x.

A técnica adotada para realizar a homogeneização química e microestrutural das ligas fundidas foi por laminação a quente. As placas foram laminadas a quente no laminador piloto duo-reversível instalado no LPM / IPT de acordo com os parâmetros de processos descritos na **Tabela 4.2** e então resfriadas ao ar calmo. O esboço laminado é mostrado na **Figura 4.3**.

Tabela 4.2: Parâmetros do processo de laminação.

Passe	Espessura (mm)	Redução (%)	Taxa de deformação (s^{-1})	Temperatura ($^{\circ}C$)
Inicial	19,00	-	-	-
1° passe	16,17	15	4,11	1286
2° passe	13,74	15	4,48	1225
3° passe	11,68	15	4,86	1179
4° passe	9,92	15	5,28	1127

Figura 4.3: Esboço laminado.

É importante ressaltar que a deformação aplicada durante a laminação foi restringida às dimensões dos corpos de prova de dilatométrica, que foram usinados a partir dos esboços laminados. Além de corpos de prova para dilatométrica, após a laminação, foram preparadas amostras metalográficas, e então observou-se as regiões esbranquiçadas, atribuídas à segregação de soluto, foram diminuídas e/ou extintas. A imagem abaixo (**Figura 4.4**) mostra a micrografia da liga 5120mod após a laminação.

Figura 4.4: Micrografia da liga 5120mod após laminação a quente. Aumento:100x.

4.4 Obtenção dos corpos de prova

Após a etapa de laminação, os esboços foram cortados (**Figura 4.5**) e então corpos de prova para o ensaio subsequente (ensaio de dilatométrica) foram usinados na direção longitudinal e no centro dos esboços laminados. O processo de usinagem se deu por meio de duas etapas: corte seguido de usinagem.

Figura 4.5: Esboço laminado cortado indicando a região de usinagem dos corpos de prova para ensaio de dilatométrica.

Na primeira etapa de obtenção dos corpos de prova, foi usinada uma barra de 4 mm de diâmetro no centro do esboço laminado na direção longitudinal (**Figura 4.6a**) e na segunda etapa, as barras foram cortadas na dimensão do comprimento dos corpos de prova (10 mm), obtendo desta forma corpos de prova de 4 mm de diâmetro e 10 mm de comprimento (**Figura 4.6b**). Para a construção do diagrama de resfriamento contínuo de cada liga foram confeccionados 20 corpos de prova cilíndricos por liga de 4 mm de diâmetro e 10 mm de comprimento.

(a)

(b)

Figura 4.6: Preparação dos corpos de prova de dilatométrica. (a) Usinagem dos corpos de prova; (b) Corpos de prova usinados para o ensaio de dilatométrica.

4.5 Dilatometria

A obtenção das curvas de resfriamento contínuo (CRCs) e temperaturas críticas de transformação (M_S , B_S , A_{C1} e A_{C3}) foi realizada utilizando o dilatômetro de têmpera Bähr (type 805 A/D) instalado no LTF (Laboratório de Transformações de Fases) do departamento de materiais e metalurgia da Escola Politécnica (POLI/USP) (**Figura 4.7**).

Figura 4.7: Dilatômetro Bähr DIL 805 A/D do laboratório de transformações de fase (LTF) do departamento de metalurgia da escola politécnica/USP.

O dilatômetro de têmpera Bähr utiliza como fonte térmica uma bobina de aquecimento indutivo e aspersão de gás hélio como mecanismo para resfriar a amostra quando necessário, sendo assim possível programar um determinado ciclo térmico desejado e impor ao corpo de prova enquanto o sensor LVDT realiza a aquisição de dados referente à variação de comprimento da amostra. O esquema de montagem do experimento é apresentado na **Figura 2.19** e explicado de maneira detalhada na **Seção 2.6.1**.

Antes de iniciar os ensaios, os corpos de prova foram limpos em uma solução de álcool isopropílico e então foram soldadas à superfície das amostras termopares do tipo S em um equipamento de solda-ponto destinado exclusivamente a realizar tal procedimento. Os termopares soldados na superfície tem o objetivo de controlar a temperatura do corpo de prova durante o ensaio para que o equipamento consiga reproduzir o ciclo térmico programado antes do início do ensaio. Com o conjunto amostra/termopar preparado, os mesmos são posicionados na câmara do dilatômetro.

Antes do início do ensaio é necessário estabelecer os parâmetros do tratamento

térmico: taxa de aquecimento, temperatura de austenitização, tempo de austenitização e taxas de resfriamento. Os parâmetros utilizados nos ensaios realizados para a obtenção das CRCs são descritos na seção seguinte (**Seção 4.5.1**).

4.5.1 Ciclos térmicos e parâmetros do ensaio de dilatometria

Os parâmetros utilizados nos ensaios estão descritos na **Tabela 4.3**.

Tabela 4.3: Parâmetros utilizados nos ensaios de dilatometria.

Taxa de aquecimento (°C/s)	Temperatura de austenitização (°C)	Taxa de resfriamento (min)	(°C/s)
10	1260	5	0,1;0,31;1,0;1,78 3,16;5,16;10;100

Figura 4.8: Ciclos térmicos utilizados para determinação das curvas de resfriamento contínuo (CRC) com as etapas de aquecimento, austenitização e resfriamento controlado até a temperatura ambiente.

Com os parâmetros determinados, inicia-se o ensaio com a aplicação de vácuo na câmara de 8×10^{-4} mbar e quando a pressão é atingida, inicia-se o aquecimento seguido da retenção e então a taxa de resfriamento programada. Os ciclos térmicos adotados são apresentados na **Figura 4.8**.

4.5.2 Tratamentos isotérmicos

Devido a similaridade entre estruturas bainíticas e martensíticas e dificuldade de diferenciação de ambas em tratamentos contínuos, foram realizados tratamentos isotérmicos no dilatômetro de modo a reproduzir isotermicamente diferentes microconstituítes que estavam sendo formados em diferentes temperaturas no resfriamento contínuo.

Para os tratamentos isotérmicos, foram utilizadas duas temperaturas: 450 °C e 500 °C. Os tempos para o tratamento térmico foi escolhido de modo a garantir a transformação completa dos corpos de prova, 1h e 1h30 respectivamente, assim como é mostrado na **Figura 4.9**.

Figura 4.9: Tratamentos isotérmicos realizados na liga 5120mod.+Mo+B. Em vermelho o tratamento de 450 °C por 1h30 e em preto 500 °C por 1h.

4.5.3 Análise dos resultados

Após a realização dos ensaios sob diferentes taxas para cada liga, os dados foram coletados e foi realizada uma análise numérica das curvas de dilatação/contração relativa em função da temperatura para cada taxa de resfriamento, sendo assim possível determinar as temperaturas e tempos necessários para ocorrer as transformações de fase atreladas a cada velocidade de resfriamento.

Como mencionado na **Seção 2.6.1**, as transformações de fase (decomposição da austenita) que são observadas neste trabalho envolvem uma mudança de estrutura

cristalina que é atrelada a uma variação em volume específico e dependendo da taxa de resfriamento e/ou fração transformada, a contração ou dilatação pode ser bastante suave e por isto, dificultosa para ser determinada. Devido às dificuldades em determinar com maior exatidão as temperaturas críticas de transformação, existem diferentes técnicas para obtenção da temperatura de transformação. Neste trabalho adotou-se duas técnicas: tangente e derivada.

Como produto de cada ensaio, é possível determinar as temperaturas e tempos necessários para que aconteçam as transformações pelo gráfico de variação relativa de comprimento em função da temperatura. Os dados referentes aos tempos e temperaturas de cada taxa de resfriamento são compilados e dispostos em um espaço de temperatura *versus* tempo para a construção do diagrama de resfriamento contínuo. Para a determinação da microestrutura referente a cada região delimitada pelo diagrama de resfriamento contínuo, é necessário realizar a análise microestrutural de maneira quantitativa das fases formadas após cada ensaio.

4.5.3.1 Correção utilizando corpo de prova de platina (Pt)

Devido à temperatura de austenitização utilizada nos experimentos, foi observado empiricamente que utilizando hastes de apoio dos corpos de prova confeccionadas de sílica (SiO_2) ocorre uma espécie de degradação acelerada da mesma, por isto optou-se por utilizar hastes compostas de alumina (Al_2O_3), as quais não apresentaram degradação acelerada durante os ensaios e, devido às propriedades da alumina, apresenta contração e dilatação linear no intervalo de temperaturas adotadas neste trabalho, justificando deste modo a utilização das mesmas.

Após a alteração de material do dispositivo de apoio dos corpos de prova, durante os ensaios era observada uma expansão dos corpos de prova mesmo para patamares isotérmicos (onde o esperado era uma estabilização dimensional dos mesmos) e contrações/dilatações não lineares em faixas de temperaturas as quais não era esperado uma transformação de fases (espera-se relação linear entre contração/dilatação com a temperatura). A fonte deste comportamento anômalo foi a alteração do material das hastes de fixação dos corpos de prova que por ter propriedades térmicas diferentes, tornou os resultados difíceis de serem interpretados.

Como solução para o problema apresentado, foram aplicados os ciclos térmicos apresentados acima (**Figura 4.8**) em um corpo de prova de platina padrão, pois a

mesma não apresenta transformação de fases no intervalo de temperaturas adotado neste trabalho. Sabendo que o comportamento (contração/dilatação) da platina é linear em função da temperatura, foi possível verificar qual é a diferença do comportamento ideal da platina e do resultado dos ensaios conduzidos com a mesma. A diferença observada entre o comportamento ideal e medido do corpo de prova de platina foi aplicada em todos os resultados dos ensaios deste trabalho, tornando assim os resultados obtidos mais refinados e de mais fácil determinação dos pontos de início e término das transformações de fases.

4.6 Determinação das temperaturas críticas A_{C1} , A_{C3} e M_S

As temperaturas A_{C1} e A_{C3} são respectivamente (no aquecimento) temperaturas de início e término da austenitização de uma determinada liga. Estas temperaturas são previstas nos diagramas de fase como A_1 e A_3 . A metodologia para sua determinação é prevista pela norma ASTM A1033, a qual prevê um aquecimento de 10 °C/s até 700 °C e a partir de então um aquecimento de 28°C/h até 780°C. O sub-índice “c” da sigla “ A_{C1} ” e “ A_{C3} ” tem origem em uma expressão do francês “*chauffage*” que significa aquecimento. Teoricamente, não há distinção se a temperatura A_1 (ou A_3) é determinada no aquecimento (A_C) ou resfriamento (Ar do francês, “*refroidissement*”), porém experimentalmente existe uma inércia associada a esta transformação, de modo que quando determinada no aquecimento, a temperatura A_1 (ou A_3) é levemente maior em relação à teórica (ou obtida sob taxas de aquecimento significativamente lentas).

Diversos trabalhos que sugerem uma relação entre composição química e temperaturas de início e término da austenitização (A_1 e A_3) já foram publicados. Essas temperaturas são bastante úteis para projetar tratamentos térmicos e/ou determinar temperaturas de reaquecimento de peças destinadas à conformação mecânica. Neste trabalho são adotadas diferentes equações^[88-91] as quais foram determinadas empiricamente em um conjunto de ligas de composição química similar à base de composição química utilizada neste trabalho.

