DANY MICHELL ANDRADE CENTENO

Estudo das microestruturas e propriedades obtidas por tratamentos
intercríticos e por tratamento de estampagem a quente em um aço Dual
Phase classe 600

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

São Paulo

2018

DANY MICHELL ANDRADE CENTENO

Estudo das microestruturas e propriedades obtidas por tratamentos
intercríticos e por tratamento de estampagem a quente em um aço Dual
Phase classe 600

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

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Hélio Goldenstein

São Paulo

2018

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

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

ANDRADE CENTENO, DANY MICHELL

Estudo das microestruturas e propriedades obtidas por tratamentos intercríticos e por tratamento de estampagem a quente em um aço Dual Phase classe 600 / D. M. ANDRADE CENTENO -- versão corr. -- São Paulo, 2018.
164 p.

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

1.Têmpera e partição 2.Reversão da martensita 3.Estampagem a quente
4.Aço dual Phase 5.Fragilização por hidrogênio I.Universidade de São Paulo.
Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
II.t.

Dedicatória

Dedico este trabalho a minha principal fonte de inspiração; minha família.

AGRADECIMENTOS

Especial agradecimento ao Professor Hélio Goldenstein pela orientação, paciência, compreensão e amizade. Meu reconhecimento e admiração pela extraordinária pessoa que ele é.

Ao Professor André Paulo Tschiptschin pela amizade e apoio.

A minha força do dia a dia Leidy Julieth Hernandez Buitrago, por ela esta aventura tem as fascinantes cores da alegria.

A todos meus amigos por me permitir torná-los parte da minha memória. Este trabalho tem muito deles, literalmente. Dispensio mencionar nomes devido a que todos tem o mesmo grau de importância e porque não gostaria cometer o erro de esquecer mencionar algum deles. Para todos eles meu sincero “Muchas gracias”.

Ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), pelo apoio na realização dos diferentes experimentos na linha XTMS acoplada ao síncrotron, em especial ao Leonardo Wu pelo apoio durante as análises.

Ao Leonardo Oliveira Silva pela ajuda na utilização do triboindentador no Laboratório de Fenômenos de Superfície (LFS).

Ao Laboratório de Impacto em Estruturas (GMSIE), em especial ao Enrique Ramos pela força dada.

Ao Verissimo Silva dos Santos pelo enorme suporte na caracterização por MEV-FEG.

Aos funcionários do PMT, em especial, à Suellen Alves Nappi e ao Antônio Lívio da Silva Nunes, pela ajuda durante todo este tempo no departamento.

À CAPES, pela bolsa outorgada.

**“Somos o que fazemos, mas somos,
principalmente, o que fazemos para
mudar o que somos” Eduardo Galeano**

RESUMO

Novos tratamentos térmicos e a otimização dos processos de conformação têm contribuído para o desenvolvimento de microestruturas multifásicas com excelente combinação de ductilidade e resistência mecânica. Parte dessa melhoria depende da presença de austenita retida, de sua estabilidade e fração volumétrica. O presente trabalho tem como objetivo caracterizar a evolução da microestrutura e comportamento das propriedades mecânicas do aço dual phase classe 600 (DP 600), após tratamentos térmicos intercríticos de têmpera e partição (Q&P) e reversão da martensita, assim como tratamentos termomecânicos de simulação física da estampagem a quente (HS), variando a deformação em 10% (HS 10) e 30% (HS 30), e combinando estampagem a quente com subsequente tratamento de têmpera e partição (HSQ&P). Duas condições microestruturais de partida diferentes foram utilizadas nos tratamentos térmicos. Para os tratamentos térmicos e termomecânicos Q&P, HS e HSQ&P a microestrutura de partida foi a bifásica (ferrita e martensita). Já para o tratamento térmico de reversão a microestrutura de partida foi modificada para martensítica. Os tratamentos puramente térmicos foram realizados no dilatômetro Bähr do Laboratório de Transformações de Fase (LTF); entretanto, os tratamentos termomecânicos foram feitos no simulador termomecânico Gleeble®, acoplado à linha de difração de raios X (XTMS) do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano). A análise microestrutural foi feita com suporte de microscopia ótica (MO) e eletrônica de varredura (MEV-FEG), EBSD, e difração de raios X *in situ* e convencional. Avaliaram-se as propriedades mecânicas por ensaio de tração em corpos de prova *sub-size* e endentação instrumentada. As amostras Q&P, HS e HSQ&P foram submetidas a ensaios exploratórios de resistência ao trincamento por hidrogênio (HIC) segundo a norma NACE TM0284. Adicionalmente, foi feita a medição de hidrogênio ancorado na microestrutura estudada, após tratamentos, utilizando a técnica de dessorção térmica disponível no LNNano. A avaliação das mudanças microestruturais e de propriedades mecânicas após tratamentos térmicos foram discutidas separadamente para cada microestrutura de partida. Os resultados dos processos Q&P, HS e HSQ&P no aço, mostraram que a evolução da microestrutura levou a formação de uma microestrutura mais complexa do que a microestrutura ferrítico-

martensítica simples do material como recebido. A complexa microestrutura é dada pela formação de ferrita epitaxial durante a etapa de tratamento intercrítico, ferrita induzida por deformação (DIFT) na etapa de deformação em alta temperatura e bainita na etapa de partição. Essa mistura microestrutural levou a variações na relação das frações volumétricas de ferrita e martensita em relação às frações iniciais do aço, assim como na presença de austenita retida e sua estabilidade. Com base nos resultados é possível afirmar que o processo Q&P produz um aumento nas propriedades mecânicas do material. Por outro lado, após o ensaio de HIC todas as amostras apresentaram susceptibilidade ao trincamento; contudo, a severidade do dano foi maior nas amostras deformadas HS 30. Os ensaios preliminares de dessorção mostraram maior aprisionamento de hidrogênio em armadilhas reversíveis nas amostras HSQ&P e irreversíveis na amostra HS 30. Na segunda parte, os resultados do tratamento de reversão sugerem que, em geral, a microestrutura do aço processado compreende uma morfologia em ripas de ferrita intercrítica, martensita e filmes de austenita retida. A maior temperatura de reversão intercrítica resultou em menor fração de ferrita intercrítica. Por outro lado, a temperatura intercrítica de reversão influenciou significativamente a estabilidade da austenita retida. Uma alta fração de austenita retida foi obtida a uma temperatura ligeiramente acima da temperatura Ac_1 . Um segundo ciclo de reversão promoveu a difusão de C e Mn para a austenita revertida tornando-a mais estável a temperatura ambiente.

Palavras-chave: Têmpera e partição. Estampagem a quente. Reversão da martensita. Simulação física. Fragilização por hidrogênio.

ABSTRACT

Novel Heat Treatments and the optimization of the forming processes have contributed to the development of multiphase microstructures with attractive combinations of ductility and mechanical resistance. This improvement partially depends on the presence, stability and volume fraction of retained austenite. The objective of this work is to characterize the evolution of the microstructure and mechanical properties of a class 600 dual phase steel (DP 600), as a function of the thermal and thermomechanical history. Two initial microstructures were used in this study. A ferritic-martensitic microstructure was used as the starting condition for inter-critical heat treatments followed by quenching and partitioning (Q&P) and for the thermomechanical simulations of the hot stamping (HS) process. The latter applying deformations of 10% (HS 10) and 30% (HS 30) combining hot stamping with subsequent quenching and partition (HSQ&P). The thermal cycles were performed in a Bähr dilatometer at the Laboratory of Phase Transformations (LTF), then duplicated using a Gleeble® thermomechanical simulator, coupled to the X-ray Scattering and Thermo-mechanical Simulation beamline (XTMS) at the Brazilian Nanotechnology National Laboratory (LNNano). The microstructural analysis was performed using optical microscopy (MO) and scanning electron (SEM-FEG), Electron Backscatter Diffraction (EBSD), and in situ and conventional X-ray diffraction. The mechanical properties were evaluated by tensile testing on sub-size specimens and by instrumented macro-nano indentation tests. The evolution of the microstructure and mechanical properties for each starting microstructure was discussed separately. The Q&P, HS and HSQ&P samples were submitted to exploratory tests of resistance to hydrogen induced cracking (HIC) according to NACE TM0284. Additionally, hydrogen measurements were performed for the microstructures obtained after Q&P and HDQ&P using the thermal desorption technique at LNNano. After Q&P, HS and HSQ&P, the resultant microstructure was more complex than the as-received ferritic-martensitic condition. Such complexity comes from the formation of epitaxial ferrite from the former ferritic phase during the intercritical treatment step, the deformation induced ferrite (DIFT) and the bainite formation during the partitioning step. This led to variations in the volumetric fraction of ferrite and martensite in relation to the initial fractions of the as-received condition, as well as the presence of retained austenite

and its stability upon cooling. The Q&P process increased the mechanical properties of the material. On the other hand, all microstructures showed susceptibility to hydrogen cracking after 72 hours of H₂S exposure tests. However, the damage was more severe for the HS samples with 30% of deformation. The preliminary desorption tests showed greater hydrogen trapping in reversible traps after HSQ&P and in irreversible traps for the HS with 30% deformation. A second set of experiments was conducted for a different microstructure consisting of a fully martensitic matrix as the initial condition. After intercritical reversion, the resultant microstructure comprised intercritical lath-like ferrite, martensite laths and retained austenite films. The higher the intercritical reversion temperature, the smaller the fraction of intercritical ferrite. On the other hand, the transformation temperature significantly influenced the stability of the retained austenite. The highest fraction of retained austenite was obtained when the transformation occurred slightly above the Ac₁ temperature. A double intercritical reversion cycle promoted the diffusion of C and Mn to the reversed austenite making it more stable upon cooling to room temperature, leading to a better combination of strength and ductility.

Keywords: Quenching and partitioning. Hot stamping. martensite reversion. Physical simulation, Hydrogen induced embrittlement and cracking.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1- Esquema comparativo na relação limite de resistência por alongamento total para várias famílias de aços. Adaptado de WORLD STEEL ASSOCIATION 2009 [5]	18
Figura 2.2 - (a) Esquematisação da topologia das microestruturas com duas fases, (b) micrografia por microscopia eletrônica de varredura mostrando a forma e distribuição das fases em um aço <i>dual phase</i> . As regiões escuras correspondem à ferrita (indicada como “F”), e as regiões claras correspondem a fase martensítica (indicada como “M”). [11, 12]	20
Figura 2.3 - Esquema do tratamento térmico utilizado para obtenção da microestrutura bifásica do aço <i>DP</i> [9].	21
Figura 2.4 - (a) Esquema do processo de transformação da austenita (γ) em martensita mostrando o gradiente de densidade de discordâncias associada à expansão da. Imagens da concentração de discordâncias nas interfaces ferrita-martensita; (b) Incremento da densidade de discordâncias a partir da região central do grão da ferrita (α) em direção à interface da martensita (α') analisada via EBSD [17]; (c) micrografia da interface ferrita-martensita obtida por MET [18].	23
Figura 2.5 - Representação esquemática do tratamento de Têmpera e Partição (Q&P). TA, TT e TP representam as temperaturas de austenitização, de têmpera e do tratamento de partição. Ci, Cy e C α' representam a concentração de carbono na liga, na austenita e na austenita e na martensita respectivamente. Adaptado de Speer et al. [23].	26
Figura 2.6 - Esquematisação dos mecanismos de reversão martensita – austenita. Adaptado de [38].	31
Figura 2.7 - Predominância no mecanismo de reversão em função da taxa de aquecimento para uma liga Fe-3Si-13Cr-7Ni. Adaptado de [45].	32
Figura 2.8 - Diagrama Transformação por reversão – Temperatura – Tempo (RTT), para um aço austenítico meta estável apresentando as temperaturas de mudança de mecanismos de reversão. A $'_s$ e A $'_f$ representam as temperaturas de início e fim do mecanismo de reversão displacivo. A $_s$ e A $_f$ são as temperaturas de início e fim do mecanismo de reversão difusivo. R $_s$ é a temperatura de início de recristalização. Adaptado de [37].	34
Figura 2.9 - Esquema de transformação $\alpha' \rightarrow \gamma$ a) anormal, e b) normal. Adaptado de [52].	36
Figura 2.10 - Esquematisação da decoesão dos átomos pelo mecanismo HEDE (a) reticulado cristalino; (b) hidrogênio adsorvido na ponta da trinca; (c) interface partícula matriz. Adaptado de Lynch [81]	42

Figura 2.11 - Esquematização do mecanismo HELP mostrando o processo associado a este fenômeno. Adaptado de Lynch [82].	43
Figura 2.12 - Esquematização do mecanismo HELP que envolve o crescimento de trincas a partir da ponta da trinca pelo escorregamento alternado de discordâncias. Adaptado de [84].	44
Figura 2.13 - Esquematização de diversos mecanismos atuando na fratura assistida por hidrogênio. (a) mecanismo principal AIDE com cooperação dos mecanismos HELP e HEDE; (b) mecanismos alternados de AIDE e HEDE. Adaptado de Lynch [81].	45
Figura 2.14 - Níveis de energia para armadilhas no reticulado, donde E_B corresponde a energia de ligação, E_s é a energia de ativação do reticulado para o hidrogênio ser liberado. $E_A = E_B + E_s$. [87]	46
Figura 2.15 - Perfil de energias associadas a diferentes tipos de <i>traps</i> [85].	48
Figura 2.16 - Identificação de sítios de ancoramento reversíveis e irreversíveis. a) permeação; (b) dessorção térmica (TDA). Adaptado de [87].	50
Figura 2.17 - Esquematização da sequência de processamento da estampagem a quente a) método direto e b) método indireto. Adaptado de [103].	53
Figura 4.1 - Fluxograma do procedimento experimental desenvolvido.	56
Figura 4.2 - Esquematização dos ciclos térmicos e termomecânicos: (a) Têmpera e Partição (Q&P); (b) simulação de estampagem a quente com 10% e 30% de deformação (HS 10 E HS 30); (c) simulação de estampagem a quente com 30% de deformação combinando o tratamento de têmpera e partição (HSQ&P).	59
Figura 4.3 - Imagem do simulador termomecânico Gleeble a) vista interior da câmara e b) Garras montadas com o corpo de prova.	61
Figura 4.4 - Desenho isométrico do corpo de prova utilizado no simulador termomecânico Gleeble. Dimensões em mm.	62
Figura 4.5 - Esquematização da programação do ciclo termomecânico e coleta simultânea de difração de raios X desenvolvida na instalação XTMS.	63
Figura 4.6 - Esquematização dos ciclos térmicos de reversão. a) Reversão de ciclo simples ou único e b) reversão de duplo ciclo ou de dois ciclos.	64
Figura 4.7 - Imagem mostrando o dilatômetro Bähr DIL 805. (a) Imagem geral do equipamento, (b) vista interna da câmara, (c) Detalhe da montagem da amostra, e (d) esquema do dilatômetro.	66
Figura 4.8 - Corpo de prova modificado de dilatometria. a) desenho esquemático do corpo de prova de dilatometria, e b) imagem do corpo de prova vista isométrica.	67
Figura 4.9 - Imagem dos corpos de prova após tratamento térmico e termomecânico, especificando a área efetiva de medição e análise.	68

Figura 4.10 - Esquematização do arranjo experimental para o carregamento de H para a realização das medidas de dessorção térmica.....	70
Figura 4.11 - Espectrômetro de hidrogênio G4 PHOENIX, BRUKER no LNNano. ...	71
Figura 4.12 - Imagem exemplo apresentando a malha de 16x22 para a medida de fração volumétrica.	75
Figura 4.13 - Imagens análise de medição de fração de fases por contraste utilizando a ferramenta do ImageJ. (a) imagem original; (b) imagem contrastada.	75
Figura 4.14 - Representação esquemática da geometria do corpo de prova sub-size de tração.	76
Figura 5.1 – Evolução das fases em equilíbrio para o aço DP 600. Esquema construído utilizando o software Thermo-Calc® considerando apenas os elementos Fe, C, Mn e Si.	79
Figura 5.2 – Curva de dilatométrica para o aço DP 600 com taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura de 950 °C. (a) curva completa, (b) Detalhe da curva para a parte de aquecimento mostrando a correspondente derivada numérica (dL/dT) em azul.....	81
Figura 5.3 – Curva de dilatação em função da temperatura para o tratamento térmico de tempera do aço DP600, obtida por aquecimento contínuo. Austenitização intercrítica a 750°C, seguida de resfriamento a 100 °C/s. Ac1 representa a temperatura de início de transformação.	83
Figura 5.4 – Curva de dilatação em função da temperatura para o tratamento térmico de têmpera e partição do aço DP. Austenitização intercrítica a 750 °C seguido de resfriamento a 30 °C/s. Ac ₁ representa a temperatura de início de transformação austenítica durante o aquecimento e Ms a temperatura de início da transformação martensítica.....	85
Figura 5.5 – Variação da temperatura (curva preta) e da dilatação volumétrica (curva em cor azul), na etapa isotérmica de partição a 400 °C, durante 100s	85
Figura 5.6 – Curva de dilatação volumétrica em função da temperatura para o tratamento termomecânico de estampagem a quente do aço DP 600. a) Curva de dilatação completa mostrando a deformação de 30% em alta temperatura, b) segmento correspondente à etapa de aquecimento, c) segmento correspondente à etapa de resfriamento. Austenitização intercrítica a 750°C seguida de resfriamento a 30 °C/s. Ac ₁ representa a temperatura de início de transformação austenítica e Ms a temperatura de início da transformação martensítica	87
Figura 5.7 – Curva de dilatação volumétrica em função da temperatura para o tratamento termomecânico de estampagem a quente do aço DP 600. a) Curva de dilatação completa mostrando a deformação de 10% em alta temperatura, b) segmento correspondente à etapa de aquecimento, c) segmento correspondente à etapa de resfriamento. Austenitização intercrítica a 750°C seguida de resfriamento a	

30 °C/s. Ac_1 representa a temperatura de início de transformação austenítica e Ms a temperatura de início da transformação martensítica.88

Figura 5.8 – Curva de dilatométrica para o tratamento termomecânico de HSQ&P do aço DP. a) Curva de dilatação volumétrica completa mostrando a deformação de 10% em alta temperatura, b) segmento correspondente à etapa de aquecimento, c) segmento correspondente à etapa de resfriamento. Austenitização intercrítica a 750°C imediatamente resfriado a 30 °C/s. Ac_1 representa a temperatura de início de transformação austenítica e Ms a temperatura de início da transformação martensítica.....90

Figura 5.9 – Variação da temperatura (curva preta) e da dilatação volumétrica (curva em cor azul), na etapa isotérmica de partição a 400 °C, durante 100s.90

Figura 5.10 – Comparação da expansão na etapa isotérmica de partição a 400 °C nas condições de Q&P e HSQ&P, durante 100s.92

Figura 5.11 – Micrografias obtidas por MO do aço DP 600 como recebido. (a) Região predominantemente composta por ferrita (α). (b) Microestrutura predominantemente por martensita (α'). Ataque: LePera. Aumento de 500X93

Figura 5.12 – Micrografias ópticas comparativas da microestrutura da rede de martensita desenvolvidas após tratamento térmico e termomecânico. (a) temperado e particionado, Q&P; (b) estampagem a quente com 10% de deformação, HS 10; (c) estampagem a quente com 30% de deformação, HS 30 e, (d) estampagem a quente com 30% de deformação, e temperado e particionado – HSQ&P. Ataque: LePera. Aumento de 500X.....94

Figura 5.13 – Micrografias via MEV da microestrutura da rede de martensita desenvolvidas após os tratamentos térmicos e termomecânicos. (a) Q; (b) Q&P; (c) HS 10%; (d) HS 30% e (e) HSQ&P 30%. Ataque: Nital. Aumento de 3500X. e10000X96

Figura 5.14 – Micrografias via MEV comparativas da microestrutura da rede de martensita desenvolvidas após tratamento térmico e termomecânico. (a) Q&P, e (b) HSQ&P. Ataque: Nital. Aumento de 30000X.....97

Figura 5.15 - Evolução *in situ* do padrão de difração para a amostra Q&P na etapa de partição. (a) Imagem tridimensional completa do padrão de difração ao longo do etapa de partição; (b) detalhe da evolução do pico (111) γ ao longo da etapa de partição; (c) Mapa de cores apresentando em detalhe a evolução dos picos (111) γ e (110) α . O conjunto das três imagens ressaltam a perda da intensidade do pico (111).....99

Figura 5.16 - Evolução *in situ* do padrão de difração para a amostra HSQ&P na etapa de partição. (a) Imagem tridimensional completa do padrão de difração ao longo do etapa de partição; (b) detalhe da evolução do pico (111) γ ao longo da etapa de partição. As imagens ressaltam a perda da intensidade do pico (111) γ e deslocamento para ângulos menores..... 101

Figura 5.17 - Mapas de EBSD/OIM utilizando a ferramenta de orientação de grãos (IPF) para as amostras tratadas, (a) CR, (b) HS, (c) Q&P, e (d) HSQ&P.	103
Figura 5.18 - Relação de frequência de orientação cristalográfica obtidas por IPF para a amostra CR, após estampagem a quente (HS), com tratamento de têmpera e partição (Q&P) e de estampagem a quente seguido de tempera e partição (HSQ&P). As figuras de polo mostram a orientação mais frequente para cada condição sendo representada pelos valores dos planos na figura de polo fora do quadro.	104
Figura 5.19 - (a) Histograma de desorientação e (b) frequência de distribuição de tipos de contornos de grão.	106
Figura 5.20 - Distribuição de contornos de grão com baixo índice de CSL.	107
Figura 5.21 - Mapas de KAM para as amostras tratadas termicamente e termomecanicamente. (a) CR, (b) HS, (c) Q&P, e (d) HSQ&P.	109
Figura 5.22 - Mapas de distribuição de Taylor (a) CR, (b) HS, (c) Q&P, e (d) HSQ&P.	111
Figura 5.23 - Frequência de distribuição nos valores do fator de Taylor para as amostras analisadas.	112
Figura 5.24 - (a) Figuras de polo mostrando a relação $\{111\}_\gamma$ e $\{011\}_\alpha$, (b) ODF calculado para a constante $\varphi_2 = 45^\circ$ para a relação CFC da austenita anterior e as fases CCC, e (c) Esquema da transformação martensítica a partir dos grãos da austenita anterior.	113
Figura 5.25 - Fração volumétrica da ferrita obtida por estereologia e contraste de fases.	114
Figura 5.26 - Comparação dos valores de microdureza (HV0,3) para as amostras com condições CR, Q, Q&P, HS 10, HS 30 e HSQ&P.	115
Figura 5.27 - Comparativo das curvas de engenharia tensão versus deformação para as amostras na condição CR, tratada termicamente por tempera e partição (Q&P) e termomecanicamente (HS 10, HS 30 e HSQ&P).	117
Figura 5.28 - Curva de permeabilidade para o aço DP 600 indicando a saturação com hidrogênio a partir dos 21200 s (aprox. 6 horas).	118
Figura 5.29 - Dessorção de hidrogênio para as condições CR, HS 10, HS 30 e HSQ&P.	120
Figura 5.30 - Comparação dos valores de dessorção de hidrogênio para as condições HS 30, HS 10, CR e HSQ&P.	121
Figura 5.31 - Comparação das trincas desenvolvidas após o tratamento de HIC no aço DP 600. Vista seção transversal. (a) Material como recebido, CR; (b) estampagem a quente com 10 % de deformação, HS 10; (c) estampagem a quente com 30 % de	

deformação e; (d) estampagem a quente com 30 % de deformação e particionado. Ataque Nital 2%.....	124
Figura 5.32 - Comparação da largura de trinca após ensaio de HIC para todas as condições.	125
Figura 5.33 - Trincas desenvolvidas após o tratamento de HIC no material como recebido. (a) imagem de MEV obtida por ES; (b) Imagem de MEV obtida por BSE. Ataque: Nital. Aumento 10000X.	125
Figura 5.34 - Trincas desenvolvidas após o tratamento de HIC na condição Q&P. (a) imagem geral, obtida no MEV por SE, 1200X de aumento; (b) Região magnificada 10 000X, ES; (c) Região magnificada 10000X, imagem obtida por BSE. Ataque Nital.	126
Figura 5.35 - Trincas desenvolvidas após o tratamento de HIC no HS 10. (a) imagem obtida por MEV utilizando SE; (b) imagem obtida por MEV utilizando BSE. Ataque: Nital.	127
Figura 5.36 - Trincas desenvolvidas após o tratamento de HIC no material HS 30 (a) imagem de MEV utilizando SE; (b) imagem de MEV utilizando BSE. Ataque: Nital.	128
Figura 5.37 - Trincas desenvolvidas após o tratamento de HIC no material HSQ&P 30 (a) imagem de MEV utilizando SE 5000X de aumento; (b) imagem de MEV utilizando ES, 10000X de aumento; (c) imagem de MEV utilizando BSE. Ataque: Nital.	129
Figura 5.38 – Desenvolvimento das fases no aço DP 600.	130
Figura 5.39 – Isopleta construída utilizando o software Thermo-Calc.	131
Figura 5.40 – Curva de dilatação em função da temperatura para o aço DP 600 aquecido a 10 °C/min até a temperatura de 950 °C.	132
Figura 5.41 – Curvas de dilatométrica para as condições de tratamento de reversão de ciclo simples a 700, 705, 710, 720 e 730 °C por 1 h. (a) Curvas completas. (b) Detalhe da etapa de resfriamento indicando as temperaturas de expansão linear decorrente da transformação martensítica.	133
Figura 5.42 – Curvas de dilatação obtidas durante o tratamento de reversão de dois ciclos. Primeiro ciclo de reversão a 730 °C e segundo ciclo de reversão a 710 e 705 °C. (a) Curvas completas (b) Detalhe da curva de resfriamento primeiro ciclo (c) Detalhe da curva de resfriamento segundo ciclo.	135
Figura 5.43 – Micrografias obtidas por MO e MEV para o tratamento de reversão de ciclo simples. (a, b) 700 °C; (c, d) 705 °C; (e, f); 710 °C (g, h); 720 °C e (i, j) 730 °C. FI: Ferrita intercrítica; MR: Martensita revenida; MN: Martensita nova; AR: Austenita retida.	137
Figura 5.44 - Fração de ferrita intercrítica formada com o aumento da temperatura de reversão. Medição realizada por contraste de fases.	140

Figura 5.45 – Micrografias obtidas por MO e MEV para o tratamento de reversão de dois ciclos. (a, b) amostra 730 - 710; (c, d) amostra 730-705 °C e (e, f) 730-705Curto. FI: Ferrita intercrítica; MR: Martensita revenida; MN: Martensita nova; AR: Austenita retida.	141
Figura 5.46 – Difrátogramas das amostras com tratamento de reversão em um e dois passos.	144
Figura 5.47 – Distribuição de solubilidade do Mn nas fases.	145
Figura 5.48 – Curvas tensão deformação para as condições de tratamento de reversão de um e dois ciclos.	146
Figura 5.49 – Perfil de microdureza Vickers para os tratamentos de reversão em um e dois ciclos.	148

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Sítios de ancoramento reversível e irreversível.....	49
Tabela 4.1 - Composição química do aço DP 600.	57
Tabela 4.2 – Reagentes utilizados para caracterizar a microestrutura das amostras tratadas termicamente e termomecanicamente.	72
Tabela 4.3 – Dados de coleta dos difratogramas.	74
Tabela 5.1 – Propriedades mecânicas do aço estudado após tratamentos térmicos de têmpera e partição e/ou estampagem a quente.	117
Tabela 5.2 – Fração em volume da austenita retida após o tratamento de reversão para cada condição estudada.	144
Tabela 5.3 – Propriedades mecânicas do aço estudado após tratamentos térmicos de reversão de um e dois ciclos.	147

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ac ₁	Temperatura de início de formação de austenita no aquecimento
Ac ₃	Temperatura em que a ferrita completa a transformação para austenita no aquecimento
AHSS	<i>Advanced High Strength Steel</i>
AIDE	Fragilização pela emissão de discordâncias induzida pela adsorção
BSE	<i>Back Scattering Electrons</i>
DP	<i>Dual Phase</i>
E _b	Energia de ligação de aprisionamento
ERC	Equilíbrio Restringido de Carbono
SE	<i>Secondary Electron</i>
FH	Fragilização por hidrogênio
HEDE	Decoção assistida pelo hidrogênio
HELP	Plasticidade assistida pelo hidrogênio
HSLA	<i>High Strength Low Alloy</i>
L-IP	<i>Light weight with Induced Plasticity</i>
TRIP	<i>Transformation Induced Plasticity</i>
TWIP	<i>Twinning-Induced Plasticity</i>
V _{α'}	Fração volumétrica de martensita
HIC	Hydrogen Induced Cracking
α	Ferrita
α'	Martensita
γ	Austenita

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	AÇOS AHSS PERSPECTIVAS	18
2.2	AÇOS “DUAL PHASE” OU BIFÁSICOS - DP	20
2.2.1	Interação ferrita-martensita nos aços DP	22
2.3	Tratamento térmico de têmpera e partição - Q&P	25
2.3.1	Morfologia e estabilidade da austenita	27
2.4	Transformação por reversão: Martensita (α') $\rightarrow$ Austenita (γ).....	28
2.4.1	Mecanismos de reversão	30
2.4.2	Austenita revertida	34
2.4.3	Mecanismos de formação	35
2.4.4	Formação quando há austenita retida	36
2.4.5	Tratamento de reversão em aços AHSS	38
2.5	FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO	40
2.5.1	Mecanismos de fragilização por hidrogênio	41
2.5.2	Armadilhas de hidrogênio - <i>Traps</i>	46
2.5.3	Influência dos elementos de liga e da microestrutura na fragilização por hidrogênio	50
2.6	ESTAMPAGEM A QUENTE	52
3	OBJETIVOS	54
4	MATERIAIS E MÉTODOS	55
4.1	MATERIAL	57
4.2	METODOLOGIA	57
4.2.1	Cálculos preliminares	57
4.2.2	Tratamentos térmicos e termomecânicos	58
4.2.3	Testes de HIC	67
4.2.4	Medidas de dessorção térmica de hidrogênio	68
4.2.5	Análise microestrutural	71

4.2.6	Ensaio mecânico	75
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
5.1	PARTE I: TÊMPERA E PARTIÇÃO E SIMULAÇÃO DE ESTAMPAGEM A QUENTE	78
5.1.1	Cálculos termodinâmicos	78
5.1.2	Dilatometria	81
5.1.3	Análise das curvas de dilatométrica	83
5.1.4	Evolução dilatométrica na etapa de partição para as condições Q&P e HSQ&P	91
5.1.5	Caracterização microestrutural	92
5.1.6	Difração de raios X	98
5.1.7	Caracterização por difração de elétrons retroespalhados (EBSD)	102
5.1.8	Fração volumétrica das fases	113
5.1.9	Microdureza	114
5.1.10	Ensaio de tensão-deformação em amostras <i>sub size</i>	115
5.1.11	Análise de dessorção de hidrogênio	118
5.1.12	Ensaio de trincamento induzido por hidrogênio – HIC	122
5.2	PARTE REVERSÃO DA AUSTENITA	130
5.2.1	Cálculos preliminares	130
5.2.2	Dilatometria	131
5.2.3	Caracterização microestrutural	136
5.2.4	Fração de austenita retida após tratamento de reversão	143
5.2.5	Ensaio mecânico	145
5.2.6	Microdureza	147
6	CONCLUSÕES	149
7	REFERÊNCIAS	152

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, novos modelos ambientais, energéticos e de segurança têm promovido o desenvolvimento sem precedentes de uma quantidade significativa de novas gerações de materiais metálicos e não metálicos. Seguindo essa tendência, os aços, em virtude de sua versatilidade, sofreram enormes avanços tecnológicos para atender aos requisitos da indústria, em especial da indústria automobilística, um dos polos majoritários. Dentre as diversas classes de aços desenvolvidos, os aços avançados de alta resistência (AHSS, do inglês *Advanced High Strength Steel*) em particular os aços bifásicos ou *Dual Phase* (DP), tem chamado a atenção e são excelentes candidatos para alcançar as demandas exigidas pela indústria automobilística.

