

Giovani Gonçalves Ribamar

**Têmpera, Partição e Revenido no aço AISI  
52100 modificado com adição de 1,0 % Mn e  
1,8 % Si: evolução microestrutural e cinética de  
partição de carbono**

São Paulo

2023

Giovani Gonçalves Ribamar

**Têmpera, Partição e Revenido no aço AISI 52100  
modificado com adição de 1,0 % Mn e 1,8 % Si:  
evolução microestrutural e cinética de partição de carbono**

Versão Revisada

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

Área de concentração:  
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Hélio Goldenstein

São Paulo

2023

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.

#### Catálogo-na-publicação

RIBAMAR, GIOVANI

Têmpera, Partição e Revenido no aço AISI 52100 modificado com adição de 1,0 % Mn e 1,8 % Si: evolução microestrutural e cinética de partição de carbono / G. RIBAMAR -- São Paulo, 2023.

213 p.

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.aço hipereutetóide 2.aço AISI 52100 3.têmpera e revenimento 4.têmpera e partição 5.decomposição da austenita I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

# DEDICATÓRIA

*Aos meus pais Tervanis e Maria,  
pelo maior presente que poderiam me dar:  
a liberdade*

# AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, José Tervanis Barros Ribamar e Maria dos Prazeres Vieira Gonçalves, pelo amor, apoio nos estudos, confiança e liberdade de escolha. Certamente errei muito, mas aprendi o equivalente com todos esses erros.

À Ana Larissa Melo Feitosa, por me ajudar e apoiar desde o início dessa trajetória. Sua presença foi essencial em cada momento crítico dessa jornada — e não foram poucos.

Ao professor Hélio Goldenstein, pela orientação e amizade ao longo destes anos, por ter me proporcionado os maiores desafios e aprendizados da minha vida. Sou eternamente grato por todas as oportunidades que me ofereceu e que fez acontecer.

Aos doutores Julián Escobar e Arthur Nishikawa, pela amizade, incentivo e apoio ao longo do doutorado. Vocês me apresentaram e me auxiliaram nos estudos de ferramentas que fizeram dessa tese algo muito maior do que eu imaginava que poderia ser. Um agradecimento mais que especial ao Julián, que além de um grande amigo, também garantiu que eu não desistisse diante das dificuldades que apareceram.

Ao professor Dr. Julián Ávila pela parceria e amizade durante esses anos. Sua vontade de ampliar o trabalho fazendo parcerias e conhecendo outros pesquisadores me deram uma nova e melhor visão sobre a extensão que meu trabalho poderia alcançar. Ao professor Dr. João Pedro Oliveira, pela oportunidade e ajuda na realização de experimentos in situ na linha de difração P07 do DESY, Hamburgo, Alemanha. Ao Fábio Conde, também pela ajuda na realização de experimentos na linha de difração P07 do DESY.

Ao professor Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu, por ter acreditado e me incentivado a me candidatar a esta vaga de doutorado. Certamente toda essa experiência mudou minha vida para melhor.

Aos professores Dr. Goro Miyamoto, Dr. Yongjie Zhang e Dr. Tadashi Furuhashi do Instituto para Pesquisa de Materiais da Universidade de Tohoku, que me receberam em seu grupo e com quem tive importantes discussões sobre os resultados de difração síncrotron de raios X. À professora Dra. Maria Jesus Santofimia Navarro e ao professor Dr. Jilt Sietsma da Universidade Tecnológica de Delft, da Holanda, com quem tive valiosas discussões sobre cinética de partição de carbono. Ao Dr. Torben Boll do *Karlsruhe Nano Micro Facility* (KNMF) do Instituto de Tecnologia de Karlsruhe (KIT) da Alemanha, que me possibilitou a incrível experiência de trabalhar com a técnica de *Atom Probe Tomography*.

Ao Dr. Leonardo Wu, pela grande ajuda durante os experimentos na estação XTMS no LNNano/LNLS, Campinas, Brasil. E aos doutores Emad Maawad e Norbert

Shell pelo auxílio durante os experimentos na linha de difração P07 do DESY, Hamburgo, Alemanha.

Ao Dr. Anderson Ariza, que além de ser um exemplo de pesquisador, contribuiu no início deste trabalho com dicas, ensinamentos e compartilhando sua experiência na academia. Ao Dr. Alisson Kwiatkowski da Silva, do *Max Planck Institute for Iron Research GmbH*, Alemanha, pelo auxílio nas medidas e processamentos de dados de *Atom Probe tomography*.

Aos professores da banca de qualificação, professor Dr. André Paulo Tschiptschin e professor Dr. Francisco Gil Coury, pelos valiosos comentários, sugestões e correções fornecidas.

Aos colegas de trabalho do Laboratório de Transformações de fases, em especial aos amigos Luiz Bauri, Pedro Meireles e Henrique Bosquete, pelo companheirismo, discussões, aprendizados e momentos de descontração ao longo desses anos. Ao Dr. Dany Centeno, por toda a ajuda no início do doutorado, em especial à introdução ao uso da ferramenta de dilatométrica.

Ao Antônio Lívio da Silva Nunes (PMT-USP) e à Marina Weinhard (KNMF-KIT) por toda a ajuda técnica, burocrática e também pela amizade.

Aos colegas e amigos feitos durante o intercâmbio: João Oliveira, Jiajia Shen, Vitória Mattos Ferreira, Daniel Ávila, Soroush Aghaeian, Jhon Ochoa Avendano, Segundo Manuel Shagñay Pucha, Gaojie Li e Reshma Sonkusare. Meus mais sinceros agradecimentos por tornarem esses períodos mais leves.

Às antigas amizades feitas durante o mestrado, que continuaram e me apoiaram durante o doutorado: prof. Dra. Tathiane Caminha Andrade, prof. Dr. Yuri Cruz da Silva, prof. Dr. Emerson Miná e Davi Ribeiro.

Aos amigos do FOE, em especial ao Gustavo Carpanez (Algoró), David Uliano (Daviiiiid), Douglas Moura (Grayban) e Lúcia Elena (Elena de Tróia), pela amizade que se iniciou nos tempos de pandemia.

À todos os amigos que me apoiaram e me incentivaram durante esse período de doutorado.

À Capes, pela concessão da bolsa de doutorado e da bolsa de doutorado sanduíche no exterior (projeto PDSE 88887.309512/2018-00).

Ao Centro de Colaboração Internacional do Instituto para Pesquisa de Materiais da Universidade de Tohoku (ICC-IMR), pela concessão da bolsa para realização de estágio de pesquisa na Universidade de Tohoku, Japão.

*“No one is ever born into this world...  
...completely alone.”*

*(Jaguar D. Saul, One Piece, chapter 397, by Eiichiro Oda)*

## RESUMO

Este trabalho tem como caráter científico estudar os fenômenos da evolução microestrutural durante os tratamentos de Têmpera e Revenimento (T&R) e Têmpera e Partição (T&P) em um aço AISI 52100 (100Cr6) modificado com adição de 1,8% p. Si e 1,0%p. Mn. O aço AISI 52100, comumente utilizado em componentes de rolamento, é temperado a partir de uma temperatura de solubilização parcial e revenido a baixa temperatura ( $\approx 200^\circ\text{C}$ ), produzindo uma microestrutura composta de martensita revenida, cementita proeutetóide esferoidizada e uma pequena fração volumétrica de austenita retida ( $\gamma_R$ ) ( $< 0,05$ ). Já o tratamento *T&P*, ainda não aplicado nesse tipo de aço devido a maior complexidade em comparação com aços de baixo carbono, é similar ao tratamento *T&R*, onde o aço é total ou parcialmente solubilizado e em seguida temperado até uma temperatura  $T_T$  entre a temperatura de início ( $M_S$ ) e fim da transformação martensítica ( $M_f$ ), a fim de se produzir uma fração controlada de  $\gamma_R$ . O material é então mantido na mesma temperatura ou aquecido até uma temperatura  $T_P$  e mantido por um tempo  $t_P$  para que o carbono particione da martensita supersaturada em carbono para a  $\gamma_R$ . A principal diferença entre os tratamentos *T&R* e *T&P* é quanto ao produto formado e quanto a temperatura de têmpera usada. A  $T_T$  utilizada no tratamento *T&R* é abaixo ou próxima a  $M_f$ , a fim de se reduzir o percentual volumétrico de  $\gamma_R$ , enquanto que no *T&P*, busca-se manter certa fração volumétrica de  $\gamma_R$ . Enquanto *T&P* evita a formação de carbonetos para o maior enriquecimento em carbono da  $\gamma_R$ , nos tratamentos *T&R* essa precipitação de carbonetos é desejada. O enriquecimento em carbono da  $\gamma_R$  no tratamento *T&P* se torna possível graças a adição de elementos de liga que retardam a cinética de precipitação da cementita, tais como o Si e o Al, possibilitando o enriquecimento da  $\gamma_R$  em carbono, e assim, aumentando sua estabilidade térmica e mecânica. O aumento da estabilidade da austenita melhora algumas propriedades do material, tais como ductilidade, tenacidade e até mesmo desgaste. No entanto, algumas reações competem com o enriquecimento em carbono da austenita, tais como a transformação bainítica e a precipitação de carbonetos. Com o aumento do teor em carbono nos aços, a tendência para a precipitação de carbonetos se torna ainda maior, onde esses consomem parte do carbono disponível para o enriquecimento da austenita retida. Diante disso, busca-se nesse trabalho entender os fenômenos que ocorrem durante os tratamentos *T&R* e *T&P* no aço AISI 52100 modificado, tendo como fase proeutetóide a cementita esferoidizada, essencial para as propriedades finais do aço comercial. Esse trabalho é então dividido de forma a melhor se estudar o efeito dos diferentes parâmetros do tratamento térmico *T&P*. Para isso, foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, difração de elétrons retroespalhados (EBSD), difração síncrotron de raios X (DSRX), dilatométrica, *atom probe tomography* (APT), microdureza e simulação da cinética de partição do carbono. Primeiramente, é apresentado um estudo de diferentes rotas de esferoidização que produzem uma estrutura de partida

similar ao do aço comercial, isto é, cementita esferoidizada em uma matriz martensítica. Em seguida, é realizado um estudo detalhado do efeito da temperatura de revenimento na evolução microestrutural do material temperado, mostrando que a austenita é enriquecida em carbono na faixa de temperaturas entre 250-350 °C, enquanto que a precipitação de cementita nas interfaces  $\alpha'/\gamma$  se inicia em 400 °C, levando à desestabilização e decomposição da  $\gamma_R$  para revenimentos a temperaturas mais elevadas. Também é realizado um estudo detalhado do efeito do tempo de partição à 250 °C, mostrando que o silício evita a formação de cementita para tratamentos de revenimento de até 7200 s, mesmo que haja a precipitação de carbonetos do tipo  $\eta$ . Com base nos resultados obtidos, analisa-se o efeito da temperatura de têmpera no revenimento à 250 °C, mostrando que a  $\gamma_R$  é termicamente estabilizada após 300 s para a condição previamente temperada até 85 °C, enquanto que na condição temperadas a 115 °C há apenas uma estabilização parcial devido ao curto tempo para difusão e homogenização do carbono dentro dos blocos austeníticos. Ainda é mostrado que o tipo de carboneto influencia na cinética de partição de carbono, acelerando a cinética quanto maior for a energia do carboneto presente na martensita. Por fim, avalia-se a decomposição da  $\gamma_R$  durante aquecimento a 10 °C s<sup>-1</sup>, mostrando as faixas de temperaturas em que a austenita é decomposta em bainita, enriquecida e empobrecida em carbono e decomposta no produto eutetóide de ferrita + cementita.

**Palavras-chave:** aço hipereutetóide. aço AISI 52100. têmpera e revenimento. têmpera e partição. decomposição da austenita.

# ABSTRACT

The present work has the scientific purpose of studying the microstructural evolution during Quenching and Tempering (Q&T) and Quenching and Partitioning (Q&P) heat treatments in an AISI 52100 steel (100Cr6) modified with 1.8 wt.% Si and 1.0 wt.% Mn alloying. The AISI 52100 steel, commonly used in bearing components, is usually quenched from an intercritical temperature and tempered at a low temperature ( $\approx 200$  °C), producing a microstructure composed of tempered martensite, spheroidized cementite and a small volumetric fraction of retained austenite ( $\gamma_R$ ) ( $< 0.05$ ). The Q&P heat treatment, which has not yet been applied to this type of steel due to the higher complexity when compared with low carbon steels, is similar to the Q&T heat treatment, where the steel is totally or partially annealed and then quenched to a temperature  $T_Q$  between martensite start and finish temperature, in order to produce a controlled fraction of retained austenite. The material is then held at the same temperature or heated to a temperature  $T_P$  and isothermally heat treated for a time  $t_P$  to allow the carbon partitioning from the carbon supersaturated martensite to the retained austenite. The main difference between Q&T and Q&P is regarding to the quenching temperature used and the phase decomposition product. The  $T_Q$  used in the Q&T is below or near  $M_f$ , in order to reduce austenite volume fraction, while in the Q&P certain austenite volume fraction is essential to allow its stabilization via carbon enrichment. While Q&P avoids the formation of carbides to improve the austenite carbon enrichment, in Q&T the carbide precipitation is desired. The austenite carbon enrichment in the Q&P treatments become possible thanks to the addition of elements that delay the cementite precipitation kinetics, such as Si and Al, increasing the thermal and mechanical stability of austenite. The increased stability of austenite improves material's properties such as ductility, toughness and even wear behavior. However, some competitive reactions, such as bainitic transformation and carbide precipitation, decrease the austenite fraction and stability. With increasing carbon content in steels, the affinity for carbide precipitation becomes even greater, becoming more difficult to control the use of the carbon available to the retained austenite. Therefore, this work aims to understand the phenomena that occur during the Q&T and Q&P treatments in the modified AISI 52100 steel, having spheroidized cementite as the proeutectoid phase, essential for the final properties of commercial steel. The work is then divided in order to better study the effect of Q&P parameters. For this, scanning and transmission electron microscopy, electron backscattered diffraction (EBSD), synchrotron X-ray diffraction (SXRD), dilatometry, atom probe tomography (APT), microhardness and simulation of the carbon partition were carried out. First, a study of different spheroidization routes that produce a starting microstructure similar to the one used for commercial steels is presented, i.e., spheroidized cementite homogeneously dispersed in a martensitic matrix. Then, a detailed study on the effect of tempering temperature in the microstructural evolution of tempered steel

is carried out, showing that austenite is enriched in carbon in the temperature range between 250-350 °C, while cementite precipitation at the  $\alpha'/\gamma$  interfaces starts at 400 °C, leading to destabilization and decomposition of retained austenite for tempering at higher temperatures. A detailed study of the effect of tempering time at 250 °C is also carried out, showing that silicon prevents cementite formation for tempering treatments up to 7200 s, even with  $\eta$  carbide precipitation occurring. Based on the results obtained, the effect of tempering temperature on tempering at 250 °C is analyzed, showing that retained austenite is thermally stabilized after 300 s for the condition previously quenched at 85 °C, while in the one quenched to 115 °C, there is only a partial stabilization of austenite due to the short time for carbon diffusion and homogenization within the austenitic blocks. It is also shown that the type of carbide influences the kinetics of carbon partitioning: with a higher carbide Gibbs energy, the carbon partition kinetics accelerates. Finally, the austenite decomposition during heating at 10 °C s<sup>-1</sup> is analyzed, showing the temperature ranges in which austenite is decomposed into bainite, enriched and depleted in carbon and decomposed in the eutectoid product of ferrite + cementite.

**Keywords:** hypereutectoid steel. AISI 52100 steel. quenching and tempering. quenching and partitioning. austenite decomposition.