Equações propostas por Grange^[88]:

$$A_{e1} = 1333 - 26 \cdot Ni + 40 \cdot Si - 25 \cdot Mn + 42 \cdot Cr \quad (4.1)$$

$$A_{e3} = 1570 - 323 \cdot C - 25 \cdot Mn + 80 \cdot Si - 3 \cdot Cr - 32 \cdot Ni \quad (4.2)$$

Equações propostas por Hougardy^[89]:

$$A_{c1} = 739 - 22 \cdot C - 740 \cdot Mn + 2 \cdot Si + 14 \cdot Cr + 13 \cdot Mo - 13 \cdot Ni \quad (4.3)$$

$$A_{c3} = 902 - 255 \cdot C - 11 \cdot Mn + 19 \cdot Si - 5 \cdot Cr + 13 \cdot Mo - 20 \cdot Ni + 55 \cdot V \quad (4.4)$$

Equações propostas por Kasatkin^[90]:

$$\begin{aligned} A_{c1} = & 723 - 7,08 \cdot Mn + 37,7 \cdot Si + 18,1 \cdot Cr + 44,2 \cdot Mo + 8,95 \cdot Ni + 50,11 \cdot V + 21,7 \cdot Al + \\ & + 3,18 \cdot W + 209 \cdot S - 830 \cdot N - 11,5 \cdot C \cdot Si - 14 \cdot Mn \cdot Si - 3,1 \cdot Si \cdot Cr - \\ & - 57,9 \cdot C \cdot Mo - 15,5 \cdot Mn \cdot Mo - 5,28 \cdot C \cdot Ni - 6 \cdot Mn \cdot Ni + 6,77 \cdot Cr \cdot Ni - \\ & - 27,4 \cdot C \cdot V + 30,8 \cdot Mo \cdot V - 0,84 \cdot Cr^2 - 3,46 \cdot Mo^2 - 0,46 \cdot Ni^2 - 28 \cdot V^2 \end{aligned} \quad (4.5)$$

$$\begin{aligned} A_{c3} = & 912 - 370 \cdot C - 27,4 \cdot Mn + 27,3 \cdot Si + 6,35 \cdot Cr - 32,7 \cdot Ni + 95,2 \cdot V + 190 \cdot Ti + \\ & + 72 \cdot Al + 64,5 \cdot Nb + 5,57 \cdot W + 332 \cdot S + 276 \cdot P + 485 \cdot N - 900 \cdot B + \\ & + 16,2 \cdot C \cdot Mn + 32,3 \cdot C \cdot Si + 15,4 \cdot C \cdot Cr + 48 \cdot C \cdot Ni + \\ & + 4,32 \cdot Si \cdot Cr - 17,3 \cdot Si \cdot Mo - 18,6 \cdot Si \cdot Ni + 4,8 \cdot Mn \cdot Ni + \\ & + 40,5 \cdot Mo \cdot V + 174 \cdot C^2 + 2,46 \cdot Mn^2 - 6,86 \cdot Si^2 + 0,322 \cdot Cr^2 + \\ & + 9,9 \cdot Mo^2 + 1,24 \cdot Ni^2 - 60,2 \cdot V^2 \end{aligned} \quad (4.6)$$

Equações propostas por Trzaska^[91]:

$$A_{c1} = 739 - 22,8 \cdot C - 6,8 \cdot Mn + 18,2 \cdot Si + 11,7 \cdot Cr - 15 \cdot Ni - 6,4 \cdot Mo - 5 \cdot V - 28 \cdot Cu \quad (4.7)$$

$$A_{c3} = 937,3 - 224,5 \cdot \sqrt{C} - 17 \cdot Mn + 34 \cdot Si - 14 \cdot Ni + 21,6 \cdot Mo + 41,8 \cdot V - 20 \cdot Cu \quad (4.8)$$

Apesar de adotar uma taxa maior em relação à prevista pela norma, a taxa de aquecimento foi relativamente lenta (10 °C/s) e então foi possível determinar as temperaturas críticas preditas pelo diagrama de equilíbrio A_{C1} e A_{C3} para todos os corpos de prova ensaiados, deste modo foi possível obter as temperaturas para cada corpo de prova (**Figura 4.10**) e então realizada a média aritmética de tais medidas (16 pontos

por liga) para determinação das mesmas.

Figura 4.10: Determinação da A_{C1} e A_{C3} no aquecimento pelo método da tangente.

As temperaturas de início e término da austenitização (A_{C1} e A_{C3}) também foram determinadas utilizando o Thermocalc[®] por meio do gráfico que relaciona fração de austenita, no equilíbrio termodinâmico, em função da temperatura (**Figura 4.11**).

Figura 4.11: Determinação da A_{C1} e A_{C3} pelo Thermocalc[®]. No gráfico é apresentada a fração de ferrita (BCC) em função da temperatura. No momento em que nucleia a primeira partícula de ferrita, é determinado a temperatura A_3 e no momento em que a fração de ferrita se torna constante, determinamos a temperatura A_1

A fim de validação e comparação com resultados empíricos realizados com diferentes conjuntos de liga, foram calculadas as temperaturas A_{C1} e A_{C3} utilizando equações empíricas (citadas acima) e calculadas por meio do Thermocalc® (**Figura 4.11**) e então comparadas com os resultados experimentais.

A temperatura de início da transformação martensítica (M_S) também foi obtida para cada liga estudada neste trabalho. A metodologia para a sua determinação se iniciou com o aquecimento sob uma taxa de 10 °C/s até 1260 °C, retenção nesta temperatura por 5 minutos e um resfriamento induzido no dilatômetro a 100 °C/s.

Uma curva típica referente ao resultado de dilatometria para determinação da temperatura M_S é mostrada na **Figura 4.12**.

Figura 4.12: Exemplo de determinação da temperatura M_S e M_F pela técnica da reta tangente.

Assim como as temperaturas A_1 e A_3 , também existem equações empíricas propostas por diferentes autores que preveem a temperatura de início da transformação martensítica. De maneira similar à comparação das temperaturas A_{C1} e A_{C3} , a temperatura M_S foi comparada entre os resultados experimentais e calculados via equações empíricas. As equações empíricas para determinação da temperatura M_S utilizadas neste trabalho são apresentadas abaixo.

Equação proposta por Andrews^[92]:

$$M_S = 539 - 423 \cdot C - 30 \cdot Mn - 12,1 \cdot Cr - 11 \cdot Si - 17,7 \cdot Ni - 7 \cdot Mo \quad (4.9)$$

Equação proposta por Barralis^[93]:

$$M_S = 531 - 391,2 \cdot C - 43,3 \cdot Mn - 16,2 \cdot Cr - 21,8 \cdot Ni \quad (4.10)$$

Equação proposta por Krauss^[94]:

$$M_S = 561 - 474 \cdot C - 33 \cdot Mn - 17 \cdot Cr - 17 \cdot Ni - 21 \cdot Mo \quad (4.11)$$

Equação proposta por Kunitake^[95]:

$$M_S = 560,5 - 407,3 \cdot C - 37,8 \cdot Mn - 14,8 \cdot Cr - 19,5 \cdot Ni - 4,5 \cdot Mo - 7,3 \cdot Si - 20,5 \cdot Cu \quad (4.12)$$

4.7 Caracterização microestrutural

Devido às exigências do dilatômetro, os corpos de prova deste trabalho tem como dimensão padrão $\varnothing$ 4 mm x 10 mm (**Figura 4.6b**). Após cada tratamento térmico realizado, foram executadas diferentes caracterizações, sendo que a última etapa de caracterização foi a microestrutural por microscopia óptica (MO) e algumas amostras foram detalhadas por microscopia eletrônica (MEV).

Para caracterização microestrutural, foram realizadas diferentes técnicas: saturação magnética, dureza, EBSD, difração de raio x, microscopia óptica e eletrônica. Com a união dos diferentes resultados das diferentes técnicas exploradas, foi possível estabelecer relações que vão desde propriedades magnéticas até padrão do difratograma para cada amostra.

4.7.1 Microscopia

Para observação e análise microestrutural, todas as amostras foram cortadas na região central (sentido transversal do corpo de prova) e preparadas segundo a rota tradicional de preparação metalográfica. Lixamento seguido de polimento e ataque metalográfico para revelação da microestrutura dos corpos de prova. A observação foi conduzida por meio de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura.

Neste trabalho não foram analisados somente os grãos estruturais (ferrita, bainita e/ou martensita), os antigos grãos austeníticos também foram analisados de modo a avaliar a influência do tempo e temperatura de austenitização na morfologia e distribuição de tamanho dos grãos austeníticos.

4.7.1.1 Grão estrutural

Após a preparação metalográfica, a microestrutura foi revelada utilizando o reativo nital 2% por 15 segundos. A microestrutura foi registrada por meio de microscopia óptica e eletrônica de varredura (MEV).

4.7.1.2 Grão austenítico

Como mencionado na **Seção 2.6.4**, um dos fatores que influenciam a cinética de decomposição da austenita é o tamanho de grão austenítico e como neste trabalho

deseja-se avaliar o efeito de elementos de liga sob a cinética de decomposição da austenita, o acompanhamento da evolução do grão austenítico se mostrou importante de ser realizado.

Tradicionalmente, os ataques químicos presentes na literatura para revelação dos contornos dos grãos austeníticos são ataques térmicos (*thermal etching*). Tal metodologia envolve a exposição do material em elevada temperatura (campo austenítico) para que aconteça a oxidação dos contornos de grão, porém devido ao aquecimento é possível que o mesmo afete diretamente o tamanho e morfologia dos grãos austeníticos de modo a não revelar de fato qual era a estrutura austenítica presente no material após o tratamento. Por este motivo realizou-se um ataque químico com uma mistura de 1 g de ácido pícrico, 50 mL de água destilada e 2,5 mL de tensoativo (detergente), na temperatura de 60°C (temperatura que não exerce influência no tamanho/morfologia dos grãos austeníticos).

4.7.2 Medição de dureza

Depois de realizado o registro da microestrutura dos corpos de prova das diferentes ligas, foi medida a dureza HV (Vickers) dos corpos de prova de modo a estabelecer uma relação entre velocidade de resfriamento, composição química, microestrutura e dureza.

A dureza foi medida em temperatura ambiente utilizando um penetrador prismático, assim como é mostrado na **Figura 4.13**. A carga utilizada foi de 1 kgf de modo a garantir a medição em uma área representativa do material e não somente (eventualmente) em uma determinada fase.

Figura 4.13: Indentador vickers.

A medição de dureza se baseia em medir as dimensões da impressão causada no material após a aplicação da carga (neste caso, 1 kgf). As dimensões do losango (d_1 e d_2) foram medidas e a partir destes valores foi calculada a dureza dos corpos de prova.

4.7.2.1 Nanoindentação

As microestruturas obtidas neste trabalho foram significativamente variadas principalmente devido ao modo de resfriamento (contínuo) adotado nos experimentos. Apesar da medição da dureza Vickers ser bastante efetiva em medir a dureza de diferentes fases para um grande conjunto de ligas, a técnica foi utilizada neste trabalho para medir a propriedade bulk das amostras.

Os microconstituintes obtidos no resfriamento contínuo das ligas foram relativamente refinados e por isso, como método de levantar indícios de diferença entre as propriedades das diferentes fases e microconstituintes, foi utilizada a técnica de nanoindentação. Para isto foi utilizado um equipamento que realiza indentações com cargas na ordem de μN (micro Newtons). Estas indentações possuem dimensão da ordem de agulhas de bairita, sendo assim possível medir propriedades de diferentes microconstituintes/fases do mesmo material de maneira isolada. Além da medição de dureza, o equipamento nos fornece como dado um gráfico de força em função do tempo no ato da aplicação da carga, manutenção da carga e descarregamento.