Para proporcionar propriedades macroscópicas que atendam aos requisitos exigidos, essa nova geração de aços AHSS, em especial os aços *DP*, foi projetada com características microestruturais com tendência ao comportamento do tipo compósito. A complexa e diferenciada interação em microescala dos constituintes microestruturais proporcionam propriedades mecânicas diferenciadas que resultam em uma excelente combinação de alta resistência, ductilidade e tenacidade. A sofisticação dessa microestrutura composta resulta de uma escolha criteriosa de elementos de liga e rotas de processamento térmico e termomecânico. Essencialmente, o conjunto microestrutural apresenta a combinação de estruturas multifásicas, nano inclusões e nanopartículas. A compreensão das propriedades microestruturais, incluindo tamanho de grão, fração em volume das fases, morfologia e dureza dos componentes conjuntamente com as condições de processamento, tornaram-se fundamentais para prever e projetar aplicações específicas.

A incessante pesquisa para potencializar a sinergia microestrutural nos aços AHSS, a fim de aperfeiçoar a relação entre elevada resistência mecânica e ductilidade tem sido direcionada na otimização e/ou modificação da morfologia das fases, no refino de grão e na introdução de filmes e/ou ilhas de austenita retida como fases alternativas. O projeto de uma microestrutura específica precisa obedecer a um critério bem definido de manipulação das transformações de fase. Considerando esse

cenário, estudos recentes introduziram novas rotas de tratamentos térmicos para a obtenção de uma microestrutura multifásica contendo significativas quantidades de austenita retida.

A introdução de filmes de austenita retida estabilizada pela partição de carbono a partir da martensita, induz uma melhor plasticidade da martensita, tanto pela redistribuição e empobrecimento de carbono, quanto pela substituição total ou parcial de carbonetos durante o revenimento. Simultaneamente, a austenita retida aumenta a ductilidade e a tenacidade devido ao mecanismo de plasticidade induzida por transformação (efeito TRIP). Dessa forma, o incremento na dispersão de austenita retida mostra-se como influência positiva para variantes de aços DP que exibam maior tenacidade da martensita. Um dos novos processos de tratamento térmico que aborda esse objetivo com resultados promissores é o tratamento térmico de tempera e partição (Q&P do inglês *quenching and partitioning*). Fundamentalmente, este tratamento térmico centra-se na produção de uma microestrutura com uma quantidade considerável de austenita retida finamente dispersa. O ciclo térmico consiste de três partes: (i) austenitização total ou parcial; (ii) têmpera a uma temperatura entre o início e fim da transformação martensítica, (M_s e M_f , respectivamente); (iii) aquecimento a uma temperatura abaixo ou acima da M_s , estágio de partição, onde ocorre a difusão de carbono da martensita supersaturada para a austenita não transformada, estabilizando alguma quantidade dessa fase à temperatura ambiente. Portanto, a característica chave desse tratamento térmico é o incremento da austenita estabilizada à temperatura ambiente.

Por outro lado, a modificação morfológica da martensita e da ferrita através do tratamento térmico de reversão poderia ser considerada uma abordagem capaz de mostrar uma combinação de propriedades mecânicas interessantes em aços de baixa liga. Isso é conseguido por têmpera completa seguida de revenimento intercrítico, um processo conhecido como têmpera e lamelarização (QL do inglês *quenching and lamellarization*). Esse processo foi originalmente desenvolvido para melhorar as propriedades mecânicas dos aços criogênicos à base de Ni e aços inoxidáveis super martensíticos. A principal etapa desses tratamentos térmicos é um tratamento isotérmico em uma região intercrítica ($\alpha + \gamma$) para particionar elementos de liga estabilizadores da austenita (C, Ni, Mn) e obter austenita retida estável à temperatura

ambiente. Essa abordagem vem sendo testada em aços baixa liga. Trabalhos recentes discutiram o desenvolvimento da cristalografia e da morfologia da martensita durante o tratamento térmico da reversão da austenita. Uma combinação de tratamentos térmicos intercríticos de um passo e dois passos (QLT do inglês *quenching, lamellarization and tempering*) produziram uma estrutura multifásica com martensita ripada e diferentes morfologias de austenita retida.

Considerando esse cenário, este trabalho busca estudar, fundamentalmente, a microestrutura, estabilidade da austenita retida e as propriedades mecânicas quando o material passa por diferentes tratamentos térmicos intercríticos e processos de conformação em alta temperatura (estampagem a quente), com o intuito de compreender o efeito desses processos na evolução microestrutural e nas propriedades mecânicas do aço DP. Isto é justificado pela simplicidade e amplo uso desse aço em diferentes aplicações industriais; um material que se mostra interessante pela combinação e sinergia das duas fases, da qual está formado. Nesse sentido, o aço DP, a partir da modificação microestrutural pode mostrar melhor combinação de propriedades mecânicas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 AÇOS AHSS PERSPECTIVAS

A dinâmica industrial no mundo vem sendo fortemente influenciada por propostas que promovem um alto aproveitamento energético e diminuição nos níveis de poluição. Assim, um dos principais setores industriais como é o automobilístico adota como principal estratégia para satisfazer essa demanda, a redução do peso do veículo através da incorporação de materiais leves com alta resistência mecânica [1]. Nessa perspectiva, a aposta para cumprir esse requerimento, sem aumento no custo da produção, recaiu na utilização dos aços AHSS [2, 3]. Essa emergente família de aços, utiliza a sua especializada forma de processamento e projeto de liga para obter uma interessante combinação, da sempre contraditória: “maior resistência, menor ductilidade”. Com valores de limite de escoamento sobre os 550 MPa e limite de resistência superior aos 700 MPa, esses aços também conseguem ter boa conformabilidade. Apresentar tais características fazem desses aços um material com inquestionável competitividade frente a materiais mais leves como alumínio, ligas de magnésio, polímeros e compósitos [4]. A figura 2.1 apresenta o comparativo na relação limite de resistência por alongamento total para as diferentes famílias de aços, destacando os aços AHSS.

Figura 2.1- Esquema comparativo na relação limite de resistência por alongamento total para várias famílias de aços. Adaptado de WORLD STEEL ASSOCIATION 2009 [5]

A indústria do aço desenvolveu diferentes classes de aços AHSS para dessa forma abranger os diferentes requerimentos de desempenho [6]. Nesse contexto, o enfoque na combinação de variadas microestruturas deram lugar ao desenvolvimento dessas classes. Assim, os aços DP (Dual Phase), TRIP, martensíticos, entre outros, correspondem à primeira geração de AHSS. A concepção metalúrgica dessa primeira geração, toma forma a partir da base dos aços comuns e HSLA, composta principalmente por uma matriz ferrítica com microestrutura secundária martensítica e de austenita retida. A procura por outros tipos de solicitação mecânica promoveu o desenvolvimento de uma segunda geração de AHSS. Essa segunda geração propôs como base microestrutural uma matriz austenítica a qual caracteriza os nomes adotados para essa classe, que incluem os aços com plasticidade induzida por maclação (TWIP, do inglês *Twinning-Induced Plasticity steel*) e os aços leves de plasticidade induzida (L-IP, do inglês *Lightweight steel with Induced Plasticity*). Entretanto, pelo alto custo dos elementos de liga como Ni e Mn, essa segunda geração tem encontrado grandes obstáculos para sua utilização. Dessa forma, devido às dificuldades encontradas nas duas gerações, esforços metalúrgicos levaram ao desenvolvimento de uma terceira geração, a qual propõe uma combinação de propriedades da primeira e segunda gerações de AHSS. Consequentemente, as propriedades dessa família de aços derivam da sua complexa microestrutura multifásica.

Apesar dos grandes avanços nos AHSS, com três gerações desenvolvidas, existe um grande interesse tecnológico e científico no estudo do aço DP [7]. Esses aços foram um dos primeiros a serem produzidos da família de aços AHSS, o contínuo interesse por esse aço justifica-se pela relativa simplicidade de tratamento termomecânico e baixa liga, com uma microestrutura não tão difícil de se obter, a qual fornece uma ampla gama de propriedades mecânicas úteis em diversos setores industriais [8, 9]. A atual ênfase centra-se em aumentar as propriedades desta primeira geração de AHSS.

2.2 AÇOS “DUAL PHASE” OU BIFÁSICOS - DP

Designados genericamente como aços bifásicos devido a sua microestrutura ser composta de ilhas de martensita embebida em uma matriz ferrítica, embora exista a possibilidade de apresentar frações menores de bainita e/ou austenita retida associadas à martensita (Figura 2.2) [10]. A forma mais comum de produção da microestrutura bifásica é através de um recozimento em temperatura intercrítica. Esse processo tem como estágio inicial o aquecimento do aço com microestrutura inicial ferrítico -perlítica, laminado a frio, no intervalo de recozimento intercrítico (região de coexistência das fases austenita + ferrita, $A_{c1} < T < A_{c3}$, $\sim 720 - 800$ °C) para produzir a combinação das fases ferrita e austenita. A formação da austenita é acompanhada pela recristalização da microestrutura laminada a frio. Subsequentemente, o aço é temperado para obter a transformação da austenita em martensita e produzir a microestrutura final formada por ferrita e martensita (Figura 2.3). Para obter uma microestrutura com uma adequada dispersão de martensita, aplica-se um processo de recozimento contínuo. Diferente dos aços convencionais, onde o limite de escoamento está diretamente relacionado com o tamanho de grão, nos aços DP a distância média entre as ilhas de martensita determina essa propriedade.

Figura 2.2 - (a) Esquematização da topologia das microestruturas com duas fases, (b) micrografia por microscopia eletrônica de varredura mostrando a forma e distribuição das fases em um aço *dual phase*. As regiões escuras correspondem à ferrita (indicada como “F”), e as regiões claras correspondem a fase martensítica (indicada como “M”). [11, 12]

A presença da martensita como segunda fase dura dispersa na matriz ferrítica garante a ductilidade e conformabilidade do conjunto. A razão dessas características fica particularmente associada a fatores como: distribuição da segunda fase dura, a diferença de dureza entre as duas fases, o livre caminho médio da ferrita e o grau de contiguidade das duas fases [13]. A martensita induz o movimento de discordâncias com baixos esforços, motivo pelo qual esses aços apresentam baixos limites de escoamento. Essa interação produz um comportamento ótimo ao endurecimento por deformação.

Figura 2.3 - Esquema do tratamento térmico utilizado para obtenção da microestrutura bifásica do aço DP [9].

Sendo a martensita e a ferrita as fases que constituem esse material, critérios como: relação de forma, tamanho de grão, razão de fração volumétrica (principalmente a fração de fase martensítica), distribuição da martensita e teor de C na martensita, condicionam as propriedades mecânicas finais do aço, tornando em muitos aspectos, a martensita a fase de maior interesse de estudo. Dependendo da fração volumétrica da martensita, diferentes níveis de resistência são obtidos, o qual

caracteriza cada classe desse aço. Por outro lado, uma fração controlada de fases como: austenita retida e/ou bainita, podem ser uteis para aprimorar propriedades mecânicas específicas. Embora a resistência da martensita dependa da composição química da austenita, o tratamento intercrítico tem um efeito geral nas propriedades do material.

2.2.1 Interação ferrita-martensita nos aços DP

A distribuição da tensão e da deformação na microestrutura dos aços DP, apresenta um caráter particular em relação a interação das duas fases. Durante a deformação plástica, a ferrita, como fase dúctil, absorve a maior parte dessa deformação; entretanto, a martensita atua acomodando, principalmente, a tensão gerada. Esta interação conserva a compatibilidade entre as fases, elevando o limite de escoamento médio do aço [14]. A dispersão de ilhas de martensita na fase dúctil, ferrita, funciona como pontos de ancoragem face à deformação plástica. Devido a ferrita e martensita apresentar diferenças na partição da deformação, esse comportamento leva a formação de heterogeneidades na deformação das interfaces, causando a decoesão desta zona, o qual caracteriza a forma de dano mais comum nos aços DP. A deformação não homogênea dos grãos de ferrita e, especialmente, a incompatibilidade da ferrita macia e a dureza da martensita caracterizam um significativo gradiente na deformação nos aços DP [15].

A análise detalhada da interação da ferrita e martensita - foco de estudo de diversas pesquisas – mostra uma relação ainda mais complexa entre estas duas fases. A baixa razão elástica (LE/LR) nos aços DP deriva da alta densidade de discordâncias móveis provenientes da transformação da austenita em martensita, Figura 2.4 (a). Em um estágio inicial, a transformação da austenita em martensita cria um aumento de volume gerando deformação plástica em alguns dos grãos de ferrita imediatamente adjacentes¹, esse efeito desenvolve um gradiente de discordâncias

¹ A estrutura tetragonal de corpo centrado ocupa maior volume do que a estrutura cúbica de face centrada da austenita. A diferença de volume e a mudança de forma devido cisalhamento levam à deformação plástica da região da interface dos grãos de ferrita, como uma das condições para garantir a compatibilidade das duas fases.

nos grãos de ferrita, tendo uma maior concentração na região próxima a interface ferrita-martensita, detalhada na micrografia por microscopia eletrônica de transmissão (MET) na Figura 2.4 (c). As discordâncias formadas, denominadas discordâncias geometricamente necessárias, permitem o rearranjo mantendo a continuidade da microestrutura [16]. Por outro lado, a martensita é altamente distorcida, consequência da própria transformação assim como das restrições impostas pela matriz ferrítica. No entanto, tensões residuais permanecem nos grãos de ferrita devido à deformação plástica não homogênea.

Figura 2.4 - (a) Esquema do processo de transformação da austenita (γ) em martensita mostrando o gradiente de densidade de discordâncias associada à expansão da. Imagens da concentração de discordâncias nas interfaces ferrita-martensita; (b) Incremento da densidade de discordâncias a partir da região central do grão da ferrita (α) em direção à interface da martensita (α') analisada via EBSD [17]; (c) micrografia da interface ferrita-martensita obtida por MET [18].

Sabe-se que a martensita é a fase que influencia drasticamente a maior parte das propriedades mecânicas nos aços DP e que sua fração volumétrica estabelece o grau de ductilidade do material. Por outro lado, diferentes estudos acrescentaram a importância da morfologia dessa fase que pode ser diferente segundo a rota de

tratamento térmico. Diversas pesquisas centraram-se na comparação de morfologias finas-dispersas e aglomeradas (morfologia que pode variar segundo a orientação cristalográfica da matriz ferrítica) [19]. Assim, as morfologias mais refinadas mostraram maior resistência e ductilidade. Quando deformado, a morfologia bandeada (devido à segregação), dependendo da conectividade da fase e da sua distribuição espacial, pode apresentar fratura da martensita juntamente com decoesão da interface ferrita-martensita. Esse efeito foi observado no trabalho de Avramovic et al. [14], mostrando que para uma mesma fração de martensita, o comportamento mecânico foi principalmente afetado pela morfologia das fases.

O modo como a ferrita e martensita interatuam frente a deformação, também, se vê afetada pelas suas composições químicas e como os elementos estão particionados em cada fase, efeito principalmente influenciado pelo histórico dos ciclos de tratamento térmico. Da mesma forma, a distribuição heterogênea dos elementos, preferencialmente os substitucionais, é de grande importância para as propriedades mecânicas dos aços DP [16].

Um outro fator a se considerar está relacionado com a densidade de discordâncias geometricamente necessárias, pois também contribuem em diversos aspectos nas propriedades do aço DP devido a formação de regiões com alta resistência na microestrutura. Nesse contexto, a alta resistência não reside unicamente no tamanho e dispersão da martensita, mas também na densidade de discordâncias induzidas pela transformação austenita-martensita (Figura 2.4) [20]. Adicionalmente, deve-se considerar que o teor de carbono na martensita condiciona o comportamento mecânico, sendo um outro fator bastante importante devido a que quanto menor o teor desse elemento na martensita, esta poderia apresentar maior deformação plástica. Entretanto, um alto teor de carbono limita o comportamento plástico, o qual influencia de forma diferente a interação com a ferrita promovendo outro tipo de contribuição frente a um esforço aplicado. Por outro lado, a resistência da ferrita depende de fatores como: composição química, forma e continuidade da fase, tensões residuais devido a transformação ferrita-martensita e compatibilidade plástica com a martensita.

2.3 TRATAMENTO TÉRMICO DE TÊMPERA E PARTIÇÃO - Q&P

Ao avaliar o tratamento térmico de têmpera e partição, percebe-se que ele não difere substancialmente do tratamento térmico convencional de têmpera e revenido. Em contraste, a microestrutura e propriedades são significativamente diferentes [21].

O conceito chave para conseguir a partição de carbono da martensita supersaturada para a austenita consiste na supressão da formação de carbonetos mediante a adição de elementos de liga, principalmente Si, Al e P. A presença desses elementos evita o crescimento da cementita devido a sua insolubilidade no mesmo [22]. Por outro lado, o efeito desses elementos na supressão de carbonetos de transição não está bem estabelecido. Não existe uma evidência clara, mas acredita-se que esses carbonetos poderiam incorporar esses elementos como soluto.

O processo de Q&P é esquematizado na Figura 2.5. O tratamento começa com a austenitização total ou parcial do material, subsequentemente o material é temperado em uma temperatura entre o M_s e M_f (início e fim da transformação martensítica) que define a relação de martensita e austenita nessa temperatura. Em seguida, aplica-se o estágio de partição em uma temperatura igual à têmpera ou em uma temperatura levemente mais alta (processo de Q&P de duas etapas), a qual garante o enriquecimento de carbono na austenita. Como etapa final, o aço é resfriado até a temperatura ambiente. A microestrutura final consiste de martensita temperada, martensita nova ou secundária (martensita formada na segunda têmpera a partir da austenita que não foi estabilizada pelo carbono) e austenita retida enriquecida em carbono, e no caso dos tratamentos em que foi aplicada a austenitização intercrítica, há também presença de ferrita.

Figura 2.5 - Representação esquemática do tratamento de Têmpera e Partição (Q&P). TA, TT e TP representam as temperaturas de austenitização, de têmpera e do tratamento de partição. C_i , C_γ e $C_{\alpha'}$ representam a concentração de carbono na liga, na austenita e na austenita e na martensita respectivamente. Adaptado de Speer et al. [23].

Partindo da projeção microestrutural que será obtida após os tratamentos térmicos é possível conseguir efeitos diferenciados nas propriedades mecânicas. Assim, ao iniciar-se com uma austenitização total, a microestrutura do aço após o processo de Q&P estará composta, principalmente, por martensita e austenita retida. Em contrapartida, iniciando-se com uma austenitização parcial, a microestrutura após o tratamento de Q&P compõe-se, principalmente, de ferrita, martensita e austenita retida. Portanto, o adequado entendimento das características e particularidades de um dado conjunto microestrutural, impõe-se como peça principal na otimização do tratamento térmico, e, como tal, das propriedades mecânicas do aço. Fica em evidência a variação microestrutural e sua complexidade ao considerar parâmetros como: composição química da liga, temperatura de têmpera e, temperatura e tempo de partição.

O modo de desenvolvimento microestrutural, no que tange à partição de carbono, é chamado de desacoplado. Já que, enquanto a morfologia e a quantidade

de fases são regidas por um processo de transformação martensítica sem difusão (atérmica), a partição é controlada por um estado isotérmico [24].

A fenomenologia por trás do modelo termodinâmico no tratamento de têmpera e partição baseia-se no Equilíbrio Restringido de Carbono (ERC) [23], desenvolvido para explicar o comportamento do carbono particionado a partir da martensita temperada para a austenita retida. Esse modelo funciona levando em conta as seguintes considerações: i) todo o carbono que provém da martensita supersaturada migra para a austenita retida; ii) não há reações competitivas durante a partição, como a precipitação de carbonetos; iii) a interface martensita-austenita permanece imóvel (interface estacionária), o que significa que não existe difusão de elementos substitucionais; iv) Assumindo a interface estacionária, a condição básica de equilíbrio define que a partição de carbono finaliza quando o potencial químico do carbono (μ_c) na interface for igual em ambas fases até o final da partição [23, 25].

2.3.1 Morfologia e estabilidade da austenita

A estabilidade da austenita retida pode ser afetada por sua composição química, principalmente pelo teor local de carbono e a sua homogeneidade no interior do grão, tamanho de grão, a morfologia da fase e a interação com as fases circundantes. O grau predominante de um desses fatores na estabilidade da austenita é dificilmente distinguível quando existe variação e mistura desse conjunto.

O efeito da restrição gerado pelas fases que rodeiam a austenita promovem um comportamento diferenciado na sua estabilidade. No trabalho de Knijf et al. [24] discute-se o efeito da susceptibilidade da estabilidade da austenita retida quando circundada por dois tipos de martensita (martensita revenida e nova). Nesse estudo também foi avaliada a relação das outras fases frente ao efeito de ERC. A possível movimentação da interface ou a formação de bainita durante a primeira etapa da têmpera compromete a subsequente estabilidade da austenita na etapa de partição no tratamento térmico de Q&P

A morfologia da austenita após o tratamento de Q&P pode apresentar-se na forma de blocos ou na forma de filmes. Os blocos de austenita podem estar rodeados

de ferrita proeutetóide, as quais formam-se regularmente nos contornos de grão da ferrita ou em interfaces de ferrita proeutetóide e martensita. Por outro lado, a austenita em filmes encontra-se, principalmente, entre as ripas de martensita. A estabilidade da austenita em blocos é menos acentuada do que a austenita na forma de filmes quando se induz a transformação [26–28]. Alguns estudos consideram um terceiro tipo de austenita retida, nomeada como filmes ultrafinos de austenita retida, a qual localiza-se entre finas ripas de ferrita-bainita [27].

2.4 TRANSFORMAÇÃO POR REVERSÃO: MARTENSITA (α') $\rightarrow$ AUSTENITA (γ)

O fenômeno de reversão de martensita em austenita pode ser entendido, essencialmente, como um retorno microestrutural a partir da matriz tetragonal de corpo centrado (TCC) para a cúbica de fase centrada (CFC) estável em alta temperatura. Essa reversão, é conduzida em temperaturas que promovem a nucleação, o crescimento e a estabilidade da fase austenítica. A faixa de temperatura de ocorrência da reversão encontra-se entre as temperaturas de início e fim de transformação da fase austenítica, Ac_1 e Ac_3 respectivamente. Uma vez superada a temperatura Ac_3 , a reversão é completada e a austenita passa a sofrer um processo de recristalização. Essa faixa de temperatura é fortemente dependente da composição química do material.

A natureza da reversão foi inicialmente estudada em ligas cuja temperatura M_s estavam abaixo ou próximo da temperatura ambiente, assim as ligas preferencialmente estudadas foram as Fe-Ni. Krauss [29] referencia como estudos pioneiros os trabalhos de pesquisadores russos onde foram discutidos a formação, estabilidade, características mecânicas e morfologia da austenita revertida após a variação de parâmetros de tratamento térmicos. Com base nesses trabalhos, Krauss e Cohen[30] reportam de forma mais robusta, que a austenita revertida adotava os defeitos cristalinos provenientes da complexa microestrutura martensítica para uma liga Fe-Ni com aproximadamente 60 % de martensita transformada termicamente. Posteriormente, Kessler e Pitsch [31] discutem a formação da austenita revertida nas interfaces martensita-austenita e os mecanismos de transformação em função da taxa de aquecimento e tempo. Breedis [32] demonstrou a formação de maclas na austenita,

produto da reversão. Jana e Wayman [33] reportaram que a austenita revertida nucleia nos contornos das ripas de martensita. Uma condição inicial importante para todos os estudos de reversão descritos anteriormente é a matriz martensítica inicial, obtida de uma têmpera abaixo da temperatura M_s .

De forma complementar, quando a reversão da martensita acontece desde uma matriz martensítica induzida por deformação, a fenomenologia é conduzida pelos mesmos mecanismos de reversão que na matriz martensítica obtida por têmpera, como foi discutido por Tomimura et al[34].

Embora a maior parte dos trabalhos estabeleçam as características iniciais dos mecanismos de reversão em ligas Fe-Ni, trabalhos posteriores começaram a estudar a reversão em ligas mais comerciais com adições de elementos de liga tais como C, Mn e Cr entre outros. Esses elementos, preferencialmente o C, influenciam a cinética e os mecanismos de reversão. Inicialmente o estudo e desenvolvimento do fenômeno de reversão foi direcionado para aços maraging, inoxidáveis martensíticos e austeníticos, procurando melhorias na ductilidade e refino de grão. Existe uma ampla literatura sobre o assunto, sendo talvez o aço maraging um dos mais estudados. As mudanças nas propriedades mecânicas que essa transformação pode acarretar foram intensamente investigadas, modificando as condições dos tratamentos térmicos.

Tratamentos térmicos de revenimento intercríticos em uma etapa (simples) e várias etapas (múltiplo), têm sido estudados de modo que as microestruturas revertidas desenvolvam quantidades e características diferentes de martensita e, também diferentes quantidades de austenita revertida estabilizada, estável à temperatura ambiente. Foi constatado que o tipo de martensita, isto é, placa ou ripa, internamente maclada ou com subestrutura de discordâncias, pode afetar a densidade e distribuição de defeitos na microestrutura revertida e conseqüentemente modificar o efeito de fortalecimento, seja em parte pela natureza de movimentação de discordâncias ou pela quantidade de defeitos herdados [35, 36]. Adicionalmente, sabe-se que as propriedades mecânicas, em particular o limite de escoamento, são fortemente dependentes do volume de austenita revertida, o qual é sensível ao tratamento térmico [37–39]. O número de ciclos, o tempo e a temperatura de tratamento térmico são pontos importantes a considerar durante a reversão da

martensita. Tratamentos térmicos em temperaturas elevadas e tempos prolongados promovem o crescimento de grão, prejudicando as propriedades mecânicas.

A austenita, de forma geral, deriva de dois processos diferentes. A austenita não transformada após resfriamento desde o campo bifásico é conhecida como austenita retida [26, 28]. Por outro lado, a austenita formada pela reversão parcial da martensita quando tratada termicamente no campo bifásico ou intercrítico denomina-se austenita revertida. A diferença entre uma e outra está relacionada à interação com as fases vizinhas, nesse caso a martensita. Sendo a austenita revertida, a fase que apresenta maior sinergia microestrutural com a martensita [40, 41].

A influência da austenita revertida nas propriedades mecânicas foi amplamente estudada no caso dos aços maraging. É interessante notar que, atribui-se a alta resistência nos aços maraging aos precipitados intermetálicos após os tratamentos de envelhecimento. No entanto, apesar de não estar totalmente esclarecido, a austenita revertida proporciona aumentos de resistência mecânica devido a [42]:

- a austenita pode ser um ponto de ancoragem de impurezas como N e P;
- como fase dúctil pode evitar a propagação de trincas;
- durante a deformação transformar-se em martensita; efeito TRIP.

2.4.1 Mecanismos de reversão

Dependendo das condições de tratamento térmico e da composição química, a literatura define dois tipos de mecanismos de reversão; i) Transformação difusional (termicamente ativado), e ii) transformação displaciva (por cisalhamento) ou martensítica (atérmica) [43], como observado esquematicamente na Figura 2.6.

A reversão difusional caracteriza-se por acontecer a baixas taxas de aquecimento em uma faixa de temperatura, em torno, de 200 °C. Já a reversão displaciva ou martensítica ocorre a taxas de aquecimento bastante altas, mas em uma faixa de temperatura estreita, aproximadamente 50 °C [31]. De forma análoga à transformação martensítica, a reversão da martensita possui uma taxa de aquecimento crítica para mudar o mecanismo de transformação [44].

Figura 2.6 - Esquematização dos mecanismos de reversão martensita – austenita. Adaptado de [38].

A taxa crítica de aquecimento que determina a predominância do tipo de mecanismo é influenciada pela composição química da liga. Kessler e Pitsch [31] mostraram que para uma liga Fe-32,5Ni o mecanismo de reversão displacivo acontece em uma faixa de taxa de aquecimento entre $\sim 0,2$ e 100 $^{\circ}\text{C/s}$. Já o mecanismo difusivo era dado a $0,005$ $^{\circ}\text{C/s}$. Entretanto, Krauss reportou para uma liga Fe-Ni-C, que acima de uma taxa de aquecimento de 3 $^{\circ}\text{C/s}$ o mecanismo de reversão dominante era o displacivo. Lee et al. [45] descreve de forma precisa que a taxa crítica de mudança de mecanismo de reversão, em uma liga Fe-3Si-13Cr-7Ni, é dada a 10 $^{\circ}\text{C/s}$, como pode ser observado na Figura 2.7

Figura 2.7 - Predominância no mecanismo de reversão em função da taxa de aquecimento para uma liga Fe-3Si-13Cr-7Ni. Adaptado de [45].

Adicionalmente, tornando mais complexa a mudança de um mecanismo para outro, a composição química da liga é determinante no tipo de mecanismo predominante durante o processo de reversão, considerando a relação de proporção entre elementos gamagênicos e alfa gênicos.

Nesse contexto, Tomimura et. al [34], estudaram a influência da relação de elementos de liga na mudança de mecanismo de reversão. No trabalho, para duas ligas Fe-Cr-Ni com relação Ni/Cr diferente, descreveram que uma relação Ni/Cr alta induz o mecanismo de reversão displaciva. Contrariamente, uma relação Ni/Cr menor promove o mecanismo de reversão difusional. Adicionalmente, Lee e Kwon [46][37] relataram que a adição de carbono nas ligas de Fe-Cr-Ni metaestáveis altera o mecanismo de reversão de transformação displaciva para difusiva, devido a maior energia requerida para o cisalhamento na transformação de uma matriz martensítica com maiores teores de C [44].