## LISTA DE ABREVIACOES

$\Delta FWHM_{\alpha'}^{200}$	<i>full-width at half-maximum variation do pico {200} da martensita</i>
$\Delta FWHM_{\gamma}^{200}$	<i>full-width at half-maximum variation do pico {200} da austenita</i>
$\Delta FWHM_{\gamma}^{311}$	<i>full-width at half-maximum variation do pico {311} da austenita</i>
$\Delta FWHM$	<i>full-width at half-maximum variation</i>
$\mu_{Fe_{CPE\theta}}^{\alpha}$	potencial químico do ferro na ferrita segundo o modelo <i>CPEθ</i>
$\mu_{Fe_{CPE\theta}}^{\alpha}$	potencial químico do ferro na ferrita segundo o modelo <i>CPEθ</i>
$\mu_{Fe_{CPE\theta}}^{\gamma}$	potencial químico do ferro na ferrita segundo o modelo <i>CPEθ</i>
$\mu_C^{\alpha'+\theta}$	potencial químico do C no microconstituente de ferrita + cementita considerando o modelo <i>CCEθ</i>
$\mu_C^{\alpha'+\theta, \text{ orto}}$	potencial químico do C no microconstituente de ferrita + cementita em ortoequilíbrio entre si
$\mu_C^{\alpha'+\theta, \text{ para}}$	potencial químico do C no microconstituente de ferrita + cementita em paraequilíbrio entre si
$\mu_C^{\alpha'+\theta, \text{ critico}}$	potencial químico do C no microconstituente de ferrita + cementita em em condio de partio de carbono nula
$\mu_C^{\alpha}$	potencial químico do carbono na ferrita
$\mu_C^{\gamma}$	potencial químico do carbono na austenita
$\mu_C^{\theta}$	potencial químico do carbono na cementita
$\mu_C^{\alpha', CCE}$	potencial químico do Carbono na ferrita considerando o modelo <i>CCE</i>
$c_{exp}^{\gamma}$	teor em carbono na austenita medido experimentalmente
$c_{orto}^{\gamma}$	teor em carbono na austenita calculado considerando o ortoequilíbrio
$c_{para}^{\gamma}$	teor em carbono na austenita calculado considerando o paraequilíbrio
$\alpha$	ferrita

$\alpha'$	martensita
$\gamma$	austenita
$Fe_3C$	cementita
$\alpha'_R$	martensita revenida
$\gamma_R$	austenita retida
$\theta$	cementita
$\alpha_B$	ferrita bainítica
$\alpha'_f$	<i>fresh martensite</i>
$\Delta f_\gamma$	variação da fração volumétrica de austenita
$\Delta a_\gamma$	variação do parâmetro de rede da austenita
$\Delta U$	variação da energia interna
<b>T&amp;P</b>	têmpera e partição
<b>T&amp;R</b>	têmpera e revenimento
$M_S$	temperatura de início da transformação martensítica
$M_f$	temperatura de fim da transformação martensítica
$C_\gamma$	teor em carbono da austenita
$C_{\alpha'}$	teor em carbono da martensita
$G(Fe_3C)$	energia livre de Gibbs da cementita
$D_C^\gamma$	coeficiente de difusão do carbono na austenita
$D_C^\gamma$	coeficiente de difusão do carbono na austenita
$\bar{c}_\gamma$	teor médio de carbono na austenita
<b>SAE</b>	<i>Society of Automotive Engineers - EUA</i>
<b>TCC</b>	tetragonal de corpo centrado
<b>CCC</b>	cúbica de corpo centrado
<b>CFC</b>	cúbica de faces centradas
<b>APT</b>	<i>atom probe tomography</i>

<b>DRX</b>	difração de raios-X
<b>MEV</b>	microscopia/microscópio eletrônica(o) de varredura
<b>MET</b>	microscopia/microscópio eletrônica(o) de transmissão
<b>HRC</b>	<i>hard Rockwell C</i>
<b>TRIP</b>	<i>transformation induced plasticity</i>
$T_A$	temperatura de austenitização
$T_P$	temperatura de partição
$T_T$	temperatura de têmpera
$C_i$	teor em carbono inicial
$\Gamma_C^\alpha$	coeficiente de atividade Henriano para o carbono na ferrita
$\Gamma_C^\gamma$	coeficiente de atividade Henriano para o carbono na austenita
$X_C^\alpha$	composição da austenita em mol
$X_C^\gamma$	composição da ferrita em mol
$T$	temperatura em Kelvin
$R$	constante universal dos gases
$f_{CPE}^\gamma$	fração de austenita após a partição segundo o modelo CPE
$X_{CPE}^\gamma$	composição molar em C da austenita após a partição segundo o modelo CPE
$C_\gamma^{IC}$	teor em carbono inicial da austenita
$\theta_P$	cementita primária ou proeutetóide
$CCE\theta$	<i>constrained carbon equilibrium with cementite</i>
$A_{hkl}$	parâmetro do index da orientação para policristais cúbicos
$f_\gamma$	fração volumétrica de austenita
$a_{\alpha'}$	parâmetro de rede $a$ da martensita
$\theta_S$	carboneto secundário
$a_\gamma$	parâmetro de rede da austenita

$c_\gamma$	teor em carbono da austenita
$T_S$	temperatura de solubilização
$t_P$	tempo de partição
<b>TU-Delft</b>	<i>Delft University of Technology</i>
<b>IMR</b>	<i>Institute for Materials Research</i>
<b>CPE</b>	<i>Constrained Paraequilibrium</i>
<b>CCE</b>	<i>constrained carbon equilibrium</i>
<b>EBSD</b>	<i>electron backscatter diffraction</i>
<b>AHSSs</b>	<i>advanced high-strength steels</i>
<b>EFE</b>	energia de falha de empilhamento
<b>FIB</b>	<i>Focused Ion Beam</i>
<b>FEG</b>	<i>field emission gun</i>
<b>HV</b>	<i>hard Vickers</i>
<b>DSRX</b>	difração síncrotron de raios X
<b>XTMS</b>	<i>X-ray Scattering and Thermo-Mechanical Simulation</i>
<b>LNLS</b>	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
<b>CNPEM</b>	Centro Nacional de Pesquisas em Energia e Materiais
<b>DESY</b>	<i>Deutsches Elektronen-Synchrotron</i>
<b>FWHM</b>	<i>full-length at half-maximum peak</i>
<b>LaB<sub>6</sub></b>	Hexaboreto de Lantânio
<b>KM</b>	Kostinen-Marburger
<b>LTF</b>	Laboratório de Transformações de Fases
<b>CI</b>	<i>Confidence Index</i>
<b>IQ</b>	<i>Image Quality</i>
<b>ROI</b>	<i>region of interest</i>
<b>SADP</b>	<i>selected area diffraction pattern</i>



## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – (a) Mapa atômico de carbono com iso-superfície de 13 %at. em bainita inferior do aço 100Cr6 austemperado a 260 °C por 2500 s; Perfil de concentração na (b) região de interesse 1 (ROI1) e (c) região de interesse 2 (ROI2); ferrita bainítica ( $\alpha_B$ ): Ferrita bainítica,  $\theta$ : cementita,  $\epsilon$ : carboneto  $\epsilon$  afirmado pelos autores como  $Fe_{2,4}C$ . . . . . 11
- Figura 2 – Resultados de dureza Rockwell C obtidos por Cumino (2005) para dois tipos de tratamentos térmicos no aço rolamento DIN 100Cr6: (i) têmpera e revenimento (por 2h e 4h); e (ii) austêmpera à 220 °C. . . . 13
- Figura 3 – (a) Esquemático do ciclo térmico utilizado por Ramos para o estudo sobre a influência dos carbonetos na tenacidade à fratura da liga AISI 52100. (b) Influência do tempo de revenimento à elevada temperatura e da temperatura de austenitização na tenacidade à fratura do aço AISI 52100 comercial. . . . . 14
- Figura 4 – (a) Esquemático do ciclo térmico utilizado por Marcomini para o estudo sobre a fragilização da martensita revenida. (b) Influência da tenacidade e dureza do aço *Society of Automotive Engineers - EUA* (SAE) 52100 comercial e modificado. . . . . 16
- Figura 5 – Figura esquemática do tratamento de Têmpera e Partição (têmpera e partição (T&P)). temperatura de austenitização ( $T_A$ ), temperatura de têmpera ( $T_T$ ) e temperatura de partição ( $T_P$ ), representam as temperaturas de austenitização, têmpera e de partição, enquanto teor em carbono inicial ( $C_i$ ), teor em carbono da austenita ( $C_\gamma$ ) e teor em carbono da martensita ( $C_{\alpha'}$ ) representam os teores iniciais das fases e os teores finais da austenita e da martensita, respectivamente. . . . . 18
- Figura 6 – Esquemático da condição de (a) Orto-equilíbrio e (b) Para-equilíbrio constrito. . . . . 21
- Figura 7 – Dilatação x Tempo de tratamento isotérmico à 350 °C, 400 °C e 450 °C em: (a) Austêmpera a partir de recozimento à 900 °C por 600s; e (b) Partição à partir de têmpera de 900 °C até 275 °C. Análise de *electron backscatter diffraction* (EBSD) da microestrutura obtida após completa austenitização, têmpera até 275 °C e partição à 450 °C por 10s mostrando: (c) Contraste de fases; e (d) Contraste de banda para a estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) e contraste de orientação para a austenita retida. . . . . 25

Figura 8 – (a) Mapa tridimensional de átomos de C, Fe, Mn e Si das amostras como temperadas, e (b) Perfis de concentração de C, Mn, Si ao longo das setas indicadas no mapa do carbono em (a). As setas vermelhas no mapa do carbono em (a) e no perfil de concentração em (b) indicam a mesma posição. As barras de erro em (b) representam o erro estatístico one-sigma. . . . .	28
Figura 9 – (a) Comparação entre (a) o modelo <i>Constrained Paraequilibrium</i> (CPE) original e (b) o modelo <b>CPEtheta!</b> ( <b>CPEtheta!</b> ), onde: $\alpha$ , ferrita; austenita ( $\gamma$ ), austenita; $\theta$ , cementita; C, elemento carbono, Fe, elemento ferro; X, elemento substitucional; potencial químico do carbono na ferrita ( $\mu_C^\alpha$ ), potencial químico do carbono na austenita ( $\mu_C^\gamma$ ) e potencial químico do carbono na cementita ( $\mu_C^\theta$ ) são os potenciais químicos do carbono na ferrita, austenita e cementita, respectivamente (TOJI; MIYAMOTO; RAABE, 2015). . . . .	29
Figura 10 – Curvas de dilatação para tratamentos de têmpera e partição utilizando diferentes temperaturas de têmpera. As três curvas em cada gráfico se referem ao obtido experimentalmente, calculado com o uso do modelo de densidade de fase e calculado sem a consideração da variação da densidade de fases. . . . .	33
Figura 11 – (a) Esquemático da morfologia considerada na simulação por Nishikawa et al. (2018) de um aço Fe-0,8C com 50% de $\gamma$ e 50% de martensita ( $\alpha'$ ). (b) Esquemático das energias livres e composições das fases no modelo de cinética de partição de carbono com transformação bainítica quando o estado estacionário é atingido. (c) Evolução da posição da interface $\gamma/\alpha_B$ (linha sólida) superposta com a composição da austenita na mesma interface (linha tracejada). . . . .	36
Figura 12 – Microestrutura do material no estado como recebido. As figuras correspondem a diferentes magnificações. . . . .	45
Figura 13 – Ciclos de revenimento usados para promover a dispersão de carbonetos antes da solubilização intercrítica. Os revenimentos foram realizados a 700 °C por períodos de: 0,5, 1, 2, 4 e 8 h. . . . .	45
Figura 14 – Diagrama de fração mássica de fases calculado por meio do método CALPHAD com o uso do software Thermocalc, banco de dados termodinâmicos TCFE9 e composição química do aço dada na Tabela 4. . . .	47
Figura 15 – Microestruturas das condições (a) temperada, e temperada e revenida à 700 °C por: (b) 30 min; (c) 1 h; (d) 2 h; (e) 4 h; (f) 8 h . . . . .	48
Figura 16 – Microestruturas das condições (a) temperada, e temperada e revenida à 700 °C por: (b) 30 min; (c) 1 h; (d) 2 h; (e) 4 h; (f) 8 h . . . . .	49

Figura 17 – Microdureza Vickers após têmpera e têmpera e revenimento a 700 °C por diferentes tempos de tratamento. . . . .	50
Figura 18 – Micrografia eletrônica antes (esquerda) e após (direita) recozimento intercrítico a 865 °C por 1800 s. a) e b) condição A; c) e d) condição B; e) e f) condição C; e g) e h) condição D. . . . .	52
Figura 19 – Micrografia eletrônica de varredura da amostra temperada em nitrogênio líquido mostrando as microtrincas formadas durante a têmpera. . . . .	53
Figura 20 – Ciclo térmico do tratamento de: (a) aquecimento contínuo; e (b) revenimento por 1800 s a diferentes temperaturas. . . . .	59
Figura 21 – Resultado de difração síncrotron mostrando: (a) imagem obtida pelo detector 2D Raionix; (b) conversão da imagem em coordenadas cartesianas; e (c) esquemático de um difratograma obtido a partir da integração da imagem em (b). . . . .	61
Figura 22 – Resultado de difração síncrotron de alta energia mostrando: (a) Imagem obtida pelo detector 2D; (b) Difratograma esquemático obtido a partir da integração da imagem em (a); (c) Difratograma esquemático mostrado em (b) destacando os picos de intensidade muito baixas. . . . .	62
Figura 23 – Curva de transformação martensítica para o resfriamento a partir de 865 °C a 30 °C/s. Linha sólida está relacionado a curva martensítica experimental enquanto as linhas tracejadas preta e vermelha correspondem a fração de martensita e austenita pela temperatura, respectivamente, de acordo com a equação de Kostinen-Marburguer. . . . .	65
Figura 24 – Microestrutura obtida após revenimento a 700 °C por 30 min seguido de solubilização parcial a 865 °C por 30 min e têmpera a temperatura ambiente. Esta é a mesma condição escolhida como melhor rota no capítulo anterior. As figuras (a) e (b) apresentam a mesma microestrutura com diferentes magnificações. A microestrutura consiste de martensita $\alpha_f'$ , cementita esferoidizada e austenita retida (austenita retida ( $\gamma_R$ )). O ataque não foi capaz de proporcionar contraste entre a austenita retida e a martensita. . . . .	66
Figura 25 – Difratograma de alta resolução da condição temperada (Figura 24). A figura interior corresponde a região com tracejado verde. As linhas verticais coloridas se referem a posição dos picos das fases indicadas na legenda de acordo com a literatura. . . . .	67
Figura 26 – Evolução dos picos de difração da austenita {111} e martensita {110} juntamente com a dilatação relativa durante o aquecimento de 25 °C à 500 °C . . . . .	68

Figura 27 – Difractogramas obtidos anteriormente e após o tratamento de revenimento à 350 °C por 1800 s mostrando os picos: (a) $\{111\}_\gamma$ , $\{101\}_{\alpha'}$ e $\{110\}_{\alpha'}$ ; e (b) $\{200\}_{\alpha'}$ e $\{200\}_\alpha$ . Os difractogramas foram normalizados em relação a intensidade máxima de cada um e foram obtidos à temperatura ambiente. . . . .	68
Figura 28 – Evolução dos picos $\{111\}_\gamma$ , $\{110\}_{\alpha'}$ e $\{200\}_\gamma$ durante o tratamento de aquecimento contínuo a partir da temperatura ambiente até 960 °C. A amostra foi previamente tratada à 865 °C e temperada até a temperatura ambiente. . . . .	69
Figura 29 – Evolução da fração volumétrica da austenita e dos parâmetros de rede da austenita e da martensita. A fração volumétrica de austenita foi calculada com base nos picos $\{111\}_\gamma$ , $\{200\}_\gamma$ , $\{110\}_{\alpha'}$ e $\{200\}_{\alpha'}$ . O parâmetro de rede da austenita foi calculado com base no pico $\{111\}_\gamma$ , enquanto o da martensita foi calculado com base no pico $\{110\}_{\alpha'}$ . . . .	70
Figura 30 – Dilatação relativa para (a) os estágios de aquecimento e isotérmico do revenimento; e (b) apenas a etapa isotérmica do revenimento. A etapa isotérmica corresponde as temperaturas de 200, 250, 300, 350, 400, 450 e 500 °C. O tempo de revenimento foi de 1800 s. O ponto zero na dilatação relativa de (b) corresponde ao tempo e comprimento quando a temperatura isotérmica foi atingida. . . . .	71
Figura 31 – Mapas de difração obtidos durante a etapa isotérmica de revenimento na faixa de temperaturas de 200-350 °C. . . . .	72
Figura 32 – Mapas de difração obtidos durante a etapa isotérmica de revenimento na faixa de temperaturas de 400-500 °C. . . . .	73
Figura 33 – Quantificação dos difractogramas obtidos durante a etapa de revenimento <i>in situ</i> mostrando: (a) fração volumétrica de austenita retida; (b) Variação do parâmetro de rede da austenita; e (c) variação do parâmetro de rede da martensita. O cálculo dos parâmetros de rede da austenita e da martensita foram realizados a partir dos picos $\{110\}_\alpha$ e $\{111\}_\gamma$ , respectivamente. Para o cálculo da austenita retida foram considerados os picos $\{110\}_\alpha$ , $\{200\}_\alpha$ , $\{111\}_\gamma$ e $\{200\}_\gamma$ . . . . .	74
Figura 34 – Análise de <i>atom probe tomography</i> (APT) obtida após revenimento à 300 °C por 1800 s mostrando: a) Mapa de carbono na região de interface $\alpha'/\gamma$ ; b) Proximograma ao longo da ponta de APT mostrado em a) para os elementos C, Si, Mn, e Cr; c) Mapa de intensidade para o teor em carbono da área selecionada em a) (demarcada por uma linha tracejada). . . . .	75