A ponta do indentador é uma pirâmide de base triangular (Bercovitch) e é mostrada

na figura abaixo, assim como uma indentação realizada pela mesma (**Figura 4.14**).

Figura 4.14: Exemplo de indentação realizada no equipamento utilizado neste trabalho. Modelo de indentador Bercovitch.

4.7.3 EBSD

Os ensaios realizados por EBSD foram realizados no microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo (FEG) pertencente ao Centro de Tecnologia em Metalurgia e Materiais do IPT (CTMM/IPT).

Para a realização da técnica, os dispositivos foram montados segundo descrito na **Seção 2.7.1**, a amostra foi inclinada no ângulo característico de 70° e foi utilizado uma magnificação de 10000x para a execução da técnica.

4.7.4 Saturação magnética

O ensaio foi realizado no histeresígrafo pertencente ao laboratório de metrologia elétrica do IPT (LME-IPT). Para a obtenção da curva de histerese do material foram utilizados corpos de prova tratados termicamente no dilatômetro e por isso são cilindros de dimensão $\varnothing 4 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ (**Figura 4.6b**).

Durante os ensaios foi aplicado um campo magnético externo de até $1,6 \text{ MA m}^{-1}$ pelo histeresígrafo de modelo IS-300. O histeresígrafo é equipado com eletroímã e integradores digitais alimentados por um amplificador de transcondutância Valha Cientific 255.

4.7.5 Difração de raios X

Foram conduzidos ensaios de difração de raios X nas amostras da liga 5120mod.+Mo. Os difratogramas obtidos foram utilizados para quantificar o teor de austenita retida

para cada amostra resfriada em diferentes velocidades e obtenção do parâmetro de rede da austenita para que assim seja possível estimar o teor de carbono contido na austenita.

Os ensaios foram realizados no difratograma X'Pert, Philips pertencente ao laboratório de caracterização tecnológica (LCT) do departamento de engenharia de minas (PMI) da Escola Politécnica (EPUSP). Embora o difratômetro utilize tubo de raio X de cobre, os ensaios foram realizados utilizando um filtro monocromador de modo a minimizar efeitos relacionados à fluorescência do ferro (elemento dominante nas amostras).

A faixa de ângulos (2θ) utilizada variou de 35° a 105° de modo a captar ao menos 3 ângulos relacionados aos picos de austenita assim como é apresentado na **Figura 4.15**.

Figura 4.15: Difratograma típico de uma microestrutura que apresenta uma mistura de ferrita e austenita^[96].

O teor de austenita foi medido utilizando o software GSAS[®] que apresenta a opção de utilizar o tratamento de dados proposto por Rietveld descrito na **Seção 2.7.4**.

Também foram estimados os teores de carbono utilizando o método proposto por Dyson e Holmes^[83] descrito na **Seção 2.7.3**.

5 Resultados e Discussão

5.1 Determinação das temperaturas críticas de transformação (A_{C1} , A_{C3} e M_S)

No aquecimento, apesar de ter sido adotada uma velocidade maior (10 °C/s) em relação ao exigido por norma, foi possível determinar as temperaturas críticas de austenitização A_{C1} e A_{C3} , temperaturas de início e término da austenitização respectivamente. A temperatura foi medida em todos os experimentos (8 repetições) e comparada com equações empíricas citadas na **Seção 4.6** e simulações termodinâmicas realizadas pelo Thermocalc[®]. As medições das temperaturas A_{C1} e A_{C3} foram realizadas pelo método das tangentes, assim como foi mostrado na **Figura 4.10** e apresentadas de maneira comparativa (equações empíricas e thermocalc) na **Figura 5.1**.

A obtenção da temperatura A_{C1} e A_{C3} utilizando o software Thermocalc[®] foi realizada para as diferentes composições químicas abordadas por este trabalho por meio do cálculo de fração de ferrita (BCC-A2) em função da temperatura (**Figura 4.11**). A temperatura A_{C1} corresponde a temperatura em que a fração de ferrita começa a diminuir e a temperatura A_{C3} representa a temperatura em que a ferrita não está presente no material, ou seja, temperatura em que ocorre a austenitização completa da liga. O resultado para cálculo da A_{C1} e A_{C3} da liga 5120mod é apresentado na **Figura 4.11**.

As temperaturas A_{C1} e A_{C3} medidas experimentalmente, calculadas via Thermocalc[®] e calculadas por equações empíricas foram organizadas em gráficos e são apresentadas na **Figura 5.1**.

Figura 5.1: Relação entre as temperaturas A_{C1} e A_{C3} medidas, previstas por equações empíricas e por thermocalc para as ligas:; (a) 5120mod.; (b) 5120mod.+Mo; (c) 5120mod.+Mo+B; (d) 5120mod.+Mo+B+Nb;

De maneira geral, para todas as ligas, as temperaturas A_{C1} e A_{C3} determinadas experimentalmente (na **Figura 5.1** indicada pelos números de 1 a 8) são ligeiramente maiores em relação às temperaturas calculadas pelas equações empíricas e pelo Thermocalc[®]. Esta diferença entre as temperaturas determinadas experimentalmente e pelas equações era esperada devido à velocidade de aquecimento utilizada nos experimentos (**Seção 4.6**). Em comparação entre as temperaturas A_{C1} e A_{C3} , a determinação experimental da temperatura A_{C1} teve maior similaridade com a determinação teórica. No conjunto de ligas utilizadas neste trabalho, a alteração da composição química não exerceu influência significativa nas temperaturas de início e término da austenitização. De fato a alteração de composição química foi realizada

utilizando elementos que não exercem influência significativa nas temperaturas A_{C1} e A_{C3} (molibdênio, boro e nióbio), elementos que exercem pouca influência sobretudo nas equações empíricas.

Como descrito na **Seção 4.6**, além das temperaturas críticas de austenitização como a A_{C1} e A_{C3} , foi determinada experimentalmente a temperatura de início da transformação martensítica (M_S) para todas as ligas, bem como a comparação com equações empíricas citadas na **Seção 4.6**. A determinação laboratorial da temperatura M_S foi realizada no dilatômetro com o ciclo de aquecimento e resfriamento similar ao citado na **Figura 5.19**. Um exemplo de curva de contração relativa em função da temperatura obtida no resfriamento acelerado e determinação da temperatura M_S é mostrado na **Figura 4.12**.

Assim como as temperaturas de início e término da austenitização (A_{C1} e A_{C3}), a temperatura M_S obtida experimentalmente foi comparada com temperaturas calculadas a partir de equações empíricas e os resultados são apresentados na **Figura 5.2**.

Figura 5.2: Ms. (a) 5120mod.; (b) 5120mod+Mo; (c) 5120mod+Mo+B; (d) 5120mod+Mo+B+Nb;

A temperatura de início da transformação martensítica obtida experimentalmente para todos os casos foi ligeiramente maior em relação às temperaturas calculadas por modelos empíricos. A diferença entre a temperatura de início da transformação martensítica medida para a temperatura calculada pode ser atribuída ao fato de que as equações empíricas utilizadas neste trabalho e citadas na **Seção 4.6** foram obtidas para um determinado conjunto de composições químicas que, apesar da similaridade com a base de composição química utilizada neste trabalho, apresenta variações.

5.2 Nióbio em solução

O trabalho apresenta o resultado de quatro diferentes ligas que apresentam microestrutura exclusivamente austenítica durante a etapa de austenitização (1260 °C), exceto a liga que contém nióbio. Na **Seção 2.3.4**, foi citado o efeito do nióbio quando dissolvido na austenita ou quando precipitado na forma de carbonitretos.

Como um dos objetivos do trabalho é apresentar o efeito dos elementos de liga no aumento da temperabilidade e sua influência na transformação bainítica durante o resfriamento contínuo, foram realizadas simulações no Thermocalc® para estabelecer qual é a fração de nióbio dissolvido na matriz antes do resfriamento contínuo.

O teor de nióbio contido na liga 5120mod.+Mo+B+Nb é apresentado na **Tabela 4.1** e a temperatura de austenitização adotada foi de 1260 °C. A previsão da fração mássica de nióbio na austenita diminui conforme reduzimos a temperatura de 500 ppm de nióbio a 1330 °C para 260 ppm de nióbio na temperatura de austenitização adotada neste trabalho (1260 °C), a evolução de nióbio em função da temperatura na austenita é apresentada na **Figura 5.3**.

Figura 5.3: Previsão do teor de nióbio na austenita realizada pelo Thermocalc.

5.3 Caracterização microestrutural

A caracterização microestrutural foi conduzida nos corpos de prova resfriados de maneira contínua e nos tratamentos isotérmicos realizados a 500 e 450 °C. As técnicas utilizadas são apresentadas na **Seção 4.7** e os resultados são mostrados abaixo

5.3.1 Microscopia óptica

A microestrutura dos corpos de prova após os tratamentos térmicos foram observadas por microscopia óptica e detalhadas por microscopia eletrônica de varredura na seção transversal. Os registros são apresentados abaixo.

Figura 5.4: Micrografia óptica das amostras resfriadas a 0,1 °C/s. (a) 5120mod.; (b) 5120mod+Mo; (c) 5120mod+Mo+B; (d) 5120mod+Mo+B+Nb;

A microestrutura dos corpos de prova resfriados sob a velocidade mais lenta (0,1 °C/s) é apresentada na (**Figura 5.4**), onde é possível observar maior heterogeneidade para as ligas 5120mod. com a formação de ferrita nucleada no contorno de grão (ferrita alotriomórfica) e uma matriz composta de bainita granular na liga modificada com molibdênio (5120mod.+Mo) (**Figura 5.4a** e **Figura 5.4b**). Comparando as ligas que nuclearam ferrita no contorno de grão austenítico, a liga 5120mod., em relação à liga com adição de molibdênio, apresentou maior fração de ferrita no contorno de grão, em

relação à liga sem adição de molibdênio.

Para as ligas com adição combinada de molibdênio e boro (**Figura 5.4c** e **Figura 5.4d**), não foi observada a nucleação de ferrita alotriomórfica e a matriz é composta por bainita de morfologia granular, mostrando assim que, de fato, a adição de boro evitou a nucleação de ferrita alotriomórfica.

Figura 5.5: Micrografia óptica das amostras resfriadas a 0,31 °C/s. (a) 5120mod.; (b) 5120mod+Mo; (c) 5120mod+Mo+B; (d) 5120mod+Mo+B+Nb;

A **Figura 5.5** mostra a microestrutura dos corpos de prova resfriados a 0,31 °C/s. Assim como apresentada a nucleação de ferrita no contorno de grão austenítico nas amostras sem adição de boro resfriadas a 0,1 °C/s (**Figura 5.4**), sob velocidade de resfriamento de 0,31 °C/s, as ligas sem adição de boro mostraram a presença de ferrita nucleada no contorno de grão austenítico. Quando comparado com as amostras resfriadas a 0,1 °C/s, houve uma mudança com relação ao tamanho e fração

volumétrica, onde ambos foram reduzidos. Nas duas amostras que contém boro, ambas amostras não apresentaram ferrita nucleada no contorno de grão para o resfriamento de 0,31 °C/s.