Por outro lado, Tataki et al. [34], esquematizaram de forma simples as mudanças de mecanismos de reversão ao propor o diagrama de transformação por reversão-temperatura-tempo (RTT), a partir do tratamento de recozimento de dois tipos diferentes de ligas Fe-Cr-Ni. No diagrama RTT estabelece-se que o mecanismo de reversão displaciva ocorre em uma faixa de temperatura específica que está em função da composição química da liga. Assim, do diagrama, para uma mesma temperatura de recozimento o tipo de mecanismo de reversão pode mudar de uma liga para outra.

Além disso, o tipo de mecanismo de reversão pode mudar de displacivo para difusivo durante o tratamento isotérmico do material, fenômeno estudado por Lee et al. [37], que validou e complementou o trabalho de Tomimura e colaboradores. O diagrama RTT, Figura 2.8, levantado por Lee et al. [37], delimita claramente as faixas de temperatura de ocorrência dos mecanismos de transformação displacivo e difusivo para o aquecimento contínuo, além de mostrar a mudança de mecanismos de reversão, quando após o aquecimento contínuo, tem-se um tratamento isotérmico. Tanto Lee et al., quanto Tomimura mostraram que o mecanismo de reversão displacivo e difusivo acontece em uma faixa estreita de temperatura de $\sim 50^\circ\text{C}$ e uma faixa ampla de temperatura de $\sim 200^\circ\text{C}$, respectivamente.

Termodinamicamente, o incremento na relação Ni/Cr causa o incremento na diferença de energia livre de Gibbs entre α' e γ , modificando o mecanismo de reversão de displacivo para difusivo. A energia ou força motriz crítica associada ao mecanismo de reversão displacivo é de aproximadamente -500 J/mol , que está relacionada com a energia mínima necessária para iniciar a difusão do Ni [34].

Figura 2.8 - Diagrama Transformação por reversão – Temperatura – Tempo (RTT), para um aço austenítico meta estável apresentando as temperaturas de mudança de mecanismos de reversão. A'_s e A'_f representam as temperaturas de início e fim do mecanismo de reversão displacivo. A_s e A_f são as temperaturas de início e fim do mecanismo de reversão difusivo. R_s é a temperatura de início de recristalização. Adaptado de [37].

2.4.2 Austenita revertida

Uma das primeiras observações levantadas sobre a austenita revertida está relacionada com a formação de uma alta densidade de discordâncias decorrentes da natureza de transformação com um plano invariante, associada tanto a transformação austenita-martensita como à reversão martensita-austenita. Face a essa característica, as propriedades desenvolvidas pela austenita revertida dependem da martensita inicial. Assim, a morfologia inicial da martensita desenvolve na estrutura revertida características inerentes a cada tipo de martensita (densidade de discordâncias). Adicionalmente, a fração em volume de martensita prévia a reversão, está proporcionalmente relacionada à fração em volume da austenita revertida.

A austenita revertida forma-se nos contornos dos blocos de martensita, nos contornos das ripas e no contorno do grão da austenita anterior. Especificamente, a austenita revertida pode apresentar três tipos de morfologias, austenita globular, em

ripas e recristalizada. A austenita globular provém da austenita retida ou se forma nos contornos de grão da austenita anterior possuindo a mesma orientação cristalográfica. Por outro lado, a austenita em ripas se forma entre as ripas (inter-ripas) da martensita ou no interior delas (intra-ripas). Já, a austenita recristalizada nucleia em condições de alta temperatura e tempos prolongados de tratamento, caracteriza-se pela forma poligonal com baixa densidade de discordâncias. O sítio de nucleação e crescimento da austenita revertida está sensivelmente relacionada ao tipo de mecanismo de reversão.

A composição química do aço e temperatura de tratamento térmico são condições esperadas que influenciem a cinética da reversão, assim como a morfologia da austenita revertida. [47]

2.4.3 Mecanismos de formação

A formação da austenita globular é um processo controlado pelo mecanismo difusivo. A nucleação e crescimento da austenita com morfologia globular resulta da redistribuição e enriquecimento pela difusão de curto alcance dos elementos estabilizadores da austenita a partir da dissolução de precipitados e/ou fases para determinadas regiões favoráveis a seu crescimento [48]. Em contrapartida, o processo de formação da austenita em ripas ainda é controverso, não podendo ser definido por um mecanismo dominante. Inicialmente, o trabalho de Plitche e Aaronson [49] aponta que o crescimento da austenita em ripa segue um processo de formação difusivo. Sinha et al. [50] reportaram que o Ni difunde para regiões com enriquecimento de elementos estabilizadores da austenita. Por outro lado, Shiang and Wayman [51] propuseram que o processo de formação da austenita em ripas é inicialmente dominado pelo mecanismo displacivo e posteriormente assistido por um mecanismo difusional. Entretanto, Lee et al. assinalaram que a predominância de formação da austenita por um dos mecanismos está relacionado com uma taxa crítica de aquecimento: abaixo de uma taxa crítica de aquecimento [45], o mecanismo é difusivo. Quando a taxa é suficientemente alta o mecanismo predominante é displacivo ou martensítico.

2.4.4 Formação quando há austenita retida

A existência de austenita retida na microestrutura promove o efeito competitivo entre o crescimento e coalescimento da austenita, e a nucleação e o crescimento da austenita retida existente. Nesse contexto, foram propostas duas abordagens para explicar esse fenômeno relacionados com a transformação $\alpha \rightarrow \gamma$, isto é, a transformação anormal e transformação normal $\alpha \rightarrow \gamma$ [92]. A transformação $\alpha \rightarrow \gamma$ anormal propõe que os grãos de austenita retidos dentro de um grão de austenita anterior tem alta probabilidade de ter a mesma orientação, portanto seu crescimento pode resultar na coalescência e, além disso, a reconstrução dos limites de grão austenita anteriores originais (Figura 2.9 (a)). Esse processo é chamado de efeito de memória de grãos austeníticos (também conhecido como recristalização $\alpha \rightarrow \gamma$). Por outro lado, a transformação normal propõe que a austenita revertida recém-formada não pode coalescer em um grão único, uma vez que esses grãos de austenita apresentam orientações diferentes.

Figura 2.9 - Esquema de transformação $\alpha' \rightarrow \gamma$ a) anormal, e b) normal. Adaptado de [52].

A morfologia da martensita define o grau e as características da nucleação heterogênea na reversão da austenita. Uma morfologia refinada em ripas de martensita coexiste com uma alta densidade de discordâncias, resultando em sítios preferenciais para a nucleação heterogênea. Os sítios de nucleação para o processo de reversão por difusão têm correspondência direta com o tamanho de grão da martensita.

A reversão difusiva dá origem a uma austenita com baixa densidade de discordâncias e morfologia equiaxial preferencialmente formada nos vértices e nos contornos de grão da austenita anterior. Estes mecanismos foram discutidos inicialmente para ligas Fe-Ni.

É interessante notar que vários estudos apontam que as propriedades mecânicas estão diretamente relacionadas com a fração em volume da austenita após a finalização dos ciclos de tratamento térmico. Entretanto, uma outra discussão levantada em relação a austenita, relaciona o grau de estabilidade da austenita e seu comportamento mecânico. Para o caso de austenita que favoreça o efeito TRIP, a austenita tem que possuir uma metaestabilidade de tal forma que permita a transformação no estágio requerido, quando submetida a deformação mecânica, a austenita com baixa estabilidade não contribui com a tenacidade do material. Similarmente, a austenita com alta estabilidade não contribui com o efeito TRIP. De forma geral, a quantidade e estabilidade da austenita depende da composição química da liga, a temperatura de tratamento, os ciclos de tratamento e o tempo de tratamento.

Um efeito importante da reversão da martensita é o aumento de resistência da austenita revertida, quando não há uma recristalização total ou recuperação total da austenita.

Um dos fenômenos pouco estudados é o processo da recuperação da austenita revertida mostrando propriedades de austenita recozida. O processo de recristalização como um processo de recuperação para a transformação por reversão é pouco detalhado na literatura.

Um dos efeitos mais importantes da reversão da martensita é a estabilidade da austenita revertida com respeito à transformação martensítica subsequente. Matsuda e Okamura [53], estudaram o processo de formação da austenita nos estágios iniciais

da transformação por reversão $\alpha' \rightarrow \gamma$ em um aço 0,12 C – 3,5 Ni- 0,35 Mo. O estudo mostrou que a formação de austenita globular depende da difusão do C. Entretanto, a austenita em ripas ou acicular é formada a partir do mecanismo de reversão displacivo.

2.4.5 Tratamento de reversão em aços AHSS

Os tratamentos de reversão foram preferentemente estudados em ligas Fe-Ni-Cr devido ao potencial de estabilização da austenita, e como foi descrito anteriormente, a maior parte das teorias da fenomenologia da reversão foram estudadas a partir dessas ligas. A modificação morfológica em martensita e ferrita com o tratamento térmico de reversão tem demonstrado ser uma abordagem capaz de mostrar uma propriedade mecânica interessante em aços de baixa liga. Isto é conseguido por têmpera plena seguido por um revenimento intercrítico, processo conhecido como têmpera e lamelarização (QL do inglês *quenching and lamelarization*), originalmente desenvolvido para melhorar as propriedades mecânicas dos aços criogênicos à base de Ni e aço inoxidável super martensítico [54]. A principal etapa desses tratamentos térmicos é um tratamento isotérmico em uma região intercrítica de duas fases (alfa + gama) para particionar elementos de liga estabilizadores de austenita (C, Ni, Mn) e obter austenita retida estável. Essa abordagem também foi demonstrada em aços de baixa liga [52,53]. Trabalhos recentes discutiram o desenvolvimento da cristalografia e da morfologia da pré-estrutura martensítica durante o tratamento térmico de reversão da austenita [57, 58]. Uma combinação de tratamentos térmicos intercríticos de um passo e dois passos (QLT) produziu uma estrutura multifásica com martensita em ripas e diferentes morfologias de austenita retida. A microestrutura formada está composta por filmes ou lamelas de austenita retida ou microconstituente MA (martensita + austenita) entremeando as ripas ou placas de martensita revenida, empobrecida em intersticiais [56].

Assim, a utilidade do tratamento por reversão foi extrapolada e vem sendo estudada em ligas baixo carbono médio Mn como outra forma de obtenção de

austenita retida com o intuito de obter o efeito TRIP. Alguns trabalhos referem-se a esse tratamento como, simplesmente, Tratamento de reversão da Austenita (ART *do inglês Austenite Reversion Treatment*), o qual vem sendo pesquisado para diferentes tipos de aços carbono.

Este tratamento, chamado de lamelarização, pois a austenita se forma como lamelas entre as ripas de martensita, foi inicialmente proposto por Zackay [59] e posteriormente desenvolvido nos anos 70 do século passado para melhorar a tenacidade de aços para aplicação criogênica, aços com 9% Ni (ASTM A333) usados em tanques e tubulações de gás natural liquefeito LNG, e usualmente é chamado de QLT (*do inglês quenching, lamelarization and tempering*).

O estudo realizado por Xie et al.[57], em um aço 0,23C-1,8Mn-1,3Si submetido a tratamentos térmicos de reversão no campo intercrítico e de austêmpera, mostrou uma complexa microestrutura multifásica composta por martensita e/ou bainita, ferrita intercrítica e austenita retida. Durante os ciclos de tratamentos de reversão e austêmpera a austenita revertida é enriquecida em C e Mn permitindo a estabilidade e incremento da sua fração volumétrica à temperatura ambiente. A combinação dessas fases e, principalmente, a estabilidade da austenita retida mostrou valores de deformação entre 20 % e 36 %, com limites de resistência entre 920 MPa e 1112 Mpa. Nessa mesma linha de pesquisa, Xie et al. [60], propõem um duplo ciclo de revenimento a diferentes temperaturas no campo intercrítico em um aço baixa liga e baixo carbono, com médio Mn e contendo ainda Ni, Cu, Mo, Cr, e microligado ao Nb, Ti e V. A microestrutura obtida apresentou-se multifásica com frações de austenita retida com valores entre 7 e 10 %; entretanto, a adição de microligantes formou nanoprecipitados dispersos nas fases. A austenita retida estável e os nanoprecipitados na microestrutura multifásica, resultaram na obtenção de um aço de baixa liga de alta resistência combinando alta ductilidade e boa tenacidade a baixas temperaturas.

A estabilidade e fração em volume da austenita revertida e/ou retida em aços médio Mn têm mostrado aumentos consideráveis com incrementos de temperatura, tempo e ciclos de tratamentos de revenido intercrítico, no entanto, esses ganhos estão

fortemente atreladas ao equilíbrio entre a composição química e a fração volumétrica da austenita revertida [61].

A estabilidade da austenita revertida à temperatura ambiente é essencial para garantir o desenvolvimento do efeito TRIP. Assim, nesse contexto, a ótima correlação entre austenita revertida e sua estabilidade em aços baixo C médio Mn depende de quatro fatores [62]. i) concentração de estabilizadores da austenita, principalmente, C e Mn [63]. ii) Tamanho de grão da austenita revertida. No trabalho de Yang et al. [64] confirma-se a dependência da temperatura M_s em relação ao tamanho de grão da austenita. iii) A complexidade e densidade de discordâncias na austenita, assunto tratado por Krauss, já discutido anteriormente. iv) A morfologia da austenita[65].

2.5 FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO

Refere-se ao fenômeno pelo qual as propriedades mecânicas, principalmente a ductilidade, decaem drasticamente pela ação do hidrogênio. Os conceitos iniciais sobre a fragilização por hidrogênio foram inicialmente documentados por Johnson em 1874 [66]. A descrição feita nesse trabalho expõe os fundamentos básicos que abarcam o fenômeno. Desde então, as diversas pesquisas desenvolvidas demonstraram, de forma efetiva, que o efeito deletério do hidrogênio está relacionado a particularidades da microestrutura, isto é defeitos cristalinos, morfologia e estabilidade das fases entre outros, os quais são desenvolvidos durante os diferentes processos de fabricação [67–69]. A susceptibilidade à fragilização tem sido documentado em quase todos os metais, com as notáveis exceções do cobre, ouro, prata e tungstênio, embora cabe a possibilidade que sob certas condições, esses metais, revelem um grau de susceptibilidade.

A degradação assistida por este fenômeno compreende estágios de dano altamente severos; fratura a baixas tensões por crescimento de trinca de tamanho subcrítico, assim como, de dano leve; diminuição na ductilidade com pouca ou nenhuma alteração no seu limite de escoamento e resistência a tração [69]. Dessa forma, a presença do H pode promover a transição do modo de fratura de transgranular dúctil para clivagem transgranular ou fratura intergranular. Além disso,

segundo a natureza do plano de escorregamento este pode tornar-se mais localizado e planar [70].

Por outro lado, estão também, associadas a fragilização por hidrogênio possíveis transformações de fase que ocorrem na presença conjunta de tensão e do hidrogênio [71, 72]. Entretanto, o dilema está em determinar o papel da transformação de fase no processo de fragilização por hidrogênio e na determinação quando ela ocorre. Isto é, um pré-requisito para a fragilização por hidrogênio em associação com a plasticidade e com a nucleação e propagação da fissura.

2.5.1 Mecanismos de fragilização por hidrogênio

Quanto mais elevada a resistência mecânica dos aços, mais suscetíveis à fragilização por hidrogênio; por esta razão paralelamente ao desenvolvimento de AHSS é necessário entender sua resistência aos fenômenos de fragilização por hidrogênio.

Os efeitos catastróficos do hidrogênio observados de forma macroscópica promoveram, desde o trabalho de Johnson [73], diferentes propostas de mecanismos em escala microscópica que conseguem discutir a ação do H no material, porém a maior parte destes postulados sem um suporte experimental direto.

Apesar da ampla documentação das falhas promovidas pela fragilização por hidrogênio em metais, associar esses eventos a um único mecanismo é bastante controverso [74]. Propor os fundamentos do desenvolvimento do mecanismo da fragilização por hidrogênio é um desafio com características complexas que consideram aspectos como: a fonte de produção do hidrogênio, a interação do hidrogênio com o material, a forma de entrada no material, os caminhos de difusão (seja pelo reticulado e ou contorno de grão) e os sítios preferenciais de ancoragem. Todo esse conjunto de aspectos são discutidos na avaliação do grau de modificação nas propriedades mecânicas, assim como o resultado nos modos de fratura.

Dos diversos mecanismos de fragilização propostos inicialmente, destacaram-se os modelos de aumento de pressão interna; onde se considera que o hidrogênio adsorvido interage com defeitos cristalinos, especificamente com vazios, onde forma-

se hidrogênio molecular que resulta no aumento de pressão local gerando a tensão suficiente para nuclear e propagar uma trinca [75, 76]. Um outro modelo considera que a adsorção de hidrogênio promove a decoesão entre átomos de Fe, facilitando a clivagem do metal [77, 78]. Por outro lado, a retenção de hidrogênio em precipitados e segundas fases, a qual pode resultar na formação de discordâncias ou pontos de nucleação de trincas também é considerado um modelo que discute a fragilização [79, 80].

Embora, vários dos mecanismos antes mencionados sejam considerados questionáveis pela falta de evidência experimental, formam a base para o início da descrição de novas teorias que com as novas técnicas de caracterização foram tomando forma e possuem bases experimentais que deixam robustas as novas teorias citadas, as quais são descritas brevemente a seguir.

2.5.1.1 Decoesão assistida pelo hidrogênio (HEDE)

Este mecanismo considera que existe uma concentração crítica que leva a fratura frágil. Essencialmente, considera-se que o hidrogênio acumulado na microestrutura exerce um efeito de decoesão, resultado do incremento da distância interatômica, como esquematizado na Figura 2.10. Desta forma, esta alta concentração de hidrogênio é promovida em sítios com acúmulo de tensões como inícios de trincas, incoerência no reticulado por causa de precipitados e/ou inclusões. Estas suposições são suportadas por simulações atomísticas.

Figura 2.10 - Esquematização da decoesão dos átomos pelo mecanismo HEDE (a) reticulado cristalino; (b) hidrogênio adsorvido na ponta da trinca; (c) interface partícula matriz. Adaptado de Lynch [81]

2.5.1.2 Plasticidade assistida pelo hidrogênio (HELP)

Esse modelo considera o incremento da mobilidade de discordâncias promovendo regiões com alta deformação localizada, Figura 2.11. A movimentação das discordâncias ocorre em tensões baixas, já que a energia local elástica é minimizada. Com a alta mobilidade de discordâncias a interação entre elas é também diminuída e sua concentração em obstáculos gera acúmulos compactos que desenvolvem zonas de baixa ductilidade. No trabalho de Robertson [70], observou-se um acúmulo de discordâncias que afetavam a energia de empilhamento assim como um incremento na taxa de propagação da trinca.

Figura 2.11 - Esquematização do mecanismo HELP mostrando o processo associado a este fenômeno. Adaptado de Lynch [82].

2.5.1.3 Fragilização pela emissão de discordâncias induzida pela adsorção (AIDE)

Dos modelos propostos para explicar os mecanismos de trincamento, o AIDE poderia ser considerado um dos mais complexos, como consequência da mistura de mecanismos que envolvem nucleação e movimentação das discordâncias. Durante a nucleação, o hidrogênio adsorvido enfraquece as ligações interatômicas facilitando a formação de núcleos de discordâncias, tanto como a formação de superfície pela quebra e reforma das ligações interatômicas, Figura 2.12.

Concentrações mínimas, como de 1 ppm, podem ser suficientes para promover uma falha prematura. Durante os processos de conformação, soldagem, corrosão,

proteção catódica, entre outros, existe a possibilidade da introdução, não voluntária, do hidrogênio. O grau de fragilização atende diversos fatores, tais como, concentração inicial de hidrogênio, temperatura, grau das tensões residuais, microestrutura e condição da superfície. Ao se tratar da suscetibilidade à fragilização, no que diz respeito à microestrutura do aço, desenvolveu-se uma explicação da sequência de propensão que considera um incremento dessa susceptibilidade, iniciando pela bainita inferior, martensita e bainita temperada ou revenida, perlita ou estruturas esferoidizadas e finalizando na martensita nova [73, 83].

Figura 2.12 - Esquematização do mecanismo HELP que envolve o crescimento de trincas a partir da ponta da trinca pelo escorregamento alternado de discordâncias. Adaptado de [84].

2.5.1.4 Mecanismos híbridos

Dos diversos trabalhos reportados na literatura, percebe-se que existe uma baixa probabilidade de um mecanismo único governar a razão da falha. Pelo contrário, é mais provável que diversos mecanismos ocorram simultaneamente, como apresentado na Figura 2.13. No entanto, um tipo de mecanismo poderia se destacar sob determinadas condições.

Os mecanismos de falha antes mencionados podem ocorrer conjuntamente para circunstâncias específicas. Desta forma, o mecanismo predominante

provavelmente depende do caminho da fratura e do modo de fratura, o que, por sua vez, dependem do material, microestrutura, ambiente, temperatura, o nível de tensão entre outras variáveis. O mecanismo AIDE provavelmente predomina para fraturas por clivagem e para fraturas intergranulares/transgranulares de fossas nos aços, vide Figura 2.13 (a). O mecanismo HEDE provavelmente predomina nas fraturas intergranulares frágeis, quando altas concentrações de hidrogênio, em conjunto com impurezas, estão presentes em contornos de grãos. O mecanismo contribui para a iniciação de fraturas por deslizamento de bandas em alguns materiais, por exemplo, superligas Ni-base e aços inoxidáveis, mas provavelmente desempenha apenas um papel menor para os outros modos de fratura.

Figura 2.13 - Esquematisação de diversos mecanismos atuando na fratura assistida por hidrogênio. (a) mecanismo principal AIDE com cooperação dos mecanismos HELP e HEDE; (b) mecanismos alternados de AIDE e HEDE. Adaptado de Lynch [81].

2.5.2 Armadilhas de hidrogênio - *Traps*

O aprisionamento de hidrogênio manifesta-se com a diminuição do seu coeficiente de difusão aparente. Esse efeito está condicionado à facilidade de mobilidade dos átomos de hidrogênio, que preferencialmente ocupam e se difundem entre sítios intersticiais do reticulado cristalino [85, 86]. No entanto, a localização dos átomos de hidrogênio não se dá exclusivamente nos interstícios, estes podem ser retidos por diferentes tipos de defeitos cristalinos. A interação dos átomos de hidrogênio a grandes distâncias, tomando como referência a distância interatômica, com defeitos cristalinos está vinculada a campos de tensão. Já para distâncias menores, os átomos de hidrogênio interagem quimicamente por meio da ligação local com os átomos ao redor, os quais determinam o tipo de defeito [87]. A complexidade para determinar a diferença entre os vários tipos de interações químicas, determina sua fenomenologia em termos de energia de ligação local para cada defeito, que geralmente é definido apenas um nível de energia de armadilha para cada defeito. Consequentemente, a tendência de um átomo de hidrogênio a ocupar um dado sítio está associado a quanto sua energia potencial é menor em relação aos dos sítios intersticiais, resultando em um tempo de permanência maior dos átomos de hidrogênio nesses sítios do que nos interstícios. A diferença de energia livre descreve o potencial de uma armadilha ancorar hidrogênio, como observado na Figura 2.14.

Figura 2.14 - Níveis de energia para armadilhas no reticulado, donde E_B corresponde a energia de ligação, E_S é a energia de ativação do reticulado para o hidrogênio ser liberado. $E_A = E_B + E_S$. [87]

Para entender esse fenômeno, diferentes modelos são apresentados na literatura descrevendo a distribuição de energias associadas as armadilhas de hidrogênio. Para tal, uma armadilha é bem caracterizada quando se conhece a energia de ativação para movimentação do hidrogênio, a energia de ligação associada à armadilha, densidade de armadilhas e a fração de ocupação nas mesmas [88]. Consequentemente, a ocupação e o tempo de permanência nas armadilhas será determinada pela sua energia de ligação e pela concentração de hidrogênio nos sítios do reticulado circundantes. Armadilhas com uma alta energia de ligação serão preferencialmente ocupados, não permitindo a fácil movimentação dos átomos de hidrogênio.

No caso hipotético do reticulado cristalino não apresentar defeitos (armadilhas), o átomo de hidrogênio difunde livremente unicamente atingindo a energia de ativação (E_L). Quando o reticulado sofre uma distorção (formação de armadilhas), a energia E_L associada à sua difusão é modificada de diferentes formas. Desta forma, a difusão do hidrogênio será condicionada à superação de barreiras energéticas singulares para cada tipo de armadilha. A alteração na energia E' (variação da energia) é positiva ou negativa, de acordo com a magnitude relativa de E_L e E_T . Essa energia pode ser de igual magnitude que a energia do reticulado; $E_L = E_T$. Também, a energia associada à armadilha pode ser maior que a energia do reticulado; $E_L < E_T$, em consequência, soma-se uma energia E' para atingir a armadilha. Uma vez que essa barreira seja menor que a energia do reticulado; $E_L > E_T$, facilita-se o aprisionamento do hidrogênio. Por outro lado, deve-se considerar que a combinação desses modelos é esperado, Figura 2.15. Assim, para todos os casos, o processo inverso, ou seja, a saída do hidrogênio da armadilha em direção ao reticulado requer uma maior energia de ativação; E_d . Essa energia varia segundo o tipo de armadilha.

Figura 2.15 - Perfil de energias associadas a diferentes tipos de *traps* [85].

A força de interação dos sítios determina a ordem de aprisionamento, sendo: (i) átomos de soluto, (ii) superfícies livres e primeiras camadas atômicas da superfície, (iii) lacunas, (iv) núcleos de discordâncias e campos de tensão, (v) contornos de grão, (vi) interfaces matriz-precipitado, (vii) interfaces matriz-inclusão e (viii) vazios e trincas internas [82]. Todas essas imperfeições microestruturais são denominadas armadilhas de hidrogênio. A magnitude de interação dessas armadilhas classifica-as como: armadilhas reversíveis e irreversíveis. O parâmetro que define a reversibilidade ou irreversibilidade de uma armadilha está associada a sua energia de ligação de

aprisionamento (E_b). Nesse contexto, uma armadilha reversível está relacionada a uma energia $E_b < 60 \text{ kJ mol}^{-1}$ [83], nessa faixa de energia os átomos de hidrogênio não permanecem ancorados nas armadilhas. Por outro lado, quando a energia $E_b > 60 \text{ kJ mol}^{-1}$, as armadilhas são chamadas de irreversíveis, denominadas assim pela alta energia necessária para liberar os átomos de hidrogênio.

Tabela 2.1 – Sítios de ancoramento reversível e irreversível.

Sítios de ancoramento	E_a (kJ.mol ⁻¹)	Temperatura de dessorção (°C)	Material	Referência
Contorno de grão	17,2-32	112	Ferro	[86][89]
Interface ferrita/Fe ₃ C	18,4	~120	Aço meio carbono	[90]
Discordâncias	26,8	205	Ferro	[86][91]
Discordâncias	-	215	Aço meio carbono	[90]
M ₄ C ₃	30	~200	Aço baixo carbono	[92]
TiC (semi-coerente)	-	~220	Aço baixo carbono	[93]
Austenita retida	45	310	Aço alto carbono	[94]
MnS	72,3	~495	Aço baixa liga	
Austenita retida	55	~600	Aço dual phase	[87]
TiC (incoerente)	86,9	~710	Aço meio carbono	[88]
Fe ₃ C		>600	Aço meio carbono	[87]
Carboneto ϵ	65	>600	Aço meio carbono	[95]

Conforme foi modelada ou teorizada a ação do hidrogênio na microestrutura do metal, a medição da energia de ligação tornou-se essencial. As principais técnicas para medir a energia de ligação são: a análise por dessorção térmica (TDA, do inglês *Thermal Dessortion Analysis*) e permeação, sendo a primeira uma medição feita a diferentes taxas de aquecimento e a segunda de forma isotérmica realizada normalmente a temperatura ambiente. O TDA relaciona a energia de ligação com a temperatura de liberação de hidrogênio da armadilha. Por outro lado, a permeação associa a quantidade de hidrogênio com o tempo de retardamento na permeação através da amostra. A identificação de armadilhas reversíveis e irreversíveis são obtidas pelas duas técnicas. No entanto, a distinção entre uma e outra é dada na sua

forma de interpretação, a Figura 2.16 mostra como são apresentados os dados graficamente.

Figura 2.16 - Identificação de sítios de ancoramento reversíveis e irreversíveis. a) permeação; (b) dessorção térmica (TDA). Adaptado de [87].

2.5.3 Influência dos elementos de liga e da microestrutura na fragilização por hidrogênio

A microestrutura final de um aço está definida pela interação sinérgica de diferentes fatores entre os quais destacam-se a composição química, tamanho de grão, concentração de soluto, subestruturas, tratamento térmico entre outros. Qualquer modificação desses fatores corresponderá a efeitos positivos ou negativos nas suas propriedades. Logo, essa mesma lógica estende-se para sua susceptibilidade a fragilização por hidrogênio.

Um parâmetro bastante importante que relaciona a resistência e ductilidade de um aço é o seu tamanho de grão. Estudos corroboram a influência do tamanho de grão com o fenômeno de trincamento assistido pelo hidrogênio. Consequentemente, o

efeito de fragilização vê-se diminuído com a diminuição do tamanho de grão [96]. No entanto, algumas controvérsias foram levantadas a respeito por trabalhos que manifestam o efeito contrário [97].

É indiscutível o impacto gerado pelos elementos de liga nas características dos aços. O efeito que relaciona a variação da composição com o desenvolvimento microestrutural é um caso amplamente documentado. Sendo a susceptibilidade à fragilização por hidrogênio dependente de fatores microestruturais, estende-se a este fenômeno efeitos de mudança na composição.

A fase com maior susceptibilidade à fragilização é a martensita. Logicamente, maiores porcentagens de martensita na microestrutura promovem uma maior susceptibilidade. Davies, R. [98], estudou esse efeito em função do conteúdo de martensita. A porcentagem de martensita variou de 5% a 45%, esse incremento no conteúdo de martensita modificou o tamanho de grão da ferrita e a morfologia da martensita. O tamanho de grão da ferrita diminui enquanto as ilhas de martensita aumentaram de tamanho formando uma rede quase contínua. Dessa forma, para um conteúdo de 30% de martensita, a continuidade da rede permite um fácil caminho de propagação da trinca, portanto, aumentando a susceptibilidade à fragilização por hidrogênio. O crescimento e propagação depende principalmente do conteúdo de carbono, tamanho e distribuição das ilhas de martensita.

O aumento na susceptibilidade para cada fase guarda relação com o grau de difusividade de hidrogênio. Para o caso da austenita, a difusividade é maior do que na martensita e na ferrita, da mesma forma que a solubilidade, logo a austenita possui maior potencial como armadilha do que discordâncias e contornos de grão de ferrita.