- Figura 35 – Análise de APT obtida após revenimento à 400 °C por 1800 s mostrando:  
a) Mapa de carbono da ponta número 1, apresentada com iso-superfície de concentração de carbono de 8% at. na região de interface  $\alpha'/\gamma_R$ ;  
b) Proxigrama para os elementos C, Si, Mn, e Cr ao longo da região de interesse demarcada como um cilindro azul na imagem a); c) Segunda ponta de APT mostrando um mapa qualitativo de carbono e iso-superfície de carbono de 20% at. d) Proxigrama obtido a partir da análise das partículas ricas em carbono em c); e) Mapa de intensidade para o teor em carbono da ponta 2 mostrada em c), realçando a presença dos carbonetos. . . . . 76
- Figura 36 – Difratogramas obtidos anterior e após o tratamento de revenimento. Os difratogramas foram normalizados em relação a intensidade máxima de cada um e foram obtidos à temperatura ambiente. . . . . 77
- Figura 37 – Difratogramas obtidos à 25 °C antes e após os tratamentos de revenimento. As setas em preto indicam as posições dos picos de carbonetos que não estão convoluídos com outras fases. As barras verticais na base do gráfico indicam as posições calculadas das fases:  $\alpha'$  - amarelo;  $\gamma$  - vermelho;  $\theta$  - preto;  $\eta$  - azul. As barras verticais foram normalizadas seguindo as intensidades dos picos de cada fase, ou seja, a barra mais alta da fase  $\eta$  corresponde ao pico de maior intensidade desta fase. . . . 78
- Figura 38 – Micrografia eletrônica de varredura após revenimento por 1800 s a: (a) 200 °C; (b) 250 °C; (c) 300 °C; e (d) 350 °C. . . . . 80
- Figura 39 – Micrografia eletrônica de varredura após revenimento por 1800 s a: (a) 400 °C; (b) 450 °C; e (c) 500 °C. . . . . 81
- Figura 40 – Microdureza, fração volumétrica de austenita e teor em carbono na austenita como função da temperatura de revenimento. O símbolo de estrela vazado refere-se a condição temperada que possui imprecisão no valor calculado devido a omissão do pico  $\{111\}_\gamma$ ,  $\{110\}_\alpha$  e  $\{101\}_\alpha$  devido a convolução entre estes picos, além da convolução entre os outros picos de martensita. Os símbolos "x" vazados na figura se referem ao máximo (interface da austenita) e mínimo (centro da austenita) medido por APT. 82

Figura 41 – Diagrama de fases com os teores de carbono calculados assumindo o modelo <b>CPEtheta!</b> . Os resultados obtidos por difração síncrotron de raios X (DSRX) são mostrados com símbolo de círculos com barras de erro. As barras de erro são relacionadas ao desvio padrão do teor de carbono calculado usando diferentes picos da austenita. Os símbolos de estrela vazada e preenchida são valores obtidos a partir de medidas de APT na interface e no interior da mesma, respectivamente. As linhas sólidas preta e vermelhas são teores de carbono na austenita esperados assumindo equilíbrio e paraequilíbrio, respectivamente. . . . .	91
Figura 42 – Representação esquemática do ciclo térmico de revenimento a 250 °C. Revenimentos interrompidos foram realizados após: 0, 35, 400, 1800 e 7200 s para caracterização <i>ex situ</i> . . . . .	96
Figura 43 – Representação esquemática da configuração utilizada para ensaios de dilatométrica junto a difração síncrotron de alta energia <i>in situ</i> . . . . .	97
Figura 44 – (a) Parâmetro de rede da austenita calculado usando a posição de diferentes planos cristalográficos. Pontos com mesma coloração, se referindo a mesma medida, foram fitados por uma regressão linear e o ponto médio foi usado como valor de parâmetro de rede da austenita ( $a_\gamma$ ). O deslocamento vertical dessas retas estão relacionados ao enriquecimento/empobrecimento em carbono e estresse da rede cristalina. (b) Evolução do parâmetro de rede da austenita. Pontos pretos se referem aos valores de $a_\gamma$ obtidos durante o revenimento, enquanto a linha vermelha representa a contração térmica da austenita durante resfriamento, obtida a partir do fit dos dados de resfriamento com a equação de Van Bohemen. . . . .	99
Figura 45 – Resposta dilatométrica durante a etapa isotérmica de revenimento. O instante em que a amostra atinge 250 °C foi determinado como origem e a dilatação relativa foi calculada com base no comprimento da amostra nesse momento. . . . .	102
Figura 46 – (a) Mapa de intensidades obtido durante a etapa isotérmica de revenimento a partir dos difratogramas de raios X. As linhas sólidas pretas se referem a posição dos picos $\{111\}_\gamma$ e $\{200\}_\gamma$ obtidos após refinamento dos dados de difração. . . . .	103
Figura 47 – (a) Média da evolução do parâmetro de rede da austenita durante revenimento a 250 °C por 0 s. A área sombreada corresponde ao desvio padrão e a linha sólida corresponde à média do parâmetro de rede calculado a partir da posição dos picos austeníticos. (b) Evolução do parâmetro de rede calculado individualmente para cada uma das famílias de planos da austenita. . . . .	104

Figura 48 – Evolução da fração volumétrica e do teor em carbono da austenita durante a etapa isotérmica de revenimento a 250 °C por 7200 s. A linha tracejada de cor preta indica a composição em carbono na austenita calculada à 865 °C pelo método CALPHAD. . . . .	104
Figura 49 – Evolução do parâmetro de rede da martensita calculado a partir do pico $\{211\}_{\alpha'}$ e da resposta dilatométrica da amostra durante a etapa isotérmica de revenimento a 250 °C por 7200 s. Devido a elevada dispersão dos resultados durante os primeiros 90 s, decorrente da presença de baixa tetragonalidade da martensita, foram omitidos os resultados do parâmetro de rede $a$ da martensita ( $a_{\alpha'}$ ) neste período. . . . .	105
Figura 50 – Variação do <i>full-length at half-maximum peak</i> (FWHM) para os picos $\{200\}_{\alpha'}$ e $\{200\}_{\gamma}$ durante o estágio isotérmico de revenimento à 250 °C por 7200 s. . . . .	106
Figura 51 – Micrografias eletrônicas de varredura das condições revenidas a 250 °C por: (a) 0 s, (b) 35 s, (c) 400 s, (d) 1800 s, (e) 7200 s . . . . .	107
Figura 52 – Resultados de EBSD para a condição de revenimento a 250 °C por 7200 s mostrando: (a) mapa de contraste de fases, onde a austenita é mostrada em verde e a martensita em vermelho; (b) mapa de contraste de orientação seguindo a figura de polos inversa da estrutura cúbica; e (c) mapa de contraste de orientação cristalográfica da austenita mãe ( <i>prior austenite</i> )reconstruída seguindo a relação de orientação de Kurdjumov-Sachs. . . . .	108
Figura 53 – Animação da reconstrução 3D da ponta de APT da amostra revenida a 250 °C por 0 s. Pontos pretos se referem aos íons de carbono detectados. . . . .	109
Figura 54 – (a) Reconstrução da ponta de APT da amostra revenida a 250 °C por 0 s. Os pontos pretos se referem aos íons de carbono detectados. (b) Teor de carbono ao longo da região de interesse ( <i>region of interest</i> (ROI)) destacado em (a). . . . .	110
Figura 55 – Animação da reconstrução 3D da ponta de APT da amostra revenida a 250 °C por 1800 s. Pontos pretos são os íons de carbono detectados. Na versão em PDF, essa figura é animada. . . . .	110
Figura 56 – (a) Reconstrução da ponta de APT da amostra revenida a 250 °C por 1800 s. Os pontos pretos se referem aos íons de carbono detectados. (b) Teor de carbono ao longo da região de interesse (ROI) destacado em (a). . . . .	111
Figura 57 – Reconstrução 3-D da ponta de APT da amostra revenida a 250 °C por 7200 s. Pontos pretos referem-se aos íons de carbono detectados. Na versão em PDF, essa figura é animada. . . . .	112

Figura 58 – Reconstrução 3D da ponta de APT após revenimento a 250 °C por 7200 s para os elementos C, Si, Cr e Mn. Destaque para a região inferior, onde há a presença de cementita primária, onde há segregação de C, Mn e Cr, com ausência de Si. Regiões com segregação de carbonos próximas ao centro da amostra não apresentam segregação dos elementos Mn e Cr.	112
Figura 59 – (a) Reconstrução da ponta de APT da amostra revenida a 250 °C por 7200 s. Os pontos pretos se referem aos íons de carbono detectados. (b) Teor de carbono ao longo da região de interesse (ROI) destacado em (a).	113
Figura 60 – Micrografias eletrônicas de transmissão após revenimento à 250 °C mostrando: (a) imagem em campo claro, indicando a presença de partículas de cementita primária; e (b) imagem em campo escuro usando a orientação $(200)_\eta$ , como indicada no padrão de difração de área selecionada inserido na Fig. 60b, mostrando carbonetos do tipo $\eta$ alinhados na placa de martensita delineada em (a).	116
Figura 61 – Fator de anisotropia da austenita durante revenimento a 250 °C por 7200 s. Valores próximos a zero significam menores graus de anisotropia.	118
Figura 62 – Simulação do perfil de carbono para um revenimento a 250 °C considerando a condição: (a) <i>constrained carbon equilibrium</i> (CCE), (b) <i>constrained carbon equilibrium with cementite</i> ( $CCE\theta$ ) com ortocementita e (c) $CCE\theta$ com paracementita.	119
Figura 63 – (a) Composição média de carbono e (b) Desvio padrão dos valores de carbono na austenita para simulação de partição de carbono durante o revenimento a 250 °C considerando as condições CCE, $CCE\theta$ com ortocementita e $CCE\theta$ com paracementita.	121
Figura 64 – (a) Composição média de carbono na martensita e (b) Desvio padrão da composição em carbono na martensita durante simulação de partição de carbono durante revenimento a 250 °C. Foram considerados os modelos CCE, $CCE\theta$ com ortocementita e $CCE\theta$ com paracementita.	122
Figura 65 – Fração volumétrica e teor em carbono da austenita após completa partição de carbono considerando o modelo CCE. As linhas verticais tracejadas indicam as temperaturas escolhidas para análise.	127
Figura 66 – Ciclo térmico de têmpera e partição para diferentes temperaturas de têmpera. TA representa a temperatura ambiente	128
Figura 67 – Evolução da fração volumétrica de austenita retida obtido por difração síncrotron de raios X durante aquecimento até a temperatura intercrítica (865 °C) para todas as amostras analisadas.	129
Figura 68 – Evolução da fração volumétrica de austenita retida e do comportamento dilatométrico das amostras durante a têmpera de 865 °C até temperatura a temperatura de têmpera $T_T$ .	130

Figura 69 – Evolução do: a) comportamento dilatométrico; (b) variação da fração de austenita retida (variação da fração volumétrica de austenita ( $\Delta f_\gamma$ )); (c) variação do parâmetro de rede da austenita retida (variação do parâmetro de rede da austenita ( $\Delta a_\gamma$ )); e (d) variação da largura a meia altura do pico $\{311\}_\gamma$ ( <i>full-width at half-maximum variation do pico <math>\{311\}</math> da austenita</i> ( $\Delta FWHM_\gamma^{311}$ )) durante a etapa de homogeneização na temperatura de têmpera. A ausência de dados em certos períodos é decorrente da mudança de modo de aquisição dos dados de difração, que acaba por causar uma interrupção na aquisição de dados por alguns segundos. . . . .	132
Figura 70 – Evolução do parâmetro de rede da austenita retida durante a etapa isotérmica de revenimento à 250 °C. . . . .	133
Figura 71 – Evolução da fração volumétrica de austenita retida durante a última têmpera. . . . .	133
Figura 72 – Micrografia eletrônica de varredura após revenimento das condições (a) $T_T = 20^\circ\text{C}$ , (b) $T_T = 55^\circ\text{C}$ , (c) $T_T = 85^\circ\text{C}$ e (d) $T_T = 115^\circ\text{C}$ . . . . .	134
Figura 73 – Gráfico de violino (violin plot) mostrando a média (linha preta horizontal) e a densidade de tamanho de blocos e filmes de austenita retida. Foram realizadas medidas apenas na menor secção da austenita, num total de no mínimo 300 blocos/filmes de austenita por medida. . . . .	139
Figura 74 – Perfil de concentração em carbono (% p.) entre $\alpha' +$ cementita ( $\theta$ ) e a austenita para determinados tempos de tratamento isotérmico de revenimento à 250 °C. Esta simulação considera o modelo $CCE\theta$ na condição de paraequilíbrio entre a martensita e o carboneto $\theta$ ( $\mu_C^{\alpha'+\theta, para} = \approx 31 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) para a condição: (a) $T_T = 20^\circ\text{C}$ , (b) $T_T = 55^\circ\text{C}$ , (c) $T_T = 85^\circ\text{C}$ e (d) $T_T = 115^\circ\text{C}$ . . . . .	140
Figura 75 – Teor em carbono médio na (a) austenita e (b) martensita simulados para um revenimento à 250 °C considerando o modelo $CCE\theta$ em paraequilíbrio. . . . .	141
Figura 76 – Temperatura de início da transformação martensítica calculada a partir do teor médio em carbono na austenita obtido por simulação durante o tratamento de revenimento à 250 °C. Esta simulação considera $\mu_C^{\alpha'+\theta, para} = \approx 31 \text{ kJ mol}^{-1}$ . A linha tracejada vertical indica o tempo de 300s, maior tempo de revenimento utilizado nos procedimentos experimentais. . . . .	142

Figura 77 – Temperatura de início da transformação martensítica calculada a partir do teor médio de carbono na austenita obtido por simulação durante o tratamento de revenimento à 250 °C. Esta simulação considera potencial químico do C no microconstituente de ferrita + cementita considerando o modelo CCE $\theta$ ( $\mu_C^{\alpha'+\theta}$ ) = 35 kJ mol <sup>-1</sup> (linhas tracejadas) e $\mu_C^{\alpha'+\theta}$ = 40 kJ mol <sup>-1</sup> (linhas sólidas). A linha tracejada vertical de cor preta indica o tempo de 300 s, maior tempo de revenimento utilizado nos procedimentos experimentais. . . . .	143
Figura 78 – Comportamento dilatométrico e derivada da dilatação em relação a temperatura durante aquecimento contínuo até 700 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C s <sup>-1</sup> . . . . .	148
Figura 79 – (a) Mapa de intensidade dos padrões de difração obtidos durante revenimento em aquecimento contínuo. Cada linha horizontal corresponde a um padrão de difração. As posições dos picos da austenita são indicadas como linhas tracejadas de cor preta. Essas posições foram determinadas através do refinamento dos padrões de difração. Os valores de intensidade foram normalizados e são mostrados em escala logarítmica para uma melhor observação dos picos de menor intensidade. (b) Padrões de difração de temperaturas específicas durante o aquecimento. A temperatura em que foi obtido cada difratograma é mostrado ao lado direito. As barras coloridas verticais se referem às posições das reflexões das fases cementita ( $\theta$ ), martensita ( $\alpha'$ ) e austenita ( $\gamma$ ) obtida da literatura. O <i>background</i> de cada padrão de difração foi movido verticalmente para melhor visualização e interpretação. . . . .	150
Figura 80 – Evolução da (a) fração volumétrica de austenita e (b) parâmetro de rede da austenita durante revenimento em aquecimento contínuo. A linha sólida de cor preta e a área acinzentada em (b) representam a média e o desvio padrão, respectivamente, do parâmetro de rede calculado a partir dos picos $\{111\}_\gamma$ , $\{200\}_\gamma$ , $\{220\}_\gamma$ , $\{311\}_\gamma$ e $\{222\}_\gamma$ . A linha sólida de cor verde representa a derivada da curva em preto, significando a taxa de mudança do parâmetro de rede da austenita com a temperatura. A linha vermelha representa a expansão térmica linear da austenita livre de tensões. A seta de ponta dupla, de cor azul, indica a diferença entre o parâmetro de rede esperado para uma austenita livre de tensões e a obtida experimentalmente à temperatura ambiente. . . . .	151
Figura 81 – Evolução do parâmetro de rede da austenita calculado a partir de diferentes famílias de planos cristalográficos e evolução da fração volumétrica de austenita retida durante a têmpera a partir de 865 °C. Dados obtidos utilizando radiação síncrotron de alta energia. . . . .	153

Figura 82 – Plote de $a_{hkl} \times 3A_{hkl}$ para medidas realizada a determinadas temperaturas. Pontos de mesma cor representam o parâmetro de rede da austenita calculado a uma dada temperatura. As linhas sólidas são regressões lineares dos pontos medidos em cada difratograma. . . . .	154
Figura 83 – Evolução do (a) grau de anisotropia da austenita e (b) largura a meia altura do pico $\{311\}_\gamma$ durante o aquecimento contínuo. As figuras possuem os mesmo limites no eixo x e se encontram alinhadas, para efeito de comparação. . . . .	155
Figura 84 – Evolução do teor em carbono na austenita retida durante o revenimento em aquecimento contínuo. Valores calculados a partir do parâmetro de rede da austenita, obtidos por DSRX, e corrigido para a temperatura ambiente. A linha verde apresenta a taxa de enriquecimento (taxa > 0) ou empobrecimento (taxa < 0) da austenita retida em carbono. . . . .	157
Figura 85 – Procedimento de produção das agulhas de APT apresentando a amostra após: (a) fatiamento do cilindro em placas de dimensão 0,1 x 4 x 10 mm; (b) fatiamento das placas em agulhas com secção de aproximadamente 0,1 x 0,2 mm; (c) montagem das agulhas em <i>cupons</i> de cobre. . . . .	164
Figura 86 – Arranjo da bancada de trabalho para eletropolimento mostrando: (a) O sistema de eletropolimento junto a um estereoscópio; (b) detalhes do arranjo entre a amostra, o eletrólito e o eletrodo; e (c) detalhes do afinamento da agulha vista do estereoscópio. . . . .	165