Figura 5.6: Micrografia óptica das amostras resfriadas a 1 °C/s. (a) 5120mod.; (b) 5120mod+Mo+B; (c) 5120mod+Mo+B; (d) 5120mod+Mo+B+Nb;

As microestruturas obtidas após o resfriamento contínuo das amostras sob velocidade de 1 °C/s são apresentadas na **Figura 5.6**. Pela análise do conjunto de micrografias, é possível observar que diferentemente da velocidade de resfriamento de 0,31 °C/s, as ligas com adição de molibdênio apresentaram microestrutura isenta de ferrita alotriomórfica e apresentaram microestrutura predominantemente bainítica.

Figura 5.7: Micrografia óptica das amostras resfriadas a 1,78 °C/s. (a) 5120mod.; (b) 5120mod.; (c) 5120mod+Mo+B; (d) 5120mod+Mo+B+Nb;

Figura 5.8: Micrografia óptica das amostras resfriadas a 3,16 °C/s. (a) 5120mod.; (b) 5120mod+Mo; (c) 5120mod+Mo+B; (d) 5120mod+Mo+B+Nb;

Com relação às velocidades de resfriamento de 1,78 e 3,16 °C/s, as microestruturas se mostraram bastante similares (**Figura 5.7** e **Figura 5.7**). As ligas com adição de molibdênio apresentaram microestrutura majoritariamente bainítica e tanto por metalografia quanto por interpretação dos ensaios de dilatométrica não foi observada a nucleação de ferrita. Para a liga base, sem adição de molibdênio (5120mod.), a velocidade de resfriamento 3,16 °C/s foi a velocidade mais rápida na qual foi possível observar a nucleação de ferrita tanto por metalografia quanto pela inflexão nas curvas de dilatométrica. Em velocidades superiores a 3,16 °C/s, para a liga base, foi observada a formação de bainita de maneira homogênea na microestrutura.

Figura 5.9: Micrografia óptica das amostras resfriadas a 5,62 °C/s. (a) 5120mod.; (b) 5120mod.; (c) 5120mod+Mo+B; (d) 5120mod+Mo+B+Nb;

A microestrutura dos corpos de prova resfriados a 5,62 °C/s apresentada na **Figura 5.9** se mostrou homogênea e com a formação de bainita. Os resultados para esta velocidade de resfriamento mostrou-se similar em relação aos corpos de prova resfriados a 3,16 °C/s.

Figura 5.10: Micrografia óptica das amostras resfriadas a 10 °C/s. (a) 5120mod.; (b) 5120mod+Mo; (c) 5120mod+Mo+B; (d) 5120mod+Mo+B+Nb;

Nas amostras resfriadas a 10 °C/s foi possível obter de maneira homogênea uma microestrutura martensítica para todas as ligas, assim como é observado na **Figura 5.10**. Sendo assim, a taxa limite de resfriamento para obtenção da bainita de maneira majoritária foi de 5,62 °C/s.

5.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

Algumas amostras foram detalhadas e caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura. A técnica foi utilizada em amostras que apresentaram microestrutura refinada demais para ser caracterizada por microscopia óptica.

Figura 5.11: Micrografia eletrônica das amostras resfriadas a 0,1 °C/s. (a) 5120mod; (b) 5120mod+Mo+B+Nb.

Assim como mostrado por meio da microscopia óptica na **Figura 5.4**, foi realizado o detalhamento microestrutural nas amostras da liga 5120mod. e 5120mod+Mo+B+Nb resfriadas a 0,1 °C/s. Na **Figura 5.11** é possível observar com detalhe as diferenças na microestrutura de ambas as ligas. Na microscopia eletrônica, a ausência de ferrita nucleada no contorno de grão (ferrita alotriomórfica) nas ligas com adição de molibdênio e boro se torna mais clara e é possível caracterizar de maneira mais detalhada a microestrutura de maior predominância, a bainita.

Apesar da relativa lenta velocidade de resfriamento (0,1 °C/s), não foi observado a nucleação de perlita e cementita na microestrutura para ambas as ligas, tanto no interior das agulhas de bainita, quanto entre as agulhas.

A morfologia da bainita obtida para esta condição de resfriamento foi uma mistura de bainita ausente de carbonetos e bainita granular (**Figura 2.13**). Entre as agulhas de bainita isenta de carbonetos e/ou aglomerados de bainita granular, é possível observar um microconstituente que não foi susceptível ao ataque metalográfico. Suspeita-se que esta região pode ser caracterizada como austenita estabilizada na temperatura ambiente e/ou aglomerados de austenita estabilizada na temperatura ambiente e martensita (microconstituente denominado como M/A). Esta hipótese corrobora com o mecanismo proposto de transformação bainítica em expulsar carbono das agulhas de bainita para a fronteira entre bainita e austenita ainda não transformada. O en-

riquecimento da austenita em carbono aumenta a tendência a nuclear carbonetos de ferro (cementita), porém devido ao elevado teor de silício na composição química da liga (**Seção 2.5.2**), o carbono não precipita de imediato na forma de cementita. Deste modo, a austenita rica em carbono é estabilizada na temperatura ambiente. A caracterização da presença de austenita retida neste microconstituínte não susceptível ao ataque metalográfico foi analisada por difração de raios X.

A microestrutura das amostras da liga 5120mod. e 5120mod+Mo+B+Nb obtida através do resfriamento a 0,31 °C/s também foram detalhadas e são apresentadas na **Figura 5.12**. Nas micrografias detalhadas é possível perceber a mudança com relação à fração volumétrica de ferrita nucleada no contorno de grão em relação à amostra resfriada a 0,1 °C/s. É possível observar também que a estrutura bainítica continua predominante na microestrutura, o aumento da velocidade de resfriamento causou um refinamento na estrutura e aumento nas características aciculares da bainita.

Figura 5.12: Micrografia eletrônica das amostras resfriadas a 0,31 °C/s. (a) 5120mod; (b) 5120mod+Mo+B+Nb.

A **Figura 5.13** apresenta a microestrutura da liga 5120mod.+Mo+B e 5120mod.+Mo+B+Nb. Pela comparação microestrutural observa-se que assim como mencionado na **Seção 5.3.1**, a adição de nióbio não promoveu diferenças significativas nos produtos formados na decomposição da austenita.

Figura 5.13: Micrografia eletrônica das amostras resfriadas a 1 °C/s.
(a) 5120mod+Mo+B; (b) 5120mod+Mo+B+Nb.

Sob a velocidade de resfriamento de 1,78 °C/s foi possível observar a redução ainda mais intensa da fração de ferrita nucleada no contorno de grão na liga base (**Figura 5.14**). Também foi observada uma estrutura descrita na literatura como bainita coalescida. Este termo é utilizado na tese de doutoramento do Jiaquin^[49] e em artigos publicados pelo grupo do Bhadeshia^[97, 98].

O mecanismo proposto para formação da bainita coalescida acontece por meio da eliminação de interfaces que delimitam as agulhas de bainita em um determinado feixe. O processo de coalescimento é controlado por difusão e por isso é favorecido para longos tempos de tratamentos térmicos e/ou longos tempos de resfriamento contínuo. Na **Figura 5.14** é apresentada a microestrutura da liga 5120mod. resfriada a 1,78 °C/s, onde é possível observar um indício do coalescimento de um feixe de bainita. Na **Figura 5.14b** é apresentado com detalhe um suposto coalescimento parcial de um feixe de bainita, onde é possível observar interfaces que delimitavam agulhas pertencentes a um feixe coalescido.

Como observado por microscopia óptica, a microestrutura dos corpos de prova resfriados a 3,16 °C/s se apresentou homogênea e assim como os corpos de prova resfriados a 1,78 °C/s (**Figura 5.14**), foi observada a formação de bainita coalescida em uma matriz de bainita refinada (**Figura 5.15**)

Figura 5.14: Micrografia óptica das amostras resfriadas a 1,78 °C/s. (a) 5120mod; (b) estrutura bainita coalescida detalhada;

Figura 5.15: Detalhe da microestrutura da liga 5120mod.+Mo+B resfriada a 3,16 °C/s

Os critérios para a diferenciação da bainita e martensita em produtos resfriados

de maneira contínua é muito peculiar de cada pesquisador/autor(**Seção 2.5**), sendo assim, para uma mesma micrografia um autor pode classificar tal microestrutura como bainita e outro como martensita, sendo assim, para criar critérios para diferenciação da bainita e martensita, a microestrutura dos corpos de prova resfriados a 10 °C/s (para obter estrutura 100% martensítica) foram detalhadas por MEV e comparados com estruturas obtidas em tratamentos isotérmicos. O detalhamento microestrutural é apresentado na **Figura 5.16**.

HV	WD	mag	det	spot
20.0 kV	9.8 mm	2 000 x	ETD	6.5

Figura 5.16: Microestrutura da liga 5120mod resfriada a 10 °C/s.

5.4 Tratamentos isotérmicos

Como mencionado na **Seção 2.5**, tradicionalmente aços bainíticos eram obtidos por meio de tratamentos isotérmicos em temperaturas entre a temperatura de início da transformação bainítica (B_S) e temperatura de início da transformação martensítica (M_S). Para caracterizar a morfologia da bainita obtida na base de composição química adotada neste trabalho, foi induzida a formação da estrutura bainítica de maneira homogênea por meio de tratamentos isotérmicos na liga 5120mod.+Mo+B. Com

a obtenção das estruturas bainíticas por meio de tratamentos isotérmicos acima da temperatura M_S , foi possível criar padrões para determinar possíveis diferentes tipos de microestruturas obtidas no resfriamento contínuo e apresentar diferenças entre amostras temperadas (microestrutura predominante martensítica) e amostras bainíticas.

Os tratamentos isotérmicos foram realizados a 500 °C por 1h e 30 minutos e 450 °C por 1h na liga 5120mod.+Mo+B. O diagrama representando o tratamento térmico realizado nas amostras é apresentado na **Figura 4.9** e o detalhamento microestrutural realizado em ambas as amostras é apresentado na **Figura 5.17** e **Figura 5.18**.

Figura 5.17: Micrografia eletrônica da amostra tratada isotermicamente a 500 °C por 1h e 30 minutos (a) magnificação 10.000x ; (b) magnificação 20.000x ;

É possível observar na microestrutura obtida após o tratamento isotérmico a 500 °C por 1h e 30 minutos apresentada na **Figura 5.17** uma predominância bainítica com a presença de precipitados refinados no interior na estrutura. No detalhamento apresentado na **Figura 5.17a** é possível observar inclusive o fenômeno de coalescimento de um feixe de bainita, sobretudo na presença da antiga interface entre as agulhas de bainita. Neste mesmo feixe de bainita coalescido (**Figura 5.17a**) é possível observar a distorção da interface de um feixe de bainita, efeito decorrente da interferência de um feixe de bainita no crescimento de outro.

Figura 5.18: Micrografia eletrônica da amostra tratada isotermicamente a 450 °C por 1h e 30 minutos. (a) magnificação 10.000x ; (b) magnificação 20.000x ;

A microestrutura obtida após o tratamento térmico de 450 °C por 1h e 30 minutos é apresentado na **Figura 5.18**. Em relação ao tratamento térmico realizado a 500 °C, é possível observar um refinamento na estrutura bainítica, sobretudo um refinamento dos carbonetos precipitados no interior da estrutura bainítica.

A obtenção de padrões com relação aos tipos e morfologias possíveis de serem obtidas na base de composição química auxiliaram na determinação das microestruturas obtidas por resfriamento contínuo, inclusive com relação à diferenciação entre bainita e martensita.