Um dos pontos importantes, nos aços projetados para reter uma dada fração de austenita, é a estabilidade dessa fase. Contudo, acredita-se que o hidrogênio em solução pode aumentar a temperatura M_s que conseqüentemente reduz a estabilidade da austenita, aumentando sua propensão à transformação em martensita [99]. A transformação da austenita em martensita é geralmente associada a falhas por fratura frágil. O hidrogênio produz a expansão da rede cristalina, como também introduz tensões suficientes para promover a transformação.

2.6 ESTAMPAGEM A QUENTE

O estímulo tecnológico promovido pela indústria automotiva, na busca de componentes estruturais com alta resistência mecânica e espessura reduzida, não progrediu unicamente na linha da metalurgia dos aços, mas também no desenvolvimento nos processos de conformação [100, 101]. Assim, o processo de estampagem a quente introduziu o potencial para otimização dessa área.

A ideia central da conformação a quente é uma técnica utilizada há séculos por fabricantes de espadas. A estampagem a quente seguida de têmpera no molde foi desenvolvida e incorporada na indústria pela empresa sueca PLANNJA HARD TECH em 1974. O processo inicialmente utilizado na fabricação de lâminas de serra e lâminas de cortador de grama, foi incorporada na indústria automobilística em 1984. O princípio físico desse processo centra-se no aumento da ductilidade pelo aquecimento do material e, portanto, na melhora da sua capacidade de conformação em temperaturas elevadas. Nessas condições de temperatura, o limite elástico é reduzido, levando à diminuição da força e pressão requeridas para realizar a conformação [102]. A estampagem a quente sendo um processo termomecânico combina a conformação e o tratamento térmico de têmpera da peça em um único tratamento.

O processo de estampagem a quente apresenta duas variantes. A estampagem a quente direta e indireta. Na primeira os blanques são aquecidos até a temperatura de austenitização em um forno e são diretamente transferidos para a prensa onde são conformados e temperados (Figura 2.17 (a)). Já no caso da estampagem indireta (Figura 2.17 (b)), um passo de pré-conformação do blanco é realizado antes de ser aquecido no forno, subsequentemente, na prensa de conformação é realizada a calibração do formato projetado e a têmpera da peça. Em ambos os casos, a microestrutura final é composta principalmente por martensita. As propriedades mecânicas, uma vez finalizado o processo, dependerão do teor do carbono do material.

Figura 2.17 - Esquemática da sequência de processamento da estampagem a quente a) método direto e b) método indireto. Adaptado de [103].

Existem várias vantagens na utilização desse método na conformação de peças (por exemplo, alta precisão nas formas dos componentes tratados com a possibilidade de produzir peças AHSS sem nenhum efeito mola), devido a esses pontos favoráveis, sua utilização foi crescendo nos últimos anos e foram implementando-se estratégias seletivas de tratamento de têmpera [104, 105]. Dessa forma, alguns estudos abordam principalmente a análise da decomposição da austenita em vários tipos de aços [106], com a finalidade de compensar a relação entre a resistência mecânica e a ductilidade. Contudo, a obtenção de uma microestrutura resistente e dúctil requer tempos maiores para os ciclos térmicos do que os processos convencionais. Portanto, a viabilidade desses processos torna-se conflitante com os interesses industriais, que prezam por ciclos de tempo curtos e alta produtividade a fim de reduzir o consumo de energia. No processo de estampagem a quente a transformação de austenita para martensita, durante a têmpera, é determinante para as propriedades mecânicas finais dos componentes tratados. Assim, entender a cinética de transformação da austenita é um parâmetro altamente importante na otimização das condições de tratamento.

3 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é estudar e avaliar a possibilidade de obter melhores propriedades mecânicas a partir da modificação microestrutural utilizando tratamentos térmicos de têmpera e partição e reversão da martensita, assim como os tratamentos termomecânicos de estampagem a quente e o processo combinado de estampagem a quente seguido por têmpera e partição

Como objetivos específicos têm-se:

- Caracterizar a microestrutura de aço DP 600 após os tratamentos têmpera e partição, reversão da martensita, estampagem a quente, processo combinado de estampagem a quente e de têmpera e partição.
- Avaliar de forma exploratória a solubilidade do hidrogênio na microestrutura obtida após tratamentos térmicos e termomecânicos realizados e seu efeito frente à fragilização por hidrogênio.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento experimental utilizado nesta tese é sumarizado no fluxograma apresentado na Figura 4.1. O fluxograma mostra uma perspectiva geral da sequência de processos e técnicas executadas para determinar, analisar e discutir o desenvolvimento microestrutural do aço de alta resistência baixa liga *dual phase* da classe 600, DP 600, quando tratado termicamente pelos processos de têmpera e partição, reversão da martensita, e simulação de estampagem a quente.

Visando facilitar a análise e discussão dos resultados entre as rotas de tratamentos térmicos e termomecânicos projetados, dividiram-se os processos em duas partes. Essa divisão levou em consideração a microestrutura inicial de partida prévia ao tratamento intercrítico. Assim, sob essa consideração, a primeira parte (Parte I) constou do tratamento térmico de têmpera e partição, como também da simulação de estampagem a quente e da combinação dos dois processos. Para essa primeira parte, a microestrutura de partida foi a microestrutura bifásica ($\alpha + \alpha'$). Na segunda parte (Parte II), estudou-se apenas o tratamento de reversão da martensita. Para esta segunda parte, a microestrutura de partida está constituída de uma única fase, martensita, cuja modificação foi obtida a partir da microestrutura bifásica mediante um tratamento prévio de austenitização plena seguido de têmpera.

Figura 4.1 - Fluxograma do procedimento experimental desenvolvido.

4.1 MATERIAL

O material estudado foi o aço *Dual Phase* da classe DP600; a denominação é atribuída devido aos 600 MPa de limite de resistência mínima. A composição química deste aço está constituída, principalmente, de carbono, manganês e silício, como apresentado na Tabela 4.1. O material foi fornecido pela USIMINAS em formato de chapas provenientes de uma bobina produzida em escala industrial, com 1,50 mm de espessura.

Tabela 4.1 - Composição química do aço DP 600.

C	Si	Mn	Al	Cr	Cu	Nb	V	Ni	P	S
0,14	0,43	2,11	0,045	0,03	0,02	0,005	0,005	0,02	0,02	0,002

4.2 METODOLOGIA

4.2.1 Cálculos preliminares

Inicialmente, com o propósito de estabelecer parâmetros de referência, assim como, prever a evolução das fases nos ciclos de tratamentos térmicos projetados, foram feitas simulações termodinâmicas utilizando o software Thermo-Calc® fazendo uso do banco de dados TCFE. A partir dessa simulação preliminar, foram determinadas as temperaturas críticas (Ac1 e Ac3) e a provável fração volumétrica das fases para uma determinada temperatura, pertinentes à composição química do material. Apesar dos cálculos realizados com o Thermo-Calc® terem como base o equilíbrio termodinâmico, os dados estimados foram determinantes na projeção dos ciclos térmicos.

Posteriormente, com o intuito de comparação e complementação dos dados obtidos na simulação, foram determinadas experimentalmente as temperaturas críticas de transformação Ac1, Ac3 e Ms através do ensaio de dilatometria no dilatômetro Bähr DIL805A. Foi realizado o ensaio de determinação das temperaturas Ac1 e Ac3 segundo a norma ASTM A1033-10 [107], o qual constou de uma primeira etapa de aquecimento rápido a uma taxa de 10 °C/s até a temperatura de 650 °C, em seguida,

em uma segunda etapa de aquecimento lento (tendendo ao equilíbrio), a amostra foi aquecida até uma temperatura de 850 °C a uma taxa de 10 °C/min (0,167 °C/s). Determinou-se a temperatura de transformação M_s adotando a taxa de resfriamento dos tratamentos térmicos, que foi de -100 °C/s (Os detalhes das configurações do ensaio de dilatometria são apresentadas posteriormente na seção 4.2.2.2).

4.2.2 Tratamentos térmicos e termomecânicos

A. Parte I: têmpera e partição e simulação de estampagem a quente

Usando como referência os dados simulados e determinados preliminarmente, o projeto do ciclo térmico de têmpera e partição consistiu de austenitização intercrítica a 750 °C por 30 min, seguido de resfriamento rápido até a temperatura de 223 °C com patamar isotérmico nessa temperatura por 5 segundos, seguido de partição: aquecimento até a temperatura de 400 °C por 100 segundos com finalização de resfriamento rápido até temperatura ambiente. A Figura 4.2 apresenta esquematicamente e de forma detalhada todos os parâmetros correspondentes para cada etapa do ciclo de têmpera e partição proposto.

Os parâmetros posteriores à austenitização intercrítica como a temperatura de têmpera (QT), foi calculada de acordo com o modelo de equilíbrio restrito de carbono proposto por Speer [23] que prevê a maior fração volumétrica de austenita na temperatura ambiente. O tempo de têmpera (Qt) foi mantido em poucos segundos a fim de evitar produtos de decomposição da austenita nessa temperatura. E os parâmetros de temperatura de partição (PT) e de tempo de partição (Pt), foram tomados do trabalho de Clarke et al [108], que mostrou a maior porcentagem de austenita retida na temperatura ambiente sob essas condições.

Com o intuito de simular o processo de estampagem a quente nos aços DP 600 foi projetado o ciclo de tratamento termomecânico levando em consideração que este é um processo não isotérmico, onde a conformação e a têmpera ocorrem em simultâneo. Nesse contexto, os parâmetros adotados na simulação da estampagem a quente constaram de austenitização no campo intercrítico a 750 °C, de forma similar ao tratamento de têmpera e partição, seguido de deformação durante o resfriamento,

e ainda no campo intercrítico. A temperatura de deformação foi estabelecida em 732 °C com valores de deformação de 10 % e 30 %. Em outra proposta, seguindo a linha de pesquisa do trabalho de Ariza [84], realizou-se a simulação do ciclo combinado de têmpera e partição e estampagem a quente sob as mesmas condições de processamento, já descritos anteriormente. A Figura 4.2 mostra esquematicamente as rotas de tratamento.

Figura 4.2 - Esquematização dos ciclos térmicos e termomecânicos: (a) Têmpera e Partição (Q&P); (b) simulação de estampagem a quente com 10% e 30% de deformação (HS 10 E HS 30); (c) simulação de estampagem a quente com 30% de deformação combinando o tratamento de têmpera e partição (HSQ&P).

4.2.2.1 Simulação térmica e termomecânica - Gleeble

A execução dos tratamentos de têmpera e partição, simulação de estampagem a quente e a combinação desses dois processos foram feitos na estação experimental *XTMS (X-ray Scattering and Thermo-Mechanical Simulation)*, coordenada pelo Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) com apoio do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), unidades pertencentes ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) na cidade de Campinas-SP. O conjunto acoplado à linha XTMS consiste de um simulador termomecânico Gleeble, modelo 3S50, desenvolvido pela empresa estadunidense Dynamic System Inc. (DSI) e modificado para sua operação simultânea com um detector de raios-X.

De acordo com o planejamento do ensaio, o simulador Gleeble pode executar de forma simultânea os ciclos térmicos, assim como o trabalho mecânico no corpo de prova. O aquecimento da amostra é feito por efeito Joule através de um par de garras de cobre que permitem a condução da corrente elétrica. O resfriamento, também, é controlado pelas garras, as quais extraem a energia na forma de calor pelas extremidades fixas da amostra. Para altas taxas de resfriamento o sistema é auxiliado por um sistema de injeção de gás inerte. O controle de temperatura é gerenciado pelo programa do equipamento (SyncSim, desenvolvido em linguagem de programação LabView) alimentado por meio de termopares soldados diretamente na amostra (no caso do presente trabalho foram utilizados termopares tipo K). Todo o processo é realizado sob vácuo ($\approx 6 \times 10^{-3}$ torr, no presente estudo), consequentemente o sistema de fixação da amostra encontra-se dentro de uma câmara que proporciona o devido isolamento, como apresentado na Figura 4.3.

Figura 4.3 - Imagem do simulador termomecânico Gleeble a) vista interior da câmara e b) Garras montadas com o corpo de prova.

O conjunto de coleção dos raios-X difratados no sistema está composta por um goniômetro de alta resolução acoplado fora da câmara do simulador. O goniômetro está fixado a uma mesa de alinhamento que proporciona o deslocamento requerido para que o feixe proveniente da linha adote a configuração adequada de incidência no plano de difração sobre a superfície da amostra. Os detectores que acompanham a contagem de fótons localizam-se no goniômetro e podem ser posicionados entre 0° e 150° com uma distância mínima da superfície da amostra de 361 mm. Para o presente estudo, utilizaram-se dois detectores Mythen 1K, com capacidade de aquisição de 1280 canais, cada um. Na distância mínima de trabalho, a cobertura de cada detector é de aproximadamente 10° , que totaliza uma varredura de cerca de 20° .

A geometria dos corpos de prova, em específico para o simulador, dependerá do projeto do tipo de simulação térmica ou termomecânica. Para os experimentos realizados neste estudo, a geometria e as dimensões dos corpos de prova são mostradas na Figura 4.4. O posicionamento das amostras no interior da câmara do

simulador, por disposição do conjunto completo, estava determinado em um ângulo ω de 15° entre a superfície da amostra e o feixe incidente de raios X.

Figura 4.4 - Desenho isométrico do corpo de prova utilizado no simulador termomecânico Gleeble. Dimensões em mm.

Simultaneamente aos tratamentos térmicos, foram feitas aquisições de raios X, com o intuito de acompanhar as transformações de fases correspondentes para cada condição de ensaio. A energia do feixe estabelecida foi de 12 keV, que equivale a um comprimento de onda (λ) de $1,033 \text{ \AA}$, utilizando monocromador de Si (111). Fendas de limitação de fluxo de fótons foram ajustadas para obter-se uma região restringida de $2 \times 0,5 \text{ mm}^2$ de feixe incidindo na superfície da amostra. A configuração do goniômetro fixou-se em um ângulo 2θ de 31° com os detectores Mythen aproximados a uma distância mínima de trabalho de 361 mm.

Para cada etapa de tratamento térmico foram programados diferentes tempos e frequências de aquisição de dados. A Figura 4.5 apresenta esquematicamente a programação do experimento de HSQ&P na instalação XTMS.

Figura 4.5 - Esquematização da programação do ciclo termomecânico e coleta simultânea de difração de raios X desenvolvida na instalação XTMS.

Parte II: Reversão da martensita

Os tratamentos de reversão foram todos realizados no dilatômetro de têmpera Bahr DIL805A sob as condições de ensaio descritas no próximo item. A seleção do dilatômetro para simular o tratamento térmico de reversão ocorreu, principalmente, por um fator de versatilidade na geometria do corpo de prova e sua capacidade de controle das taxas de aquecimento e resfriamento.

Inicialmente, as amostras foram austenitizadas a 1000 °C por 10 min, seguido de resfriamento severo até a temperatura ambiente. Nessa primeira etapa, procurou-se a total transformação martensítica, a qual é a microestrutura de partida para a subsequente etapa de reversão microestrutural. Sob essas considerações, foram testados dois diferentes ciclos de reversão: a reversão intercrítica de ciclo simples e a reversão intercrítica de dois ciclos. A Figura 4.6 apresenta esquematicamente as duas condições de ciclos térmicos de reversão.

Figura 4.6 - Esquematização dos ciclos térmicos de reversão. a) Reversão de ciclo simples ou único e b) reversão de duplo ciclo ou de dois ciclos.

- a. **Reversão intercrítica de ciclo simples ou único**, nesta condição, após a etapa previa de austenitização e têmpera, foram estudadas cinco diferentes temperaturas de tratamento intercrítico: 700 °C, 705 °C, 710 °C, 720 °C e 730 °C. O tempo nesse patamar foi de 60 min, seguido de rápido resfriamento até a temperatura ambiente, como apresentado na Figura 4.6 (a). A escolha dessas diferentes temperaturas seguem o intuito de manter a microestrutura com uma

fração entre as fases, ferrita e martensita, no limite de 50%, relação semelhante ao material como recebido.

- b. **Reversão de ciclo duplo ou dois ciclos**, para esta condição na etapa de austenitização foi testado, além dos 10 min, um menor tempo de 5 min. Esse segundo tempo na etapa de austenitização foi escolhido para comparar o efeito no crescimento no tamanho de grão nessa temperatura. Seguidamente, para o primeiro ciclo de reversão fixou-se uma única temperatura no campo intercrítico de 730 °C, com tempos de 60 e 30 min. Esta temperatura foi escolhida devido a que no primeiro ciclo de reversão apresentou uma fração de fases próxima dos 50%, que é similar à condição como recebido. No segundo ciclo, foram estudadas duas temperaturas de 705 °C e 710 °C com tempos de 60 e 30 min. De igual forma ao primeiro ciclo o resfriamento foi rápido.

4.2.2.2 Dilatometria

Inicialmente, ensaios de dilatométrica foram realizados para determinar as temperaturas críticas Ac1, Ac3, durante o aquecimento, e a temperatura Ms no resfriamento. A determinação das temperaturas Ac1 e Ac3 foram feitas segundo a norma ASTM 1033. Por outro lado, a temperatura Ms foi determinada simulando um resfriamento severo, correspondendo a uma taxa de resfriamento de -100 °C/s.

O equipamento utilizado para a execução dos ensaios foi o dilatômetro de têmpera de alta resolução Bähr DIL805A, instalado nas dependências do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP. O dilatômetro aquece as amostras por um processo de indução eletromagnética através de uma bobina de cobre refrigerada a água. Já o processo de resfriamento é realizado por um fluxo de gás inerte inserido por orifícios localizados na parede interna da bobina. A leitura e controle da temperatura é feita por um termopar soldado na superfície da amostra. No presente trabalho, utilizou-se gás hélio como gás de resfriamento, devido a seu alto coeficiente de transferência de calor, e um termopar tipo S (Pt/Pt-Rh) para o controle da temperatura. De forma complementar, todos os experimentos foram realizados sob vácuo, $\sim 4,0 \times 10^{-6}$ mbar, para evitar a descarbonetação das amostras.

Figura 4.7 - Imagem mostrando o dilatômetro Bähr DIL 805. (a) Imagem geral do equipamento, (b) vista interna da câmara, (c) Detalhe da montagem da amostra, e (d) esquema do dilatômetro.

A geometria padrão das amostras de dilatometria é cilíndrica com dimensões de 10 mm de comprimento e 4 mm de diâmetro. No entanto, no presente trabalho, por causa do material ter sido fornecido em formato de chapa com espessura de 1,5 mm (valor bem abaixo do diâmetro da amostra padrão), optou-se por modificar a geometria para um paralelepípedo de 10 mm de comprimento e espessura de 1,5 mm, como mostrado na Figura 4.8. As amostras foram extraídas por eletroerosão a fio, com o comprimento paralelo ao sentido de laminação.

Figura 4.8 - Corpo de prova modificado de dilatométrica. a) desenho esquemático do corpo de prova de dilatométrica, e b) imagem do corpo de prova vista isométrica.

4.2.3 Testes de HIC

Após os tratamentos térmicos e termomecânicos, foi realizado o teste de HIC nas regiões tratadas dos corpos de prova. A área efetiva de tratamento dos corpos de prova apresentados na Figura 4.9, fica concentrada na região central dos mesmos. Para a realização do ensaio de HIC, extraiu-se a parte tratada das amostras. O critério de execução do teste, para o caso deste estudo, tem como propósito avaliar o comportamento das microestruturas desenvolvidas com os diferentes tratamentos térmicos e termomecânicos.

O teste de HIC baseia-se na norma NACE TM0284 [109]. A solução utilizada no teste denomina-se “tipo A”, está composta por cloreto de sódio (NaCl) e ácido acético (CH_3COOH); a solução é desaerada e saturada com H_2S à pressão atmosférica e temperatura ambiente. Para a preparação da solução utiliza-se 50g de NaCl e 5 g de

CH₃COOH dissolvidos em 945 ml de água destilada. A solução passa por um processo de purga em um recipiente diferente ao de ensaio. Após à saturação com H₂S o pH fica condicionado a não superar um valor de $3,3 \pm 1,0$ recomendado pela norma.

Figura 4.9 - Imagem dos corpos de prova após tratamento térmico e termomecânico, especificando a área efetiva de medição e análise.

O posicionamento das amostras dentro da célula de ensaio tem que ser feito evitando qualquer contato um com o outro, deixando exposta a maior parte da área. A célula é selada e preenchida com o eletrólito previamente purgado. A purga da solução é feita com gás nitrogênio a uma razão de 100 ml/min por litro de solução por um tempo de 3 h. Em seguida, a solução é borbulhada com H₂S a uma taxa superior a 200 ml/min por litro de solução durante uma hora. Para manter a pressão positiva na célula e evitar o ingresso de oxigênio, uma vazão mínima de H₂S é mantida. O tempo de teste estabelecido foi de 96 horas, medido a partir do fim da vazão dos 200 ml/min de H₂S.

4.2.4 Medidas de dessorção térmica de hidrogênio

Uma vez em contato com estruturas metálicas, os átomos de hidrogênio podem ser adsorvidos e difundidos por seu volume. Defeitos no material, como contornos de grão, inclusões não metálicas, microconstituintes, discordâncias, átomos

substitucionais, etc, atuam como *traps*, ou sítios de aprisionamento de hidrogênio que podem ser classificados como reversíveis ou irreversíveis, em função de sua energia de ligação. Quando a energia de ligação entre o *trap* e o átomo de hidrogênio é alta, o *trap* é classificado como irreversível; quando esta energia de ligação é baixa, o *trap* é classificado como reversível. A interação entre o hidrogênio e os *traps* pode resultar na formação de soluções sólidas, de hidrogênio molecular (H_2), de outros produtos gasosos que contenham hidrogênio e elementos de liga e na formação de hidretos – todos esses produtos levam à fragilização do material [110–112].

Desta forma, técnicas de dessorção térmica posicionam-se como um dos métodos bastante utilizados para quantificar o teor de hidrogênio absorvido pelo aço tratado termicamente e termomecanicamente em questão e, também, para estimar quanto do hidrogênio é aprisionado por *traps* reversíveis (medida de hidrogênio difusível) e por *traps* irreversíveis (medida de hidrogênio não difusível). Dessa forma é possível estabelecer relações entre as diferentes microestruturas desenvolvidas e suas susceptibilidades à fragilização por hidrogênio.

a. Primeira etapa: Carregamento com hidrogênio das amostras

O ensaio foi realizado seguindo as normas AWS-A4.3 [113] e ISSO 3690-2012 [114] desenvolvidos para determinar o teor de hidrogênio em juntas soldadas. Este é um método eletroquímico que utiliza uma solução aquosa 0,5 M de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e 10 mg/l de óxido de arsênio (As_2O_3) aplicando uma corrente catódica de 20 mA/cm². O As_2O_3 é um componente adicionado para atuar como veneno catódico. A sua utilização torna a solução extremadamente perigosa para manuseio. De forma análoga ao teste de HIC, as amostras correspondem à área central tratada. O tempo de carregamento para atingir a saturação foi estabelecido em aproximadamente 8 h.

O arranjo experimental para o carregamento de H é apresentado na Figura 4.10, e consta de:

- Conector para o eletrodo de trabalho à fonte de tensão. Este eletrodo é o suporte com as amostras;
- Contra eletrodo à fonte de tensão; e
- Contra eletrodo de platina.

Todo o sistema foi carregado de forma aerada.

Figura 4.10 - Esquematização do arranjo experimental para o carregamento de H para a realização das medidas de dessorção térmica.

b. Segunda etapa: medida de dessorção térmica

Uma vez carregada a amostra, retira-se do eletrólito e é inicialmente pesada em balança analítica por ser uma medida importante para a programação do ensaio. Imediatamente após a pesagem, a amostra é inserida no analisador de hidrogênio. Toda esta etapa é realizada com extrema rapidez, já que o hidrogênio difusível, assim como o aprisionado nos *traps* reversíveis escapam facilmente da microestrutura na temperatura ambiente [115]. Com a amostra no espectrômetro (Figura 4.11), inicia-se a medida do hidrogênio aprisionado em *traps* reversíveis a uma temperatura pré-estabelecida de 400°C. O equipamento dispõe de um forno tubular infravermelho que aquece desde a temperatura ambiente até 400°C em aproximadamente 4 s. Posteriormente uma segunda medição é realizada para quantificar o hidrogênio preso em *traps* irreversíveis. A temperatura desta segunda etapa foi de 900°C. A quantificação é feita por meio de um sensível detector de condutividade térmica.

Figura 4.11 - Espectrômetro de hidrogênio G4 PHOENIX, BRUKER no LNNano.

4.2.5 Análise microestrutural

As amostras foram extraídas das zonas tratadas termicamente e termomecanicamente. Em seguida, estas foram embutidas em baquelite e preparadas de acordo com a metalografia convencional que constou de lixamento, utilizando a sequência de lixas de granulometria 180, 220, 320, 400, 600 e 1000 “meshes”, seguido de uma primeira etapa de polimento usando suspensão líquida de diamante na sequência: 6, 3 e 1 μm de tamanho médio de partícula. Subsequentemente, como segunda etapa de polimento (polimento final), utilizou-se suspensão de sílica coloidal, com tamanho médio de partícula de 0,06 μm . Esta última etapa foi realizada usando a politriz semiautomática Minimet® 1000.

4.2.5.1 Microscopia óptica

Uma vez finalizada a preparação metalográfica das amostras, estas foram inicialmente caracterizadas e analisadas por microscopia óptica. Assim, para obter-se uma análise microestrutural diferencial, empregaram-se três soluções de ataques

metalográficos diferentes. As composições e objetivos de cada ataque estão resumidos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Reagentes utilizados para caracterizar a microestrutura das amostras tratadas termicamente e termomecanicamente.

Reagente	Composição e procedimento de aplicação	Objetivo do ataque
Nital 2%	<ul style="list-style-type: none"> • 98 ml de etanol + 2 ml HNO₃ • Imersão de 20 seg. 	Revelar a microestrutura de forma geral
LePera	<ul style="list-style-type: none"> • Solução A: 1g Na₂S₂O₅ + 100 ml de água destilada; solução B: 4g de ácido pícrico + 100 ml de etanol; mistura fresca das soluções A+B • Imersão de ~ 45 seg. 	Diferenciar a ferrita da martensita mediante a coloração das fases
Klemm	<ul style="list-style-type: none"> • Solução aquosa saturada de Na₂S₂O₃ + 1g K₂S₂O₅ • Imersão de 2 min. 	Diferenciar a austenita retida da ferrita e martensita mediante a coloração das fases

A aquisição das imagens foram feitas utilizando o microscópio óptico de marca Olympus modelo BX60M com câmera digital Opticam OPT 10000 acoplada, localizado nas dependências do Laboratório de Caracterização Microestrutural Hubertus Colpaert (LCMHC) do departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP (PMT-USP).

4.2.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A fim de uma caracterização mais detalhada das amostras estudadas, micrografias com aumentos superiores a 1000X foram obtidas por MEV tanto no microscópio de emissão termiônica Philips XL30, assim como no microscópio de emissão de campo FEI Inspect F50, pertencentes ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e de força Atômica (LabMicro), vinculado ao PMT-EPUSP. As imagens foram obtidas utilizando, principalmente, elétrons secundários (ES) com 20 kV de voltagem de aceleração de elétrons. Para esta etapa de análise microestrutural, as amostras foram apenas atacadas pelo reagente Nital 2%, já que através desse ataque a microestrutura oferece uma ótima distinção das fases devido às diferenças topográficas geradas pela reatividade química de cada fase.

4.2.5.3 Difração de elétrons retroespalhados (EBSD)

Os mapas de EBSD (do inglês *Electron Backscatter Diffraction*) foram coletados em regiões aleatórias dentro das zonas tratadas termicamente e termomecanicamente das amostras estudadas. O equipamento utilizado foi o microscópio de emissão de campo FEI Inspect F50, pertencentes ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e de força Atômica (LabMicro), vinculado ao PMT-EPUSP. As varreduras foram realizadas utilizando 20 kV de voltagem de aceleração de elétrons, com ângulo de inclinação da amostra de 70° e passo de 0,08 µm. Os dados coletados foram analisados utilizando o software TSL OIM Analysis 8.

As ferramentas utilizadas para análise dos mapas de EBSD utilizando o software OIM foram:

- a) O índice de qualidade de imagem (IQ, do inglês *Image Quality*), ferramenta que mede a qualidade do padrão de difração dos elétrons retroespalhados. Qualitativamente o IQ mostra a distorção do reticulado cristalino gerando imagens com padrões difusos. Quanto maior a distorção do reticulado cristalino menor o IQ.
- b) Figura de polo inversa (IPF, do inglês *Inverse Pole Figure*), opção que permite calcular a distribuição de um sistema específico de direções cristalográficas de um determinado plano, referente a um cristal de referência.
- c) Desorientação média de kernel (KAM, do inglês *Kernel Average Misorientation*), mostra a desorientação média ponto a ponto tomando como referência um ponto central.

4.2.5.4 Difração de raios X

Para determinar qualitativa e quantitativamente as fases presentes no material após os tratamentos térmicos e termomecânicos, foram medidas as quantidades de austenita retida em todas as amostras tratadas termicamente.

As amostras para a análise de raios X seguiram a preparação metalográfica convencional até atingir uma superfície totalmente polida e evitando deformações que

alterassem a fração volumétrica das fases. As condições de coleta dos difratogramas estão resumidos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Dados de coleta dos difratogramas.

Tubo	Tensão (kV/mA)	Ângulo inicial (°)	Ângulo final (°)	Passo angular (°)
Cu	45-40	40	105	0,02

D. Quantificação da austenita retida

A quantificação da austenita retida foi realizada a partir dos difratogramas coletados. As medidas foram feitas utilizando o método da intensidade integrada dos picos difratados segundo a norma ASTM E975 – 13, bastante utilizados na literatura.

Para o cálculo das intensidades integradas dos picos foram utilizados os picos (200), (211), (220) da martensita e (200), (220), (311) da austenita.

4.2.5.5 Fração volumétrica

A determinação da fração volumétrica da ferrita foi feita segundo a norma ASTM E 562-02 [116]. Determinou-se uma malha para quantificar a proporção das fases de 418 interceptos, como apresentado na Figura 4.12. Por outro lado, foi realizada outra medição da proporção das fases utilizando o programa ImageJ, considerando o contraste obtido nas micrografias atacadas com o reativo LePera, como apresentado na Figura 4.13.

Figura 4.12 - Imagem exemplo apresentando a malha de 16x22 para a medida de fração volumétrica.

(a)

(b)

Figura 4.13 - Imagens análise de medição de fração de fases por contraste utilizando a ferramenta do ImageJ. (a) imagem original; (b) imagem contrastada.