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Carbonetos de Ferro . . . . .	9
Tabela 2 – Variação da energia interna $\Delta U$ à 0 K e pressão zero para a equação $\Delta U = [U_{Fe_nC_m} - nU_{Fe} - mU_C/(n + m)]$ , considerando o sistema Fe-C.	12
Tabela 3 – Composição química dos aços estudados por Marcomini em %p. Os termos <b>mod</b> e <b>com</b> se referem a <b>modificado</b> e <b>comercial</b> , respectivamente.	16
Tabela 4 – Composição química do aço AISI/SAE 52100 modificado com adição de silício. . . . .	44
Tabela 5 – Microestruturas de partida para a posterior recozimento intercrítico à 865 °C por 1800 s. . . . .	46
Tabela 6 – Composição química do aço para rolamento alto carbono alto silício e composição da austenita calculada supondo equilíbrio termodinâmico com cementita a 865 °C em % p. (% at.). . . . .	58
Tabela 7 – Cálculos termodinâmicos para $a_\gamma$ and $\mu_C^{\alpha'+\theta}$ assumindo ortoequilíbrio, paraequilíbrio e o valor crítico entre enriquecimento e empobrecimento em carbono da austenita. O valor $c_{exp}^\gamma$ foi determinado por difração de raios X. . . . .	101
Tabela 8 – Fração volumétrica e teor em carbono da austenita após o completo tratamento de têmpera e partição. Valores calculados para as temperaturas de têmpera escolhidas para análise de acordo com o modelo CCE. . . . .	127

# SUMÁRIO

<b>I</b>	<b>Fundamentação teórica</b>	<b>1</b>
<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Revisão Bibliográfica</b>	<b>4</b>
2.1	Aços para rolamento: uma breve descrição	4
2.2	Têmpera e Revenido	5
2.3	Carbonetos de transição no sistema Fe-C	9
2.4	Histórico dos recentes desenvolvimentos nos aços AISI 52100	12
2.5	Têmpera e Partição	17
2.5.1	Histórico do tratamento de Têmpera e Partição	18
2.5.1.1	O Primeiro modelo - A proposta da Têmpera e Partição	19
2.5.2	Subsequente Desenvolvimento dos tratamentos térmicos T&P	22
<b>3</b>	<b>Objetivos</b>	<b>38</b>
3.1	Objetivos Gerais	38
3.2	Objetivos específicos	38
<b>4</b>	<b>Divisão dos Resultados</b>	<b>39</b>
<b>II</b>	<b>Resultados</b>	<b>41</b>
<b>5</b>	<b>Estudo de diferentes rotas de esferoidização em um aço com alto teor em silício e adição de manganês</b>	<b>42</b>
5.1	Resumo	42
5.2	Introdução	42
5.3	Materiais e Métodos	44
5.4	Resultados e Discussão	46
5.5	Conclusão	54
<b>6</b>	<b>Efeito da <math>T_R</math> nos fenômenos de partição de carbono e precipitação de carbonetos</b>	<b>55</b>
6.1	Motivação	55
6.2	Introdução	55
6.3	Materiais e Métodos	58
6.3.1	Material	58
6.3.2	Ciclos térmicos	59
6.3.3	Análise microestrutural	59
6.3.4	Difração de raios X	60
6.3.5	Atom Probe Tomography	63
6.4	Resultados	64

6.4.1	Caracterização do estado como temperado . . . . .	64
6.4.2	Decomposição microestrutural durante aquecimento contínuo . . . . .	65
6.4.3	Decomposição microestrutural durante revenimento isotérmico . . . . .	70
6.4.4	Análise microestrutural após o revenimento . . . . .	75
6.4.4.1	Análise da partição de carbono por <i>Atom Probe tomography</i> . . . . .	75
6.4.4.2	Morfologia e características microestruturais dos micro-constituintes observados . . . . .	77
6.5	Discussão . . . . .	82
6.5.1	Decomposição microestrutural durante o aquecimento . . . . .	82
6.5.2	Decomposição microestrutural da estrutura temperada durante aquecimento contínuo . . . . .	83
6.5.3	A tetragonalidade da martensita e sua diminuição durante a redistribuição de carbono . . . . .	84
6.5.4	Decomposição microestrutural durante a etapa isotérmica de revenimento . . . . .	86
6.5.5	Efeito da temperatura de têmpera na microestrutura final . . . . .	88
6.5.6	Partição de carbono - limites termodinâmicos . . . . .	90
6.6	Conclusões . . . . .	92
<b>7</b>	<b>Evolução da microestrutura temperada durante revenimento a baixa temperatura . . . . .</b>	<b>94</b>
7.1	Motivação . . . . .	94
7.2	Introdução . . . . .	94
7.3	Metodologia . . . . .	95
7.3.1	Material . . . . .	95
7.3.2	Métodos experimentais . . . . .	96
7.3.2.1	Ciclos térmicos . . . . .	96
7.3.2.2	Difração síncrotron <i>in situ</i> . . . . .	97
7.3.2.3	Medidas de <i>Atom Probe Tomography</i> . . . . .	100
7.3.2.4	Simulação da Partição de Carbono Durante o Revenimento . . . . .	100
7.4	Resultados . . . . .	101
7.4.1	Observações <i>in situ</i> durante o estágio isotérmico de revenimento . . . . .	102
7.4.2	Segregação de carbono e caracterização microestrutural. . . . .	106
7.5	Discussão . . . . .	113
7.5.1	Segregação e Formação de <i>clusters</i> de Carbono . . . . .	113
7.5.2	Precipitação de Carbonetos de Transição . . . . .	114
7.5.3	Enriquecimento em carbono da austenita . . . . .	117
7.5.4	Cinética de enriquecimento da austenita durante o revenimento . . . . .	118
7.6	Conclusões . . . . .	122
<b>8</b>	<b>Influência da temperatura de têmpera no revenimento à 250 °C . . . . .</b>	<b>124</b>

8.1	Motivação . . . . .	124
8.2	Introdução . . . . .	124
8.3	Metodologia . . . . .	126
8.4	Resultados . . . . .	129
8.5	Discussão . . . . .	135
8.5.1	Primeira têmpera e a influência da homogeneidade da temperatura na evolu�o microestrutural . . . . .	135
8.5.2	Estabiliza�o térmica da austenita retida . . . . .	136
8.5.3	Cinética de parti�o de carbono para diferentes tamanhos de austenita retida . . . . .	138
8.6	Conclusões . . . . .	144
<b>9</b>	<b>Evolu�o da <math>\gamma_R</math> durante revenimento em aquecimento contínuo via DSRX .</b>	<b>145</b>
9.1	Motiva�o . . . . .	145
9.2	Introdu�o . . . . .	145
9.3	Materiais e métodos . . . . .	147
9.4	Resultados e Discussão . . . . .	147
9.5	Conclusão . . . . .	157
<b>10</b>	<b>Conclusões Gerais . . . . .</b>	<b>159</b>
<b>11</b>	<b>Sugestão de Trabalhos Futuros . . . . .</b>	<b>161</b>
	 <b>Apêndices</b>	 <b>162</b>
	<b>APÊNDICE A Procedimento experimental de prepara�o das pontas de APT por eletropolimento . . . . .</b>	<b>163</b>
	<b>APÊNDICE B Lista de Publica�es e Participa�es em Conferências . . . . .</b>	<b>166</b>
	B.1 Publica�es em periódicos como primeiro autor . . . . .	166
	B.2 Publica�es em periódicos em coautoria . . . . .	166
	B.3 Trabalhos apresentados em conferências . . . . .	167
	 <b>Referências . . . . .</b>	 <b>168</b>

## Parte I

### Fundamentação teórica

# 1 INTRODUÇÃO

As ligas Fe-Cr-C têm sido amplamente aplicadas na fabricação de rolamentos para a indústria automotiva devido a suas excelentes propriedades de resistência mecânica e ao desgaste. Para isso, essas ligas são submetidas ao tratamento de têmpera e revenimento (T&R), proporcionando a elevada resistência da martensita, porém com menor fragilidade devido ao revenimento.

Apesar de há muito estudada, esta liga apresenta tenacidade ainda muito baixa, o que levou ao estudo de diferentes tratamentos térmicos e modificações em sua composição química que pudessem melhorar esta propriedade sem que se perdesse resistência mecânica e ao desgaste. Mais recentemente têm sido explorados tratamentos que procuram criar uma fina dispersão de austenita estabilizada à temperatura de trabalho graças à partição de carbono. Dentre estes tratamentos está o de T&P proposto por Speer et al. (2004) e o de austêmpera para formação de bainita, como já estudado por Silva, Cumino e Goldenstein (1996) e Cumino (2005) e nanobainita isenta de carbonetos proposta por Caballero et al. (2002) e Caballero e Bhadeshia (2004). O presente trabalho foca no estudo do tratamento T&P e T&R.

Speer et al. (2004) propôs um tratamento que visa a estabilização da austenita retida através de um ciclo térmico similar ao de têmpera e revenimento. Esse tratamento consiste de duas etapas: na primeira, denominada de têmpera, o material é austenitizado parcialmente na zona intercrítica ou austenitizado completamente e temperado até uma temperatura entre temperatura de início da transformação martensítica ( $M_S$ ) e temperatura de fim da transformação martensítica ( $M_f$ ), proporcionando uma estrutura consistindo de martensita supersaturada em carbono + austenita retida na proporção desejada. Na segunda etapa, denominada de partição, o aço é mantido na temperatura de têmpera ou aquecido à uma temperatura em que a migração do carbono da martensita supersaturada para a austenita retida é favorecida e nenhuma transformação de fases ocorra. Com o maior teor em carbono, a austenita se torna mais estável, melhorando as propriedades de tenacidade e ductilidade.

No Brasil, os aços para rolamento são produzidos a partir de têmpera e revenimento, processo no qual o aço parte de uma estrutura esferoidizada e é parcialmente austenitizado na zona intercrítica para controle da morfologia, tamanho e quantidade de carbonetos. A seguir, o material é temperado em óleo para se formar martensita e aquecido até a temperatura de revenimento para precipitação de carbonetos, aliviando o estresse na rede da martensita e diminuindo sua fragilidade.

Analisando a viabilidade da aplicação do tratamento T&P em aços para rolamento

no Brasil, deparamo-nos com algumas dificuldades no que se refere a rota de processo já existente. A presença de carbonetos proeutetóides muda a cinética de precipitação de fases, diminuindo o teor de carbono da austenita e introduzindo sítios de nucleação que favorecem a precipitação de bainita durante T&P. Dessa forma, a bainita é formada em tempos de tratamento muito menores do que aqueles observados por Bhadeshia e seu grupo. Adicionalmente, o tratamento T&P desenvolvido por Speer leva em conta a presença de apenas duas fases: austenita e martensita. Entretanto, a presença de cementita proeutetóide esferoidizada afeta o comportamento e controle da migração de carbono entre a martensita e a austenita devido a afinidade da cementita pelo elemento intersticial em questão.

Como o tratamento térmico de têmpera e revenimento está mais próximo do de têmpera e partição do que do de austêmpera, no que se refere ao processo e parâmetros de tratamento, T&P se torna um melhor candidato à substituição da rota de processo por se utilizar de parâmetros próximos aos já utilizados nos processos de fabricação no Brasil e podendo garantir melhores propriedades de tenacidade e ductilidade do que os alcançados por T&R. Ademais, o custo de fabricação pode ser reduzido com a redução do tempo e da temperatura de tratamento, características do tratamento de têmpera e partição.

Diante disso, nota-se a importância do estudo do tratamento de têmpera e partição de aços para rolamento, buscando-se assimilar os parâmetros de T&P aos utilizados na rota de fabricação destes materiais no Brasil. Frente a este desafio, busca-se entender os fenômenos que ocorrem durante a têmpera e partição de um aço para rolamento com alto teor em silício, e assim, possibilitar a escolha dos parâmetros que proporcionem a melhor combinação de propriedades para sua aplicação. Além da aplicação industrial, a compreensão da partição de carbono nesse aço com presença de carbonetos esferoidizados possibilita a aplicação deste tipo de tratamento a uma gama de outros materiais de estrutura complexa, assunto ainda em discussão na comunidade científica.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada a fundamentação teórica para a melhor compreensão do tema em termos conceituais e históricos. Inicialmente será apresentado uma breve descrição sobre aços para rolamento (Seção 2.1), abrangendo os aspectos mais básicos do aço em questão. Em seguida, serão apresentados, na Seção 2.2, os principais aspectos do tratamento térmico de têmpera e revenido que é o tratamento mais comum em aços para rolamento de elevado teor em carbono. Além disso, serão expostas suas características e fenômenos envolvidos no tratamento. Com esta base, o leitor será direcionado para a Seção 2.4, onde serão apresentados os trabalhos já realizados em aços para rolamento pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Transformação de Fases da Escola Politécnica da USP, coordenado pelo professor Dr. Hélio Goldenstein. Estes trabalhos compreendem uma parte muito importante no desenvolvimento de novas composições do aço para rolamento que levaram a proposta da presente tese. Em seguida, serão apresentados ao leitor os principais aspectos do tratamento térmico de têmpera e partição (Seção 2.5), sendo este o tratamento térmico proposto para a nova liga em estudo. Por fim, um histórico do desenvolvimento do tratamento térmico de têmpera e partição é apresentado na Seção 2.5.1, partindo desde sua proposta em 2003 por Speer et al. Speer et al. (2003) até os trabalhos mais recentes, publicados pelas principais revistas científicas voltadas para materiais metálicos.

### 2.1 Aços para rolamento: uma breve descrição

Rolamento é definido como "uma peça ou mecanismo utilizados para guiar um movimento de rotação, a fim de reduzir o atrito de deslizamento e diminuir as perdas de energia, como em rolamento de esferas, de agulhas, de cilindros, etc.". Dentre outras funcionalidades, estes componentes também atuam como transmissores de cargas e permitem a precisa localização de componentes. Dessa forma, um rolamento deve suportar carregamento estático e cíclico severo, servindo de forma confiável em ambientes agressivos. Os aços servem bem a esses propósitos, e em diferentes formatos, composições químicas e processamentos, se apresentam como a escolha usual para tais aplicações (BHADESHIA, 2012).

Um breve histórico sobre os aços para rolamento foi publicado por Zaretsky (2012). Em seu artigo, o autor comenta sobre os principais desenvolvimentos que ocorreram desde 1920, dando ênfase ao desenvolvimento do processamento das ligas e suas aplicações. Dentre os diferentes tipos de ligas, chamamos a atenção para as ligas 1C-1,5Cr (% p.), que são utilizadas em temperaturas menores que 150 °C, geralmente endurecidas por meio de tratamentos térmicos, e que serão o principal foco da presente tese. O elevado teor em

carbono destas ligas permite a formação de martensita de alto carbono, e conseqüentemente, elevada dureza e resistência ao desgaste. Porém, isso leva a problemas de fragilidade do material, sendo necessário um bom controle dos tratamentos térmicos a fim de se evitar a falha prematura do rolamento.

Uma das principais ligas metálicas para rolamento de composição base 1C-1,5Cr (% p.), segundo a classificação SAE, é o aço SAE 52100. O tratamento térmico mais comum para esse aço e que fornece as propriedades desejadas para sua aplicação é o de têmpera e revenido. O material é temperado a partir de uma temperatura intercrítica, isto é, no campo em que as fases  $\gamma$  + cementita ( $Fe_3C$ ) se encontram em metaequilíbrio, e em seguida é revenido em temperaturas próximas a 200 °C por aproximadamente 2 h. Dessa forma, a estrutura final é constituída de cementita esferoidizada e martensita revenida ( $\alpha'_R$ ), podendo ou não apresentar  $\gamma_R$ . A etapa de revenimento pode provocar a fragilização devido a decomposição da austenita retida em filmes de  $\theta$  intra e interripas ou intra e interplacas de martensita. A precipitação nestes contornos atua como ponto crítico à propagação de trinca, diminuindo a tenacidade do material. Quanto maior a temperatura de revenimento, maior é a energia para a decomposição da austenita retida. Dessa forma, estes aços são geralmente revenidos a baixas temperaturas (próximas a 200 °C), evitando a formação dos filmes de cementita. Entretanto, tempos maiores são necessários para se atingir o grau de revenimento desejado.

Recentemente, essa classe de aços tem ganhado nova atenção devido a possibilidade de se atingir diferentes microestruturas e propriedades com a adição de elevados teores em silício. Este elemento retarda ou até mesmo inibi a formação de cementita, possibilitando o desenvolvimento de novas rotas de tratamento térmico para que as propriedades sejam melhoradas. Dentre as principais novas rotas de tratamento térmico, duas se destacam: (i) têmpera e partição, originalmente proposta por Speer et al. (2003), que visa a estabilização da austenita retida formada no processo de têmpera através do enriquecimento em carbono; e (ii) austêmpera a baixa temperatura, que visa a formação de  $\alpha_B$  e austenita retida ambas em ripas de tamanho nanométrico (CABALLERO et al., 2002; CABALLERO; BHADESHIA, 2004), sendo recentemente explorada por Sourmail et al. (2017b), Sourmail et al. (2017a) para aplicações em rolamentos. Ambos os tratamentos térmicos serão mencionados com mais detalhes neste trabalho, com ênfase para o tratamento de têmpera e partição.