5.5 Grão austenítico prévio

O tempo e temperatura de austenitização exercem influência considerável na cinética de decomposição da austenita (**Seção 2.6**), não somente devido à quantidade de elementos dissolvidos durante o processo, quanto no crescimento dos grãos austeníticos. O tamanho dos grãos austeníticos também foram avaliados e para tal medida, foi utilizado o corpo de prova resfriado a 100 °C/s de cada liga (ciclo térmico apresentado na **Figura 5.19**) e então realizada a medição do mesmo após preparação metalográfica. A medição foi realizada utilizando o software de análise de imagens Aphelium®. Um exemplo de micrografia revelando os grãos austeníticos utilizada no trabalho e o

destaque dos grãos é apresentada na **Figura 5.20**. O procedimento para revelação dos grãos austeníticos é apresentado na **Seção 4.7.1.2**.

Figura 5.19: Ciclo térmico aplicado nas amostras destinadas à análise quantitativa do tamanho de grão austenítico.

Figura 5.20: Micrografia revelando grãos austeníticos da amostra 5120mod.+Mo (a) ataque metalográfico realizado a 60 °C com ácido pícrico; (b) destaque dos grãos austeníticos medidos.

Com a revelação da microestrutura austenítica (**Figura 5.20**) de cada liga após o ciclo térmico de austenitização (1260 °C por 5 minutos e resfriamento acelerado), foi possível medir cada grão utilizando a variável Diâmetro Médio Equivalente (DME). Esta variável representa o diâmetro de uma circunferência que possui a área de cada grão, sendo assim, cada grão possui um diâmetro associado a ele. Com a medição

dos grãos foi possível estabelecer uma média aritmética simples da distribuição e os resultados são apresentados na **Figura 5.21**.

Figura 5.21: Tamanho dos grãos austeníticos para as amostras antes e após o ciclo térmico de austenitização para as diferentes ligas.

Pela **Figura 5.21** é possível dizer que os parâmetros de austenitização adotados de fato exerceram influência no tamanho de grão austenítico. Como esperado, foi observado um aumento no tamanho de grão após a austenitização em todas as ligas utilizadas no trabalho. Porém, a liga 5120mod.+Mo+B+Nb foi a que menos foi influenciada pelo ciclo de austenitização, fato que pode ser relacionado com os precipitados de nióbio. Na liga com adição de nióbio, segundo simulações do Thermocalc[®], na temperatura de austenitização 50% do nióbio adicionado está na forma de precipitado e a outra metade dissolvida na austenita (**Figura 5.3**). Estes precipitados dificultam a movimentação de interfaces e com isto, atrasam o coalescimento e crescimento dos grãos na etapa de austenitização.

O objetivo da medição dos grãos austeníticos antes do resfriamento contínuo foi verificar e/ou justificar possíveis influências do tamanho de grão austenítico na curva de resfriamento contínuo dos aços. Devido a pequena variação do tamanho de grão em função da composição química, é possível observar nas curvas de resfriamento contínuo influência exclusivamente da composição química sobre a cinética de transformação de fases no resfriamento contínuo.

5.6 Dureza

As medições de dureza foram realizadas em escala macro (vickers 1 kg) e em escala nano (nanoindentação).

Os resultados de ambas as técnicas de caracterização são apresentados abaixo.

5.6.1 Dureza Vickers

Assim como descrito na **Seção 4.7.2**, foram realizadas medições de dureza em todas as amostras do trabalho (4 ligas e 8 velocidades de resfriamento). Os resultados que relacionam dureza, composição química e velocidade de resfriamento são apresentados abaixo.

Figura 5.22: Medição da dureza em função da velocidade de resfriamento para as ligas: 5120mod., 5120mod.+Mo, 5120mod.+Mo+B, 5120mod.+Mo+B+Nb.

Pela **Figura 5.22** é possível perceber que independente da composição química, a dureza das amostras aumenta em função da velocidade em que as mesmas são resfriadas. Também é possível observar que para todas as velocidades de resfriamento, as ligas que contêm molibdênio apresentaram maior dureza. A liga que contém nióbio foi a que apresentou maior dureza. O efeito do nióbio é relacionado ao refino do grão austenítico.

5.6.2 Nanoindentação

Com a finalidade de identificar os diferentes microconstituíntes observados nas fotos de microscopia eletrônica, foram realizadas indentações de dimensões nanométricas para que com a diferença da dureza entre os microconstituíntes fosse possível determinar a natureza dos mesmos. As indentações foram realizadas segundo descrito na **Seção 4.7.2** em duas amostras da liga 5120mod.+Mo+B resfriadas a 0,1 °C/s e 3,16 °C/s.

Os resultados referentes às indentações realizadas na amostra resfriada a 3,16 °C/s são apresentados na **Figura 5.23**.

Figura 5.23: Resultados de medição de nano dureza na amostra resfriada a 0,1 °C/s na amostra 5120mod.+Mo+B. (a) região 1; (b) região 2.

Com as medidas de dureza dos microconstituíntes observadas na **Figura 5.23**, é possível perceber que a região que apresenta contraste claro é a fase de maior dureza em relação à matriz (de contraste mais escuro). A microestrutura da amostra em questão é caracterizada como bainita granular (ou bainita degenerada), a qual apresenta bainita isenta de carbonetos e ilhas do microconstituínte M/A. Devido à elevada dureza do microconstituínte M/A (de contraste claro), pode-se concluir que a mistura de martensita e austenita no M/A possui uma fração maior de martensita, ou seja, o carbono particionado para a austenita remanescente durante a transformação bainítica não foi o suficiente para estabilizar a austenita.

Os resultados referentes às indentações realizadas na amostra resfriada a 3,16 °C/s são apresentados na **Figura 5.24**.

Figura 5.24: Resultados de medição de nano dureza na amostra resfriada a 3,16 °C/s na amostra 5120mod.+Mo+B. (a) região 1; (b) região 2.

As medições de dureza realizadas na amostra resfriada a 3,16 °C/s (**Figura 5.24**) apresentaram diferença em relação às medidas realizadas na amostra resfriada a 0,1 °C/s. A bainita formada apresenta carbonetos da ordem de nanômetros precipitados no interior dessa (morfologia de bainita inferior), fato que possivelmente aumentou a dureza da mesma. Nesta amostra, a diferença de dureza entre o microconstituente M/A e as agulhas de bainita foi menor em relação à diferença observada na bainita granular apresentada na **Figura 5.23**. Devido à presença de carbonetos precipitados no interior das agulhas de bainita na amostra resfriada a 3,16 °C/s (**Figura 5.24**), em relação a amostra resfriada a 0,1 °C/s, menos carbono foi particionado para a austenita remanescente, dificultado a estabilização da austenita remanescente e por isto possivelmente transformando para uma fração maior de martensita no microconstituente M/A, aumentando desta maneira a dureza do mesmo quando comparada a dureza do M/A obtido na amostra resfriada a 3,16 °C/s e 0,1 °C/s.

5.7 Construção das curvas de resfriamento contínuo (CRC)

Assim como descrito na **Seção 2.6.1**, as temperaturas e tempos de decomposição da austenita foram obtidos segundo o método da tangente e derivada (**Figura 2.22** e **Figura 2.23**).

Antes da exposição da metodologia de construção das curvas de resfriamento contínuo, um fato que deve ser esclarecido é que naturalmente, quando resfriamos um determinado material, podemos induzir diferentes transformações obtendo assim uma microestrutura heterogênea. Neste trabalho, tal fenômeno foi observado em algumas velocidades de resfriamento como uma sobreposição de curvas (**Figura 5.25a**, curva relacionada à transformação martensítica e bainítica) e o método adotado para determinação de ambas as temperaturas é apresentado na **Figura 5.25b**.

Figura 5.25: Metodologia para determinar transformações de fase sobrepostas. (a) transformação sobreposta; (b) técnica para determinar temperaturas de transformação sobrepostas;

A sobreposição é notada quando uma transformação acontece sem que haja o término de outra, ou seja, início da transformação martensítica sem que haja o término da bainítica. No exemplo (**Figura 5.25**), não se observa uma continuação da linearidade da contração em relação à temperatura após a transformação bainítica e logo se inicia a transformação martensítica (fato observado pela dilatação a 402 °C na **Figura 5.25b**). Nestes casos, a técnica adotada para determinação das temperaturas e tempos foi realizada pelo método das tangentes. Em casos em que a temperatura de transformação não se apresentava de maneira clara, foi utilizada a técnica da derivada para determinação das mesmas.

As etapas para construção das curvas de resfriamento contínuo (CRCs) são apresentadas na **Figura 5.26**. A primeira etapa para construção do diagrama de resfriamento contínuo se dá pela definição dos tempos e temperaturas de transformação de fase para cada velocidade de resfriamento (as velocidades utilizadas neste trabalho estão descritas na **Tabela 4.3**). Cada experimento no dilatômetro foi realizado com réplica, sendo assim, os pontos de início e término das transformações de fase apresentados são médias dos dois experimentos. Na **Figura 5.26a**, são apresentadas as curvas de resfriamento em vermelho com sinais em cada curva relacionado aos pontos de início ou término de transformações de fases determinados em cada resfriamento contínuo a partir da temperatura de austenitização (1260 °C). Após a determinação dos pontos de início e término das transformações, são traçadas as regiões determinadas pelos pontos determinados na **Figura 5.26a**. A delimitação dos campos do diagrama é apresentada na **Figura 5.26b**.

Figura 5.26: Metodologia para construção das curvas de resfriamento contínuo (a) determinação dos tempos e temperaturas de transformação; (b) delimitação das regiões referentes aos diferentes microconstituíntes;

É importante destacar que após a delimitação das regiões do diagrama, não se pode atribuir quais são os microconstituíntes referentes à cada região. Apenas após a realização da análise microestrutural por metalografia é possível relacionar a região a um determinado microconstituínte assim como é mostrado na **Figura 5.27**.

Figura 5.27: Diagrama CRC da liga 5120mod.

Após as análises das curvas de resfriamento contínuo, tempos e temperaturas de transformação definidos, foram construídos os diagramas de resfriamento contínuo que são apresentados nas figuras: **Figura 5.28**, **Figura 5.29**, **Figura 5.30**, **Figura 5.31**.

Figura 5.28: Diagrama de resfriamento contínuo da liga 5120mod.

A curva de resfriamento contínuo obtida da liga 5120mod (**Figura 5.28**). mostra que a região relacionada à transformação ferrítica se sobrepõe à região da bainita, sendo assim, o intervalo de velocidades de resfriamento possíveis de serem aplicados para que seja obtida de maneira homogênea a bainita é significativamente estreito, de modo que caso o material resfrie em velocidades singelamente menor ou maior, haverá uma mistura de microconstituíntes formados. Para maiores velocidades, forma-se martensita e para menores velocidades de resfriamento, uma mistura de ferrita e

bainita.

Figura 5.29: Diagrama de resfriamento contínuo da liga 5120mod+Mo.

Quando é adicionado molibdênio na composição química base, é possível observar uma mudança na morfologia do diagrama de resfriamento contínuo. O diagrama de transformação de fases no resfriamento contínuo da liga 5120mod.+Mo apresenta morfologia diferenciada em relação à liga que não contém molibdênio. A adição de molibdênio, assim como prevista em trabalho citados na **Seção 5.3.1** causa um aumento da temperabilidade e é observado na **Figura 5.29** pelo deslocamento da região atribuída à transformação ferrítica para tempos maiores, de modo a expor o campo bainítico para um maior intervalo de velocidades de resfriamento em relação ao diagrama de resfriamento contínuo da liga 5120mod. (**Figura 5.28**).