4.2.6 Ensaios mecânicos

4.2.6.1 Ensaio de tração

Para avaliar a resposta mecânica da microestrutura desenvolvida após os diferentes tratamentos térmicos de Q&P e reversão da martensita foram realizados ensaios de

tensão versus deformação. Todos os ensaios foram conduzidos à temperatura ambiente em uma máquina de ensaios mecânicos Instron 3369, a uma velocidade constante de 0,0125 mm/s correspondente a uma taxa de deformação de $0,0025 \text{ s}^{-1}$. As amostras *sub-size* foram usinadas por eletroerosão ao longo da direção longitudinal com base nos trabalhos de Knifj e Ariza [24, 117]. As dimensões das amostras de teste de tração são dadas na Figura 4.14.

Figura 4.14 - Representação esquemática da geometria do corpo de prova sub-size de tração.

4.2.6.2 Microdureza

Para avaliar a evolução microestrutural foram feitas medidas de microdureza Vickers de cada amostra estudada. As medidas foram feitas utilizando o microdurometro Shimadzu HMV-2TDQDW, localizado no LabMicro do PMT-EPUSP, com carga de 0,3 kgf e tempo de 15 s. Com o intuito de obter medidas representativas da microestrutura como um todo, foram feitas 10 medidas aleatórias conservando o espaçamento mínimo estipulado para evitar influências de endentações anteriores, segundo a norma ASTM E 384-11.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente trabalho, o desenvolvimento deste capítulo será dividido em duas partes. O critério de divisão visa facilitar a análise e discussão dos resultados entre as rotas de tratamentos térmicos e termomecânicos projetados. Essa divisão levou em consideração, como fator principal, a microestrutura inicial de partida prévia aos tratamentos intercríticos.

Assim, considerando a microestrutura inicial, a primeira parte (Parte I), constou do tratamento térmico de têmpera e partição, como também da simulação de estampagem a quente com deformações de 10% e 30% e da combinação dos dois processos, mas com apenas 30% de deformação; para essa primeira parte, a microestrutura de partida foi a microestrutura bifásica ($\alpha + \alpha'$) como foi recebido o material. A segunda parte (Parte II), ficou estabelecido unicamente pelo tratamento de reversão da martensita. Para esta segunda parte a microestrutura de partida está constituída de uma única fase, martensita, cuja modificação foi obtida a partir da microestrutura bifásica mediante um tratamento de austenitização pleno seguido de têmpera.

5.1 PARTE I: TÊMPERA E PARTIÇÃO E SIMULAÇÃO DE ESTAMPAGEM A QUENTE

Inicialmente serão analisadas e discutidas as curvas de dilatométrica obtidas no simulador termomecânico Gleeble®, para os diferentes tipos de tratamentos térmicos e termomecânicos realizados. Desta forma, será estabelecido um comparativo do desenvolvimento microestrutural global, que seguidamente será suportado com a análise metalográfica, de difração de raios X e EBSD. Logo depois, o comportamento mecânico microestrutural para cada condição será analisado e discutido em escala macro e microscópica. A partir desses passos serão discutido o efeito e a relação de cada tratamento térmico e termomecânico com a partição de elementos e sua influência na estabilidade das fases e o efeito nas frações volumétricas das mesmas. Subsequentemente, uma análise exploratória será levantada em relação aos resultados obtidos, segundo o tipo de tratamento, frente a fragilização por hidrogênio, assim como, para o ensaio de HIC.

A nomenclatura utilizada para referenciar às diferentes condições de tratamento térmico e termomecânico no desenvolvimento deste capítulo será a seguinte:

- Amostra temperada e particionada – Q&P;
- Amostra simulando estampagem a quente com 10% de deformação – HS 10;
- Amostra simulando estampagem a quente com 30% de deformação – HS 30;
- Amostra simulando estampagem a quente com 30% de deformação combinando o tratamento de partição – HSQ&P.

5.1.1 Cálculos termodinâmicos

Utilizando os principais elementos que compõem o aço DP 600; Fe, C, Mn e Si, com o uso do software Thermo-Calc® foi construído o diagrama da evolução das frações de fases em equilíbrio, como pode ser visto na figura 5.1.

Nota-se na figura 5.1 que a região intercrítica $\alpha + \gamma$, encontra-se na faixa de temperatura entre 685 e 805 °C. Essas temperaturas correspondem às temperaturas A_1 e A_3 , respectivamente. Numa estreita faixa de temperatura abaixo da A_1 , é possível

perceber a coexistência em equilíbrio das fases α , γ e cementita. Sob essa observação considerou-se importante assumir a faixa de temperatura intercrítica aplicada no tratamento apenas a região de coexistência das fases α e γ . Já que para os tratamentos propostos é sumamente importante evitar a formação de produtos que possam subtrair o enriquecimento da austenita em carbono.

Figura 5.1 – Evolução das fases em equilíbrio para o aço DP 600. Esquema construído utilizando o software Thermo-Calc® considerando apenas os elementos Fe, C, Mn e Si.

Para comparar as temperaturas A_1 e A_3 previstas pelo Thermo-Calc® foi realizado um experimento de dilatometria. A figura 5.2 apresenta a curva de dilatação para o ciclo de aquecimento do material. Para temperaturas inferiores a 580 °C a dilatação do material se dá de forma linear, proporcional ao aumento da agitação térmica. Acima de 580 °C, subitamente, observa-se uma leve diminuição na taxa de expansão até a temperatura de 702 °C. Esse fenômeno é melhor observado através da primeira derivada da curva, a qual é apresentado em detalhe na figura 5.2 (b). Durante o aquecimento, percebe-se a formação de quatro segmentos com desvio da linearidade na curva de dilatação. Os segmentos 3 e 4, representam regiões esperadas de transformação durante o aquecimento. O segmento 3, corresponde a região intercrítica (Ac_1 e Ac_3), onde ocorre a transformação da ferrita para austenita.

Em sequência, o segmento 4, é a região onde a transformação ferrita: austenita é completada e a dilatação volta ao comportamento linear, compatível com a expansão térmica apenas da austenita. Por outro lado, a transição da inclinação do segmento 1 para o 2 é interpretada por diversos trabalhos como [118–120]: (i) Diminuição do volume causado pela perda de densidade de discordâncias devido ao rearranjo dos átomos de espacialmente espaçados para mais apertados; (ii) mudança na textura cristalográfica que alterará a direção e o comprimento dos eixos do cristal; (iii) precipitação e partição de carbonetos e elementos de liga que quando reorganizados reduzem a distorção do reticulado; (iv) relaxamento das tensões residuais; (v) crescimento de finos filmes de austenita retida, a qual começa a crescer sem necessidade de um estágio inicial de nucleação [121]. Sob essas considerações, o desvio de linearidade observado na curva de dilatométrica entre o segmento 1 e 2 (figura 5.2 (b)), poderia estar relacionado a um processo de recuperação e recristalização da deformação proveniente da laminação do material na condição como recebido. No entanto, também existe a possibilidade que a perda da linearidade esteja associada ao crescimento de finos filmes de austenita a partir de uma pequena fração de austenita retida do material.

Quando comparados os dados obtidos por simulação termodinâmica e dilatométrica, percebe-se uma leve discrepância entre as temperaturas Ac_1 e uma diferença duas vezes maior entre as temperaturas Ac_3 , sendo 25 °C e 55 °C respectivamente. Essa diferença pode estar relacionada com o fato de que os dados obtidos por dilatométrica não são precisamente obtidos em equilíbrio termodinâmico. Por outro lado, existe, também, a possível formação de regiões com segregação de elementos de liga provenientes do processo de solidificação do material.

Figura 5.2 – Curva de dilatométrica para o aço DP 600 com taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}C/min$ até a temperatura de 950 $^{\circ}C$. (a) curva completa, (b) Detalhe da curva para a parte de aquecimento mostrando a correspondente derivada numérica (dL/dT) em azul.

5.1.2 Dilatometria

5.1.2.1 Construção da curva de transformação martensítica

Considerou-se como parâmetro importante para a construção da curva e determinação da temperatura M_s , realizar a austenitização no campo intercrítico (austenitização parcial) como estabelecido para os tratamentos de têmpera e partição e estampagem a quente.

Apresenta-se na Figura 5.3a curva de dilatação em função da temperatura para determinar a temperatura M_s . Nota-se na Figura 5.3 que, uma vez alcançada a temperatura de austenitização intercrítica de 750 $^{\circ}C$ a amostra foi mantida por 30 minutos (segmento de contração sem mudança de temperatura), imediatamente foi resfriada até a temperatura ambiente a uma taxa de 100 $^{\circ}C/s$. Pode-se acompanhar no ciclo térmico completo, a ocorrência de duas transformações de fase; uma durante o aquecimento contínuo e a outra no resfriamento contínuo. No aquecimento, a contração observada em aproximadamente 718 $^{\circ}C$ corresponde à temperatura de início de transformação austenítica (A_{c1}). Uma vez que a temperatura A_{c1} é atingida, a martensita e parte da ferrita transformam-se em austenita, sendo a última uma fase com menor volume específico, razão pela qual se observa a mudança de inclinação nessa temperatura. Vê-se, também, que devido ao tratamento de austenitização

acontecer no campo intercrítico, a transformação austenítica não é completada motivo pelo qual não há uma temperatura de fim da transformação austenítica (Ac_3). Por outro lado, percebe-se na etapa de resfriamento a expansão em torno de 280 °C correspondente à temperatura de início da transformação martensítica (Ms). A expansão é interrompida em torno de 170 °C quando a transformação martensítica é completada ou, desde outra perspectiva, toda a austenita é consumida. Esta temperatura é a temperatura de fim da transformação martensítica (Mf). Teoricamente, abaixo da temperatura Mf espera-se que toda a austenita seja transformada em martensita, no entanto há a probabilidade que exista austenita retida abaixo dessa temperatura. Logo, considerando os parâmetros de resfriamento rápido não se observam evidências de outras transformações de fase difusionais em temperaturas superiores à Ms . Portanto, segundo a curva apresentada, pode-se inferir que as fases à temperatura ambiente seriam ferrita e martensita. No entanto, deve-se considerar a possível presença de austenita retida.

A temperatura de transformação Ac_1 , 718 °C, determinada a partir da curva de dilatométrica na Figura 5.3 mostra uma diferença de 33 °C e 8 °C para as temperaturas calculadas por Thermo-Calc e dilatométrica com baixa taxa de aquecimento, respectivamente. Esses resultados mostraram-se coerentes com a taxa de aquecimento impostos durante o ciclo térmico. Para taxas de aquecimento altos, totalmente fora do equilíbrio, a temperatura Ac_1 tende a aumentar. Na temperatura intercrítica é assumido que todo o carbono está concentrado na austenita, e considera-se que a ferrita tem uma baixa solubilidade deste elemento. Assim, a austenita aumenta sua estabilidade, levando a diminuição da temperatura Ms , temperatura que é consideravelmente menor quando comparada com uma austenitização completa. No entanto, deve-se considerar a fração de ferrita.

Cabe ressaltar que segundo o observado na curva de dilatométrica a expansão volumétrica decorrente da transformação martensítica apresenta uma transição leve, evidenciando a que a fração em volume da austenita é pequena.

Figura 5.3 – Curva de dilatação em função da temperatura para o tratamento térmico de tempera do aço DP600, obtida por aquecimento contínuo. Austenitização intercrítica a 750°C, seguida de resfriamento a 100 °C/s. A_{c1} representa a temperatura de início de transformação.

5.1.3 Análise das curvas de dilatometria

Para cada uma das condições de tratamento térmico como termomecânico foram realizadas no mínimo três repetições. Cada início e/ou fim de transformação de fase identificada pela perda da linearidade da curva, foi determinada utilizando o método das retas tangentes.

5.1.3.1 Tratamento térmico

Os tratamentos térmicos foram realizados com as restrições assinaladas no capítulo anterior, especificamente no item 4.2.1.

5.1.3.1.1 Têmpera e partição (Q&P)

A Figura 5.4 mostra a curva de dilatação completa para a condição de têmpera e partição. As temperaturas de têmpera e partição foram de 223 °C e 400 °C, respectivamente. Na Figura 5.4 são mostrados dois pontos de mudanças marcadas de fase, a temperatura A_{c1} que para este caso está em torno aos 712 °C e a temperatura M_s que é de aproximadamente 289°C. Quando a temperatura A_{c1} é atingida, a martensita e parte da ferrita transformam-se em austenita, que por ter um volume específico menor a dilatação começa a declinar. Em seguida, uma vez que a temperatura M_s é atingida, a formação de martensita atérmica inicia-se até parar quando a temperatura de tempera é atingida (223 °C). Deve considerar-se que na etapa de tratamento térmico intercrítico, assume-se que todo o carbono permanece concentrado na austenita antes da têmpera, uma vez que a solubilidade do carbono na ferrita é muito baixa e, portanto, a estabilidade da austenita é aumentada, diminuindo a temperatura M_s . Analisando a curva de dilatometria observa-se que durante o aquecimento e o resfriamento, até antes da etapa de partição, não são observadas mudanças de fase além das esperadas e assinaladas. No entanto, nota-se que durante a etapa de partição o comportamento foi diferente. Este efeito não é evidente na curva de dilatação completa quando os dados de dilatação relativa são apresentados em função da temperatura. Para conseguir ver em detalhe este efeito a curva foi modificada para apresentar os valores de dilatação em função do tempo, como mostrado na Figura 5.5. Nota-se que durante a etapa isotérmica de partição existe uma pequena expansão volumétrica, atribuída a diferentes hipóteses. Uma destas hipóteses considera que uma porção de austenita retida transforma-se em ferrita bainítica, uma outra que a expansão poderia estar associada a uma migração da interface (austenita/martensita) devido ao enriquecimento de carbono da austenita a partir da martensita [117, 122]. Para Santofimia et al. [122], um dos principais mecanismos que resulta na expansão volumétrica durante a etapa isotérmica de partição está relacionada à formação de bainita, já que a transformação ocorre sem tempo de incubação, indicando que a martensita formada durante a etapa da têmpera poderia acelerar o crescimento da bainita em regiões vizinhas à austenita retida [122].

Figura 5.4 – Curva de dilatação em função da temperatura para o tratamento térmico de têmpera e partição do aço DP. Austenitização intercrítica a 750 °C seguido de resfriamento a 30 °C/s. A_{c1} representa a temperatura de início de transformação austenítica durante o aquecimento e M_s a temperatura de início da transformação martensítica.

Figura 5.5 – Variação da temperatura (curva preta) e da dilatação volumétrica (curva em cor azul), na etapa isotérmica de partição a 400 °C, durante 100s

5.1.3.2 Tratamentos termomecânicos

5.1.3.2.1 Estampagem a quente com 30 e 10 % de deformação

Os resultados de dilatométrica para as condições de simulação física de estampagem a quente com deformação em 30 e 10%, são apresentadas nas Figura 5.6 e Figura 5.7 respectivamente. Para ambas as figuras, nos itens (a) apresentam-se as curvas completas de dilatação, incluindo a etapa de deformação, a qual mostra uma razoável coerência com a deformação imposta. Assim como nas condições anteriores, as transformações de fase estão associadas à perda de linearidade na curva. A temperatura Ac_1 foi determinada em aproximadamente 660 °C durante a etapa de aquecimento (Figura 5.6 (b)). Já no resfriamento a temperatura Ms foi de 273 °C (Figura 5.6(c)). Ao analisar a curva, nota-se que a martensita e parte da ferrita transformam-se em austenita quando a temperatura Ac_1 é atingida, motivo pelo qual a dilatação começa a declinar. Em seguida, após os 30 min no patamar intercrítico (750 °C), durante o início da têmpera a deformação é realizada a uma temperatura de 732 °C. Nesta etapa existe a possibilidade da formação da ferrita induzida por deformação (ferrita DIFT) levando a um aumento na fração volumétrica desta fase. Com a possível formação de uma quantidade maior de ferrita a austenita fica mais enriquecida em carbono, diminuindo a temperatura Ms . Esse efeito é coerente com as temperaturas Ms determinadas, as quais são ligeiramente menores quando comparadas com o tratamento térmico de Q&P.

Figura 5.6 – Curva de dilatação volumétrica em função da temperatura para o tratamento termomecânico de estampagem a quente do aço DP 600. a) Curva de dilatação completa mostrando a deformação de 30% em alta temperatura, b) segmento correspondente à etapa de aquecimento, c) segmento correspondente à etapa de resfriamento. Austenitização intercrítica a 750°C seguida de resfriamento a 30°C/s . Ac_1 representa a temperatura de início de transformação austenítica e Ms a temperatura de início da transformação martensítica

Figura 5.7 – Curva de dilatação volumétrica em função da temperatura para o tratamento termomecânico de estampagem a quente do aço DP 600. a) Curva de dilatação completa mostrando a deformação de 10% em alta temperatura, b) segmento correspondente à etapa de aquecimento, c) segmento correspondente à etapa de resfriamento. Austenitização intercristica a 750°C seguida de resfriamento a 30 °C/s. Ac_1 representa a temperatura de início de transformação austenítica e Ms a temperatura de início da transformação martensítica.

5.1.3.2.2 Estampagem a quente com 30% de deformação e têmpera e partição (HSQ&P)

A Figura 5.8 mostra a curva de dilatometria para a condição que combina a simulação de estampagem a quente e o tratamento de têmpera e partição. Como no caso das condições de simulação de estampagem a quente apresentadas no item anterior, na Figura 5.8a apresenta-se a curva completa, mostrando os diferentes segmentos que correspondem a cada etapa da programação do tratamento. Devido à deformação submetida, a curva mostra uma contração severa, a qual é coerente com a porcentagem de deformação programada (30%). Quando analisado cada segmento, pode-se notar que, assim como nos casos anteriores, as inflexões mais acentuadas encontram-se na temperatura Ac_1 e Ms , a primeira a 689°C e a segunda a 261°C

respectivamente. A temperatura Ac_1 corresponde à transformação da martensita e parte da ferrita em austenita. De forma similar às amostras HS 10 e HS 30, nesta condição durante a deformação na etapa da têmpera há a possibilidade que ocorra o efeito DIFT, uma vez que a temperatura Ms mostra-se menor quando comparada com a condição Q&P. Desta forma, a análise da curva nos seus segmentos não isotérmicos, até antes da etapa de partição, mostra que as fases formadas seriam a ferrita e a martensita majoritariamente. No entanto, é possível observar em detalhe na Figura 5.9, por meio de outra disposição dos eixos (dilatação em função do tempo), da mesma forma que para a condição Q&P, que nas etapas isotérmicas após a têmpera existe expansão volumétrica. No primeiro patamar – logo após a etapa de têmpera – na temperatura de $223^{\circ}C$ a expansão atribui-se a transformação martensítica. Para o patamar isotérmico da etapa de partição, de igual forma que na condição de Q&P do item 5.1.1.2, a significativa expansão volumétrica estaria associada: i) ao crescimento da martensita formada após a etapa de têmpera; ii) à migração da interface martensita/austenita por enriquecimento de carbono da austenita a partir da martensita; iii) a uma possível transformação da austenita não transformada em ferrita bainítica, também tratada como bainita isenta de carbonetos.

Figura 5.8 – Curva de dilatométrica para o tratamento termomecânico de HSQ&P do aço DP. a) Curva de dilatação volumétrica completa mostrando a deformação de 10% em alta temperatura, b) segmento correspondente à etapa de aquecimento, c) segmento correspondente à etapa de resfriamento. Austenitização intercrítica a 750°C imediatamente resfriado a 30°C/s . Ac_1 representa a temperatura de início de transformação austenítica e Ms a temperatura de início da transformação martensítica.

Figura 5.9 – Variação da temperatura (curva preta) e da dilatação volumétrica (curva em cor azul), na etapa isotérmica de partição a 400°C , durante 100s.

5.1.4 Evolução dilatométrica na etapa de partição para as condições Q&P e HSQ&P

Uma análise em conjunto das curvas de dilatométrica das diferentes condições de tratamentos térmicos e termomecânicos revelam um comportamento bastante semelhante, pelo menos assim mostrado nas etapas de aquecimento e resfriamento. Nota-se que a temperatura Ac_1 não difere significativamente entre uma condição e outra. O menor valor determinado para a temperatura Ms para a condição HSQ&P estaria associado à diminuição na fração volumétrica da austenita, a qual apresenta maior estabilidade devido a uma maior quantidade de carbono particionado, motivada pelo aumento na fração volumétrica da ferrita consequência do efeito DIFT. Da mesma forma e em uma faixa ainda menor acontece com a temperatura Ms . Quando analisada a etapa de têmpera, para todos os casos a partir das curvas obtidas, é possível ver que as curvas preveem, após o resfriamento desde a temperatura intercrítica ($750^{\circ}C$), a formação de uma microestrutura composta por ferrita e martensita.

Fazendo a análise das duas condições com a etapa de partição (Q&P e HSQ&P), existe um evento bastante interessante na expansão no segmento isotérmico da partição, vide Figura 5.10. Como já fora pormenorizado anteriormente a expansão volumétrica nesta etapa está associada aos diferentes possíveis eventos. Contudo, existe uma marcada diferença entre a expansão mostrada entre as duas condições. A condição Q&P apresenta uma expansão consideravelmente maior que a condição HSQ&P. Este fenômeno pode estar atribuído à cinética mais lenta de decomposição da austenita, que deriva em um efeito retardante na formação de bainita ou martensita [117].

Figura 5.10 – Comparação da expansão na etapa isotérmica de partição a 400 °C nas condições de Q&P e HSQ&P, durante 100s.

5.1.5 Caracterização microestrutural

5.1.5.1 Microestrutura inicial – aço DP 600 como recebido

A Figura 5.11 mostra micrografias obtidas por microscopia óptica (MO) do aço DP600 na condição como recebido (CR). O contraste apresentado entre uma e outra fase foi obtido utilizando o ataque colorido LePera. Este ataque metalográfico comporta-se bastante adequado (mais do que o Nital, neste aço) para diferenciar as fases devido a uma diferença de coloração. Desta forma e através desse ataque, a microestrutura revelada para o material mostrou-se composta por ferrita poligonal e redes de martensita. Regiões claras correspondem à ferrita (α) (Figura 5.11a). Por outro lado, as regiões escuras com tonalidade marrom correspondem à martensita (α') (Figura 5.11b). Cabe destacar que a coloração das fases não corresponde com o descrito na literatura em relação ao ataque LePera [123], no entanto, distinguem-se perfeitamente as duas fases. Quando analisadas as duas regiões apresentadas na Figura 5.11, nota-se a predominância de uma fase frente à outra. Na Figura 5.11a, verifica-se a maior predominância da fase ferrítica. Nessa região a martensita forma uma rede no contorno de grão da ferrita. Já na Figura 5.11b a martensita é a fase predominante na microestrutura, formando além da rede nos contornos de grão da

ferrita consideráveis aglomerados dispersos na microestrutura. Portanto, segundo estas observações a microestrutura no material não apresenta homogeneidade.

Figura 5.11 – Micrografias obtidas por MO do aço DP 600 como recebido. (a) Região predominantemente composta por ferrita (α). (b) Microestrutura predominantemente por martensita (α'). Ataque: LePera. Aumento de 500X

5.1.5.2 Análise microestrutural do material tratado

Para estabelecer um comparativo inicial da microestrutura desenvolvida após os tratamentos térmicos e termomecânicos, optou-se por mostrar a microestrutura em uma magnificação que permita ver a distribuição geral das fases, uma em relação à outra. Cabe ressaltar que a temperatura intercrítica foi determinada em 750 °C para manter a fração em volume das fases de aproximadamente 50% para cada. Assim sendo, mostra-se na Figura 5.12 as micrografias obtidas por MO para cada uma das condições. Para este nível de magnificação as fases identificadas são a ferrita e a martensita, qualquer indício de outra fase como a austenita retida e/ou bainita é difícil de ser identificada. Uma das primeiras considerações a ser avaliada está relacionada com a distribuição da martensita na microestrutura. Nota-se que, de forma similar ao material CR, nas cinco condições de tratamento a martensita está distribuída, ora em forma de rede no contorno de grão da ferrita, ora na forma de aglomerados dispersos na microestrutura. Segundo esta última observação, apesar do tratamento permanecer no patamar intercrítico por 30 min, a microestrutura final ainda permanece

com a distribuição heterogênea das fases, mostrando regiões com maior fração de martensita. As amostras deformadas a quente (HS 10 e HS 30), aparentam ter uma proporção maior dessas regiões com aglomerados de martensita. A evolução da fração volumétrica das fases é discutida no item 5.7.1.

No caso da morfologia das fases, especificamente a ferrita, é possível observar que há diferença entre uma e outra condição de tratamento. Os processos Q&P e HS 10 (Figura 5.12 (a) e (b)), mostram grãos de ferrita equiaxiais rodeadas pela rede de martensita, assim como o material CR. Entretanto, a morfologia da fase ferrítica para as amostras HS 30 e HSQ&P (Figura 5.12 (c) e (e)) mostra um alongamento explicado pela deformação decorrente do tratamento termomecânico.

Figura 5.12 – Micrografias ópticas comparativas da microestrutura da rede de martensita desenvolvidas após tratamento térmico e termomecânico. (a) temperado e particionado, Q&P; (b) estampagem a quente com 10% de deformação, HS 10; (c) estampagem a quente com 30% de deformação, HS 30 e, (d) estampagem a quente com 30% de deformação, e temperado e particionado – HSQ&P. Ataque: LePera. Aumento de 500X.

A Figura 5.13 mostra as micrografias obtidas por MEV das amostras tratadas por Q&P, HS 10, HS 30 e HSQ&P. Para cada tratamento mostra-se uma imagem geral (aumentos de 3500X) e uma imagem com maior magnificação encerrada em um quadro azul (aumentos de 10000X) que permite distinguir em maior detalhe microconstituintes que não foram facilmente caracterizadas por MO. Nessas imagens, com 3500X de aumento, a microestrutura permanece refinada podendo apenas observar-se as diferenças entre ferrita e martensita. Desde uma perspectiva geral, a descrição da microestrutura desenvolvida para todas as condições ainda corresponde a uma matriz ferrítica com distribuição da martensita formando redes nos contornos de grão da ferrita, assim como aglomerados. Verifica-se que a ferrita apresenta-se em baixo relevo e com tonalidade de cinza escura. Já a martensita toma uma tonalidade cinza mais clara.

Uma magnificação maior, como apresentada na Figura 5.14, permite observar grãos com finos carbonetos distribuídos no interior, indicadas com setas em ambas as figuras. É provável que a morfologia corresponda à formação de grãos de bainita, os quais ficam adjacentes a blocos de martensita nova ou microconstituintes MA. Essa bainita não pode ser formada durante a etapa de resfriamento, uma vez que não foi encontrada bainita na microestrutura da amostra HS 10 e HS 30. Sugere-se que a transformação bainítica ocorre durante a etapa de partição, pois é uma das reações competitivas que disputará a partição de carbono [11,22]. Relativo aos blocos vizinhos aos grãos de bainita, sua distinção com base ao ataque Nital, sabe-se que a martensita temperada é fácil de ser atacada em comparação com a martensita nova. Com base neste comportamento diferenciado frente à corrosão, pode-se inferir que a martensita atacada é a martensita inicial formada na primeira etapa de resfriamento e os blocos com a superfície lisa corresponderiam a martensita nova e/ou austenita retida, formadas após a partição durante a segunda etapa.

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 5.13 – Micrografias via MEV da microestrutura da rede de martensita desenvolvidas após os tratamentos térmicos e termomecânicos. (a) Q; (b) Q&P; (c) HS 10%; (d) HS 30% e (e) HSQ&P 30%. Ataque: Nital. Aumento de 3500X. e10000X

Figura 5.14 – Micrografias via MEV comparativas da microestrutura da rede de martensita desenvolvidas após tratamento térmico e termomecânico. (a) Q&P, e (b) HSQ&P. Ataque: Nital. Aumento de 30000X.

A formação de bainita poderia ser interpretado seguindo o raciocínio de Shu Yan et al. [124] com o aumento na concentração de carbono na austenita não transformada, a temperatura M_s diminui gradualmente e a região da fase bainítica também se desloca para a parte inferior direita. Quando a temperatura de partição é relativamente alta (por exemplo, a 400 ° C neste trabalho), a temperatura M_s pode ser gradualmente reduzida abaixo da temperatura da etapa de partição. Neste ponto, a austenita retida se transformará em bainita desde que o tempo de partição seja longo o suficiente, o que resulta em uma diminuição na quantidade de austenita retida. Poderia se inferir que o tempo de partição de 100 s no presente trabalho é suficiente para entrar no campo de transformação bainítica.

5.1.6 Difração de raios X

5.1.6.1 Evolução *in situ* da microestrutura durante a partição

A Figura 5.15 apresenta em três perspectivas diferentes a evolução dos padrões de difração para a etapa de partição da amostra Q&P, tratada a 400 °C por 100 segundos. Pode-se observar de forma completa na vista tridimensional da Figura 5.15(a) a evolução dos picos (110) e (200) da ferrita, e o pico (111) da austenita durante a etapa de partição. Destaca-se que conforme a etapa de partição é completada o pico (110) da austenita é consumido até quase formar parte do ruído de fundo do difratograma. Esse fato pode ser nitidamente apreciado na Figura 5.15(b), onde a variação da intensidade de vermelho para verde sugere que a fração de austenita sofre um processo de transformação sendo consumida ao longo da etapa de partição.

A Figura 5.15(c) mostra o mapa de cores segundo a intensidade dos picos. Nesta figura vê-se em detalhe a faixa de ângulo 2θ correspondente aos picos (111) da austenita e (110) da ferrita. É possível notar mais claramente, a considerável diminuição na intensidade do pico da austenita sem perda da linearidade do ângulo 2θ (ressaltado pela linha tracejada neste pico). Assim, o enriquecimento de carbono esperado para a etapa de partição não pode ser confirmado a partir destes resultados, já que não é observado o deslocamento do pico (111) da austenita para ângulos menores. Espera-se que com um eventual enriquecimento de carbono o parâmetro de rede da austenita aumente, distorcendo o reticulado cristalino, que segundo a lei de Bragg resultaria em um aumento da distância interplanar, deslocando o pico para ângulos menores de difração. Desta forma, pode-se interpretar que durante a etapa de partição a austenita é consumida provavelmente por uma reação de transformação bainítica, o qual foi observado por MEV, assim como pela análise dilatométrica.

Figura 5.15 - Evolução *in situ* do padrão de difração para a amostra Q&P na etapa de partição. (a) Imagem tridimensional completa do padrão de difração ao longo do etapa de partição; (b) detalhe da evolução do pico (111) γ ao longo da etapa de partição; (c) Mapa de cores apresentando em detalhe a evolução dos picos (111) γ e (110) α . O conjunto das três imagens ressaltam a perda da intensidade do pico (111)

De igual forma à condição Q&P, também foi realizado o acompanhamento *in situ* da evolução dos padrões de difração para a amostra HSQ&P durante da etapa de partição. Este processo de partição para esta condição também acontece a 400 °C por 100 segundos. Mostra-se na Figura 5.16(a) a evolução completa dos picos (110) e (200) da ferrita, e os picos (111) e (200) da austenita durante a etapa de partição. Analisando estes dois últimos picos, é possível observar através do mapa de intensidade, ao lado da figura, que a intensidade não apresenta uma queda considerável como aconteceu com a amostra Q&P. Esse fato mostra que a fração de austenita não diminui de forma considerável ao longo do patamar isotérmico de partição. Embora a variação da intensidade dos picos da austenita não tenha sido grande há de fato, uma redução que indica a possível transformação de uma fração da austenita em bainita, evento que também foi observado na análise dilatométrica e nas imagens por MEV.