## 2.2 Têmpera e Revenido

Segundo Smith (1993, p.65) o revenimento é um processo em que o aço martensítico é aquecido a uma temperatura abaixo da faixa de transformação austenítica, isto é, abaixo da temperatura  $A_1$ , para tornar o material mais dúctil. Esse tratamento térmico de

revenido permite a formação de martensita revenida de acordo com a reação mostrada na Equação (2.1):



onde *fresh martensite* ( $\alpha'_f$ ), ou martensita fresca, é a martensita que se formou a partir da etapa de têmpera, de estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC), apresentando alta densidade de discordâncias e tensões internas. ferrita ( $\alpha$ ) possui estrutura CCC, enquanto que a  $Fe_3C$  é uma fase de estrutura cristalina ortorrômbica, muitas vezes simbolizada com o símbolo grego  $\theta$  (ABDALA, 2018, 319-320p).

Em resumo, o aço é aquecido até uma temperatura de solubilização completa ou intercrítica, temperado até uma determinada temperatura para formação de martensita, e posteriormente aquecido até uma temperatura de revenimento onde a reação da Equação (2.1) ocorre. Apesar de bem simplificada, as explicações de Abdala (2018), Smith (1993) não mostram o quão complexo este tipo de tratamento térmico pode ser. Dentre os parâmetros envolvidos neste tipo de tratamento, destacam-se:

- Temperatura de solubilização: determina quais fases estarão presentes inicialmente e sua fração volumétrica, se considerado que o tempo de solubilização é suficiente para se atingir o equilíbrio<sup>1</sup>;
- Temperatura de têmpera: determina a fração de martensita formada na etapa de têmpera;
- Temperatura de revenimento: Determina a cinética e os tipos de produtos gerados da decomposição da microestrutura de têmpera;
- Tempo de revenimento: Limita o período de tratamento e, conseqüentemente, o quanto as reações de revenido ocorrerão.

Estes parâmetros afetam os fenômenos característicos que ocorrem no revenido, podendo prolongar, encurtar ou até mesmo omitir alguns desses fenômenos. Cheng et al. (1988) citam os 4 fenômenos característicos do revenido como:

---

<sup>1</sup> Em aços hipoeutetóides, temperaturas acima da  $A_3$  levam à completa austenitização, enquanto temperaturas de solubilização entre  $A_1$  e  $A_3$  levam a uma determinada fração de ferrita proeutetóide que não se transformará na etapa seguinte. Em aços hipereutetóides, completa austenitização é alcançada a temperaturas acima da  $A_{cm}$ , enquanto que cementita proeutetóide é formada se a solubilização ocorre entre as temperaturas  $A_1$  e  $A_{cm}$ .

- a) Redistribuição de carbono, podendo essa estar relacionada à: (i) segregação de carbono para defeitos de rede, tais como as discordâncias; e/ou (ii) formação de *clusters* de carbono na matriz martensítica;
- b) Precipitação de carbonetos de transição, tais como carbonetos  $\epsilon$  e  $\eta$ , a partir de *clusters* de átomos de carbono na matriz martensítica. Esse fenômeno também é conhecido como primeiro estágio do revenido;
- c) Decomposição da austenita retida em ferrita e cementita, também conhecido como segundo estágio do revenido;
- d) Evolução dos *clusters* de carbono e carbonetos de transição para cementita;

Durante a têmpera de uma aço que possui  $M_S$  acima da temperatura ambiente, átomos de carbono se redistribuem durante um breve período. Esse processo é também chamado de auto-revenimento (SPEICH; LESLIE, 1972). Inicialmente, a martensita formada durante a têmpera possui elevada densidade de discordâncias, que por sua vez apresentam campos de tensões ao redor das mesmas, criando sítios de mais alta energia que atraem átomos de carbono a fim de diminuir a energia do sistema. A segregação do carbono como etapa inicial do processo de revenimento já foi há muito estudada por Miller, Beaven e Smith (1981). Os autores realizaram têmpera seguida de revenimento por 24 h à temperatura ambiente em um aço com 3,47 % at. C (0,78 % p. C) <sup>2</sup>. Através da técnica APT, os autores identificaram uma matriz martensítica de 2,7 %at. C enquanto *clusters* de 6,9 %at. C foram encontrados nas interfaces das maclas da martensita. Esses *clusters* se enriquecem cada vez mais, até atingirem concentrações tão elevadas quanto 24 % at. em tratamentos de revenido de 1 h a 160 °C. Neste último caso, provavelmente há formação de cementita, pois sua fórmula estequiométrica  $Fe_3C$  indica uma concentração de 25 %at. C. Isso leva à outra constatação: mesmo a temperaturas muito baixas, há a formação de cementita em aços de alto carbono sem adição de silício para um curto tempo de revenimento. A formação de cementita diminui o carbono disponível para difusão para a austenita, conseqüentemente diminuindo seu potencial para estabilização. Logo, sua formação na etapa inicial do processo se torna indesejável quando o objetivo é o enriquecimento da austenita retida no mesmo elemento.

Olson e Cohen (1983) propõem a ocorrência de dois estágios, nomeado pelos autores, de envelhecimento, anterior aos conhecidos estágios do revenido. O primeiro estágio envolve a formação de aglomerados de átomos de carbono em sítios octaédricos

---

<sup>2</sup> Neste trabalho, será de fundamental importância o uso e/ou comparação dos resultados obtidos por técnicas e equações empíricas que fornecem composição em percentual atômico ou em massa. Assim, sempre que disponível, será discriminado ambas as composições para melhor compreensão e comparação.

orientados. Essa observação é semelhante a afirmada anteriormente por Speich e Leslie (1972). A segunda etapa de envelhecimento, dita por Olson e Cohen (1983), é associada com a modulação da martensita maclada contendo regiões de elevado teor em carbono, que podem ser interpretadas como aglomerados de carbono em estágio de evolução em carbonetos de transição ou aos próprios carbonetos de transição de interface coerente. Os fenômenos descritos por Speich e Leslie (1972) e por Olson e Cohen (1983) parecem se referir ao mesmo fenômeno que antecede o primeiro estágio de revenido. Em trabalho sobre análise dilatométrica e calorimétrica durante o revenido, Cheng et al. (1988) encontrou que, enquanto a segregação dos átomos de carbono para as discordâncias e contornos de macla leva a uma leve contração do material (aproximadamente -0,05 %), durante formação de *clusters* de carbono não há a ocorrência de aparente mudança de comprimento.

O primeiro estágio do revenido envolve a precipitação de carbonetos de transição tais como  $\epsilon$  e  $\eta$  (CHENG et al., 1988). Esse fenômeno tende a ocorrer em baixas temperaturas (80-180 °C) e causa uma contração no material de aproximadamente -0,54 % (JUNG; LEE; LEE, 2009). Sua precipitação em aços de alto carbono ocorre na estrutura modulada da martensita, substituindo essa estrutura de forma gradual (NAGAKURA et al., 1983; TAYLOR et al., 1989). Quanto aos aços de baixo carbono, a formação de tais carbonetos de transição nem sempre ocorre. Speich e Leslie (1972) mostram que as discordâncias da martensita atuam como sítios, para onde migram os átomos de carbono, os quais saturam com teor de aproximadamente 0,2 %p. C. Dessa forma, aços com teor menor do que esse não apresentam precipitação devido à partição total do carbono para as discordâncias. Isso também é uma explicação possível do por que a tetragonalidade da martensita não é detectada para aços com teores menores do que 0,2 %p. C.

O segundo estágio do revenido se refere à decomposição de austenita retida e, logicamente, está restrita aos aços que possuem alguma fração volumétrica desta fase após a etapa de têmpera (SPEICH; LESLIE, 1972). Tal fenômeno ocorre a temperaturas maiores do que as do estágio 1, e tende a causar uma expansão do material visto que a austenita se decompõe em fases de menor densidade (ferrita + cementita) (CABALLERO; GARCÍA-MATEO; García De Andrés, 2005; JUNG; LEE; LEE, 2009). Em análise calorimétrica, Cheng et al. (1988) mostraram que o valor encontrado para a energia de ativação da decomposição da austenita indicaria que a taxa de decomposição é controlada pela difusão de carbono na austenita. Assim, quanto maior a temperatura, mais rápida será a decomposição desta fase.

Por fim, mas não menos importante, o terceiro estágio do revenido está relacionado à conversão dos carbonetos de transição em cementita (SPEICH; LESLIE, 1972). Esse processo é acompanhado por uma grande contração do material. Segundo Mittemeijer et al. (1986), tanto a difusão dos átomos de ferro pelas discordâncias (*pipe diffusion*) como a difusão volumétrica controlam a taxa de formação de cementita.

De forma resumida, esses são os estágios do revenido e que serão frequentemente abordados ao longo do texto. Apesar de bem definidos, a ocorrência de mais de um fenômeno de forma simultânea ocorre frequentemente. Entretanto, o conhecimento dos estágios e a ordem frequentemente observada ajudam no entendimento dos fenômenos que ocorrem em novas rotas de tratamentos térmicos.

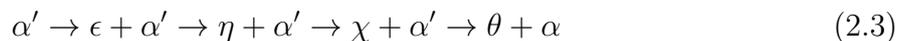
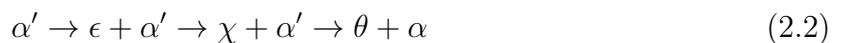
## 2.3 Carbonetos de transição no sistema Fe-C

A influência dos carbonetos no sistema Fe-C não está ligada somente à presença da cementita. Carbonetos considerados de transição, tais como  $\eta$ ,  $\chi$  e  $\epsilon$  também podem ser encontrados nesse sistema. Cada um desses carbonetos possui sua própria estequiometria aproximada e estrutura cristalina, como mostrado na Tabela 1. Segundo Jack e Jack (1973), a sequência de transformação dos carbonetos no revenido se dá de acordo com a Equação (2.2), enquanto Dirand e Afqir (1983 apud BHADESHIA; CHINTHA; LENKA, 2019, p. 1301) inserem o carboneto  $\eta$  na sequência de transformação dos carbonetos no revenido (Equação (2.3)).

Tabela 1 – Carbonetos de Ferro

Carboneto	Composição aproximada	Grupo espacial
<b>Cementita</b>	$\text{Fe}_3\text{C}$	Ortorrômbico - Pnma
<b>Carboneto-<math>\epsilon</math></b>	$\text{Fe}_{2,4}\text{C}$	Hexagonal P63/mmc ou P6322
<b>Carboneto-<math>\chi</math></b>	$\text{Fe}_{2,2}\text{C}$	Monoclínico - C2/c
<b>Carboneto-<math>\eta</math></b>	$\text{Fe}_2\text{C}$	Ortorrômbico - Pnnm

Fonte: (BHADESHIA; CHINTHA; LENKA, 2019)



De acordo com a Tabela 1 e as Equação (2.2) e Equação (2.3), Bhadeshia, Chintha e Lenka (2019) citam que o primeiro tipo de carboneto que se forma ( $\epsilon$ ) possui estrutura hexagonal e uma estequiometria com a maior concentração de carbono dentre os carbonetos citados: dois átomos de ferro para um de carbono. Com o decorrer da reação de revenido, ocorre uma redução do carbono dissolvido no carboneto, seguindo a sequência de transformação em carboneto  $\eta$ ,  $\chi$  e por fim,  $\theta$ . Entretanto, diversos autores não concordam quanto a formação de alguns tipos de carbonetos de transição ou até mesmo em sua estequiometria, pois além da dificuldade de se detectar esses carbonetos devido ao seu tamanho muito pequeno, suas estequiometrias também são muito próximas.

Morra, Böttger e Mittemeijer (2001) afirmam que concentrações de carbono acima de 1 %p. leva à precipitação do carboneto  $\eta$  diretamente a partir da martensita supersaturada e que o carboneto  $\epsilon$  é observado apenas nos primeiros estágios do revenimento em aços com concentrações menores do que 1 %p. Barrow, Kang e Rivera-Díaz-Del-Castillo (2012) encontraram carboneto  $\epsilon$  após revenimento de 15 minutos a 160 °C em um aço 100Cr6 (1 %p. de C), enquanto que o carboneto  $\eta$  só foi encontrado após revenimento por 2 horas na mesma temperatura. A preferência à formação do carboneto  $\epsilon$  frente ao  $\eta$  é justificável, pois em seu experimento os autores solubilizaram o material no campo de fases  $\gamma + \theta$ , ou seja, a composição da austenita é menor do que 1 %p., estando de acordo com o proposto por Bhadeshia, Chinthia e Lenka (2019).

Song et al. (2013) encontraram *clusters* de carbono com morfologia e composição semelhantes a carbonetos de transição em um aço 100Cr6 austemperado a 260 °C por 2500 s, como mostra a Figura 1. Nota-se que de uma mesma agulha de APT foi encontrado tanto *clusters* de composição química correspondente à cementita como de carbonetos de transição (no caso identificado como sendo carboneto  $\epsilon$ ). A região identificada como carboneto  $\epsilon$  (*Region of interest 2* - ROI 2) apresenta composição máxima de aproximadamente 30 % at., correspondendo a uma estequiometria aproximada de  $\text{Fe}_{2,3}\text{C}$ . Não é possível observar a variação nos elementos substitucionais, mostrando que a 260 °C a precipitação ocorre em modo de paraequilíbrio<sup>3</sup>. Em austêmpera a 500 °C por 1200 s, Song et al. (2013) encontraram bainita superior com carboneto do tipo  $\theta$ . Nessa temperatura, foi identificado um maior teor de substitucionais na região da interface martensita/cementita. A interface é altamente enriquecida em silício, impedindo o posterior crescimento da cementita. Chegou-se a conclusão que foi atingido o *non-partitioning local equilibrium/negligible partitioning local equilibrium*<sup>4</sup> (equilíbrio local insignificante) a 500 °C.

Em aços com alto teor em carbono, os contornos de macla da martensita, que consistem de uma série de discordâncias em hélice, são enriquecidos em carbono para reduzir as deformações de rede com a matriz e acabam atuando como um reservatório de soluto que ajuda na precipitação e crescimento do carboneto  $\epsilon$  (MILLER; BEAVEN; SMITH, 1981). No estado inicial de revenimento, carbono é removido da matriz, levando a uma diminuição da resistência mecânica. Porém, esse fenômeno é contrabalanceado com a formação dos carbonetos, que tendem a proporcionar um pequeno aumento na resistência mecânica. Com a continuação do revenimento, tais partículas crescem e ficam cada vez mais espaçadas e posteriormente evoluem em carbonetos metaestáveis – cementita, no caso

<sup>3</sup> Modo de transformação de fases que assume que somente os elementos intersticiais se redistribuem por difusão de longo alcance, enquanto os elementos de liga substitucionais são considerados a estarem congelados na rede.

<sup>4</sup> Modo de transformação de fase no qual os elementos intersticiais particionam de acordo com o equilíbrio local e os elementos substitucionais se redistribuem apenas a curto alcance.

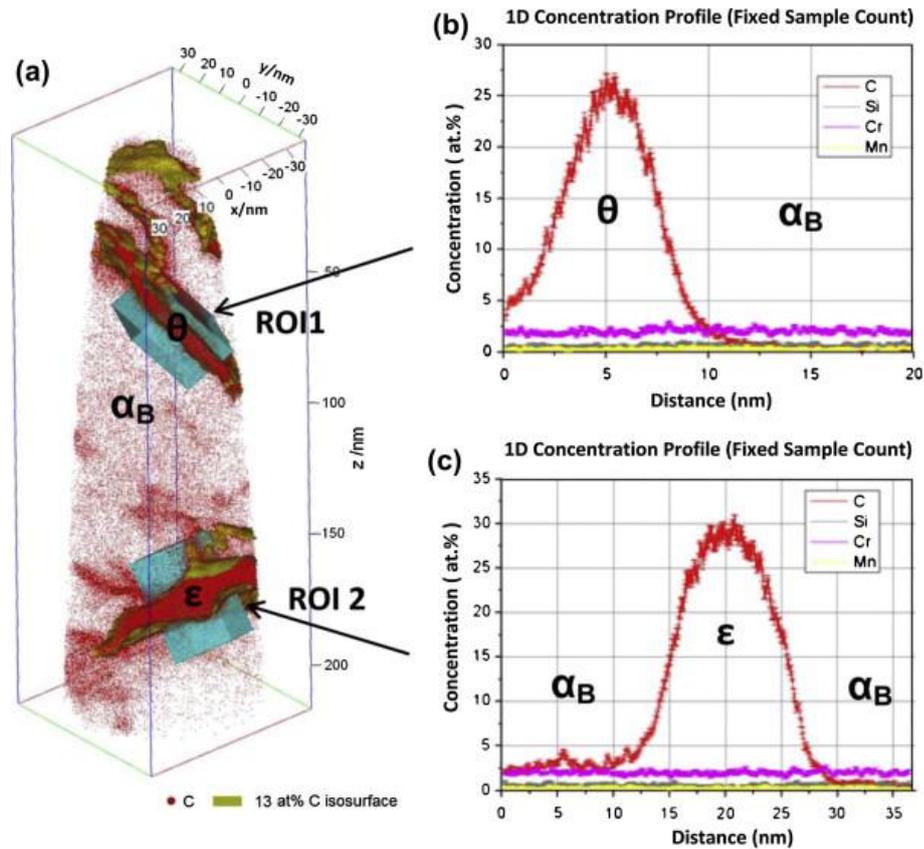


Figura 1 – (a) Mapa atômico de carbono com iso-superfície de 13 %at. em bainita inferior do aço 100Cr6 austemperado a 260 °C por 2500 s; Perfil de concentração na (b) região de interesse 1 (ROI1) e (c) região de interesse 2 (ROI2);  $\alpha_B$ : Ferrita bainítica,  $\theta$ : cementita,  $\epsilon$ : carboneto  $\epsilon$  afirmado pelos autores como  $\text{Fe}_{2,4}\text{C}$ .