Figura 5.30: Diagrama de resfriamento contínuo da liga 5120mod+Mo+B.

A **Figura 5.30** apresenta a curva de resfriamento contínuo da liga 5120mod. com adição de molibdênio e boro. Comparando as curvas de resfriamento contínuo apresentadas na **Figura 5.29** e **Figura 5.30** é possível observar o efeito do boro no aumento da temperabilidade nos aços (mecanismo citado na **Seção 2.3.3**), bem como observar o seu efeito em evitar a transformação ferrítica mesmo para velocidades de resfriamento significativamente lentas ($0,1\text{ }^{\circ}\text{C/s}$).

Figura 5.31: Diagrama de resfriamento contínuo da liga 5120mod+Mo+B+Nb.

Como mencionado na **Seção 2.3.4**, o efeito do nióbio na cinética de decomposição da austenita sob resfriamento contínuo não é muito pronunciado, fato observado na **Figura 5.31**, onde é observado o efeito do nióbio na curva CRC. Apesar do irrisório efeito do nióbio na cinética de decomposição da austenita, foi observado um efeito descrito na literatura com relação à alteração da morfologia do campo bainítico pela adição do nióbio, o campo bainítico se deslocou para tempos mais longos e a temperatura de início da transformação bainítica reduziu.

Possivelmente devido ao elevado teor de silício da base de composição química adotada neste trabalho, não foi observada em nenhum corpo de prova (por metalografia) a presença de cementita com a morfologia típica encontrada em aços carbono não ligados, nem a presença de regiões de perlita. Foram observadas grandes quantidades de carbonetos nanométricos precipitados no interior das placas de bainita nas amostras resfriadas de $1,78\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ a $5,62\text{ }^{\circ}\text{C/s}$, assim como no produto de transformação isotérmica, mas não foi possível determinar a natureza (estrutura) destes carbonetos. Para velocidades lentas de resfriamento foi observada a nucleação de ferrita alotriomórfica (nucleada no contorno de grão).

Além da análise isolada das curvas de resfriamento contínuo, as mesmas foram traçadas de maneira sobreposta de modo a permitir avaliar a influência isolada e de maneira combinada dos elementos de liga sobre a cinética de decomposição da austenita no resfriamento contínuo.

Figura 5.32: Efeito do molibdênio (Mo) na curva de resfriamento contínuo.

Figura 5.33: Efeito do boro (B) na curva de resfriamento contínuo.

Figura 5.34: Efeito do nióbio (Nb) na curva de resfriamento contínuo.

As figuras comparativas das curvas de resfriamento contínuo mostram de maneira isolada a influência do molibdênio, boro e nióbio na cinética de decomposição da austenita, assim como efeitos sinérgicos quando os elementos são adicionados de maneira conjunta.

Dentre os elementos de liga adicionados, o boro se mostrou como elemento de maior efetividade em aumento de temperabilidade devido à relação teor adicionado (fração mássica de 35 ppm) *versus* aumento do tempo necessário para que ocorra a transformação ferrítica. A adição do molibdênio apresentou um aumento considerável no tempo necessário para que ocorra a transformação ferrítica, porém a adição de 0,2% em massa não foi o suficiente para deslocar o campo ferrítico do diagrama para tempos tão longos quanto o boro.

5.8 Saturação magnética

As curvas de magnetização de todas as amostras da liga 5120mod.+Mo foram medidas segundo a metodologia de preparação citada na **Seção 4.7.4**. A **Figura 5.35** apresenta a histerese medida para o corpo de prova da liga 5120mod.+Mo resfriado a 0,1 °C/s, onde é possível observar como varia o campo magnético induzido (J) em função do campo magnético externo aplicado (H). Pela **Figura 5.35** é possível observar a saturação magnética das amostras, onde é possível verificar que acima de um valor de campo magnético aplicado, o campo magnético induzido não se altera, sugerindo assim a sua saturação.

Figura 5.35: Histerese medida no corpo de prova da liga 5120mod.+Mo resfriada a 0,1 °C/s.

As curvas de histerese de todas as amostras resfriadas sob diferentes velocidades são apresentadas na **Figura 5.36**, onde é possível observar uma ligeira alteração no campo de saturação magnética para ambas as direções ($H > 0$ e $H < 0$) em função da velocidade de resfriamento.

Figura 5.36: Histereses medidas para diferentes corpos de prova da liga 5120mod+Mo resfriados nas diferentes velocidades.

Para que seja possível medir o campo de saturação magnética, as curvas de histerese foram detalhadas na região do campo de saturação mostrada na **Figura 5.37a**. O detalhamento da região é apresentado na **Figura 5.37b**.

Figura 5.37: Região detalhada das histereses e campo de saturação magnético medido da liga 5120mod.+Mo. (a) região de medição do campo de saturação magnética; (b) detalhe.

Por meio da obtenção do campo de saturação magnética, foi realizada a relação entre velocidade de resfriamento e campo de saturação magnética (J). A relação é apresentada na **Figura 5.38**.

Figura 5.38: Relação entre campo de saturação magnética das amostras de 5120mod.+Mo e velocidade de resfriamento.

As propriedades magnéticas de um determinado material nos fornece informações para determinar a fração de fases magnéticas no material, para maiores valores de saturação magnética, maior é a fração de fases magnéticas (**Seção 4.7.4**). Considerando que não houve precipitação de carbonetos primários na amostra e que os únicos microconstituíntes que exercem influência nas propriedades magnéticas são a ferrita e austenita, a variação nas propriedades magnéticas das amostras em função da velocidade de resfriamento apresentada na **Figura 5.38** sugerem que conforme aumentamos a velocidade de resfriamento dos corpos de prova, menor é a fração de austenita retida na temperatura ambiente. Porém para valores de velocidade de resfriamento entre 0,31 e 1,78 °C/s temos um comportamento diferente, sugerindo assim que a relação entre a velocidade de resfriamento e fração de austenita retida não é direta e que para este intervalo de velocidades de resfriamento (0,31 e 1,78 °C/s). Neste intervalo há algum mecanismo atuante em estabilizar uma fração maior de austenita.

Considerando o mecanismo de formação da bainita que prevê a partição de carbono para a austenita logo a frente da interface de transformação (austenita/bainita) por difusão, quanto maior o tempo disponível e/ou temperatura disponível para difusão, mais carbono irá particionar para a austenita. Devido ao teor de silício adicionado na base de composição química da liga, a precipitação de cementita é atrasada e por isto existe uma tendência em preservar a estrutura austenítica na temperatura ambiente, mesmo que saturada em carbono. Para longos tempos de resfriamento (0,1 °C/s ou 4 horas de resfriamento), apesar da nucleação de carbonetos ser atrasada, não é atrasada o suficiente para evitar a nucleação de carbonetos nesta velocidade de

resfriamento. Para as demais velocidades (velocidades de resfriamento superiores a 0,1 °C/s), a relação entre fração de austenita e velocidade de resfriamento é direta, tal fato pode explicar o comportamento da curva apresentada na **Figura 5.38**.

Para medir quantitativamente a fração de austenita nos corpos de prova, foi proposto no trabalho um método o qual relaciona a saturação magnética das amostras em relação à saturação magnética do ferro puro (ferro alfa, ferrítico) apresentado na **Figura 5.39**.

Figura 5.39: Histerese medida para amostra de ferro-alfa (ferro puro).

Sendo assim, foi medido o campo de saturação magnética em um corpo de prova de ferro puro (**Figura 5.39**), o qual foi adotado como padrão de material inteiramente ferrítico isento de austenita. Os valores medidos de saturação dos corpos de prova (J_{CP}) foram relacionados com o campo de saturação magnética medido do ferro alfa (J_{α}), corrigidos para a composição molar da liga, considerando apenas os átomos de ferro (descontando os elementos de liga substitucionais), assim como é apresentado na **Equação (5.1)**.

$$\text{Fração de austenita} = \frac{J_{CP}}{J_{\alpha}} \quad (5.1)$$

Utilizando a **Equação (5.1)**, foi possível estimar a fração volumétrica de austenita nos corpos de prova de 5120mod.+Mo resfriados em diferentes velocidades. A fração de austenita retida em função da velocidade de resfriamento calculada pelas propriedades magnéticas é apresentada na **Figura 5.40**.

Em comparação com a microestrutura da liga 5120mod+Mo, a fração volumétrica

Figura 5.40: Estimativa da fração de austenita retida pela relação entre o campo magnético das amostras resfriadas de maneira contínua e amostra de ferro-alfa.

de austenita medidas no material não são factíveis pois prevê um teor de austenita significativamente elevado, fato não comprovado pelas micrografias, porém a técnica pode fornecer informações qualitativas. Por isto, para quantificar a fração volumétrica de austenita nas amostras de 5120mod.+Mo, foi realizada a quantificação de austenita retida por difração de raios X.

5.9 Difração de raios X

Os ensaios de difração de raios X foram conduzidos segundo descrito na **Seção 4.7.5** e os resultados foram tratados pelo método proposto por Rietveld^[85]. Os resultados organizados são apresentados na **Figura 5.41**.

Figura 5.41: Difratomogramas medidos para todas as amostras de 5120mod.+Mo resfriadas de maneira contínua. Em destaque os picos que se relacionam à ferrita e austenita.

Na **Figura 5.41**, os picos indicados são referentes aos picos de difração da ferrita e austenita. Na figura é possível acompanhar como os mesmos evoluem em função da velocidade de resfriamento.

O tratamento dos difratogramas foi realizado segundo método descrito na **Seção 4.7.5**. Como produto do tratamento e interpretação dos resultados, temos a fração de austenita em cada amostra e o parâmetro de rede da austenita em função da velocidade de resfriamento. Os resultados são apresentados na **Figura 5.42**.

Figura 5.42: Fração de austenita e parâmetro de rede em função da velocidade de resfriamento da liga 5120mod.+Mo.

Comparando os resultados da medição do teor de austenita retida por difração de raios X em função da velocidade de resfriamento apresentados na **Figura 5.42**, em relação aos medidos por propriedade magnética apresentados na **Figura 5.40** são diferentes do ponto de vista quantitativo, porém qualitativamente a técnica de medição de austenita retida por propriedade magnética se mostrou efetiva. Alguns itens que podem induzir a imprecisão da técnica devem ser levados em consideração quando realizamos a estimativa de austenita retida por saturação magnética, tal como assumir que a liga é homogênea e não apresenta carbonetos (que interferem nas propriedades magnéticas do material).

A partir do cálculo do parâmetro de rede da austenita em função da velocidade de resfriamento, foi possível aplicar a **Equação (2.6)**, de modo a estimar o teor de carbono particionada para a austenita em função da velocidade de resfriamento. Os dados referente ao teor de carbono na austenita são apresentados na **Figura 5.43**.

Figura 5.43: Cálculo do teor de carbono na austenita em função da velocidade de resfriamento da liga 5120mod.+Mo. Utilizando a equação de Dyson e Holmes ^[83].