Complementando, a Figura 5.16(b) mostra em detalhe o mapa de cores exibindo a evolução dos picos (111) da austenita e (110) da ferrita. A partir da perspectiva detalhada da figura é possível notar que aparte da diminuição da intensidade do pico (111) da austenita, esse pico é deslocado para ângulos menores de difração. Considera-se, então, que o enriquecimento de carbono esperado para a etapa de partição para a amostra HSQ&P acontece.

Confrontando os resultados da amostra Q&P e HSQ&P na etapa de partição, percebe-se que a condição Q&P não apresenta enriquecimento aparente em carbono da austenita, sendo consumido quase totalmente pela provável transformação bainítica. Por outro lado, a condição HSQ&P comportasse totalmente diferente nos dois aspectos. Pode-se inferir que a deformação em alta temperatura promove a formação de uma fração em volume ligeiramente maior de austenita. Ariza et al. [117] justifica esse efeito devido à rejeição de carbono a partir da ferrita durante a deformação em alta temperatura (efeito DIFT). Assim, a estabilidade da austenita é incrementada por efeito do maior teor de carbono inicial na austenita por conta da maior quantidade de ferrita, ou pela estabilização mecânica da austenita pela formação de complexas redes de discordâncias durante a deformação. Por outro lado, ao considerar a possível transformação da austenita em bainita, os resultados sugerem que a cinética de reação se mostra sensivelmente menor devido a

estabilização mecânica da austenita. Há restrições na movimentação da interface para a formação de bainita por efeito das complexas redes de discordâncias formada durante a deformação em alta temperatura. De forma similar, essas redes de discordâncias atuam como pontos de ancoragem para a formação de martensita. Presume-se que a cinética de transferência de átomos de carbono para austenita retida torna-se gradualmente mais lenta na medida em que a quantidade de austenita remanescente é continuamente reduzida pela reação bainítica.

Figura 5.16 - Evolução *in situ* do padrão de difração para a amostra HSQ&P na etapa de partição. (a) Imagem tridimensional completa do padrão de difração ao longo do etapa de partição; (b) detalhe da evolução do pico $(111)\gamma$ ao longo da etapa de partição. As imagens ressaltam a perda da intensidade do pico $(111)\gamma$ e deslocamento para ângulos menores.

Complementando o raciocínio anterior em função da ferrita, nota-se que a mesma é formada pelo efeito DIFT e possivelmente contribui com o maior teor de carbono na austenita. Ariza et al [117] aponta que, quando comparados o efeito DIFT e o processo de partição de carbono, o efeito DIFT tem uma maior contribuição para o enriquecimento em C na austenita e a estabilização da mesma em temperatura ambiente. Adicionalmente, a estabilização mecânica da austenita contribui para o aumento da fração volumétrica de austenita retida na temperatura ambiente. Essas observações também são confirmadas no presente trabalho.

5.1.7 Caracterização por difração de elétrons retroespalhados (EBSD)

Utilizando a técnica de EBSD, modulo acoplado ao MEV-FEG, e combinando as ferramentas de reconhecimento de orientação dos grãos (IPF, do inglês *Inverse Pole Figure*), desorientação média de kernel (KAM, do inglês *Kernel Average Misorientation*) foi possível caracterizar e analisar as fases com padrão CFC, austenita retida (enriquecida em carbono ou manganês), e CCC, ferrita, martensita temperada e martensita nova. As diferenças entre cada uma das fases têm como base um padrão específico obtido pelas bandas de Kikuchi associadas aos planos difratados, seguindo a lei de Bragg. A Figura 5.17 mostra os mapas de EBSD/OIM para as condições CR (Figura 5.17 (a)), HS (Figura 5.17(b)), Q&P (Figura 5.17(c)), e HSQ&P (Figura 5.17(d)). A distribuição espacial dos grãos de acordo com a referência de cristal é apresentada nessa figura. Nesses mapas, para cada cor atribui-se um plano paralelo à área analisada que exibe um conjunto de grãos com uma orientação específica (hkl) que corresponde ao triângulo unitário de referência.

Quando o tamanho de grão e a fração de martensita são modificados há uma considerável alteração na distribuição local da deformação na microestrutura, assim, com a diminuição no tamanho de grão e o aumento na fração em volume da martensita, a distribuição da deformação apresenta um incremento. Regiões com proporções grandes de ferrita promovem a distribuição e acomodação de grandes quantidades de deformação

Figura 5.17 - Mapas de EBSD/OIM utilizando a ferramenta de orientação de grãos (IPF) para as amostras tratadas, (a) CR, (b) HS, (c) Q&P, e (d) HSQ&P.

Os mapas de figura de polo apresentam em detalhe a distribuição de orientação cristalográfica dos tratamentos térmicos estudados, os quais foram calculados por estimativa de densidade de Kernel [125]. A partir dos mapas da Figura 5.17 foi estabelecido um comparativo de frequência de ocorrência de orientação preferencial para todas as condições, como observado na Figura 5.18. A amostra CR (Figura 5.17(a)) apresenta predominância de textura para os planos $\{001\}$ e $\{013\}$ paralelos à direção normal (ND). O arranjo cristalográfico para as estruturas CCC, em materiais recristalizados têm notável relação de orientação $\{001\}$ //ND. No entanto, para o material submetido aos diferentes tratamentos térmicos e termomecânicos, a relação entre a textura cristalográfica foi alterada. Na Figura 5.18 é possível observar que as texturas $\{111\}$ //ND apresentam predominância na amostra HS. Segundo o observado na Figura 5.17(b), a estampagem a quente na região intercrítica seguida de

resfriamento rápido, manteve a microestrutura ferrítico-martensítica. Durante a deformação no campo intercrítico, os grãos de austenita deformados podem atuar como pontos de nucleação de martensita baseados na relação de orientação de Kurdjumov-Sachs entre a austenita previa e martensita [126]. Por outro lado, os sistemas de deslizamento $\{111\} \langle 110 \rangle$ podem apresentar a tensão de cisalhamento adequada para nuclear martensita a partir da austenita.

As amostras Q&P e HSQ&P (Figura 5.17(c) e (d)) mostraram uma forte textura cristalográfica nos planos $\{122\}$. Butrón-Guillén et al. [5] discutiram a formação de martensita maclada nos planos cristalográficos $\{122\}$ a partir de grãos de austenita deformados nos planos $\{001\}$ para um aço microligado com baixo teor de carbono e nióbio após a têmpera. Foi relatado que elementos de liga adicionais poderiam inibir a recristalização da austenita a temperatura elevada, levando ao “pancaking” da austenita. Essa austenita permanece enriquecida em carbono, devido à etapa de partição, aumentando e melhorando o efeito TRIP do material. A transformação da austenita resulta em uma estrutura de martensita maclada.

Figura 5.18 - Relação de frequência de orientação cristalográfica obtidas por IPF para a amostra CR, após estampagem a quente (HS), com tratamento de têmpera e partição (Q&P) e de estampagem a quente seguido de tempera e partição (HSQ&P). As figuras de polo mostram a orientação mais frequente para cada condição sendo representada pelos valores dos planos na figura de polo fora do quadro.

Um critério para medir o grau de deformação está relacionado com o ângulo de desorientação entre cristais vizinhos. Por exemplo, limites de baixo ângulo (LABs, desorientação ponto-a-ponto inferior a 5°) com menor distorção de rede exibem baixa energia armazenada, o que favorece a ductilidade do material. Por outro lado, os limites de alto ângulo (HABs, desorientação ponto-a-ponto maior que 15°) com significativa distorção de rede produzem heterogeneidades e concentração de deformação local [127]. A Figura 5.19 mostra o histograma de desorientação ponto-a-ponto das amostras investigadas. O histograma de desorientação mostra a distribuição de ângulos de rotação e torção entre cristais vizinhos, mediante os quais podem ser avaliadas zonas de deformação local em torno de defeitos cristalográficos (isto é, limites de fase, limites de grão, discordâncias, etc.) por descontinuidade da rede [128].

A amostra CR apresenta uma frequência menor de contornos de grão de baixo ângulo, como indicado na Figura 5.19(b). A deformação na região intercrítica e/ou o processo de têmpera e partição podem promover a recristalização formando um novo conjunto de grãos com baixa energia interna. As amostras CR e HS exibiram um acúmulo de contornos de grão moderada, em torno de 20° , que poderia estar relacionada ao contorno de grão de ferrita e martensita, formada subsequentemente da austenita anterior. Para as amostras Q&P e HSQ&P a acumulação de contornos mencionados foi alterada para ângulos de $\sim 30^\circ$. Por outro lado, a densidade de contornos de grão com alta desorientação (maior que 45°) diminuiu nas amostras de Q&P e HSQ&P. Esse efeito pode estar associado à densidade de contorno de grão, incluindo martensita em ripas, blocos e pacotes, formados a partir dos limites de grãos da austenita anterior. Como mencionado acima, os limites de alto ângulo com as maiores distorções e descontinuidades da rede podem gerar uma concentração de deformação local que poderia acelerar a formação de microfissuras, promovendo a fratura precoce. Assim, a redução desses limites pode melhorar o comportamento mecânico.

Figura 5.19 - (a) Histograma de desorientação e (b) frequência de distribuição de tipos de contornos de grão.

Contornos de grão com baixa energia armazenada devido a modelos de correspondência geométrica são importantes para prever redes de discordância e descontinuidades no reticulado [129]. Contornos de grão de alto ângulo caracterizados por CSL (do inglês, *Coincidence Site Lattice*), com menor energia pelo arranjo de correspondência geométrica com os cristais adjacentes são frequentemente formados sob deformação plástica moderada gerada por uma específica rotação com uma correspondente direção $\langle uvw \rangle$.

Os resultados dos mapas de EBSD mostram que a fração dos contornos com CSL foi alterada de 7,84% para a condição CR para 7,6%, 11,13% e 13,04% para as amostras HS, Q&P e HSQ&P, respectivamente. A Figura 5.20 apresenta o histograma de variação de CSL de baixo índice dos espécimes. Observa-se uma variação significativa dos contornos CSL associados a $\Sigma 3$ 60° / $\langle 111 \rangle$, $\Sigma 13b$ $27,79^\circ$ / $\langle 111 \rangle$ e $\Sigma 11$ $50,47^\circ$ / $\langle 110 \rangle$. Os contornos de maclas $\Sigma 3$ atuam como uma das estruturas atômicas mais estáveis devido à translação rígida de um cristal ao longo da direção $\langle 111 \rangle$ [10]. É reportado também, que contornos com CSL e baixos sigmas são formados em materiais com baixa a média energia de falha de empilhamento sob deformação plástica pequena ou moderada, enquanto que para deformações plásticas maiores promove-se o deslizamento de contornos de grão e pode aumentar a recristalização formando contornos de grão aleatórios [11]. Está bem documentado que os contornos de grão com CSL aumentam a resistência à fratura, assim como os contornos de macla e contornos de grão de baixo ângulo [12-14]. Assim, propriedades mecânicas superiores serão esperadas nas condições Q&P e HSQ&P, devido à presença de LABs e baixos limites de CSL.

Figura 5.20 - Distribuição de contornos de grão com baixo índice de CSL.

A distribuição local de desorientação é usualmente utilizada para avaliar pequenas áreas submetidas a pequenos gradientes de deformação ou deformação plástica localizada.

A distribuição da deformação induzida na microestrutura foi calculada usando a análise da média de KAM em função da densidade de discordâncias geometricamente necessárias [15-17] detectadas na martensita, martensita revenida, ferrita e bainita. O KAM calculou o ângulo médio de desorientação de um ponto em relação aos seus vizinhos, todo em pixels, com um limite de ângulo inferior a 5° , para evitar a inclusão de desorientações devido a contornos de grão [16]. Na Figura 5.21 apresenta-se os mapas de KAM das amostras CR, Q&P, HS e HSQ&P. Pode-se observar que as amostras HS e HSQ&P (Figura 5.21(b) e (d)) mostram valores de distribuição KAM baixos, que corresponde aos grãos recristalizados de ferrita com baixa energia armazenada. Por outro lado, valores elevados de KAM são observados nas amostras CR e Q&P (Figura 5.21(a) e (c)), devido à extrema distorção da rede cristalina. A transformação da austenita em martensita provoca um aumento notável nos valores de KAM, por causa do aumento na densidade de defeitos cristalográficos, tais como discordâncias [15].

A presença de regiões com deformação local dentro dos grãos de ferrita fica notavelmente ressaltada através dos mapas de KAM. Zonas com alta deformação e sem deformação estão identificadas pelas cores vermelha e azul, respectivamente. Podem-se notar regiões dentro do grão da ferrita com uma variação na distribuição de deformação local nos contornos de grão da ferrita (regiões de cor verde). Essas regiões são bastante pronunciadas nas interfaces ferrita/martensita, regiões reconhecidas como complexas redes de discordâncias distribuídas ao redor dos contornos de grão.

Baseado nos valores observados pela análise de KAM é possível afirmar que a estampagem na temperatura intercrítica (estampagem a quente) com subsequente tratamento de partição, promove a recristalização da microestrutura, que resulta na redução da energia armazenada devido ao rearranjo do reticulado com a aniquilação de defeitos cristalinos como discordâncias. De forma contrária ao material CR, que apresenta uma quantidade significativa de distorções de rede, proveniente do trabalho

de endurecimento durante o processo de fabricação, que implica o aumento na resistência mecânica com perda da ductilidade.

Algumas regiões mostraram valores muito altos de KAM, assinaladas pelas setas brancas na Figura 5.21(c), devido à formação de martensita nova a partir da austenita metaestável que não foi suficientemente enriquecida com C ou Mn na condição de Q&P.

Figura 5.21 - Mapas de KAM para as amostras tratadas termicamente e termomecanicamente. (a) CR, (b) HS, (c) Q&P, e (d) HSQ&P.

A análise utilizando a ferramenta do fator de Taylor é amplamente utilizada para descrever a resistência dos grãos frente à deformação. Em outras palavras, o fator Taylor analisa a quantidade de trabalho necessário para satisfazer a condição de

compatibilidade para iniciar a deformação plástica em um grão específico [130]. É necessário ativar, pelo menos, cinco sistemas de deslizamento para iniciar a deformação, de acordo com os critérios de Von-Mises. A partir do fator de Taylor é possível calcular o gasto energético necessário para fornecer a tensão de cisalhamento crítica para movimentar um sistema de deslizamento [130]. O baixo fator de Taylor ou grãos com planos de deslizamento já são orientados ao longo da energia de tensão armazenada. Assim, a tensão de cisalhamento mínima resolvida é necessária para mobilidade da discordância. No entanto, os grãos duros ou grãos de alto fator de Taylor, necessitam de uma maior quantidade de deslizamento total em seus sistemas de deslizamento disponíveis para acomodar a deformação plástica macroscópica imposta.

Apresenta-se na Figura 5.22 o mapa do fator Taylor das amostras tratadas e deformadas intercriticamente. Nessa figura o grau de dureza dos grãos é indicado pela escala de cores entre azul e vermelho. Observa-se que a condição CR exhibe valores do fator Taylor baixos, o qual implica uma dispersão de grãos de fácil deformação. No entanto, grãos de difícil deformação foram caracterizados na amostra HS.

Para estabelecer um comparativo na relação dos valores do fator de Taylor apresenta-se na Figura 5.23 a frequência normalizada para cada condição estudada. Observa-se que a amostra CR teve a maior proporção de grãos com valores do fator de Taylor baixos e médios, o qual indica um desempenho frente a deformação plástica. No entanto, o alto acúmulo de discordâncias, mostrado na análise por KAM, limita sua ductilidade. Por outro lado, a amostra de HS mostrou a maior porção de altos valores de Taylor, que pode ser interpretado como uma condição de baixa ductilidade. De forma geral, a amostra HS apresenta distribuição de grãos com baixo fator de Taylor, acompanhada de baixos valores de KAM devido à recristalização. Assim, as propriedades mecânicas superiores serão esperadas nesta condição.

Figura 5.22 - Mapas de distribuição de Taylor (a) CR, (b) HS, (c) Q&P, e (d) HSQ&P.

Figura 5.23 - Frequência de distribuição nos valores do fator de Taylor para as amostras analisadas.

A austenita enriquecida em C e Mn é mais estável durante a combinação de estampagem a quente seguida de têmpera e partição [131, 132]. A relação de orientação cristalográfica entre a austenita (CFC) e a ferrita, bainita e martensita (CCC) foi calculada para a amostra HSQ&P. Como foi mencionado, a relação de orientação entre a austenita e a martensita, geralmente, segue a relação Kurdjumov-Sachs (isto é, $\{111\} \gamma // \{110\} \alpha$ e $\langle 110 \rangle \gamma // \langle 111 \rangle \alpha$) em aços de baixo carbono [5,26,27]. Portanto, a figura de polo para cada fase foi calculada separadamente, vide Figura 5.24. De acordo com vários pesquisadores, a figura de polo melhora a compreensão em relação aos mecanismos de deformação. No entanto, a distribuição de orientação cristalográfica pode demonstrar o uso da função de distribuição de orientação (ODF) em termos do ângulo de Euler. Por meio das vistas planas da seção $\varphi_2 = 45^\circ$ de ambas as estruturas foram apresentadas na Figura 5.24(b). Cubo girado (isto é, (001) [110] e (001) [110] e (110) [113] foram caracterizados em austenita retida por FCC. Além disso, Goss (110) [001], girou Goss (110) [11 0] com um desvio menor que 10° , e (112) [311] foi identificado na estrutura de produto BCC (ferrita / bainita / martensita). Uma ilustração esquemática da transformação martensítica de grãos anteriores de austenita também é apresentada na Figura 5.24(c). Cada grão de austenita anterior com orientação específica pode ser responsável por vários produtos da fase de CCC, com relação às 24 variantes de K-S. Por exemplo, o cubo girado

pode ser visto no canto superior direito, substituído pelo Goss (canto inferior direito) e o Goss girado (canto inferior esquerdo).

Figura 5.24 - (a) Figuras de polo mostrando a relação $\{111\}_\gamma$ e $\{011\}_\alpha$, (b) ODF calculado para a constante $\varphi_2 = 45^\circ$ para a relação CFC da austenita anterior e as fases CCC, e (c) Esquema da transformação martensítica a partir dos grãos da austenita anterior.

5.1.8 Fração volumétrica das fases

Apresenta-se na Figura 5.25 os valores das medições de fração de ferrita para as condições do material como recebido e as condições Q&P, HS 10, HS 30 e HSQ&P. Inicialmente os valores apresentados serão as das frações de ferrita devido a fácil diferenciação no momento da identificação durante a contagem segundo a norma ASTM G562-02, assim como pela técnica de contraste de fases.

Verifica-se que a fração de ferrita aumenta uma média de ~6% após tratamento térmico ou termomecânico quando comparado com o material CR. Esse aumento na fração de ferrita pode ocorrer pelo crescimento epitaxial da ferrita durante a etapa de tratamento intercrítico. Como se observa as condições Q&P e HSQ&P apresentam a maior fração de ferrita, o qual indicaria o favorecimento no crescimento da ferrita nas etapa de partição. Entretanto, a maior fração de ferrita na amostra HSQ&P seria a soma de tres eventos: crescimento epitaxial no campo intercrítico e na etapa de

partição e à formação de ferrita por efeito DIFT durante a deformação no campo intercrítico.

Figura 5.25 - Fração volumétrica da ferrita obtida por estereologia e contraste de fases.

5.1.9 Microdureza

A Figura 5.26 apresenta os valores de microdureza obtidos para o material como recebido (DP 600) e nas condições de Q&P, HS 10, HS 30 e HSQ&P. Nota-se que as amostras HS 10 e HS 30 mostram os valores mais altos de microdureza, provavelmente relacionado à maior formação de martensita nova decorrente da têmpera e à maior formação de discordâncias e refinamento do grão devido à deformação. Dentre os tratamentos, a condição de Q&P apresenta os valores mais baixos de microdureza, resultado que proveem da presença de martensita revenida durante o tratamento de partição (no caso da condição Q&P). O valor intermediário da condição HSQ&P, apesar de apresentar martensita revenida, poderia estar explicado pelo efeito da deformação em alta temperatura, pela formação de enaranhados de discordâncias e refino do grão.

Figura 5.26 - Comparação dos valores de microdureza (HV_{0,3}) para as amostras com condições CR, Q, Q&P, HS 10, HS 30 e HSQ&P.

5.1.10 Ensaios de tensão-deformação em amostras *sub size*

A avaliação mecânica da microestrutura desenvolvida após os tratamentos térmicos e termomecânicos estão representadas nas curvas tensão-deformação na Figura 5.27. As magnitudes de limite de escoamento (L.E.), limite máximo de resistência (L.R.), Alongamento e a relação de limite de resistência e alongamento estão resumidos na Tabela 5.1.

As amostras que simulam a estampagem a quente, HS 10 e HS 30, exibem os LR mais elevados, mas, por outro lado, o alongamento é consideravelmente menor. Entre essas duas condições a amostra HS 10 (deformação de 10%) apresenta as propriedades mecânicas extremas com LR de 946,3 MPa e alongamento de 8,9%. Já a amostra HS 30, apesar de apresentar maior deformação (30%), apresenta uma ligeira diminuição nas suas propriedades mecânicas. Esses valores refletem o processamento termomecânico que foi realizado nas duas amostras. As amostras após o tratamento intercrítico são temperadas, o que significa que além de possuir

uma grande quantidade de discordâncias pela deformação, também apresentam uma fração volumétrica considerável de martensita nova, como foi apresentado no item 5.7.1. De igual forma, esses valores extremos nas suas propriedades mecânicas são confirmados pelos valores de microdureza, discutidos no item anterior. Em comparação as amostras submetidas ao processo de Q&P (temperatura de tempera de 223 °C e partição a 400 °C por 100 s) e simulação de estampagem a quente apresentam propriedades mecânicas bastante interessantes. Quando comparadas estas duas condições observa-se que o maior alongamento total e LE, foi obtido para a amostra Q&P, enquanto o maior LR foi para a amostra HSQ&P. Em consequência, a maior resistência da condição HSQ&P pode estar associada a uma maior concentração de tensões internas e densidade de discordâncias na microestrutura. Já para a amostra Q&P, os maiores níveis de ductilidade estão associados a uma microestrutura com menor nível de tensões internas e austenita retida suficientemente estável para favorecer o efeito TRIP. Pode também ser visto que a amostra de Q&P apresenta um maior produto de LR e alongamento (18 GPa.%), isto é, melhor combinação de força e alongamento, do que a da amostra HSQ&P (15,4 GPa.%). Isso significa que o processo de Q&P melhora a ductilidade, mas também mantém alta resistência à tração nesse meio tempo [27].

Figura 5.27 - Comparativo das curvas de engenharia tensão versus deformação para as amostras na condição CR, tratada termicamente por tempera e partição (Q&P) e termomecanicamente (HS 10, HS 30 e HSQ&P).

Tabela 5.1 – Propriedades mecânicas do aço estudado após tratamentos térmicos de têmpera e partição e/ou estampagem a quente.

Amostra	L.E. (MPa)	L.R. (MPa)	Alongamento (%)	L.R. x Alongamento (GPa.%)
CR	443	763	20,6	15,7
Q&P	520	792	23,4	18,5
HS 10	610	946	8,9	8,4
HS 30	566	904	11,1	10,0
HSQ&P	452	820	18,8	15,4

5.1.11 Análise de dessorção de hidrogênio

5.1.11.1 Permeabilidade de hidrogênio

A Figura 5.28 mostra a curva corrente em função do tempo para o aço DP 600 como recebido. Esta primeira análise foi realizada unicamente para o material como recebido devido a que as amostras tratadas não possuíam o tamanho requerido para o desenvolvimento do ensaio de permeabilidade (o requerimento mínimo de área é de 1 cm^2). Fazendo uma correlação da fração volumétrica das fases do material como recebido é possível estabelecer um tempo mínimo de carregamento de hidrogênio que garanta a saturação do material com hidrogênio. Desta forma segundo a Figura 5.28 o tempo mínimo para ter a amostra totalmente carregada é de aproximadamente 21200 segundos, equivalente a aproximadamente 6 horas. As duas inflexões observadas na curva indicam uma possível dependência na velocidade de carregamento decorrente das duas fases predominantes no material.

Figura 5.28 - Curva de permeabilidade para o aço DP 600 indicando a saturação com hidrogênio a partir dos 21200 s (aprox. 6 horas).

5.1.11.2 Dessorção de térmica de hidrogênio

As medidas de dessorção térmica foram realizadas no aço DP 600, com tratamentos de HS 10, HS 30 e HSQ&P, ademais do material como recebido. Devido à falta de amostras com o tratamento de Q&P o comparativo foi realizado (nesta primeira etapa do trabalho) com as quatro condições: CR, HS 10, HS 30 e HSQ&P. A Figura 5.29 apresenta os valores totais de fluxo de H desprendido para as quatro amostras carregadas até a saturação. Cabe ressaltar que as amostras permaneceram carregando por no mínimo 8 horas. A execução do ensaio foi feita em duas temperaturas, de 400 e 900 °C, sem rampa de aquecimento. Esta limitação não permitiu ter uma avaliação do hidrogênio liberado por *traps* específicos, os quais são verificados em faixas de temperaturas específicas. Contudo, é possível diferenciar o fluxo de hidrogênio desprendido para cada temperatura de ensaio. Por tanto, o fluxo de hidrogênio liberado na temperatura de 400 °C permite diferenciar a quantidade de hidrogênio em *traps* reversíveis. De forma similar, na temperatura de 900 °C avalia-se o hidrogênio ancorado em *traps* irreversíveis.

A Figura 5.29 apresenta os dados seguindo a sequência de realização do ensaio. Inicialmente foi feito o registro dos valores de dessorção para a amostra CR, a qual torna-se o ponto de referência e comparativo para estabelecer uma análise adequada quando comparada com as condições tratadas térmica e termomecanicamente.

Figura 5.29 - Dessorção de hidrogênio para as condições CR, HS 10, HS 30 e HSQ&P.

Como já foi mencionado, a movimentação e distribuição do hidrogênio depende da sua difusividade e solubilidade, bem como da capacidade de ancoragem das fases e dos *traps* associados a uma determinada condição de tratamento do material. A reversibilidade ou irreversibilidade dos *traps* está condicionada a uma dada energia, que é atingida a uma determinada faixa de temperatura, sendo no caso do presente trabalho corresponde as temperaturas do ensaio.

Figura 5.30 - Comparação dos valores de dessorção de hidrogênio para as condições HS 30, HS 10, CR e HSQ&P.

Ao comparar a quantidade de hidrogênio liberado em 400 °C e 900 °C, como apresentado na Figura 5.30, verifica-se o incremento gradativo para o hidrogênio reversível e o decremento para o hidrogênio irreversível entre uma e outra condição. A ordem que segue essas duas tendências, estabelece a influência da microestrutura desenvolvida na solubilidade do hidrogênio. Desta forma, inicialmente para os *traps* reversíveis, o valor mais baixo corresponde a condição HS 30. Este valor mostra a baixa solubilidade e a maior difusividade do hidrogênio na microestrutura desenvolvida nesta condição, a qual pela temperatura de ensaio, corresponde as discordâncias e possível austenita retida, já que a faixa de temperatura de dessorção para estes sítios encontra-se abaixo de 400 °C [87, 133]. Quando se trata dos *traps* irreversíveis, na condição HS 30, o valor de hidrogênio liberado é o mais alto, quer dizer que existe uma maior densidade de sítios irreversíveis do que nas outras condições. Estes *traps* irreversíveis poderiam estar associados a um evento relacionado à deformação em alta temperatura. Segundo a literatura [87], *traps* irreversíveis nesta faixa de temperatura, para um aço *dual phase*, corresponderia à formação de carbonetos ou de austenita retida, esta última um tipo de austenita bastante instável com alta solubilidade de hidrogênio. Cabe a possibilidade que os valores de dessorção para a

condição HS 10, tanto na temperatura de 400°C e 900°C, sigam a hipótese planteada para a condição HS 30, mas considerando o efeito na microestrutura de uma menor deformação (10%).

Os valores de dessorção registrados para a condição HSQ&P apresentam uma alta solubilidade de hidrogênio em *traps* reversíveis, os quais poderiam se tratar de uma austenita retenida mais estável, segundo a literatura existe evidencia que uma austenita retida mais estável possui caráter de *traps* reversível[133][134][135]. É importante ressaltar que existem diferentes fatores que influenciam o grau de solubilidade e dessorção de hidrogênio nas condições estudadas que serão detalhados e explicados posteriormente quando se obtenham dados que possam confirmar a natureza dos *traps* de hidrogênio presentes, dados como: a temperatura específica de dessorção, medida e caracterização da austenita retida, relação entre os contornos de grão utilizando o EBSD entre outros.

5.1.12 Ensaio de trincamento induzido por hidrogênio – HIC

Na Figura 5.31 são apresentadas as micrografias após o ensaio de HIC para o aço como recebido, o tratamento térmico Q&P e os tratamentos termomecânicos de HS 10, HS 30 e HSQ&P. Como exposto anteriormente, o ensaio foi realizado seguindo a norma NACE TM0284-11 [109], assim a inspeção da superfície foi feita na seção transversal para todos os casos. Através do comparativo inicial das micrografias em uma visão “macro” é possível estabelecer, qualitativamente, quanto um tratamento é susceptível ao trincamento em relação aos outros.

Para todos os casos foram verificadas a formação de trincas na região central das amostras seguindo o sentido de laminação sem nenhuma outra orientação preferencial. A largura e comprimento das trincas variam para cada condição. Sendo as condições CR e HS 30 com o maior comprimento de trinca, cuja extensão foi observada em toda a região tratada, figuras 5.30 (b) e (e). A severidade do dano está possivelmente associada à formação de martensita nova ao final do tratamento. Por possuir por possuir maior quantidade de discordâncias, a martensita nova promove um maior ancoramento de hidrogênio, que por sua vez sendo uma fase frágil promove

o rápido e fácil crescimento da trinca. Fato que pode ser corroborado pelas medidas de microdureza realizadas, Figura 5.26.

O material como recebido, Figura 5.31(a), apresenta a formação de várias trincas, sendo a principal de largura considerável, mas de comprimento similar as condições Q&P, HS 10 e HSQ&P. Nesta condição a martensita apresenta menor fragilidade frente as condições Q e HS 30.