Fonte: (SONG et al., 2013).

do aço AISI 52100. Os carbonetos  $\theta$ , incoerentes com a matriz, aumentarão a resistência por meio do mecanismo de Orowan. Os carbonetos  $\epsilon$  e  $\eta$ , entretanto, possuem certo grau de coerência com a matriz e aumentarão a resistência por meio de mecanismos de coerência (GLADMAN, 1999).

Cálculos utilizando o modelo *Ab initio* são geralmente utilizados como ferramentas indicativas da ordem de estabilidade termodinâmica dos carbonetos. A Tabela 2<sup>5</sup> lista a mudança na energia interna quando cada um dos carbonetos é formado a partir do ferro e do carbono. Para efeito de comparação da estabilidade dos carbonetos, temos que quanto maior a variação da energia interna ( $\Delta U$ ), menor será a estabilidade do carboneto. Dessa forma, percebemos que, ao menos na temperatura do zero absoluto, a cementita não será o carboneto de equilíbrio.

Como veremos na próxima seção, o tipo de carboneto e sua cinética de formação e

<sup>5</sup> Esses são cálculos que consideram a formação de carbonetos como fases isoladas, a partir do constituinte atômico.

Tabela 2 – Variação da energia interna  $\Delta U$  à 0 K e pressão zero para a equação  $\Delta U = [U_{Fe_nC_m} - nU_{Fe} - mU_C/(n + m)]$ , considerando o sistema Fe-C.

Carbonetos	$\Delta U/\text{kJ mol}^{-1}$	Referencia
<b>Cementita <math>\text{Fe}_3\text{C}</math></b>	5,38	(JANG; KIM; BHADESHIA, 2009) (JANG; KIM; BHADESHIA, 2010) (KIM et al., 2010)
<b>Cementita <math>\text{Fe}_3\text{C}</math></b>	5,89	(HALLSTEDT et al., 2010)
<b>Cementita <math>\text{Fe}_3\text{C}</math></b>	5,60	(KONYAEVA; MEDVEDEVA, 2009)
<b>Cementita <math>\text{Fe}_3\text{C}</math></b>	5,21	(KONYAEVA; MEDVEDEVA, 2009)
<b>Cementita <math>\text{Fe}_3\text{C}</math></b>	2,51	(FANG; HUIS; ZANDBERGEN, 2011)
<b>Carboneto - <math>\epsilon</math></b>	6,23	(JANG; KIM; BHADESHIA, 2010)
<b>Carboneto - <math>\epsilon</math></b>	4,26	(LIU et al., 2017b)
<b>Carboneto - <math>\eta</math></b>	4,00	(LIU et al., 2017b)
<b>Carboneto - <math>\eta</math></b>	1,68	(FANG; HUIS; ZANDBERGEN, 2011)
<b>Carboneto - <math>\chi</math></b>	2,45	(FANG; HUIS; ZANDBERGEN, 2011)

Fonte: (BHADESHIA; CHINTHA; LENKA, 2019)

dissolução afetará de forma direta nos fenômenos de partição de carbono. Entretanto, dados termodinâmicos sobre esses carbonetos ainda são escassos e, algumas vezes, controversos. Esforço será dado a fim de que os mesmos sejam identificados e que sua influência nos fenômenos de partição e revenimento seja explicada da forma mais coerente possível.

## 2.4 Histórico dos recentes desenvolvimentos nos aços AISI 52100

Com o objetivo de retardar a cinética de precipitação da cementita nesses aços, elevando a temperatura para ocorrência da fragilização da cementita revenida e assim estender a gama de aplicações para esse material, o grupo de pesquisas do Laboratório de Transformações de Fases do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade de São Paulo, coordenado pelo professor Dr. Hélio Goldenstein, iniciou estudos com a liga SAE 52100, similar ao aço DIN 100Cr6, e modificações desta a partir da adição de silício e manganês.

Cumino (2005) realizou um estudo comparativo das características mecânicas e microestruturais do aço para rolamento DIN 100Cr6 tratado pelos processos de têmpera e revenido e também austêmpera. Partindo de uma estrutura previamente esferoidizada, Cumino realizou austenitização no campo de fases  $\gamma + \text{Fe}_3\text{C}$ , à 860 °C por 30 min, seguido de: (i) têmpera em óleo e revenimento a diferentes temperaturas e tempos; ou (ii) austêmpera à diferentes temperaturas e tempos. A Figura 2 apresenta alguns dos resultados de dureza obtidos por Cumino, mostrando que a dureza diminui conforme a temperatura de revenimento aumenta. Segundo o critério de dureza mínima de 60 *hard Rockwell C* (HRC) que Cumino expõe para a aplicação deste aço como componente de rolamento, temperaturas de revenimento maiores que 250 °C devem ser evitadas em

revenimentos de 2 h, enquanto que essa temperatura crítica diminui para 230 °C quando o revenimento é realizado em 4 h. Um resultado interessante de Cumino é que houveram parâmetros de austêmpera que propiciaram dureza acima de 60 HRC, pois em geral, o tratamento de austêmpera propicia menor dureza e maior ductilidade em comparação com tratamentos de têmpera e partição. Devido a similaridade na microestrutura resultante, não foi possível relacionar as características das fases presentes com a dureza. Dessa forma, seria preciso técnicas mais sofisticadas, tais como difração de raios-X (DRX) *in-situ*, microscopia/microscópio eletrônica(o) de transmissão (MET) e APT<sup>6</sup> para avaliar as pequenas mudanças na microestrutura e seu efeito na dureza e outras propriedades do material.

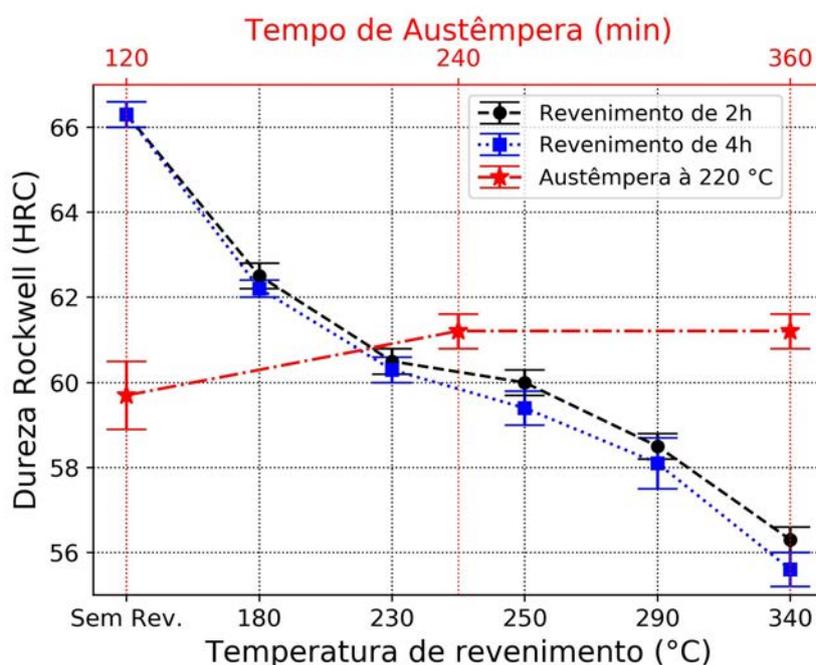


Figura 2 – Resultados de dureza Rockwell C obtidos por Cumino (2005) para dois tipos de tratamentos térmicos no aço rolamento DIN 100Cr6: (i) têmpera e revenimento (por 2h e 4h); e (ii) austêmpera à 220 °C.

Fonte: Adaptado de Cumino (2005).

Além dos ensaios de dureza, Cumino (2005) realizou ensaios de resistência ao impacto Charpy, resistência à fadiga por flexão rotativa e de resistência à flexão 3 pontos com entalhe Chevron. Para corpos de prova Charpy em acordo com a norma de ensaios, os valores obtidos se mostraram muito baixos e de pequena variação entre os tratamentos térmicos. Assim, foram realizados corpos de prova sem entalhe. Entretanto, a grande dispersão dos resultados levou a impossibilidade de comparação entre as variáveis dos

<sup>6</sup> A partir daqui, o leitor pode relacionar o termo "técnicas mais sofisticadas" às técnicas: microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios X *in situ* e *atom probe tomography*

tratamentos térmicos. Os resultados de resistência à fadiga por flexão rotativa mostraram que quanto menor a temperatura de revenimento, maior o número de ciclos até a ruptura, ao passo que os corpos de prova tratados por austêmpera mostraram maior vida em fadiga que os tratados por têmpera e revenimento. Quanto aos resultados de resistência à flexão 3 pontos, apesar de terem apresentado grande dispersão, houve uma tendência do aumento da força máxima para ruptura com o aumento da temperatura de revenimento. Esse comportamento pode ser explicado pelo efeito que o revenimento tem na tenacidade dos aços, reduzindo as tensões internas na martensita e assim diminuindo sua fragilidade.

Em trabalho de dissertação de mestrado, Ramos (2010) investigou rotas de tratamento térmico não convencionais em um aço 52100, com o objetivo de otimizar a tenacidade à fratura e manter a dureza na faixa especificada para rolamentos. A estratégia usada por Ramos foi de refinar os carbonetos presentes na matriz martensítica e de reduzir o teor de carbono da mesma, tornando-a menos frágil. Os tratamentos térmicos propostos por Ramos, assim como os resultados de tenacidade à fratura obtidos, são apresentados na Seção 2.4.

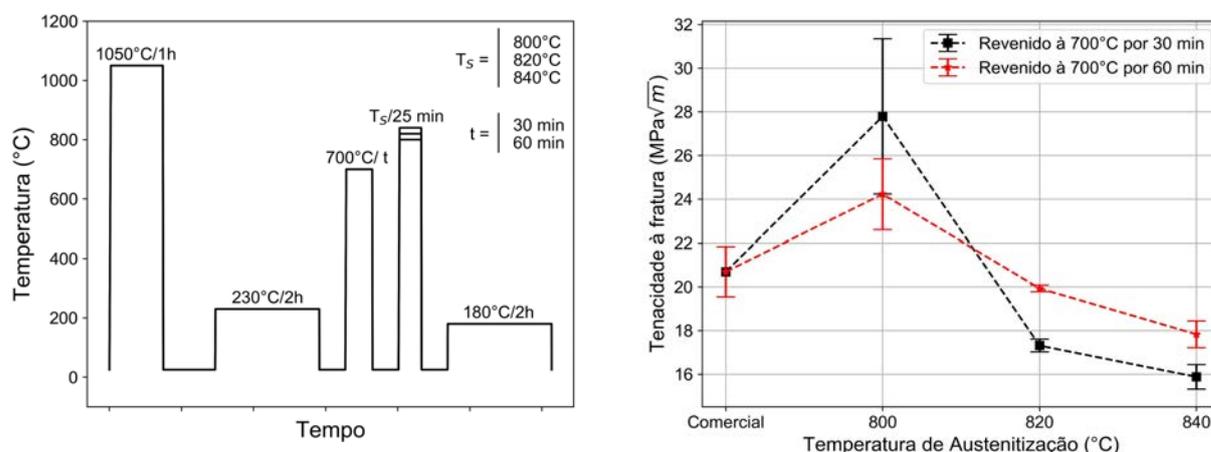


Figura 3 – (a) Esquemático do ciclo térmico utilizado por Ramos para o estudo sobre a influência dos carbonetos na tenacidade à fratura da liga AISI 52100. (b) Influência do tempo de revenimento à elevada temperatura e da temperatura de austenitização na tenacidade à fratura do aço AISI 52100 comercial.

Fonte: Adaptado de Ramos (2010).

O início do ciclo térmico proposto por Ramos (2010) (Figura 3a) consiste de austenitização completa à 1050 °C seguida de têmpera em óleo, revenido à 230 °C por 2 horas para alívio de tensões, e resfriamento ao ar. Ao fim desse ciclo, espera-se que a estrutura seja composta de martensita revenida + austenita retida. A partir de então, o ciclo térmico segue para um revenimento à 700 °C em duas condições: 30 min; e 60 min. Logo após, é realizada a austenitização na temperatura de: 800 °C; 820 °C; e 840 °C, seguido de têmpera e por fim, revenimento à 180 °C por 2 horas. Observa-se que o ciclo térmico utilizado por Ramos é uma tentativa bem sucedida de obtenção de

carbonetos esferoidizados à um menor tempo de tratamento térmico, quando comparado aos tratamentos convencionais de esferoidização, pois após a primeira têmpera, espera-se que o carbono esteja bem distribuído na matriz, fazendo com que o revenimento à 700 °C promova a precipitação de carbonetos de forma homogênea na matriz martensítica. A temperatura de austenitização, por sua vez, atua como controladora tanto da fração de carbonetos como da composição da austenita, pois quanto maior a temperatura na zona intercrítica de um aço hipereutetóide, menor é a fração de carbonetos e maior a composição da austenita em carbono. Vale ressaltar que um dos tratamentos comumente utilizado nesse aço quando aplicado como rolamento consiste em austenitização parcial (realizada à 840 °C por 25 min), seguida de têmpera e revenimento à baixa temperatura (realizado a 180 °C) por 2 horas, o que também foi realizado por Ramos para efeito de comparação.

Os tratamentos propostos por Ramos proporcionaram tamanho de carbonetos menores do que 0,4  $\mu\text{m}$ , enquanto que o tratamento convencional proporcionou a formação de carbonetos com diâmetro médio de 0,9  $\mu\text{m}$ . Todos os tratamentos resultaram em valores de dureza dentro da faixa requerida para aplicação em rolamento. Logo, as discussões se concentram nos resultados de tenacidade, mostrada na Figura 3b.

A Figura 3b mostra que apenas as duas condições austenitizadas à 800 °C apresentaram valores de tenacidade acima do aço comercial. Nota-se também que o maior tempo de revenimento a 700 °C proporciona um aumento no valor de tenacidade à fratura quando realizada subsequente austenitização à 820 °C ou 840 °C por 25 min. A condição de solubilização a 800 °C não apresenta diferença significativa entre os tempos de revenimento à 700 °C, logo, não há como afirmar que houve um comportamento contrário aos obtidos para as outras temperaturas de austenitização (RAMOS, 2010). Ramos afirmou que o refino dos carbonetos levou a um aumento na tenacidade à fratura quando comparado ao tratamento convencional do aço 52100, entretanto, seus resultados mostram que apenas na condição austenitizada a 800 °C houve esse aumento. Quando compara-se o tratamento convencional com as condições propostas de austenitização à 840 °C previamente revenido à 700 °C por 30 ou 60 min, nota-se que houve uma redução no valor da tenacidade à fratura. Essas duas condições se diferenciam apenas no tamanho do carboneto, fortalecendo a conclusão contrária à apresentada por Ramos.

Marcomini (2012) comparou a liga comercial SAE 52100 com uma modificação da mesma. A composição dos dois aços é apresentada na Tabela 3. Em seu trabalho, o autor construiu curvas de revenimento com o objetivo de avaliar a influência tanto da temperatura de solubilização quanto da temperatura de revenimento para ambos os aços.

Marcomini utilizou têmpera à temperatura criogênica a fim de reduzir a quantidade de austenita retida à zero, evitando-se assim o fenômeno de decomposição da austenita retida durante o revenimento. Entretanto, devido ao elevado teor de carbono, trincas de têmpera poderiam ser desenvolvidas no resfriamento. Para evitá-las, o autor temperou o

Tabela 3 – Composição química dos aços estudados por Marcomini em %p. Os termos **mod** e **com** se referem a **modificado** e **comercial**, respectivamente.

Aço	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Al
<b>52100 mod</b>	1,06	1,74	0,96	0,002	0,001	1,49	0,13	0,05	0,06	0,05
<b>52100 com</b>	1,00	0,25	0,32	0,006	0,0056	1,35	0,04	0,01	0,01	0,019

Fonte: Adaptado de Marcomini (2012).

material até 200 °C e em seguida o temperou em nitrogênio líquido, como mostrado no esquemático do ciclo térmico utilizado pelos autores (Figura 4a). A Figura 4b apresenta os resultados de dureza e tenacidade em função da temperatura de revenimento. A adição de manganês e silício proporciona ao aço modificado maior dureza para qualquer uma das temperaturas de revenimento utilizadas. Essa evidência é justificada pelo endurecimento por solução sólida substitucional de ambos os elementos. Quanto à tenacidade ao impacto, foi constatado um decréscimo na energia absorvida após revenimento à 350 °C para o aço comercial, enquanto que para o aço modificado tal fenômeno não ocorreu.