Assim como previsto pelo mecanismo de crescimento da bainita por partição de carbono, para maiores tempos disponíveis de transformação (no caso contínuo, menores velocidades de resfriamento), maior será o tempo disponível para o carbono particionar por difusão para a austenita. Como sugerido na **Seção 5.8**, a austenita enriquecida em carbono tende a se decompor em cementita, porém devido ao teor de silício, a precipitação de cementita é suprimida. O efeito do silício em suprimir a nucleação da cementita foi observado apenas para velocidades de resfriamento superiores a 0,31 °C/s. Para velocidade de 0,1 °C/s foi observado uma diminuição do teor de carbono na austenita possivelmente devido à precipitação de carbonetos. Para velocidades de resfriamento acima de 0,31 °C/s foi observado um decaimento do teor de carbono na austenita em função da velocidade de resfriamento, fato que concorda com a teoria de crescimento da bainita por partição de carbono para a austenita remanescente (frente de transformação).

5.10 EBSD - Perfis de desorientação

Assim como descrito na **Seção 4.7.3**, os ensaios de EBSD foram realizados com o objetivo de classificar os diferentes microconstituintes e diferentes tipos de bainita obtidas no resfriamento contínuo. Os ensaios foram realizados na liga 5120+Mo+B resfriada a 0,31 e 10 °C/s. Os resultados são apresentados na **Figura 5.44**.

Figura 5.44: Perfil de desorientação medido das amostras resfriadas a 0,31 °/s e 10 °C/s. (a) histograma ; (b) fração de contornos de baixo ângulo (LAB - *low angle boundary*) e de alto ângulo (HAB - *high angle boundary*). ;

A partir dos perfis de desorientação obtidos por EBSD, foi possível realizar a comparação com perfis propostos pela literatura (**Figura 2.30** e **Figura 2.31**). No gráfico apresentado pela **Figura 5.44a** é possível observar a predominância de bainita inferior para amostra resfriada a 0,31 °C/s. Para a amostra resfriada a 10 °C/s, assim como observado pela metalografia, quando comparado com a **Figura 2.31**, é possível verificar a predominância de martensita.

Na **Figura 5.44b** é observado sobretudo a variação da distribuição da quantidade de contornos de baixo e alto ângulo. Para ambas as amostras, é observada uma predominância de contornos de alto ângulo. Na amostra resfriada a 0,31 °C/s, é observado uma menor fração de contornos de alto ângulo em relação à amostra resfriada a 10 °C/s. Esta inversão de proporção de contornos de grão em relação à velocidade de resfriamento se dá possivelmente devido às diferentes microestruturas obtidas em cada velocidade de resfriamento. A 10 °C/s, a microestrutura predominante é a martensita. Na transformação martensítica, existe a formação de discorências associadas à ela que são acumuladas nas agulhas de martensita, por isso há uma predominância de contornos de baixo ângulo no perfil de desorientação. Na amostra resfriada a 0,31 °C/s, devido ao tempo de resfriamento, as discordâncias são dissipadas e podem se acumular nas interfaces, gerando assim um aumento de interfaces de alto ângulo.

6 Conclusões

O estudo da cinética de decomposição da austenita de aços bainíticos destinados ao forjamento e os subprodutos formados no resfriamento contínuo mostrou que:

1. Foram observadas variações dos modelos que prevêem as temperaturas críticas de transformação (A_{C1} , A_{C3} e M_s), porém os valores foram convergentes quando comparados com as temperaturas medidas experimentalmente e medidas teóricas (por equação). A temperatura A_{C1} medida para todas as ligas apresentou menor variação em relação à temperatura A_{C1} calculada.
2. Com a construção das curvas de resfriamento contínuo foi possível verificar:
 - (a) A influência do molibdênio em atrasar a transformação ferrítica;
 - (b) Foi observado a supressão total da nucleação de ferrita quando adicionado molibdênio juntamente com boro, mesmo para o resfriamento mais lento estudado (0,1 °C/s);
 - (c) Para o intervalo de velocidades de resfriamento utilizados no trabalho, o nióbio exerceu influência apenas no breve atraso para a transformação bainítica.
3. O ciclo térmico de austenitização de fato fez com que os grãos austeníticos aumentassem, porém o tamanho médio dos grãos não apresentou grandes variações em função da composição química, exceto pela singela redução no tamanho de grão austenítico para a liga que contém nióbio.
4. As medidas de propriedades mecânicas dos diferentes microconstituintes analisados por nanoindentação foram correlacionados com o mecanismo de partição de carbono da bainita para a austenita remanescente durante a transformação bainítica. Pela técnica foi possível verificar o aumento de dureza causado pelos precipitados da ordem de nanômetros no interior das agulhas de bainita (bainita inferior).
5. Possivelmente devido ao teor de silício da liga base utilizada no trabalho, não foi observado a nucleação de cementita (Fe_3C) mesmo para resfriamentos mais lentos.
6. As técnicas de medição e/ou previsão de austenita retida nas amostras se mostraram:
 - (a) Comparáveis do ponto de vista qualitativo, os perfis que relacionam velocidade de resfriamento e teor de austenita se mostraram concordantes;

- (b) A medição do teor de austenita retida por difração de raios X em comparação com as microestruturas obtidas se mostrou mais correlato;
 - (c) A medição do teor de austenita retida por saturação magnética se mostrou uma técnica não destrutiva rápida e apesar de não ser precisa em valores absolutos, pode ser adotada para comparar teores de austenita retida entre diferentes tratamentos de maneira qualitativa.
7. As medições do teor de carbono na austenita retida pelo parâmetro de rede medido por difração de raios X confirmou que durante o resfriamento contínuo acontece partição de carbono mensurável entre a bainita formada e a austenita à frente da transformação.
8. Apesar de não ter sido realizada em todas as amostras, o perfil de desorientação de interface obtido mostrou correlação com a microestrutura obtida em duas diferentes velocidades de resfriamento, mostrando ser uma ferramenta para diferenciar microconstituíntes que apresentam grande similaridade em relação à morfologia, tal como bainita inferior e martensita revenida.

Referências

- 1 HANDBOOK, A. S. M. Vol. 14: Forming and Forging. In: . Metals Park, Ohio: ASM International, 1988. p. 357.
- 2 BHADESHIA, H. K. D. H. Bainite in steels. In: _____. Cambridge: IOM Communication Ltd, 2001. p. 478.
- 3 KEUL, C. New bainitic steels for forging. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, v. 12, n. 2, p. 119–125, 2012.
- 4 NÜRNBERGER, F. Microstructure transformations in tempering steels during continuous cooling from hot forging temperatures. *Steel Research International*, v. 3, n. 10, p. 224–233, 2009.
- 5 HONEYCOMBE, R.; BHADESHIA, H. K. D. H. Steels: Microstructure and properties. In: _____. Cambridge: Oxford: Elsevier, 2006. p. 357.
- 6 HUME-ROTHERY, W.; ROAF, D. J. On the theory of solid solutions in copper, silver and gold. *Philosophical Magazine*, v. 6, n. 61, p. 55–59, 1961.
- 7 WRIGHT, P. H. Fundamentals of micro-alloying forging steels. *The Metallurgical Society Of The Aime*, Pennsylvania, p. 541–566, 1987.
- 8 BHATTACHARYA, D. Microalloyed steels for the automotive industry. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineracao*, Sao Paulo, v. 11, p. 371–383, 2014.
- 9 MATLOCK, D. K.; KRAUSS, G.; SPEER, J. G. Microstructures and properties of direct-cooled microalloy forging steels. *Journal of Materials Processing Technology*, Colorado School of Mines, Golden, CO, v. 117, p. 324–328, 2001.
- 10 WOODHEAD, H.; KRAUSS, G.; BANERJI, S. K. Fundamentals of microalloyed forging steels. In: _____. Warrendale, PA: TMS, 1986. p. 3–17.
- 11 DAVIS, J. R. Alloying, understanding the basics: High-strength low-alloy steels. In: _____. Ohio: ASM International, 2001. p. 357.
- 12 DEMERI, M. Y. Advanced high-strength steels. In: _____. Ohio: ASM International, 2013. p. 59–70.
- 13 DIVISION., U. C. C. M. Proceedings of an international symposium on high-strength. In: *Microalloying 75*. New York: [s.n.], 1975. p. 593–600.
- 14 WANG, X. M.; HE, X. L. Effect of boron addition on structure and properties of low carbon bainitic steels. *ISIJ international*, v. 42, p. 38–46, 2002.

- 15 CARPENTER, K. R.; KILLMORE, C. R. The effect of nb on the continuous cooling transformation curves of ultra-thin strip castrip® steels. *Metals*, v. 5, p. 1857–1877, 2015.
- 16 REES, G. The effect of niobium in solid solution on the transformation kinetics of bainite. *Materials Science And Engineering: A*, v. 194, p. 179–186, 1995.
- 17 DCKER, A. Bainitic hardenability: effective use of expensive and strategically sensitive alloying elements in high strength steels. *European Commission*, p. 146, 2010.
- 18 PARK, J. S.; LEE, Y. K. Determination of nb(c,n) dissolution temperature by electrical resistivity measurement in a low-carbon microalloyed steel. *Scripta Materialia*, v. 56, p. 225–228, 2007.
- 19 SHANMUGAM, S. Effect of cooling rate on the microstructure and mechanical properties of nb-microalloyed steels. *Materials Science And Engineering: A*, v. 460, p. 460–461, 2007.
- 20 SONG, T.; COOMON, B. C. de. Effect of boron on the isothermal bainite transformation. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 44, p. 1686–1705, 2013.
- 21 MELLOY, G. F.; SUMMON, P. R.; PODGURSKY, P. P. Optimizing the boron effect. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 4, p. 2279–2289, 1973.
- 22 TAMEHIRO, H. Optimum microalloying of niobium and boron in hsla steel for thermomechanical processing. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, v. 27, p. 120–129, 1987.
- 23 ZHU, K. Effect of b and b+nb on the bainitic transformation in low carbon steels. *Materials Science And Engineering: A*, v. 528, p. 4222–4231, 2011.
- 24 HODGE, J. M.; OREHOSKI, M. A. Relationship between hardenability and percentage of martensite in some low-alloy steels. *Trans. AIME*, v. 167, p. 502, 1946.
- 25 BROPHY, G. R.; MILLER, A. J. An appraisal of the factor method for calculating the hardenability of steel from composition. *Trans. AIME*, v. 167, p. 627, 1946.
- 26 CRAFTS, W.; LAMONT, J. L. Effect of some elements on hardenability. *Trans. AIME*, v. 154, p. 386, 1944.
- 27 KRAMER, I. R.; SEIGEL, S. Factors for the calculation of hardenability. In: _____. [S.l.]: Metals Tech, 1946. v. 167, p. 2740.
- 28 BAIN, E. C.; PRAXTON, H. W. Factors for the calculation of hardenability. In: _____. [S.l.]: American Society for Metals, Metals Park, 1966. p. 291.
- 29 HAN, F. Effect of molybdenum and chromium on hardenability of low-carbon boron-added steels. *Metals and materials international*, v. 14, p. 667, 2008.
- 30 HAN, F. Ap-fim study on the effect of mo addition on microstructure in ti-nb steel. *Applied Surface Science*, v. 76, p. 255–260, 1994.