Por outro lado, as condições que apresentaram menor susceptibilidade ao trincamento foram Q&P, HS 10 e HSQ&P, Figura 5.31(c), (d) e (f). Aparentemente a etapa de partição aumenta a ductilidade do material e a formação de *traps* irreversíveis. No entanto, uma condição que não condiz com o afirmado anteriormente é a HS 10, que pela deformação imposta e a têmpera final deveria mostrar-se bastante susceptível ao trincamento por H. Para esta amostra, além da martensita formada ser frágil, a deformação prévia que aumenta a quantidade de discordâncias, assim é necessária a realização de testes que comprovem este resultado.

Na Figura 5.32 apresenta-se um comparativo na medição da largura da trinca que esquematiza claramente a severidade do ensaio HIC para cada condição.

Figura 5.31 - Comparação das trincas desenvolvidas após o tratamento de HIC no aço DP 600. Vista seção transversal. (a) Material como recebido, CR; (b) estampagem a quente com 10 % de deformação, HS 10; (c) estampagem a quente com 30 % de deformação e; (d) estampagem a quente com 30 % de deformação e particionado. Ataque Nital 2%.

Figura 5.32 - Comparação da largura de trinca após ensaio de HIC para todas as condições.

Ao analisar a trinca utilizando imagens obtidas por MEV, são apreciáveis os detalhes no crescimento da trinca segundo a microestrutura em volta. A Figura 5.33 mostra a trinca no material como recebido com duas opções de visualização; a Figura 5.33(a) utilizando elétrons secundários e a Figura 5.33(b) utilizando elétrons retroespalhados. Segundo as imagens apresentadas, o caminho de desenvolvimento da trinca, seguiu o contorno de grão entre a ferrita e a martensita. Esse tipo de comportamento foi verificado regularmente em várias trincas formadas na amostra.

(a)

(b)

Figura 5.33 - Trincas desenvolvidas após o tratamento de HIC no material como recebido. (a) imagem de MEV obtida por ES; (b) Imagem de MEV obtida por BSE. Ataque: Nital. Aumento 10000X.

A Figura 5.34 apresenta em detalhe a trinca formada na condição Q&P após o ensaio de HIC. Para esta condição a trinca desenvolve-se tanto no contorno de grão entre a ferrita e a martensita, assim como de forma transgranular na martensita.

Figura 5.34 - Trincas desenvolvidas após o tratamento de HIC na condição Q&P. (a) imagem geral, obtida no MEV por SE, 1200X de aumento; (b) Região magnificada 10 000X, ES; (c) Região magnificada 100000X, imagem obtida por BSE. Ataque Nital.

A Figura 5.35 apresenta em detalhe a trinca formada no aço com o tratamento de HS 10. Apesar de esta condição apresentar um tratamento termomecânico que promove a formação de uma fase martensítica bastante frágil, neste caso existem fatores que proporcionam uma resistência maior ao HIC. Uma hipótese é que nesta

condição, a matriz consegue distribuir mais homogêneamente o hidrogênio e atrasar a nucleação da trinca, diminuindo sua severidade consideravelmente, contudo precisa-se de maior análise para ser confirmado.

Figura 5.35 - Trincas desenvolvidas após o tratamento de HIC no HS 10. (a) imagem obtida por MEV utilizando SE; (b) imagem obtida por MEV utilizando BSE. Ataque: Nital.

A Figura 5.36 apresenta em detalhe o desenvolvimento da trinca para a condição HS 30 após o ensaio de HIC. O resultado obtido para esta condição revela a grande susceptibilidade à fragilização por hidrogênio para esta condição. O dano observado é bastante severo, a trinca transcorre transgranularmente através de bandas de martensita. Este efeito é dado pela alta fragilidade da martensita após o tratamento termomecânico. Como mencionando anteriormente, a deformação e a subsequente etapa de têmpera forma uma martensita com alta densidade de discordâncias.

Figura 5.36 - Trincas desenvolvidas após o tratamento de HIC no material HS 30 (a) imagem de MEV utilizando SE; (b) imagem de MEV utilizando BSE. Ataque: Nital.

Apresenta-se na Figura 5.37 o crescimento da trinca para a condição HSQ&P. O mecanismo de crescimento da trinca é dado principalmente de forma transgranular seguindo as placas de martensita formadas nos contornos de grão da ferrita. O crescimento da trinca seguindo este caminho pode ser explicado pelo ancoramento de H nos carbonetos observados anteriormente. Os carbonetos servem como pontos de ancoramento irreversíveis,

É importante apontar que para todas as condições, a fase com maior susceptibilidade à fragilização é a martensita. Logicamente, maiores porcentagens de martensita na microestrutura promove uma maior susceptibilidade. No entanto, a severidade da falha dependerá da fragilidade da martensita. Como mencionado anteriormente, o crescimento e propagação da trinca depende principalmente do conteúdo de carbono, tamanho e distribuição das ilhas de martensita [98].

(a)

(b)

(c)

Figura 5.37 - Trincas desenvolvidas após o tratamento de HIC no material HSQ&P 30 (a) imagem de MEV utilizando SE 5000X de aumento; (b) imagem de MEV utilizando ES, 10000X de aumento; (c) imagem de MEV utilizando BSE. Ataque: Nital.

Inicialmente não é possível estabelecer uma relação direta entre os resultados de trincamento induzido por hidrogênio e os resultados de dessorção, no entanto é possível destacar que a susceptibilidade ao trincamento está relacionada, além da quantidade de hidrogênio ancorado, com a energia de ligação associada à microestrutura e a capacidade de nuclear e propagação da trinca.

5.2 PARTE REVERSÃO DA AUSTENITA

5.2.1 Cálculos preliminares

A modelação termodinâmica do desenvolvimento microestrutural do aço DP foi realizada utilizando o software Thermo-Calc® com banco de dados TCFE. A Figura 5.38 apresenta o mapa de fases em função da temperatura para esta composição. Apesar desta primeira análise ser calculada considerando-se o equilíbrio de fases, o mapa fornece pontos importantes para o desenvolvimento da parte experimental, estabelecendo os limites das temperaturas nas quais foram realizados os tratamentos de reversão da austenita (martensita). Baseado na Figura 5.39, identificou-se que para conseguir uma microestrutura composta pelas fases ferrita e martensita, em uma proporção similar do material de referência, DP 600 (~60 % de ferrita), a temperatura não pode superar os 740 °C.

Figura 5.38 – Desenvolvimento das fases no aço DP 600.

Para reforçar a análise do desenvolvimento das fases, foi construída, em condições de equilíbrio, a isopleta (pseudo-binário Fe-C para os teores de elementos de liga substitucionais presentes no aço estudado) utilizando o Themocalc, conforme pode-se observar na Figura 5.39. Na figura destacou-se a porcentagem de C da liga

em estudo com o intuito de observar melhor as ocorrências de mudança de fase em virtude da diminuição da temperatura.

Figura 5.39 – Isopleta construída utilizando o software Thermo-Calc.

Dado que os tratamentos de reversão da austenita foram experimentalmente realizados em condições de não-equilíbrio, julgou-se adequado considerar uma tolerância de ± 10 °C em relação às temperaturas próximas às transformações de fase. Baseado na Figura 5.39, constata-se que essa consideração foi fundamental para a correta interpretação dos resultados.

5.2.2 Dilatometria

A Figura 5.40 mostra a curva do ciclo completo de dilatação/contração após o ensaio de dilatometria da amostra como recebida. A partir da curva de dilatação foram determinadas as temperaturas Ac_1 e Ac_3 , que serviram de referência para adotar as temperaturas de reversão da austenita (Martensita) que fornecessem uma microestrutura bifásica similar aos aços Dual Phase. A contração observada na temperatura de ~ 702 °C corresponde à transição da martensita para ferrita + austenita. Conforme a temperatura aumenta, a ferrita transforma-se em austenita até

a temperatura de $\sim 871^\circ\text{C}$, temperatura na qual a microestrutura é totalmente austenítica e começa a expandir.

Figura 5.40 – Curva de dilatação em função da temperatura para o aço DP 600 aquecido a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 950°C .

5.2.2.1 Resposta dilatométrica durante os ensaios de reversão de ciclo simples

A Figura 5.41 apresenta as curvas de dilatação em função da temperatura considerando-se que a reversão ocorre no campo intercrítico a 700 , 705 , 710 , 720 , 730°C e 1 h de tratamento. A partir da figura, é possível analisar e comparar possíveis transformações de fases durante as etapas não isotérmicas do tratamento térmico. Durante o aquecimento, foi observado em todas as condições a contração da amostra ao atingir a temperatura Ac_1 . Isso confirma a ocorrência da reversão da martensita em austenita, uma vez que entrou no campo intercrítico. Contudo, na amostra revertida a 730°C , esta contração mostrou-se mais evidente pela maior fração de austenita revertida. Neste contexto, com o aumento da temperatura de reversão prevê-se um maior volume de austenita revertida.

Por outro lado, a Figura 5.41 (b) mostra em detalhe as curvas de dilatação durante o resfriamento, nela observa-se, o desvio do comportamento linear das curvas em determinadas temperaturas. Esse comportamento foi evidenciado sob todas as condições, exceto a 700°C . Nota-se que nesta etapa, a expansão da curva ocorre em

diferentes temperaturas, dependendo da condição de reversão. Sendo assim, constatou-se que as temperaturas de 260, 240 175 e 105 °C referem-se às temperaturas de começo de expansão para as condições de reversão a 730, 720, 710 e 705 °C, respectivamente. Portanto, sugere-se que maiores temperaturas de reversão impliquem em maiores temperaturas de começo da expansão. Esta expansão está associada à formação de martensita a partir da austenita revertida, isto é, uma temperatura M_s diferente para cada condição.

Figura 5.41 – Curvas de dilatometria para as condições de tratamento de reversão de ciclo simples a 700, 705, 710, 720 e 730 °C por 1 h. (a) Curvas completas. (b) Detalhe da etapa de resfriamento indicando as temperaturas de expansão linear decorrente da transformação martensítica.

As diferentes temperaturas M_s determinadas para cada condição estão associadas à fração em volume de austenita revertida para cada temperatura de reversão, assim como a estabilidade atingida durante a etapa isotérmica. A estabilidade da austenita dependerá da quantidade de C e Mn particionado durante essa etapa [128]. Assim sendo, o fato da amostra 730 apresentar a temperatura M_s mais alta, estaria associada à maior fração em volume de austenita revertida não suficientemente estabilizada. Quanto mais elevada a temperatura intercrítica de reversão, maior é a fração em volume da austenita revertida, o que leva consequente à diminuição na concentração de C e Mn, que, por fim, culmina na instabilidade da austenita revertida levando à transformação em martensita na temperatura ambiente.

5.2.2.2 Resposta dilatométrica durante os ensaios de reversão de dois ciclos

Com o intuito de aumentar a estabilidade da austenita após o primeiro ciclo de reversão, foram realizados testes com um segundo ciclo ainda no campo intercrítico. A temperatura de reversão do primeiro ciclo foi fixada em 730 °C para todas condições, variando apenas a temperatura no segundo ciclo. As temperaturas para o segundo ciclo foram 710 e 705 °C. O intuito de fixar a temperatura do primeiro ciclo em 730 °C foi devido a que, segundo o Thermocalc®, a fração de ferrita estava na faixa de 60 e 50 %. Entretanto, as temperaturas de 710 e 705 °C para o segundo ciclo foram escolhidos devido ao potencial de promover a partição de C e Mn sem aumentar a fração de martensita.

A Figura 5.42 mostra as curvas de dilatação em função da temperatura para as condições de duplo ciclo de reversão no campo intercrítico. Nota-se a expansão associada à transformação martensítica em aproximadamente 260 °C para o primeiro ciclo de reversão a 730 °C. Essa temperatura de transformação é igual para todas as condições, já que o primeiro ciclo de reversão é igual para todas as condições.

Durante o resfriamento no segundo ciclo de reversão, é interessante notar uma leve expansão atribuída à transformação martensítica nas amostras 730 - 710 e 730 - 705. Entretanto, a amostra 730 – 705 Curto (Austenitização por 5 min e reversão nos dois ciclos por 30 min) não apresentou expansão visível (não detectável no dilatômetro). A amostra 730-710 e 730-705 expandem a 130 e 90 °C,

respectivamente. As duas amostras quando comparadas com as amostras 710 e 705, ambas na condição de reversão de ciclo simples, apresentam expansão em temperaturas menores para estas duas amostras. Isto mostra que para o segundo ciclo de reversão há uma maior partição de C e Mn na austenita, apesar de uma fração dessa fase conseguir a estabilidade parcial. Conforme esse raciocínio, a amostra 730-705 Curto, que não apresentou expansão durante o resfriamento final, é evidência de que a austenita revertida no campo intercrítico tornou-se mais estável. A austenita revertida é totalmente estabilizada pela partição adicional de C e Mn, que é então mantida à temperatura ambiente, já que não há expansão observada durante o resfriamento.

Figura 5.42 – Curvas de dilatação obtidas durante o tratamento de reversão de dois ciclos. Primeiro ciclo de reversão a 730 °C e segundo ciclo de reversão a 710 e 705 °C. (a) Curvas completas (b) Detalhe da curva de resfriamento primeiro ciclo (c) Detalhe da curva de resfriamento segundo ciclo.

5.2.3 Caracterização microestrutural

5.2.3.1 Tratamento de reversão de ciclo simples

A Figura 5.43 mostra micrografias obtidas por MO e MEV para a condição de reversão de ciclo simples a 700, 705, 710, 720 e 730 °C por 1 h. Observa-se, de forma geral, que a microestrutura resultante apresenta um caráter bifásico constituído de ferrita intercrítica e martensita. A morfologia das fases, principalmente a ferrita intercrítica, tende a ter um formato em ripas. Esta morfologia mostra-se diferente da típica morfologia da ferrita observada para tratamentos de austenitização parcial, onde a microestrutura no final do tratamento térmico é formada por uma matriz de ferrita intercrítica poligonal contendo ilhas de austenita retida e/ou martensita [122]. A diferença na morfologia das fases não é apenas uma consequência dos parâmetros de reversão, existe também uma forte influência da microestrutura martensítica prévia ao tratamento.

Ao analisar a microestrutura revelada pelo reagente Klemm e obtida por MO, observa-se o contraste entre as placas e/ou ripas de ferrita intercrítica, caracterizada pela coloração verde, azul e marrom, e partículas de austenita retida com morfologia alongada e globular na cor branca (assinaladas pelas setas amarelas). Conforme indicado na Tabela 4.2, o ataque com o reagente Klemm tingiu preferencialmente a ferrita deixando em evidência a austenita e/ou carbonetos na cor branca. Durante o processo de ataque, fases ricas em carbono permanecem brancas devido à falta de deposição do reagente [136]. Portanto, as partículas brancas podem ser caracterizadas como uma mistura de austenita retida ou microconstituente MA. Por outro lado, as tonalidades observadas na ferrita são um fenômeno explicado pela orientação do grão da ferrita interagindo com a luz incidente. Entretanto, a martensita é dificilmente distinguida, já que o tingimento da ferrita não permite ter contraste suficiente para permitir a identificação da martensita circundante.

Figura 5.43 – Micrografias obtidas por MO e MEV para o tratamento de reversão de ciclo simples. (a, b) 700 °C; (c, d) 705 °C; (e, f); 710 °C (g, h); 720 °C e (i, j) 730 °C. FI: Ferrita intercrítica; M_R: Martensita revenida; M_N: Martensita nova; AR: Austenita retida.

Figura 5.43– (Continuação) Micrografias obtidas por MO e MEV para o tratamento de reversão de ciclo simples. (a, b) 700 °C; (c, d) 705 °C; (e, f) ; 710 °C (g, h); 720 °C e (i, j) 730 °C. FI: Ferrita intercrítica; M_R : Martensita revenida; M_N : Martensita nova; AR: Austenita retida.

Percebe-se que as partículas brancas caracterizadas como austenita retida e/ou MA estão bastante evidentes nas amostras 700, 705 e 710 (Figuras 5. 43 (a), (c) e (e)). Notou-se que esses produtos se formam preferencialmente entre as antigas ripas e contornos de pacote da martensita. Supõe-se uma mistura desses dois produtos devido a discrepância dos valores quantificados por difração de raios X e por contraste de fases (ImageJ), apresentados no item 5.8, sendo maior a fração quantificada pela última técnica. No entanto, a diferença apresentada sugere uma pequena proporção de MA. Quando comparadas qualitativamente, nota-se que conforme a temperatura de reversão aumenta, a fração de austenita retida diminui,

sendo cada vez menos perceptível a partir da amostra 710, cuja condição de reversão mostra a fina dispersão das partículas brancas entre os contornos das antigas ripas da martensita prévia. As amostras 720 e 730 (Figuras 5.43 (g)(h) e (i)(j), respectivamente) não mostram evidências de austenita retida. A diminuição da fração de austenita retida sustenta a discussão da análise dilatométrica que indica que, com o aumento na fração de austenita revertida, a partição de C e Mn não é suficiente para estabilizar a austenita à temperatura ambiente.

A caracterização detalhada da microestrutura desenvolvida é mostrada nas micrografias por MEV, como se observa na Figura 5.43 (b)(d)(f)(h) e (j). Com esse nível de magnificação, distingue-se com clareza a microestrutura bifásica composta por ferrita intercrítica e martensita. A martensita formada apresenta-se em dois tipos, revenida (M_R) e nova (M_N), como pode observar-se nas micrografias obtidas via MEV. Durante o resfriamento a partir da temperatura intercrítica, parte da austenita revertida é transformada em martensita nova, entretanto, outra parte atinge a estabilização pela partição do C e Mn e se converte em austenita retida. Fica evidente a tendência de que, para maiores frações de austenita revertida, menor será a partição de C e Mn, diminuindo assim a estabilidade da austenita e a formação de martensita nova durante o resfriamento. Por outro lado, o aumento da temperatura de tratamento intercrítico ou temperatura de reversão, leva a formação de mais austenita revertida, o que implica no aumento da fração volumétrica de martensita formada durante o resfriamento. Esse comportamento é descrito pela figura 5.44, onde as amostras 730 e 700 apresentam a menor e maior fração de ferrita intercrítica medida, respectivamente.

É interessante notar que a morfologia da ferrita intercrítica, em todos os casos, além do formato em ripas (*lath-like structure*), também tem um formato irregular e refinado. Esta ferrita está rodeada de martensita e austenita, também com morfologia ripada. Observa-se claramente que a austenita retida forma-se nos contornos das antigas ripas da martensita. Diferente das outras condições de reversão, é possível observar que a amostra 700 apresenta, além das fases já descritas, a formação de finos carbonetos, distribuídos no interior do grão ferrítico. No entanto, a baixa fração de carbonetos observada indica que nessa temperatura e tempo de reversão a coexistência dos carbonetos com austenita e ferrita encontra-se no seu limite. Uma

outra observação na formação de carbonetos está relacionada a sua presença em grãos de ferrita relativamente grandes, não se observando sua formação em grãos menores.

Figura 5.44 - Fração de ferrita intercrítica formada com o aumento da temperatura de reversão. Medição realizada por contraste de fases.

5.2.3.2 Tratamento de reversão de dois ciclos

Na Figura 5.45 são mostradas imagens de MO e MEV das amostras revertidas em dois ciclos, sendo 730 °C no primeiro e 710 e 705 °C para o segundo, mantendo-se o tempo de permanência no patamar isotérmico em 60 e 30 min. Assim, as amostras 730-710 e 730-705 foram submetidas a 1 h de reversão em cada ciclo. Já a amostra 730-705Curto foi submetida a 30 min de reversão em cada ciclo. Além disso, esta última amostra teve o tempo de solubilização reduzido para 5 min.

Figura 5.45 – Micrografias obtidas por MO e MEV para o tratamento de reversão de dois ciclos. (a, b) amostra 730 - 710; (c, d) amostra 730-705 °C e (e, f) 730-705Curto. FI: Ferrita intercrítica; M_R: Martensita revenida; M_N: Martensita nova; AR: Austenita retida.

Nas Figuras 5.45 (a) (c) e (e), são mostradas as imagens obtidas a partir do ataque metalográfico colorido para todas as condições. Após os dois ciclos de reversão nota-se que, assim como no caso de reversão de ciclo simples, a ferrita intercrítica está nitidamente caracterizada pelas cores verde e marrom, que destacam a sua morfologia ripada. Ao mesmo tempo, é possível perceber as regiões não atacadas que correspondem à austenita retida (assinaladas com as setas amarelas). A formação de uma alta fração de austenita retida formada nos contornos de pacote e ripas da martensita durante a reversão é encontrada nas três condições. A morfologia dessa austenita retida mostra-se, ora em blocos, ora em filmes. Durante o primeiro patamar de temperatura, 730 °C, a austenita nucleia e cresce tanto no contorno das ripas assim como nos contornos dos pacotes de martensita. Na primeira etapa de reversão, a austenita retida em blocos é preferencialmente formada, mas em pequenas proporções para aços baixa liga. A partição de C, como principal elemento estabilizador da austenita, não é suficiente para estabilizar uma fração maior dessa fase na temperatura ambiente. Já para a segunda etapa de tratamento na temperatura intercrítica de 710 - 705 °C, é formada uma proporção maior de austenita retida entre as ripas com estabilidade à temperatura ambiente por uma maior partição de C e Mn [137]. Plichta e Aaronson [49], reportaram que, nesta instância, o crescimento da austenita retida em forma acicular é controlada por fenômenos de difusão. De igual forma, Wei et al. [121] apontam que a austenita retida em forma acicular cresce sem ter barreiras de nucleação. Por tanto, a presença de austenita retida formada entre as ripas de martensita facilita a origem de nova austenita retida intercrítica. Uma análise qualitativa da formação da austenita retida nas três condições de reversão mostra frações similares da fase.

Aspectos mais finos da microestrutura são melhor observadas nas imagens obtidas por MEV nas figuras 5.45 (b)(d) e (f). Ao observar a martensita formada em todas as condições, percebe-se que a sua morfologia é similar à da martensita revenida. Existem poucos indícios da formação de martensita nova. Este detalhe é identificado pela ausência de regiões lisas em alto relevo não atacadas. Isto reflete o duplo revenimento ao qual as amostras são submetidas, sem apresentar partes de austenita revertida instável que se transforma em martensita nova. Na segunda etapa de revenimento na zona intercrítica o C e Mn são melhor redistribuídos entre a matriz

e austenita retida, resultando na mistura de ferrita intercrítica com a austenita mais estável e martensita revenida. Por outro lado, a ferrita intercrítica mantém o caráter irregular e ripado, no entanto nota-se uma diminuição no tamanho do grão. Esse efeito é bastante notório na amostra 730-705Curto, que apresenta maior homogeneidade e refino no tamanho do grão da ferrita.

5.2.4 Fração de austenita retida após tratamento de reversão

A Figura 5.46 mostra um comparativo entre os difratogramas após o tratamento de reversão de um e dois ciclos. A fração de austenita foi determinada pelo método de comparação direta. Os picos de difração indexados para as fases austenita e ferrita foram (200), (220), (311) e (200), (211), (220), respectivamente. Esses picos foram utilizados para calcular a fração em volume da austenita retida. A variação na intensidade dos picos, em relação aos ciclos de reversão, indica a formação e variação da austenita. A Tabela 5.2 sumariza os resultados obtidos para todas as condições de tratamento.

Nota-se que as condições de reversão de ciclo simples, com exceção das condições a 700 e 705 °C, não produziram quantidades de austenita retida consideráveis, mostrando valores abaixo de 2%. O fato das amostras 700 e 705 apresentarem valores de austenita retida em torno de 6 % reforça a hipótese de que quanto menor a fração de austenita revertida, maior a partição de C e Mn o que leva a uma maior estabilidade da mesma em temperatura ambiente. Outro fator que poderia ser considerado é o leve aumento da solubilidade de Mn na austenita quanto menor a temperatura de tratamento intercrítico, como pode ser visto no diagrama de distribuição de fases segundo o Thermo-Calc® na figura 5.47. Este aumento de solubilidade, apesar de não ser muito pronunciado, pode ser considerado crítico devido ao longo tempo de tratamento intercrítico (60 min). Por outro lado, pode ser notado que há uma pequena diferença na fração medida de austenita retida entre as amostras 700 e 705, sendo que a amostra 700 apresenta um valor menor apesar de ter uma temperatura de tratamento mais baixa, contrariando a hipótese antes descrita. Fenômeno provavelmente relacionado à formação de carbonetos, os quais diminuem a partição de C na austenita, como foi mostrado por MEV.

Figura 5.46 – Difratogramas das amostras com tratamento de reversão em um e dois passos.

Tabela 5.2 – Fração em volume da austenita retida após o tratamento de reversão para cada condição estudada.

Amostra	F. Vol Aust (%)
700	5,3
705	6,5
710	2,8
720	1,6
730	1,5
730-710	8,8
730-705	9,2
730-705 Curto	8,1

Por outro lado, quando o tratamento de reversão ocorre em dois ciclos, há um aumento na fração em volume de austenita retida. Para os três tratamentos 730-710, 730-705 e 730-705 Curto a fração medida de austenita retida não apresenta grandes diferenças. No entanto, fica claro que com o segundo ciclo de tratamento de reversão a austenita atinge uma maior estabilidade devido a uma possível maior concentração de C e Mn. Durante o primeiro ciclo de reversão são promovidas regiões pre-enriquecidas em C e Mn na matriz martensítica, além de austenita retida. Assim, essas regiões enriquecidas passam a ser pontos de nucleação quando aplicado o segundo ciclo de reversão. Xie et al. [138] aponta que a austenita revertida encontra-se mais dispersa e finamente redistribuída quando completado o segundo ciclo de reversão. Como o caso de reversão de ciclo simples, a relação de fração de austenita retida em função da temperatura de reversão mostra-se favorável para menores temperaturas de reversão.

Figura 5.47 – Distribuição de solubilidade do Mn nas fases.

5.2.5 Ensaio mecânicos

As curvas de tensão-deformação determinadas para todas condições de reversão estão apresentadas na Figura 5.48 e a Tabela 5.3 apresenta de forma sumarizada os valores determinados para cada ensaio de tração. Como pode ser

observado, em todos os casos, é evidenciado o escoamento contínuo sem presença de patamares, o qual indica que a microestrutura, a pesar de ser obtida por outra rota de tratamento, diferente da rota convencional dos aços *dual phase*, mostram comportamento similar. Essa transição contínua entre as etapas elástica e plástica demonstram a movimentação de discordâncias sem sofrer pontos de ancoramento, as quais apresentam uma alta mobilidade. Para cada condição de tratamento de reversão de ciclo simples, conforme a temperatura de tratamento aumenta o alongamento total diminui. Por outro lado, o limite de escoamento aumenta, assim como o limite de resistência. Esse comportamento pode ser explicado, principalmente, pelo aumento da fração em volume da martensita e o baixo efeito TRIP conseguido pela pouca quantidade de austenita retida na microestrutura.

Figura 5.48 – Curvas tensão deformação para as condições de tratamento de reversão de um e dois ciclos.

Tabela 5.3 – Propriedades mecânicas do aço estudado após tratamentos térmicos de reversão de um e dois ciclos.

Amostra	L. E. (MPa)	L. R. (MPa)	Alongamento (%)	L. R. x Alongamento (GPa%)
700	450	707	16,5	11,7
705	453	820	14,3	11,8
710	520	908	13,5	12,3
720	608	975	12,1	11,8
730	698	1021	11,2	11,4
730-710	420	834	17,1	15,2
730-705	466	929	15,7	16,3
730-705 Curto	487	972	19,8	19,2

A fração volumétrica da martensita tem uma forte influência na resistência mecânica do material. Por outro lado, a ferrita é relatada como sendo o principal fator no aumento no limite de escoamento, devido à sua participação nos estágios iniciais de deformação. Knijf et al. [24] sugerem que as diferenças no alongamento e deformação total deveriam ser atribuídas a microestruturas específicas, principalmente, à fração volumétrica de martensita nova e austenita retida. No entanto, é importante notar que a morfologia das fases, nesse caso, deve ter grande influência também.

Observa-se que no tratamento de reversão de dois ciclos 730-710 obteve-se menor LE e LR, e maior alongamento do que no tratamento de ciclo simples a 710 °C. Já nos tratamentos de dois ciclos 730-705 e 730-705Curto, tanto os LE e LR como os alongamentos foram maiores do que no ciclo simples a 705 °C. Esta melhoria deve estar associada à morfologia mais alongada e maior refino da austenita e MA.

5.2.6 Microdureza

A Figura 5.49 mostra a medida de microdurezas das amostras tratadas por reversão de um e dois ciclos. Nota-se que, à medida em que se eleva a temperatura de tratamento de reversão, para o caso do ciclo simples, a dureza tem um contínuo incremento atingindo um valor máximo de 337 HV. Assim como nos ensaios de tração, este contínuo incremento na fração em volume de martensita, seja esta revenida ou nova. Adicionalmente, no primeiro ciclo existe um alto potencial de formação de

martensita nova devido à falta de estabilidade da austenita revertida durante o resfriamento. Entretanto, verifica-se que os tratamentos de reversão de dois ciclos obtiveram valores de dureza superiores aos obtidos no tratamento de um ciclo só na mesma temperatura. Por outro lado, nota-se que entre os tratamentos de dois ciclos a amostra 730-705Curto apresenta o maior valor de microdureza. Este evento estaria relacionado ao maior refino de grão observado, assim como ao menor tempo de revenimento da amostra.

Figura 5.49 – Perfil de microdureza Vickers para os tratamentos de reversão em um e dois ciclos.

6 Conclusões

Parte I

Tratamento de tempera e partição (Q&P)

A partir dos resultados obtidos conclui-se que:

- Após os tratamentos térmicos de Q&P, assim como os tratamentos termomecânicos de HS 10, HS 30 e HSQ&P, a microestrutura caracterizada é constituída principalmente de ferrita e martensita. Contudo, as amostras Q&P e HSQ&P, além das mencionadas tem a presença de austenita retida e bainita.
- Nos processos de tratamento termomecânico HS 10, HS 30 e HSQ&P a deformação no campo intercrítico promove a formação de ferrita por efeito DIFT.
- Durante a etapa de partição na temperatura de 400 °C nos processos Q&P e HSQ&P acontece o desenvolvimento de dois eventos em simultâneo, isto é, o aumento no parâmetro de rede da austenita devido ao enriquecimento em carbono desta fase a partir da martensita supersaturada, e a ocorrência da reação bainítica.
- A amostra HSQ&P mostrou maior enriquecimento em carbono na fase austenítica, quando comparada com a austenita nas amostras Q&P. Isto pode estar associado à migração de carbono pela formação de ferrita-DIFT, além da partição de carbono desde a martensita supersaturada. Por sua vez, a austenita na amostra Q&P só receberia a contribuição em carbono da ferrita proeutetóide e da martensita durante o estágio de partição.
- Um aumento na ductilidade foi obtido no aço processado por Q&P. O alongamento foi incrementado em aproximadamente 3% em relação ao aço como recebido. O efeito TRIP foi melhorado pela maior estabilidade da austenita retida.