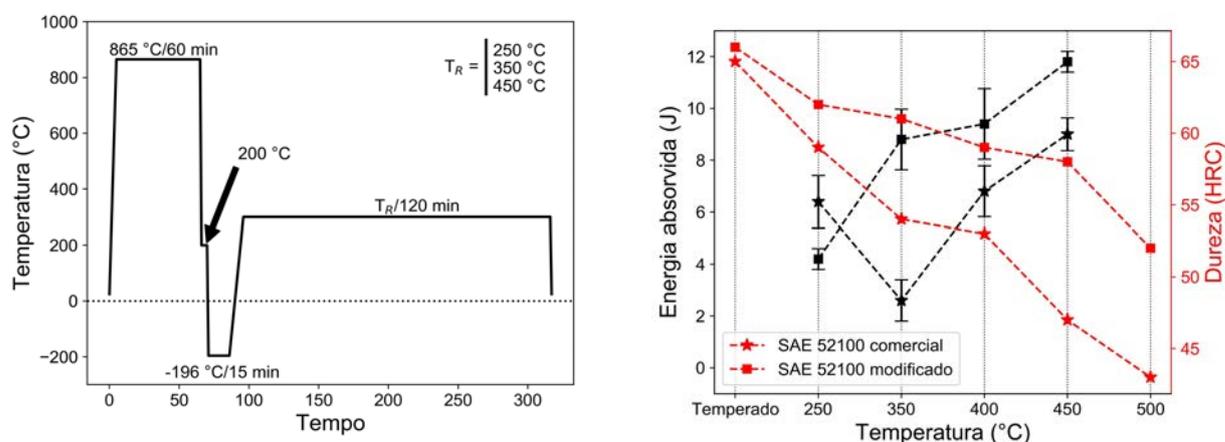


Figura 4 – (a) Esquemático do ciclo térmico utilizado por Marcomini para o estudo sobre a fragilização da martensita revenida. (b) Influência da tenacidade e dureza do aço SAE 52100 comercial e modificado.

Fonte: Adaptado de Marcomini (2012).

Por difração de raios-X, Marcomini (2012) constatou que houve a decomposição da austenita retida de aproximadamente 12 % para 2 % durante o revenimento. Com a ajuda da fractografia dos corpos de prova de ensaio charpy, o autor chegou à conclusão de que a queda de tenacidade à 350 °C ocorreu devido à fragilização da martensita revenida. A mesma não foi observada no aço modificado. A explicação do autor para tal ausência de fragilização foi que o silício estabiliza o carboneto  $\epsilon$  mesmo a elevadas temperaturas.

Apesar dos resultados quantitativos claramente mostrarem que a liga modificada apresenta propriedades melhores do que a liga comercial, não foram mostradas evidências

microestruturais que justificassem tais afirmações. Tais evidências: precipitação da cementita em filmes intra ou interripas; a presença de carboneto  $\epsilon$  e sua estabilização; ou mesmo a segregação de impurezas nos contornos de grão, somente poderiam ser identificadas com o uso de técnicas avançadas de caracterização. Entretanto, mesmo com a ausência de tais técnicas, o autor conseguiu correlacionar os resultados experimentais de propriedades mecânicas com resultados e fenômenos microestruturais já discutidos na literatura por outros autores.

O presente trabalho é uma continuação do projeto em que os trabalhos citados nesta seção fazem parte. Utilizando o aço com composição química similar ao do trabalho de Marcomini (2012) e tendo como ênfase o estudo cinético da evolução microestrutural durante o processo de têmpera e revenido e têmpera e partição, busca-se entender a nível microestrutural os diferentes fenômenos envolvidos nesses processo.

## 2.5 Têmpera e Partição

Speer et al. (2003) propuseram um tratamento térmico que objetivava a estabilização da austenita retida. Esse tratamento, conhecido como Têmpera e Partição (T&P), é dividido em duas etapas: primeiramente a austenita é temperada até uma temperatura entre o início e o fim da transformação martensítica ( $M_S$  e  $M_f$ , respectivamente) para produzir uma mistura de  $\alpha' + \gamma_R$ ; na sequência, o material é mantido isotermicamente a uma temperatura igual ou maior que a temperatura de têmpera, a fim de favorecer a difusão do carbono da martensita supersaturada para a austenita retida, estabilizando esta última, etapa denominada de partição. O ciclo térmico é apresentado na Figura 5. A partir dessa figura é possível notar que durante a etapa de partição, a temperatura  $M_S$  da austenita decresce continuamente. Esse comportamento é decorrente da contínua estabilização da austenita retida em carbono. Dessa forma, a estrutura final é composta por martensita não saturada em carbono + austenita retida de mais alto teor em carbono. Os tratamentos de têmpera e partição são similares na questão do ciclo térmico. Entretanto, a principal diferença entre estes reside nos fenômenos envolvidos e no tempo de tratamento. Ciclos térmicos de têmpera e partição em que há decomposição da austenita e precipitação de carbonetos são frequentemente denominados como revenido. Enquanto a martensita proporciona elevada resistência mecânica, a austenita estabilizada em tratamentos T&P fornece boa ductilidade devido ao efeito de transformação martensítica induzida por deformação, do inglês *transformation induced plasticity* (TRIP) (MOOR et al., 2008). Assim, proporcionando distintas propriedades quando comparado a tratamentos T&R .

Vários são os fatores que podem influenciar o produto final em um tratamento de têmpera e partição. Para melhor entendê-lo, a seguir é descrito os desenvolvimentos e aplicações desse tipo de tratamento térmico desde a proposta realizada por Speer et al.

(2003) até atualmente. O histórico dá ênfase aos fenômenos de transformações de fases, e não entra em detalhes quanto aos valores das propriedades mecânicas desenvolvidas, sendo citado apenas de forma qualitativa.

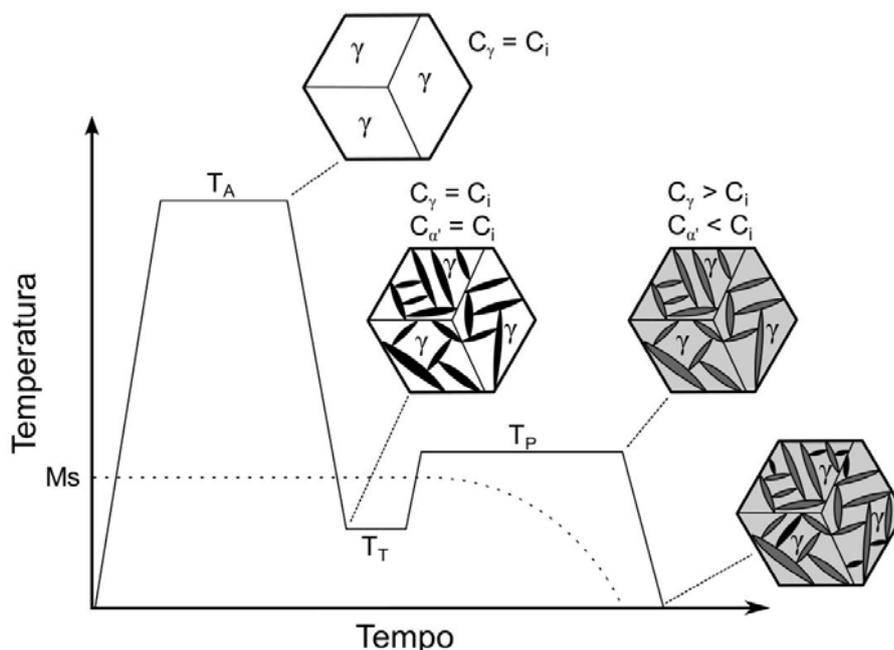


Figura 5 – Figura esquemática do tratamento de Têmpera e Partição (T&P).  $T_A$ ,  $T_T$  e  $T_P$ , representam as temperaturas de austenitização, têmpera e de partição, enquanto  $C_i$ ,  $C_\gamma$  e  $C_{\alpha'}$  representam os teores iniciais das fases e os teores finais da austenita e da martensita, respectivamente.

Fonte: Edmonds et al. (2006 apud NISHIKAWA, 2018).

### 2.5.1 Histórico do tratamento de Têmpera e Partição

No início da década de 60, Matas e Hehemann (1960) publicaram um artigo em que mostrava a grande importância da austenita durante o primeiro estágio de revenido. Nesse estágio, foi evidenciado que parte do carbono perdido pela martensita difundiu para a austenita retida. Essas observações podem ser consideradas como um ponto inicial ao que deu origem ao tratamento de têmpera e partição.

Proposto nos anos de 2003 e 2004, o tratamento térmico de têmpera e partição começou a ser largamente estudado em aços de baixo carbono onde reações competitivas a partição de carbono, tais como precipitação de carbonetos e transformação bainítica, podiam ser melhor controladas com a adição de silício ao aço. O silício tende a retardar a cinética de precipitação dos carbonetos, abrindo uma janela de processo em que o fenômeno de partição de carbono da martensita para a austenita pode ocorrer. Com o passar do tempo, outros grupos de pesquisas começaram a contribuir para o desenvolvimento deste tipo de tratamento, destacando-se os grupos da *Delft University of Technology* (TU-Delft),

na Holanda, comandados pelos professores Maria Santofimia e Jilt Sietsma, e o grupo dos professores Tadashi Furuhashi e Goro Miyamoto, do *Institute for Materials Research (IMR)* da *Tohoku University* - Japão. O grupo de Santofimia tem enorme contribuição no desenvolvimento de modelos termodinâmicos de partição de carbono, considerando a ocorrência de fenômenos que Speer não considerou em seu modelo original. Além disso, esse grupo desenvolveu modelos cinéticos para a partição de carbono. O grupo de Furuhashi, por outro lado, tem enorme presença na aplicação deste tipo de tratamento em aços de elevado teor em carbono, com ênfase em caracterização e influência de carbonetos de transição nas etapas de partição e revenido dos aços.

Juntamente com o desenvolvimento do tratamento de têmpera e partição, ocorreu também o desenvolvimento dos aços chamados nanobainíticos. Estes aços também se aproveitam do elevado teor em silício visando retardar ou até mesmo evitar a precipitação de carbonetos durante a etapa de austêmpera. A comparação entre aços nanobainíticos e aços temperados e particionados é por vezes inevitável, sendo em alguns casos, até mesmo necessária. Assim, ao longo das seguintes seções, veremos que diversos autores os comparam, seja em propriedades atingidas ou até mesmo em fenômenos observados.

### 2.5.1.1 O Primeiro modelo - A proposta da Têmpera e Partição

O tratamento térmico de têmpera e partição foi originalmente proposto por Speer et al. (2003). Em seu artigo, esses autores propunham um modelo que descreve o ponto final da partição de carbono entre a martensita supersaturada e a austenita retida. O modelo assume uma interface estacionária  $\alpha'/\gamma$  e requer um potencial químico uniforme para o carbono (mas não para o ferro) nas duas fases, levando a uma condição de equilíbrio metaestável identificada por Speer como CPE, no português: Paraequilíbrio Constrito.

Sendo a martensita uma fase que se forma adifusionalmente através de uma transformação que envolve movimento atômico ordenado ao invés de movimento difusional dos átomos de ferro (transformação displaciva), supõe-se que, durante a transformação, não há qualquer difusão de carbono ou de qualquer outro elemento intersticial (BHADESHIA, 1983)<sup>7</sup>. Dessa forma, a martensita de estrutura CCC pode ser substancialmente supersaturada com carbono. Anteriormente à proposta de Speer, a partição de carbono entre a martensita e a austenita já era observada (MATAS; HEHEMANN, 1960), entretanto, por conta da baixa temperatura para que ocorra quantidade substancial de difusão e também por conta da supersaturação de carbono ser normalmente eliminada por processos competitivos, pouco enfoque foi dado na produção de estruturas com austenita retida estabilizada pelo enriquecimento em carbono (SPEER et al., 2003).

<sup>7</sup> Como já vimos, durante a etapa de têmpera pode haver a difusão de carbono para as discordâncias e formação de aglomerados de carbono, fenômeno denominado auto revenimento.

É importante mencionar que Speer propôs um modelo que não previa a cinética de partição. Apenas o ponto final ao qual a partição se completa a uma dada temperatura de partição pode ser obtido pelo modelo. Em seu modelo, os autores consideram a microestrutura inicial, isto é, a fração inicial de austenita e martensita, como um *input* para seu modelo. Essa variável é controlada pela temperatura a que o material é resfriado abaixo da temperatura  $M_S$ .

Speer et al. (2003) propõem este novo modelo devido a incapacidade dos modelos de ortoequilíbrio<sup>8</sup> e paraequilíbrio de conseguirem descrever com precisão o que ocorre a baixas temperaturas, onde há supressão da formação de carbonetos. Se a condição de ortoequilíbrio é aplicada, então as frações das fases e composições  $\alpha'$  e  $\gamma$  se ajustariam entre si até que um equilíbrio  $\alpha'/\gamma$  metaestável fosse atingido, ou seja, até o ponto em que o potencial químico de cada componente (Fe e C) seriam iguais em ambas as fases ferrita (martensita)<sup>9</sup> e austenita. Por outro lado, na presença de difusão lenta de substitucionais, a minimização da energia livre seria modificada para representar uma condição de paraequilíbrio em que as razões Fe/X são fixadas e os potenciais de carbono são iguais nas fases, onde X representa um elemento substitucional qualquer. Em ambos os modelos a condição ideal para a mínima energia livre requer uma interface móvel para ajustar as frações de fases apropriadamente. Assim, devido a consideração de uma interface imóvel, Speer propõe a condição de paraequilíbrio constrito que tem como características:

- A inexistência de movimento atômico substitucional;
- A liberdade para o carbono, ou qualquer outro elemento intersticial, de migrar como necessário;
- Não há migração da interface  $\alpha'/\gamma$ .

A Figura 6 apresenta um esquemático das frações, energias livre e potencial químico da ferrita e austenita para os modelos de ortoequilíbrio e paraequilíbrio constrito. Na Figura 6a é observado que quando o equilíbrio é atingido, há apenas uma combinação  $\alpha'/\gamma$  de composição química e que o potencial químico do ferro, assim como o do carbono, será igual em ambas austenita e ferrita. Por outro lado, no modelo de paraequilíbrio constrito há diferentes combinações de composição da  $\gamma$  e da  $\alpha'$  para que o potencial de carbono seja o mesmo em ambas as fases. Entretanto, para isso, o potencial químico do ferro não será o mesmo nas fases  $\alpha'$  e  $\gamma$ , como visto na Figura 6b.

<sup>8</sup> Termo usado para designar o estado de equilíbrio, seja ele global ou local (HILLERT; ÅGREN, 2004).

<sup>9</sup> Frequentemente são utilizados os dados da ferrita ao invés da martensita nos cálculos termodinâmicos. Logo, nos momentos em que as duas fases forem citadas durante o texto, sendo uma envolta de parênteses, o leitor deve considerar que foram utilizados os dados da fase fora dos parênteses, mas que a presença é da fase que se encontra em parênteses.

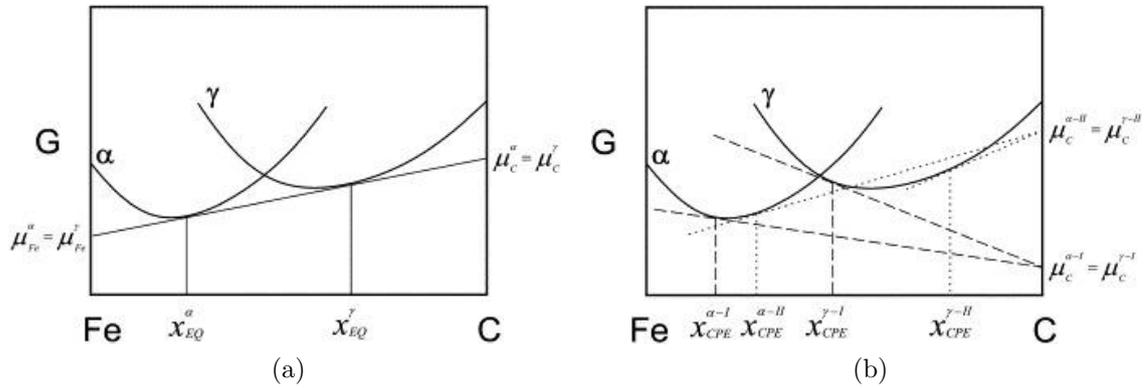


Figura 6 – Esquemático da condição de (a) Orto-equilíbrio e (b) Para-equilíbrio constrito.