- 31 SHARMA, R. C.; LAKSHMANAN, V. K.; KIRKALDY, J. S. Solubility of niobium carbide and niobium carbonitride in alloyed austenite and ferrite. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 15, p. 545–553, 1984.
- 32 GOLDENSTEIN, H. Bainita nos aços. *Aços: Perspectivas para os próximos 10 anos*, 2002.
- 33 DAVENPORT, E. S.; BAIN, E. C. Transformation of austenite at constant subcritical temperatures. *JISI*, v. 1, 1920.
- 34 ROBERTSON, J. M. The microstructure of rapidly cooled steel. *Trans Aime*, v. 119, 1930.
- 35 HULTGREN, A. Isothermal transformation of austenite. *Trans ASM*, v. 39, 1947.
- 36 HULTGREN, A. 114. *J. Iron Steel. Inst*, 1926.
- 37 HILLERT, M. The growth of ferrite, bainite and martensite. *Internal Report: Institute of Metals Research*, 1960.
- 38 BORGSTAM, A.; HILLERT, M.; AGREN, J. Metallographic evidence of carbon diffusion in the growth of bainite. *Acta. Mater*, v. 57, p. 3242–3252, 2009.
- 39 VILELLA, J. R.; GUELICH, G. E.; BAIN, E. C. On naming the aggregate constituents in steel. *Trans. Asm*, v. 24, p. 225–261, 1936.
- 40 MEHL, R. F. Mechanism and rate of decomposition from austenite. *Hardenability of Alloy Steels: ASM*, 1939.
- 41 HILLERT, M. Paraequilibrium. *Technical Report*, 1953.
- 42 DAVENPORT, E. S. Isothermal transformation in steels. *Trans ASM*, v. 27, p. 837–886, 1953.
- 43 ZENER, C. Kinetic of the decomposition of austenite. *Trans. Aime*, v. 57, p. 550–583, 1946.
- 44 WEVER, F.; LANGE, H. The transformation kinetics of austenite i: Magnetic investigations of the decomposition of austenite. *Mitt. Kaiser-wilhelm-inst*, v. 14, p. 71–83, 1932.
- 45 TROIANO, A. R. The transformation and retention of austenite in sae-5140, sae-2340 and sae-t1340 steels of comparable hardenability. *Transactions of the american society for metals*, v. 41, p. 1093–1112, 1946.
- 46 AARONSON, H. I. The mechanism of phase transformations in crystalline solids. *Institute Of Metals*, v. 33, p. 207–281, 1969.
- 47 HEHEMANN, R. F.; KINSMAN, K. R.; AARONSON, H. I. A debate on the bainite reaction. *Metall Material Trans. B*, v. 3, p. 1077–1094, 1972.
- 48 AARONSON, H. I.; SPANOS, G. A progress report on the definition of bainite. *Scripta Materiale*, v. 47, p. 139–144, 2002.

- 49 YIN, J. *Formation of bainite in steels*. Tese (Doutorado) — KTH Royal Institute of technology, Sweden, 2017.
- 50 PURDY, G.; HILLERT, M. Review: On the nature of the bainite transformation in steels. *Acta Metallurgica*, v. 32, p. 823–828, 1984.
- 51 KINSMAN, K.; AARONSON, H. I. Transformation and hardenability in steels. *Climax Molybdenum Co*, p. 39, 1967.
- 52 OHMORI, Y.; OHTANI, H.; KUNITAKE, T. The bainite in low carbon low alloy high strength steels. *Tetsu-to-Hagane*, v. 57, p. 1690–1705, 1971.
- 53 OBLAK, J. M.; HEHEMANN, R. F. Transformation and hardenability in steels. *Climax Molybdenum Co*, 1967.
- 54 OHTANI, O. Morphology and properties of low-carbon bainite. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 21, p. 877–888, 1990.
- 55 WEBER, A. et al. Mechanical properties of low-alloy-steels with bainitic microstructures and varying carbon content. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, v. 119, p. 012005, 2016.
- 56 HILLERT, M. The hole of the interfacial energy during solid state phase transformation. *Jernkontoret*, v. 144, p. 757–789, 1957.
- 57 TAKAHASHI, M.; BHADESHIA, H. K. D. H. A model for the microstructure of some advanced bainitic steels. *Materials Transactions, JIM*, v. 32, p. 689–696, 1991.
- 58 MATLOCK, D. K.; SPEER, J. G. Microstructure and texture in steels. In: _____. Golden: Tata steel Ltd.: Springer, 2009. p. 185–205.
- 59 KLIER, E. P.; LYMAN, T. The bainite reaction in hypoeutectoid steels. *Trans. AIMME*, p. 394–419, 1944.
- 60 HEITMANN, W. E.; BABU, P. B. Fundamentals of microalloying forging steels. In: *The Metallurgical Society*. Denver: [s.n.], 1986. p. 55.
- 61 GRASSL, K.; THOMPSON, S.; KRAUSS, G. New options for steel selection for automotive applications. *SAE Technical Papers Series*, Warrendale, PA, p. 417–430, 1989.
- 62 BAKHTIARI, R.; EKRAMI, A. The effect of bainite morphology on the mechanical properties of a high bainite dual (hbdp) phase steel. *Materials Science and Engineering A*, v. 525, p. 159–165, 2009.
- 63 SCHADE, C. et al. Microstructure and mechanical properties of microalloyed pm steels. *International Journal of Powder Metallurgy*, v. 48, p. 51–59, 2012.
- 64 TOMITA, Y.; OKABAYASHI, K. Mechanical properties of 0.40 c-ni-cr-mo ultra high strength steel having a mixed structure of bainite and martensite. *Metall. Trans. A*, v. 16, p. 73–82, 1985.
- 65 GARCIA, M.; G, C. F. The role of retained austenite on tensile properties of steels with bainitic microstructures. *Materials Transactions*, v. 46, p. 1839–1846, 2005.

- 66 PODDER, A. Thermal stability of retained austenite in bainitic steel: an in situ study. *roc. R. Soc.*, v. 467, p. 3141–3156, 2011.
- 67 WANG, Y. et al. A new effect of retained austenite on ductility enhancement in high strength bainitic steel. *Materials Science and Engineering A*, v. 552, p. 288–294, 2012.
- 68 TSCHIPTSCHIN, A. P.; GOLDENSTEIN, H.; SINÁTORA, A. Metalografia dos aços. In: _____. São Paulo: Associação Brasileira de Metais, 1988. p. 228.
- 69 ZHAO, J. Z.; MESPLONT, C.; COOMAN, B. C. de. Kinetics of phase transformations in steels: a new method for analysing dilatometric results. *ISIJ international*, v. 41, p. 492–497, 2001.
- 70 KANG, H. C. et al. Determination of the continuous cooling transformation diagram of a high strength low alloyed steel. *Met. Mater. Int.*, v. 22, p. 949–955, 2016.
- 71 METALS, A. society for. Atlas of isothermal transformation and cooling transformation diagrams. In: _____. [S.l.]: AMERICAN SOCIETY FOR METALS, METALS PARK, 1977.
- 72 FANG, X. et al. Effect of temper rolling on tensile properties of c-mn steels. *Mat. Sci. Tech*, v. 18, p. 285–288, 2002.
- 73 THOMPSON, M.; FERRY, M.; MANOHAR, P. A. Simulation of hot-band microstructure of c–mn steels during high speed cooling. *ISIJ international*, v. 41, p. 891–899, 2001.
- 74 COTA, A. B.; BARBOSA, R.; SANTOS, D. B. Simulation of the controlled rolling and accelerated cooling of a bainitic steel using torsion testing. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 100, p. 156–162, 2000.
- 75 RODRIGUES, P. C. M.; PERELOMA, E. V.; SANTOS, D. B. Mechanical properties of an hsla bainitic steel subjected to controlled rolling with accelerated cooling. *Materials Science and Engineering: A*, v. 283, p. 136–143, 2000.
- 76 LEBLOND, J. B.; DEVAUX, J. A new kinetic model for anisothermal metallurgical transformations in steels including effect of austenite grain size. *Acta Metallurgica*, v. 32, p. 137–146, 1984.
- 77 ZHAO, M. C. Continuous cooling transformation of undeformed and deformed low carbon pipeline steels. *Materials Science And Engineering: A, China*, v. 355, n. 1, p. 126–136, 2003.
- 78 OPIELA, M.; ZALECKI, W.; GRAJCAR, A. Influence of plastic deformation on cct-diagrams of new-developed microalloyed steel. *Journal Of Achievements In Materials And Manufacturing Engineering*, v. 51, p. 78–89, 2012.
- 79 KAWULOK, R.; SCHINDLER, I.; ET.AL., P. K. Effect of plastic deformation on cct diagram of spring steel 51crv4. *Metal 2015*, 2015.

- 80 FARRAR, R. A. The effect of prior austenite grain size on the transformation behaviour of c-mn-ni weld metal. *Journal of materials science*, v. 28, p. 1385–1390, 1993.
- 81 ZAJAC, S.; SCHWINN, V.; TACKE, K. H. Characterisation and quantification of complex bainitic microstructures in high and ultra-high strength linepipe steels. *Materials Science Forum*, p. 387–394, 2005.
- 82 SUIKKANEN, P. P. Crystallographic analysis of martensite in 0.2 c-2.0 mn-1.5 si-0.6 cr steel using ebsd. *Journal of Materials Science and Technology*, v. 27, p. 920–930, 2011.
- 83 DYSON, D. J.; HOLMES, B. Effect of alloying additions on the lattice parameter of austenite. *J Iron Steel Inst*, v. 208, p. 469–474, 1970.
- 84 RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*, v. 22, p. 151–152, 1967.
- 85 RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of applied Crystallography*, v. 2, p. 65–71, 1969.
- 86 ALEXANDER, L. E.; KLUG, H. P. X-ray diffraction analysis of crystalline dusts. *Analytical Chemistry*, v. 30, p. 886–894, 1948.
- 87 CHAVES, A. P. G. *Rodas ferroviárias: análise, microestrutura e propostas de melhoria*. Dissertação (Mestrado) — Universidade de São Paulo, POLI-PMT, São Paulo, Brasil, 2016.
- 88 BARRALIS, J.; MAEDER, G. Estimating critical ranges in heat treatment of steels. *Metal Progress*, v. 79, p. 73–75, 1961.
- 89 HOUGARDY, H. P. *Werkstoffkunde stahl band 1: Grundlagen*. Verlag Stahleisen GmbH, p. 229, 1984.
- 90 KASATKIN, O. G. Calculation models for determining the critical points of steel. *Metal Science and Heat Treatment*, v. 26, p. 27–31, 1984.
- 91 TRZASKA, J. Calculation of critical temperatures by empirical formulae. *Archives of Metallurgy and Materials*, v. 61, p. 981–986, 2016.
- 92 ANDREWS, K. W. Empirical formulae for the calculation of some transformation temperatures. *Journal of the Iron and Steel Institute*, p. 721–727, 1965.
- 93 BARRALIS, J.; MAEDER, G. *Métallurgie tome i: Métallurgie physique*. Collection Scientifique ENSAM, p. 270, 1982.
- 94 KRAUSS, G. Principles of heat treatment and processing of steels. In: _____. Golden, CO: ASM International, 1990. p. 43–87.
- 95 KUNITAKE, T. Prediction of ac1, ac3 and ms temperatures by empirical formulas. *Heat Treating (Japan)*, p. 164–168, 2001.

-
- 96 FORGAS, A. J.; OTUBO, J.; MAGNABOSCO, R. Ferrite quantification methodologies for duplex stainless steel. *Journal of Aerospace Technology and Management*, v. 8, p. 357–362, 2016.
- 97 BHADESHIA, H. K. D. H. et al. Coalesced bainite. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, v. 59, p. 689–694, 2006.
- 98 BHADESHIA, H. K. D. H. et al. Three-dimensional analysis of coalesced bainite using fib tomography. *Materials Characterization*, v. 59, p. 877–882, 2008.