- As análises de dessorção permitem diferenciar a quantidade e tipos de *traps* presentes no material estudado após os tratamentos termomecânicos de HS 10, HS 30 e HSQ&P, mostrando que a eficiência de ancoramento de hidrogênio segue a seguinte ordem crescente: HS30, HS 10, HSQ&P. Esta sequência está principalmente associada à solubilidade do hidrogênio na microestrutura, assim como da quantidade de *traps* reversíveis (dessorção a $T < 400$ °C) e irreversíveis (dessorção a $400 < T < 900$ °C), sendo a condição HSQ&P com maior quantidade de *traps* reversíveis e a condição HS 30 com maior quantidade de *traps* irreversíveis. Acredita-se que os *traps* irreversíveis estão associadas as discordâncias, interfases da martensita e austenita retida de alta estabilidade. Por outro lado, os *traps* reversíveis poderiam estar relacionados à austenita retida de baixa estabilidade.
- Os ensaios de trincamento induzido por hidrogênio (HIC), mostraram que todos os tratamentos estudados apresentaram trincamento, dada pela natureza frágil do material. Ao se fazer a comparação entre o comprimento e a largura da trinca, determinou-se que a amostra HS 30 apresentou maior dano, consequência da menor tenacidade quando comparado com as outras condições, corroborado pela microdureza medida.
- A amostra HS10, apesar de apresentar alta microdureza, mostrou-se melhor comportado à susceptibilidade ao trincamento por hidrogênio do que as outras condições, este fato pode estar relacionado com a capacidade do material de acomodar hidrogênio na matriz sem nuclear trincas, atrasando o dano, mas são necessárias mais análises para corroborar esta hipótese.

Parte II

Tratamento de reversão

- A microestrutura final desenvolvida pelos tratamentos térmicos de reversão de ciclo simples e de dois ciclos está composta por uma mistura de ferrita intercrítica, martensita (revenida e nova) e austenita retida. Os grãos de ferrita

intercrítica mostraram uma morfologia em ripas e irregular, rodeadas por martensita em ripas com austenita retida em filmes

- A diminuição na fração volumétrica de austenita retida acontece com o aumento da temperatura de reversão. A reversão apresenta alta fração de austenita retida a uma temperatura ligeiramente acima da A_{c1} . O ciclo de reversão realizada sob a temperatura mais próxima a A_{c1} promove a formação de carbonetos para tempos prolongados de tratamento.
- Na reversão no ciclo simples, durante o longo tempo de tratamento, C e Mn são particionados na austenita revertida, cuja fração atinge o valor máximo de 6,2 % para a amostra 705. Após o tratamento térmico de reversão de dois ciclos, a fração volumétrica da austenita retida aproximou-se de 9,2%, sugerindo que com segunda etapa promoveu-se a maior difusão de C e Mn para a austenita.
- A comparação das curvas tensão-deformação permite entender a relação da distribuição e fração das fases e estabilidade atingida da austenita retida no comportamento mecânico do material quando submetido aos processos de reversão de um e dois ciclos.
- Há um aumento da resistência à tração e uma diminuição do alongamento total com o aumento da temperatura intercrítica de reversão entre 700 e 730 ° C, atingindo o menor valor na relação LR x Alongamento (11,4 GPa%) para a condição de reversão de ciclo simples.
- Uma boa combinação de força e ductilidade foi obtida no aço processado pelo duplo ciclo de reversão 730-705Curto. O produto do LR e alongamento foi de 19,2 GPa%. O processo de reversão aumentou o LR em ~200 MPa em relação ao aço como recebido.

7 REFERÊNCIAS

1. JOOST, W. J. Reducing vehicle weight and improving U.S. energy efficiency using integrated computational materials engineering. **Jom**, v. 64, n. 9, p. 1032–1038, 2012.
2. BOUAZIZ, O.; ZUROB, H.; HUANG, M. Driving force and logic of development of advanced high strength steels for automotive applications. **Steel Research International**, v. 84, n. 10, p. 937–947, 2013.
3. ULSAB, <http://www.worldautosteel.org/projects/ulsab/>.
4. FONSTEIN, N. **Advanced High Strength Sheet Steels: Physical Metallurgy, Design, Processing, and Properties**. [s.l.] Springer, 2015.
5. WORLD AUTO STEEL. **Advanced High Strength Steel (AHSS) Application Guidelines** Version 4.0, 1-163, May 2017. <http://www.worldautosteel.org/projects/ahss-guidelines/>.
6. INTERNATIONAL IRON & STEEL INSTITUTE. **Advanced High Strength Steel (AHSS) Application Guidelines**. 3rd ed., n ed. [s.l: s.n.].
7. MATLOCK, D. K. et al. 2015 Henry Clifton Sorby Award. **Metallography, Microstructure, and Analysis**, v. 4, n. 4, p. 328–330, 2015.
8. KWON, O. J. et al. New Trends in Advanced High Strength Steel Developments for Automotive Application. **Materials Science Forum**, v. 638–642, p. 136–141, 2010.
9. TASAN, C. C. et al. An Overview of Dual-Phase Steels: Advances in Microstructure-Oriented Processing and Micromechanically Guided Design. **Annual Review of Materials Research**, v. 45, n. 1, p. 150504161757009, 2014.
10. RASHID, M. S. Dual Phase Steels. **Annual Review of Materials Science**¹, v. 11, p. 245–66, 1981.
11. HORNBOGEN, E.; BECKER; STRATMANN, J. & P. Dual-Phase Gefüge. **Zeitschrift für Metallkunde**, v. 71 (1), p. 27–31, 1980.
12. CALCAGNOTTO, M. et al. Deformation and fracture mechanisms in fine- and ultrafine-grained ferrite/martensite dual-phase steels and the effect of aging. **Acta**

Materialia, v. 59, n. 2, p. 658–670, 2011.

13. GORNI, A. A. CARACTERIZAÇÃO TOPOLÓGICA DA MICROESTRUTURA DOS AÇOS BIFÁSICOS. **Revista Escola de Minas**, p. 40–44, 1995.

14. AVRAMOVIC-CINGARA, G. et al. Effect of martensite distribution on damage behaviour in DP600 dual phase steels. **Materials Science and Engineering A**, v. 516, n. 1–2, p. 7–16, 2009.

15. OSOSKOV, Y. In-situ measurement of local strain partitioning in a commercial dual-phase steel. **International Journal of Materials Research (formerly Zeitschrift fuer Metallkunde)**, v. 98, p. 662–671, 2007.

16. SCHEMMANN, L. et al. Alloying effects on microstructure formation of dual phase steels. **Acta Materialia**, v. 95, p. 386–398, 2015.

17. Wenk, M., Schreijäg, S., 2013. Personal communication within the DFG Research Training Group 1483, Institute for Applied Materials – Materials- and Biomechanics (IAMWBM). [s.d.].

18. KORZEKWA, D. A.; MATLOCK, D. K.; KRAUSS, G. Dislocation substructure as a function of strain in a dual-phase steel. **Metallurgical Transactions A**, v. 15, n. 6, p. 1221–1228, 1984.

19. BAG, A.; RAY, K. K.; DWARAKADASA, E. S. Influence of martensite content and morphology on tensile and impact properties of high-martensite dual-phase steels. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 30, n. 5, p. 1193–1202, 1999.

20. KRAUSS, G. **Steel: Processing, Structure and Performance**. Second Edition. [s.l.] ASM International, 2015.

21. EDMONDS, D. V. et al. Quenching and partitioning martensite-A novel steel heat treatment. **Materials Science and Engineering A**, v. 438–440, n. SPEC. ISS., p. 25–34, 2006.

22. SPEER, J. et al. Carbon partitioning into austenite after martensite transformation. **Acta Materialia**, v. 51, n. 9, p. 2611–2622, 2003.

23. SPEER, J. G. et al. The “quenching and partitioning” process: background and

recent progress. **Materials Research**, v. 8, n. 4, p. 417–423, 2005.

24. DE KNIJF, D. et al. Effect of fresh martensite on the stability of retained austenite in quenching and partitioning steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 615, p. 107–115, 2014.

25. HILLERT, M.; ÅGREN, J. On the definitions of paraequilibrium and orthoequilibrium. **Scripta Materialia**, v. 50, n. 5, p. 697–699, 2004.

26. XIONG, X. C. et al. The effect of morphology on the stability of retained austenite in a quenched and partitioned steel. **Scripta Materialia**, v. 68, n. 5, p. 321–324, 2013.

27. SUN, J.; YU, H. Microstructure development and mechanical properties of quenching and partitioning (Q&P) steel and an incorporation of hot-dipping galvanization during Q&P process. **Materials Science and Engineering A**, v. 586, p. 1000–1007, 2013.

28. DE MOOR, E. et al. Effect of retained austenite stabilized via quench and partitioning on the strain hardening of martensitic steels. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 39, n. 11, p. 2586–2595, 2008.

29. KRAUSS, G. **The Nature of Austenite Produced by the Reversed Martensitic Transformation**. [s.l.] Massachusetts Institute of Technology, 1961.

30. KRAUSS JR., G.; COHEN, M. Strengthening and annealing of austenite formed by the reverse martensitic transformation. **Trans. Metall. Soc. AIME**, v. 224, p. 1212–1221, 1962.

31. KESSLER, H.; PITSCH, W. On the nature of the martensite to austenite reverse transformation. **Acta Metallurgica**, v. 15, n. 2, p. 401–405, 1967.

32. BREEDIS, J. F. **Martensite reversion in stainless steel** **Trans. Metall. Soc. AIME**, 1966.

33. JANA, S.; WAYMAN, C. M. **Martensite-to-fcc reverse transformation in an Fe-Ni alloy** **Trans. Metall. Soc. AIME**, 1967.

34. TOMIMURA, K.; TAKAKI, S.; TOKUNAGA, Y. Reversion Mechanism from

Deformation Induced Martensite to Austenite in Metastable Austenitic Stainless Steels. **ISIJ International**, v. 31, n. 12, p. 1431–1437, 1991.

35. SMITH, H.; WEST, D. R. F. The reversion of martensite to austenite in certain stainless steels. **Journal of Materials Science**, v. 8, n. 10, p. 1413–1420, 1973.

36. DI SCHINO, A.; SALVATORI, I.; KENNY, J. M. Effects of martensite formation and austenite reversion on grain refining of AISI 304 stainless steel. **Journal of Materials Science**, v. 37, n. 21, p. 4561–4565, 2002.

37. LEE, S. J.; PARK, Y. M.; LEE, Y. K. Reverse transformation mechanism of martensite to austenite in a metastable austenitic alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 515, n. 1–2, p. 32–37, 2009.

38. PARK, EUN SEO, YOO, DAE KYOUNG, SUNG, JEE HYUN, KANG, CHANG YONG, LEE, JUN HEE, SUNG, J. H. Formation of Reversed Austenite during Tempering of 14Cr-7Ni-0.3Nb-0.7Mo-0.03C Super Martensitic Stainless Steel. **Metals and Materials international**, v. 10, n. 6, p. 521–525, 2004.

39. JIANG, W. et al. Effect of Heat Treatment on Reversed Austenite in Cr15 Super Martensitic Stainless Steel. **Journal of Iron and Steel Research International**, v. 20, n. 5, p. 61–65, 2013.

40. ZAEFFERER, S.; OHLERT, J.; BLECK, W. A study of microstructure, transformation mechanisms and correlation between microstructure and mechanical properties of a low alloyed TRIP steel. **Acta Materialia**, v. 52, n. 9, p. 2765–2778, 2004.

41. QIAN, F.; SHARP, J.; RAINFORTH, W. M. **Microstructural evolution of Mn-based maraging steels and their influences on mechanical properties**. [s.l: s.n.]. v. 674

42. NIKBAKHT, F. et al. Isothermal embrittlement of Fe–8Mn alloys at 450°C. **Materials Science and Technology**, v. 26, n. 5, p. 552–558, 2010.

43. SHIRAZI, H. et al. Microstructure evolution during austenite reversion in Fe-Ni martensitic alloys. **Acta Materialia**, v. 144, p. 269–280, 2018.

44. APPLE, C. A.; KRAUSS, G. The effect of heating rate on the martensite to austenite

transformation in Fe-Ni-C alloys. **Acta Metallurgica**, v. 20, n. 7, p. 849–856, 1972.

45. LEE, Y.-K. et al. Reverse transformation mechanism of martensite to austenite and amount of retained austenite after reverse transformation in Fe-3Si-13Cr-7Ni (wt-%) martensitic stainless steel. **Materials Science and Technology**, v. 19, n. 3, p. 393–398, 2003.

46. LEE, YOUNG-KOOK., KWON, O. J. Effect of alloying elements on reverse transformation behaviour from martensite to austenite in metastable austenitic Fe-Cr-Ni steels.pdf. **Korean Journal of Metals and Materials**, v. 30, p. 13170–1325, 1992.

47. RAO, M. N. HANSER eLibrary - Progress in understanding the metallurgy of 18% nickel maraging steels. v. 97, 2006.

48. SONG, Y. Y. et al. Formation of the reversed austenite during intercritical tempering in a Fe-13%Cr-4%Ni-Mo martensitic stainless steel. **Materials Letters**, v. 64, n. 13, p. 1411–1414, 2010.

49. PLICHTA, M. R.; AARONSON, H. I. INFLUENCE OF ALLOYING ELEMENTS UPON THE MORPHOLOGY OF AUSTENITE FORMED FROM MARTENSITE IN Fe-C-X ALLOYS. **Metall Trans**, v. 5, n. 12, p. 2611–2613, 1974.

50. SINHA, P. P. et al. Austenite reversion in 18 Ni Co-free maraging steel. **Steel Research**, v. 66, n. 11, p. 490–494, 1995.

51. SHIANG, L. T.; WAYMAN, C. M. Maraging behavior in an Fe-19.5Ni-5Mn alloy I: Precipitation characteristics. **Metallography**, v. 21, n. 4, p. 399–423, 1988.

52. HARA, T. et al. Abnormal α to γ Transformation Behavior of Steels with a Martensite and Bainite Microstructure at a Slow Reheating Rate. **ISIJ International**, v. 49, n. 11, p. 1792–1800, 2009.

53. MATSUDA, S, AND OKAMURA, Y. Microstructural and Kinetic Studies of Reverse Transformation in a Low-Carbon Low Alloy Steel. **Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan**, v. 14, p. 363–368, 1974.

54. ZHANG, J. M. et al. Effect of heat treatment process on mechanical properties and microstructure of a 9% ni steel for large LNG storage tanks. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 22, n. 12, p. 3867–3871, 2013.

55. YOU, Y. et al. Investigation on the crystallography of reverted structure and its effect on the properties of low carbon steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 546, p. 111–118, 2012.
56. XIE, Z. J. et al. Stabilization of retained austenite by the two-step intercritical heat treatment and its effect on the toughness of a low alloyed steel. **Materials and Design**, v. 59, p. 193–198, 2014.
57. XIE, Z. J. et al. Stability of retained austenite in multi-phase microstructure during austempering and its effect on the ductility of a low carbon steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 603, p. 69–75, 2014.
58. KINNEY, C. C. et al. The microstructure of lath martensite in quenched 9Ni steel. **Acta Materialia**, v. 69, p. 372–385, 2014.
59. KAR, R. J.; HORN, R. M.; ZACKAY, V. F. The Effect of Heat Treatment on Microstructure and Mechanical Properties in 52100 Steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 10, n. A, p. 1711–1717, 1979.
60. XIE, Z. J. et al. Study of retained austenite and nano-scale precipitation and their effects on properties of a low alloyed multi-phase steel by the two-step intercritical treatment. **Materials Characterization**, v. 113, p. 60–66, 2016.
61. SUH, D. W. et al. Medium-alloy manganese-rich transformation-induced plasticity steels. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 44, n. 1, p. 286–293, 2013.
62. LEE, S.; LEE, S. J.; DE COOMAN, B. C. Reply to comments on “austenite stability of ultrafine-grained transformation-induced plasticity steel with Mn partitioning”. **Scripta Materialia**, v. 66, n. 10, p. 832–833, 2012.
63. YUAN, L. et al. Nanoscale austenite reversion through partitioning, segregation and kinetic freezing: Example of a ductile 2 GPa Fe-Cr-C steel. **Acta Materialia**, v. 60, n. 6–7, p. 2790–2804, 2012.
64. YANG, H. S.; BHADESHIA, H. K. D. H. Austenite grain size and the martensite-start temperature. **Scripta Materialia**, v. 60, n. 7, p. 493–495, 2009.
65. I.B. TIMOKHINA, P.D. HODGSON, AND E. V. P. Effect of Microstructure on the

Formation of Retained Austenite in {Trip}-Assisted Steel. **METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A**, v. 35A, n. August, p. 2331–2341, 2004.

66. JOHNSON, W. H. On some remarkable changes produced in iron and steel by the action of hydrogen and acids. **Proceedings of the Royal Society of London**, v. 23, p. 168–179, 1874.

67. PFEIL, L. B. The Effect of Occluded Hydrogen on the Tensile Strength of Iron. **Proc. R. Soc. Lond. A**, v. 112, n. 760, p. 182–195, 1926.

68. L.S. DARKEN R.P. SMITH. **Behaviour of Hydrogen in Steel During and After Immersion in AcidCorrosion**, 1948.

69. DAYAL, R. K.; PARVATHAVARTHINI, N. Hydrogen embrittlement in power plant steels. **Sadhana**, v. 28, n. 3–4, p. 431–451, 2003.

70. ROBERTSON, I. M.; LILLIG, D.; FERREIRA, P. J. Revealing the fundamental processes controlling Hydrogen embrittlement. **Proceedings of the 2008 Internacional Hydrogen Conference**, p. 22–37, 2009.

71. ELIEZER, D. et al. The influence of austenite stability on the hydrogen embrittlement and stress- corrosion cracking of stainless steel. **Metallurgical Transactions A**, v. 10, n. 7, p. 935–941, 1979.

72. ULMER, D. G.; ALTSTETTER, C. J. Phase relations in the hydrogen-austenite system. **Acta Metallurgica Et Materialia**, v. 41, n. 7, p. 2235–2241, 1993.

73. BHADESHIA, H. K. D. H. Prevention of Hydrogen Embrittlement in Steels. **ISIJ International**, v. 56, n. 1, p. 24–36, 2016.

74. BIRNBAUM, H. K.; SOFRONIS, P. Hydrogen-enhanced localized plasticity-a mechanism for hydrogen-related fracture. **Materials Science and Engineering A**, v. 176, n. 1–2, p. 191–202, 1994.

75. BERNSTEIN, I. M. The Role of Hydrogen in the Emrittlement of Iron and Steel. **Materials Science and Engineering**, v. 6, n. 1, p. 1–19, 1969.

76. TIEN, J. et al. Hydrogen transport by dislocations. **Metallurgical Transactions A**, v. 7, n. 6, p. 821–829, 1976.

77. TROMANS, D. On surface energy and the hydrogen embrittlement of iron and steels. **Acta Metallurgica Et Materialia**, v. 42, n. 6, p. 2043–2049, 1994.
78. TROIANO, A. R. The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals: (1959 Edward De Mille Campbell Memorial Lecture). **Metallography, Microstructure, and Analysis**, v. 5, n. 6, p. 557–569, 2016.
79. PRESSOUYRE, G. M.; BERNSTEIN, I. M. A kinetic trapping model for hydrogen-induced cracking. **Acta Metallurgica**, v. 27, n. 1, p. 89–100, 1979.
80. PRESSOUYRE, G. M. Trap theory of Hydrogen embrittlement. **Acta Metallurgica**, v. 28, n. 7, p. 895–911, 1980.
81. LYNCH, S. P. **Mechanisms of hydrogen assisted cracking - a review** Hydrogen effects on materials behavior and corrosion deformation interactions. **Anais...**2003
82. LYNCH, S. Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms. **Corrosion Reviews**, v. 30, n. 3–4, p. 105–123, 2012.
83. LIU, Q. et al. A review of the influence of hydrogen on the mechanical properties of DP , TRIP , and TWIP advanced high-strength steels for auto construction. v. 34, n. 3, p. 127–152, 2016.
84. LYNCH, S. P. Metallographic contributions to understanding mechanisms of environmentally assisted cracking. **Metallography**, v. 23, n. 2, p. 147–171, 1989.
85. TURNBULL, A; HUTCHINGS, R. .; FERRISS, D. . Modelling of thermal desorption of hydrogen from metals. **Materials Science and Engineering: A**, v. 238, n. 2, p. 317–328, 1997.
86. CHOO, W. Y.; LEE, J. Y. Thermal analysis of trapped hydrogen in pure iron. **Metallurgical Transactions A**, v. 13, n. 1, p. 135–140, 1982.
87. MAROEF, I. et al. Hydrogen trapping in ferritic steel weld metal. **International Materials Reviews**, v. 47, n. 4, p. 191–223, 2002.
88. LEE, J. Y.; LEE, S. M. Hydrogen trapping phenomena in metals with B.C.C. and F.C.C. crystals structures by the desorption thermal analysis technique. **Surface and Coatings Technology**, v. 28, n. 3–4, p. 301–314, 1986.

89. BERNSTEIN, I. M. The effect of hydrogen on the deformation of iron. **Scripta Metallurgica**, v. 8, n. 4, p. 343–349, 1974.
90. CHOO, W. Y.; LEE, J. Y. Hydrogen trapping phenomena in carbon steel. **Journal of Materials Science**, v. 17, n. 7, p. 1930–1938, 1982.
91. HAGI, B. H. Effects of Interstitial Impurities on Dislocation Trapping of Hydrogen in Iron*. v. 28, n. 5, 1987.
92. YAMASAKI, S.; BHADESHIA, H. K. D. H. M_4C_3 precipitation in Fe–C–Mo–V steels and relationship to hydrogen trapping. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 462, n. 2072, p. 2315–2330, 2006.
93. TAKAHASHI, J. et al. The first direct observation of hydrogen trapping sites in TiC precipitation-hardening steel through atom probe tomography. **Scripta Materialia**, v. 63, n. 3, p. 261–264, 2010.
94. ENOMOTO, M.; HIRAKAMI, D.; TARUI, T. Modeling Thermal Desorption Analysis of Hydrogen in Steel. **ISIJ International**, v. 46, n. 9, p. 1381–1387, 2006.
95. SERRA, E.; PERUJO, A.; BENAMATI, G. Influence of traps on the deuterium behaviour in the low activation martensitic steels F82H and Batman. **Journal of Nuclear Materials**, v. 245, n. 2–3, p. 108–114, 1997.
96. CHEN, S.; ZHAO, M.; RONG, L. Effect of grain size on the hydrogen embrittlement sensitivity of a precipitation strengthened Fe-Ni based alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 594, p. 98–102, 2014.
97. LESSAR, J. F.; GERBERICH, W. W. Grain Size Effects in Hydrogen-Assisted Cracking. **Metallurgical Transactions A**, v. 7, n. 7, p. 953–960, 1976.
98. DAVIES, R. G. Influence of Martensite Content on the Hydrogen Embrittlement of Dual-Phase Steels. v. 17, n. c, p. 889–892, 1983.
99. HOJO, T.; SUGIMOTO, K.; MUKAI, Y. Effects of Aluminum on Delayed Fracture Properties of Ultra High-strength Low Alloy TRIP-aided Steels. **ISIJ International**, v. 48, n. 6, p. 824–829, 2007.

100. WAGENER, H.-W. New developments in sheet metal forming: sheet materials, tools and machinery. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 72, n. 3, p. 342–357, 1997.
101. JESWIET, J. et al. Metal forming progress since 2000. **CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology**, v. 1, n. 1, p. 2–17, 2008.
102. NEUGEBAUER, R. et al. Sheet metal forming at elevated temperatures. **CIRP Annals - Manufacturing Technology**, v. 55, n. 2, p. 793–816, 2006.
103. KARBASIAN, H.; TEKKAYA, A. E. A review on hot stamping. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 210, n. 15, p. 2103–2118, 2010.
104. MERKLEIN, M.; GEIGER, M. New materials and production technologies for innovative lightweight constructions. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 125–126, p. 532–536, 2002.
105. MERKLEIN, M.; SVEC, T. Hot stamping: Manufacturing functional optimized components. **Production Engineering**, v. 7, n. 2–3, p. 141–151, 2013.
106. MILITZER, M. Phase field modeling of microstructure evolution in steels. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 15, n. 3, p. 106–115, 2011.
107. ASTM A1033-04. A1033-04, Standard Practice for Quantitative Measurement and Reporting of Hypoeutectoid Carbon and Low-Alloy Steel Phase Transformations. **ASTM Standards**, v. 4, n. Reapproved 2015, p. 1–14, 2004.
108. CLARKE, A. J. et al. Carbon partitioning to austenite from martensite or bainite during the quench and partition (Q&P) process: A critical assessment. **Acta Materialia**, v. 56, n. 1, p. 16–22, 2008.
109. N. T. C. S. International, “Standard Test Method Evaluation of Pipeline and pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking,” ANSI/NACE Standard TM0284, no. 21215, 2003. [s.d.].
110. ROBERTSON, I. M. et al. Hydrogen Embrittlement Understood. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 46, n. 6, p. 2323–2341, 2015.

111. KUMAR, P. G.; YU-ICHI, K. Diffusible Hydrogen In Steel Weldments. **Transactions of JWRI**, v. 42, n. 1, p. 39–62, 2013.
112. PRESSOUYRE, G. M. Hydrogen traps, repellers, and obstacles in steel; Consequences on hydrogen diffusion, solubility, and embrittlement. **Metallurgical Transactions A**, v. 14, n. 10, p. 2189–2193, 1983.
113. AMERICAN, A.; STANDARD, N. for Determination of the Diffusible Hydrogen Content of Martensitic , Bainitic , and Ferritic Steel Weld. v. 93, [s.d.].
114. European Committee for Standardization. ISO 3690 Welding and allied process - Determination of hydrogen content in arc weld metal. Reino Unido, 2012. 32p. [s.d.].
115. JIANG, D. E.; CARTER, E. A. Diffusion of interstitial hydrogen into and through bcc Fe from first principles. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 70, n. 6, p. 1–9, 2004.
116. 562-02, A. Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count. ASTM, 2002. [s.d.].
117. ARIZA, E. A. et al. Characterization and methodology for calculating the mechanical properties of a TRIP-steel submitted to hot stamping and quenching and partitioning (Q&P). **Materials Science and Engineering A**, v. 671, p. 54–69, 2016.
118. LIU, G. et al. Dilatometric study on the recrystallization and austenization behavior of cold-rolled steel with different heating rates. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 666, p. 309–316, 2016.
119. DE COCK, T. et al. Interpretation of a dilatometric anomaly previous to the ferrite-to-austenite transformation in a low carbon steel. **Scripta Materialia**, v. 54, n. 5, p. 949–954, 2006.
120. DE COCK, T. et al. Recrystallisation and dilatometric behaviour of low carbon and ultralow carbon steels. **Materials Science and Technology**, v. 24, n. 7, p. 832–837, 2008.
121. WEI, R. et al. Growth of austenite from as-quenched martensite during intercritical annealing in an Fe-0.1C-3Mn-1.5Si alloy. **Acta Materialia**, v. 61, n. 2, p. 697–707, 2013.

122. SANTOFIMIA, M. J. et al. New low carbon Q&P steels containing film-like intercritical ferrite. **Materials Science and Engineering A**, v. 527, n. 23, p. 6429–6439, 2010.
123. KANG, J. Y. et al. Estimation of phase fraction in dual phase steel using microscopic characterizations and dilatometric analysis. **Materials Characterization**, v. 84, p. 205–215, 2013.
124. YAN, S. et al. Comparative study on microstructure and mechanical properties of a C-Mn-Si steel treated by quenching and partitioning (Q&P) processes after a full and intercritical austenitization. **Materials Science and Engineering A**, v. 684, n. December 2016, p. 261–269, 2017.
125. HIELSCHER, R. Kernel density estimation on the rotation group and its application to crystallographic texture analysis. **Journal of Multivariate Analysis**, v. 119, p. 119–143, 2013.
126. YARDLEY, V. A.; PAYTON, E. J. Austenite–martensite/bainite orientation relationship: characterisation parameters and their application. **Materials Science and Technology**, v. 30, n. 9, p. 1125–1130, 2014.
127. ABDOLVAND, H.; WRIGHT, J. P.; WILKINSON, A. J. On the state of deformation in a polycrystalline material in three-dimension: Elastic strains, lattice rotations, and deformation mechanisms. **International Journal of Plasticity**, v. 106, n. November 2017, p. 145–163, 2018.
128. LI, Z. C. et al. Microstructure-mechanical property relationship and austenite stability in medium-Mn TRIP steels: The effect of austenite-reverted transformation and quenching-tempering treatments. **Materials Science and Engineering A**, v. 682, n. October 2016, p. 211–219, 2017.
129. RANDLE, V. Twinning-related grain boundary engineering. **Acta Materialia**, v. 52, n. 14, p. 4067–4081, 2004.
130. TAYLOR, G. I. The Mechanism of Plastic Deformation of Crystals. Part II. Comparison with Observations. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 145, n. 855, p. 388–404, 1934.

131. LIN, T. et al. Microstructure, Mechanical Properties, and Toughening Mechanisms of a New Hot Stamping-Bake Toughening Steel. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 46, n. 9, p. 4038–4046, 2015.
132. ARIZA, E. A.; MASOUMI, M.; TSCHIPTSCHIN, A. P. Improvement of tensile mechanical properties in a TRIP-assisted steel by controlling of crystallographic orientation via HSQ&P processes. **Materials Science and Engineering A**, v. 713, n. September 2017, p. 223–233, 2018.
133. HAN, J.; NAM, J. H.; LEE, Y. K. The mechanism of hydrogen embrittlement in intercritically annealed medium Mn TRIP steel. **Acta Materialia**, v. 113, p. 1–10, 2016.
134. Y.D PARK , I.S MAROEF, A. L. AND D. . O. Retained Austenite as a Hydrogen Trap in Steel Welds. **Welding Research**, p. 27–35, 2002.
135. RONEVICH, J. A. et al. Hydrogen effects in prestrained transformation induced plasticity steel. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 43, n. 7, p. 2293–2301, 2012.
136. REISINGER, S. et al. Differentiation of grain orientation with corrosive and colour etching on a granular bainitic steel. **Micron**, v. 99, n. March, p. 67–73, 2017.
137. DING, R. et al. Effect of pre-existed austenite on austenite reversion and mechanical behavior of an Fe-0.2C-8Mn-2Al medium Mn steel. **Acta Materialia**, v. 147, p. 59–69, 2018.
138. XIE, Z. J. et al. A novel multi-step intercritical heat treatment induces multi-phase microstructure with ultra-low yield ratio and high ductility in advanced high-strength steel. **Scripta Materialia**, v. 155, p. 164–168, 2018.