O modelo pode ser usado para ligas Fe-C a partir de dados termodinâmicos já publicados. Entre as equações disponíveis até então que relacionam o coeficiente de atividade com a composição da austenita, o autor escolheu uma forma simplificada publicada por Bhadeshia (1981), como mostrado na Equação (2.4):

$$RT \ln \frac{\Gamma_C^\alpha}{\Gamma_C^\gamma} = 76.789 - 43,8T - (169.105 - 120.4T)X_C^\gamma \quad (2.4)$$

onde as definições são: coeficiente de atividade Henriano para o carbono na ferrita ( $\Gamma_C^\alpha$ ), coeficiente de atividade Henriano para o carbono na austenita ( $\Gamma_C^\gamma$ ), composição da ferrita em mol ( $X_C^\gamma$ ), temperatura em Kelvin ( $T$ ) e constante universal dos gases ( $R$ ). Como a atividade do carbono em cada fase é dado pelo produto do coeficiente de atividade e da fração molar de carbono, isto é,  $\mu_C^\phi = \Gamma_C^\phi X_C^\phi$ , a condição para que  $\mu_C^\alpha = \mu_C^\gamma$  seja satisfeita é dada por:

$$X_C^\gamma = X_C^\alpha \exp \left( \frac{76.789 - 43,8T - (169.105 - 120.4T)X_C^\gamma}{RT} \right) \quad (2.5)$$

Essa equação descreve a relação entre a composição em carbono da austenita e da ferrita para qualquer temperatura. Entretanto, segundo Speer, dois parâmetros adicionais deveriam ser levados em consideração no cálculo do modelo CPE para resolver a questão do equilíbrio de massa: a concentração total de carbono; e as frações de martensita e austenita retida na condição temperada. Para uma condição inicial em que nenhuma partição de carbono tenha ocorrido, ou seja, onde a composição da austenita e da martensita são constantes, e que a fração molar de cada fase é dada por  $f_i^\alpha$  e  $f_i^\gamma$ , respectivamente, o balanço de massa para o carbono é dado por:

$$f_{CPE}^\gamma (1 - X_{CCPE}^\gamma) = f_i^\gamma (1 - X_C^{alloy}) \quad (2.6)$$

onde as definições são dadas por: fração de austenita após a partição segundo o modelo

CPE ( $f_{CPE}^\gamma$ ) e composição molar em C da austenita após a partição segundo o modelo CPE ( $X_{CPE}^\gamma$ ). Para o Fe, a concentração é sempre dada por  $X_{Fe}^\gamma = 1 - X_C^\gamma$  para ligas binárias. Apesar do ferro não sofrer difusão neste modelo, Speer justifica a mudança da fração molar devido a difusão do carbono pela interface entre as fases, envolvendo um pequeno ajuste no número total de átomos em ambas as fases, mudando assim as suas frações molares.

O teor total de carbono é dado pela soma de sua quantidade em cada fase, de acordo com:

$$f_{CPE}^\alpha X_{CPE}^\alpha + f_{CPE}^\gamma X_{CPE}^\gamma = X_C^{alloy} \quad (2.7)$$

A relação entre as frações das fases é simplesmente:

$$f_{CPE}^\alpha + f_{CPE}^\gamma = 1 \quad (2.8)$$

Dessa forma, Speer descreve seu modelo como a solução das Equações (2.5) a (2.8) com respeito aos parâmetros que indicam o final da etapa de partição:  $X_{CPE}^\alpha$ ,  $X_{CPE}^\gamma$ ,  $f_{CPE}^\alpha$  e  $f_{CPE}^\gamma$ . Por fim, Speer et al. (2003) mostram que a concentração de carbono na ferrita, calculada pelo modelo CPE, aumenta com o aumento da temperatura para uma dada condição inicial, enquanto que a concentração de carbono na austenita diminui levemente com o aumento da temperatura. Alguns resultados de Speer mostram que o teor de carbono na austenita pode exceder 6,7% p. de carbono, o que é maior que o teor da cementita, tornando-se difícil imaginar condições sobre as quais reações competitivas, tais como a formação de carboneto possa ser suficientemente suprimida a fim de se atingir a condição de paraequilíbrio constrito. Apesar deste fato, o modelo desenvolvido por Speer mostra claramente que um significativo enriquecimento da austenita retida em carbono pode ser possível através do controle da etapa de partição após a transformação martensítica.

## 2.5.2 Subsequente Desenvolvimento dos tratamentos térmicos T&P

Apesar de a proposta de Speer et al. (2003) ter proporcionado uma maior compreensão sobre os fenômenos de partição que ocorrem entre a martensita e a austenita retida a baixas temperaturas, alguns fatores ainda não estavam bem claros ou nem mesmo foram mencionados. Dentre esses fatores, a transformação bainítica é explorada por Clarke et al. (2008). Em seu trabalho, os autores propõem dois mecanismos de enriquecimento em carbono da austenita retida: um se refere à partição de carbono da martensita supersaturada para a austenita retida; outro, referente ao enriquecimento em carbono da austenita devido a formação de ferrita-bainítica.

Através do cálculo do balanço de massa, os autores determinaram as frações de austenita e ferrita bainítica que estariam associadas com a formação da bainita durante a partição. Para isso, os autores aplicaram a regra das alavancas usando dados da concentração em carbono da ferrita e da concentração inicial e final de carbono da austenita obtidos pela técnica APT e DRX. A expressão desenvolvida pelos autores é mostrada na Equação (2.9) e Equação (2.10).

$$f_{\alpha}^b = \left( \frac{C_{\gamma} - C_{\gamma}^{IC}}{C_{\gamma} - C_{\alpha}} \right) f_{\gamma}^{QT} \quad (2.9)$$

$$f_{\gamma}^b = \left( \frac{C_{\gamma}^{IC} - C_{\alpha}}{C_{\gamma} - C_{\alpha}} \right) f_{\gamma}^{QT} \quad (2.10)$$

onde  $f_{\alpha}^b$  e  $f_{\gamma}^b$  são as frações de ferrita e austenita associada com a formação de bainita livre de carbonetos, respectivamente. Quanto as demais variáveis temos que:  $C_{\gamma}$  é determinado experimentalmente;  $C_{\gamma}^{IC}$  é o teor de carbono inicial da austenita, ou seja, da temperatura de solubilização, anterior à etapa de têmpera;  $C_{\alpha}$  é o teor de carbono da ferrita bainítica; e o  $f_{\gamma}^{QT}$  é a fração de austenita presente à uma dada temperatura de têmpera.

Foi realizada uma série de experimentos variando dois parâmetros: a temperatura de têmpera, ou quantidade de austenita retida; e o tempo de tratamento isotérmico de partição. Os resultados mostraram que ocorreu uma diminuição na quantidade de  $\gamma_R$  com o tempo de tratamento, enquanto que o teor em carbono na austenita aumentou até atingir um máximo à 100 segundos, a partir do qual diminuiu para tempos tão longos quanto 1000 segundos. A diminuição em ambas quantidade de austenita e composição da austenita em carbono foram justificadas pela precipitação de carboneto, pois carbono é retirado de  $\gamma_R$  para formá-los. Os resultados experimentais se mostraram em um meio termo entre a condição de completa partição de carbono entre  $\alpha'$  e  $\gamma_R$  e a condição de formação de ferrita bainítica livre de carbonetos. Dessa forma, os autores mostram claramente que a formação da ferrita bainítica não é o processo primário para o enriquecimento de carbono da austenita no processo T&P, e que a formação desta fase diminui o grau de enriquecimento que  $\gamma_R$  pode atingir.

Outro fator muito estudado e de difícil assimilação durante o tratamento térmico é a mobilidade da interface entre as fases. Um dos primeiros modelos a considerar tal fator foi proposto por Santofimia et al. (2009). Em seu trabalho, os autores comparam a influência da energia de ativação para a migração do átomo de ferro na mobilidade da interface austenita-martensita. O modelo considera três situações: interface imóvel; interface coerente ou semicoerente; e interface incoerente. A primeira situação é semelhante a proposta por Speer et al. (2003), enquanto as outras duas se referem a novas condições propostas por Santofimia. Os autores diferenciam as condições de interface coerente e incoerente através da energia de ativação para mobilidade do ferro. A interface é

considerada coerente/semicoerente quando essa energia é maior que a energia de ativação típica para a transformação reconstrutiva  $\gamma \rightarrow \alpha$ , e considerada incoerente quando essa energia é menor. Para uma interface coerente o perfil de carbono em ambas austenita e martensita são similares durante o estágio inicial da etapa de partição. Entretanto, os perfis de carbono e fração volumétrica das fases evoluem para uma condição de equilíbrio para tempos de tratamento térmico elevados. Por outro lado, para uma transformação  $\gamma \rightarrow \alpha$  envolvendo interfaces incoerentes, partição de carbono da martensita para a austenita e migração de interface competem entre si durante o tratamento isotérmico, levando a um movimento bidirecional da interface antes do equilíbrio ser atingido, ou seja, primeiro a interface se movimenta no sentido  $\gamma \rightarrow \alpha$  (partição de carbono), seguido de um movimento no sentido  $\alpha \rightarrow \gamma$  (crescimento da martensita isotermicamente). Além dessas conclusões, os autores indicaram através da mobilidade da interface o fenômeno da expansão volumétrica na etapa de partição.

Dois anos depois, Santofimia et al. (2011) apresentaram uma completa caracterização em um estudo de desenvolvimento de uma liga baixo carbono através de tratamentos T&P. A Figura 7 mostra alguns resultados encontrados por Santofimia et al. (2009). As Figuras 7a e 7b mostram as dilatações que ocorrem durante a etapa isotérmica para o ciclo térmico de austêmpera e T&P, respectivamente. A análise das duas figuras mostra que há correlação entre os dois tratamentos, em que na temperatura de 350 °C é atingido um valor de dilatação maior que nas outras duas condições, enquanto que à 450 °C uma menor dilatação é atingida. Atribuiu-se a expansão à 350 °C como sendo devido a formação de bainita, observada por micrografia eletrônica de varredura, e também devido a  $M_s$  do material ser de 338 °C (menor que a menor temperatura de tratamento). A 400 °C, bainita se forma somente em tempos relativamente elevados, concluindo-se que a 400 e 500 °C não ocorre transformação bainítica. Nessas últimas condições, a expansão foi justificada como sendo devido à mobilidade da interface  $\alpha'/\gamma_R$ .

As Figuras 7c e 7d mostram análises de EBSD para uma condição de tratamento de partição por 10 s à 450 °C. A Figura 7c mostra quão pequenas são as ripas de austenita (em vermelho) e de que forma elas estão distribuídas na matriz martensítica (em azul). A Figura 7d apresenta a mesma região de análise da Figura 7c com contraste de banda para a estrutura CCC e um contraste de orientação cristalográfica para a austenita retida. É possível identificar várias austenitas retidas com a mesma orientação, provavelmente pertencentes ao mesmo grão austenítico prévio. Além disso, o contraste de banda<sup>10</sup> permite

<sup>10</sup> A qualidade dos padrões de EBSD é normalmente quantificada pelo contraste de banda (*band contrast*, que é derivado da intensidade média das bandas de Kikuchi com relação a intensidade total dentro de um padrão de EBSD. Essas informações são geralmente representadas em um mapa de intensidades utilizando escala de cinza, onde preto é atribuído ao padrão de intensidade ruim, e branco é atribuído à um bom padrão de intensidade (KANG et al., 2013). O contraste de banda também é conhecido como *image quality* (SUZUKI, 2013) ou *quality pattern*.

separar a martensita formada anteriormente ao processo de partição (em tons de cinza mais claros) da martensita formada na última têmpera (tons de cinza mais escuros). Devido ao processo de partição, a primeira martensita perde carbono e diminui ao mesmo tempo em que sofre um processo de recuperação, enquanto que a última martensita a se formar possui elevada densidade de discordâncias e assim seu padrão se torna mais difícil de ser identificado por meio de EBSD.

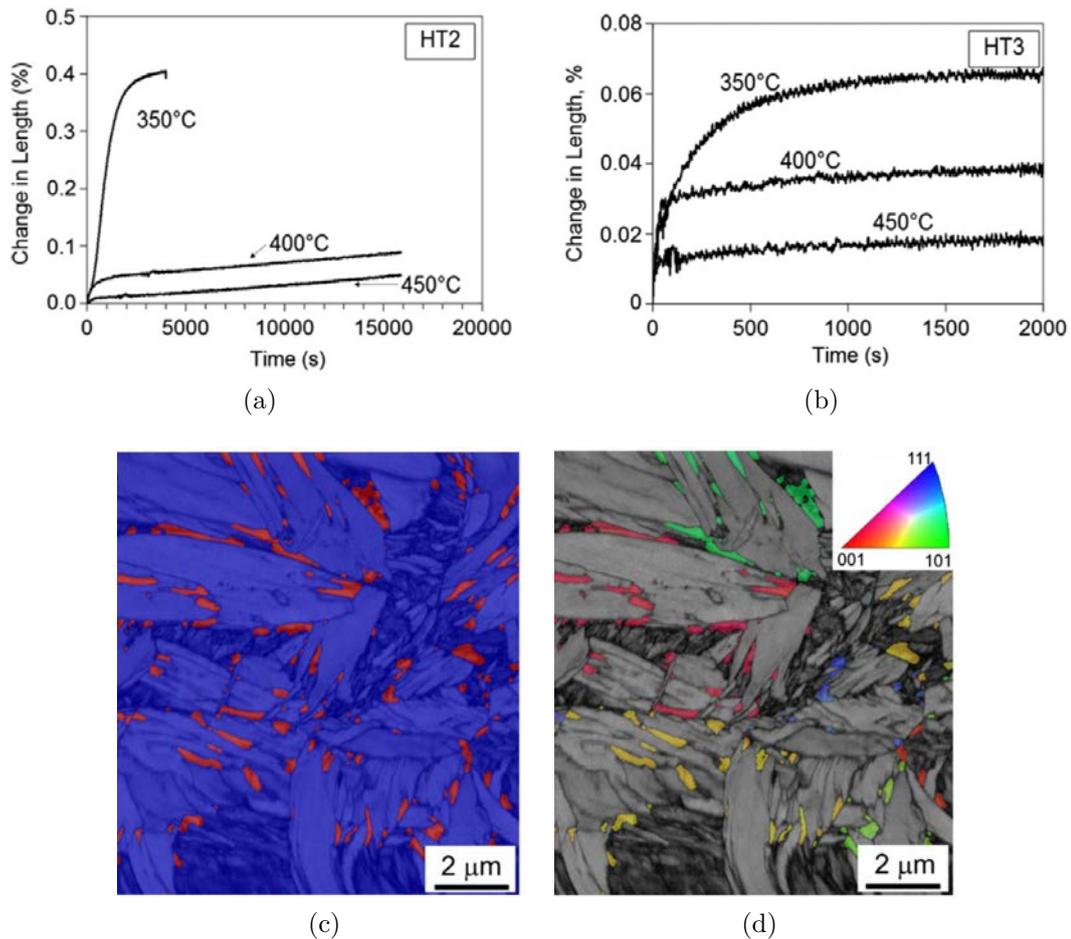


Figura 7 – Dilatação x Tempo de tratamento isotérmico à 350 °C, 400 °C e 450 °C em: (a) Austêmpera a partir de recozimento à 900 °C por 600 s; e (b) Partição à partir de têmpera de 900 °C até 275 °C. Análise de EBSD da microestrutura obtida após completa austenitização, têmpera até 275 °C e partição à 450 °C por 10 s mostrando: (c) Contraste de fases; e (d) Contraste de banda para a estrutura CCC e contraste de orientação para a austenita retida.

Fonte: (SANTOFIMIA et al., 2011)

No ano de 2012, Takahama et al. (2012) apresentaram resultados de simulações microestruturais em 2D do tratamento de têmpera e partição aplicado a um aço de baixo carbono austenitizado parcialmente no campo intercrítico. O trabalho dos autores possibilitou analisar as interfaces  $\gamma_R/\alpha$ , e  $\gamma_R/\alpha'$ . Durante a primeira têmpera, isto é, durante o resfriamento a partir da temperatura de austenitização parcial, ocorre a formação

de ferrita, transformação a qual os autores consideraram e ajustaram em sua simulação. Além disso, o processo de resfriamento proporcionou um gradiente composicional de carbono dentro da ferrita, sendo o interior da mesma uma região de menor concentração deste elemento. Quanto à interface, a mesma se move tanto na direção  $\gamma_R \rightarrow \alpha'$  (sugerindo um enriquecimento em carbono de  $\gamma_R$ ) como no sentido oposto (sugerindo uma decomposição de  $\gamma_R$ ) durante a etapa de partição, afetando a evolução das frações de fases na microestrutura. Takahama et al. também mostraram, através de simulação, que a concentração de carbono dentro da austenita não é homogênea para tempos curtos de partição, proporcionando uma variação na estabilidade mecânica entre os grãos de austenita.

Por outro lado, Yuan et al. (2012) submeteram um aço Fe-13,6Cr-0,44C a tratamentos de têmpera e revenimento. Os autores obtiveram a formação de austenita revertida para temperaturas de revenimento de apenas 400 °C por 30 min, sendo o aumento volumétrico de  $\gamma$  de 8-20% para  $\approx 40\%$  de austenita retida. Durante a primeira têmpera, a estrutura é composta por martensita + austenita retida, sendo o carbono segregado nos contornos da fase martensítica devido à sua elevada difusividade na estrutura CCC. Durante o revenimento, o carbono migra da martensita para a austenita retida, homogeneizando-se na fase austenítica com o aumento do tempo de revenimento. Ao mesmo tempo, em contornos  $\alpha'/\alpha'$ , o carbono segrega em ambos os lados do contorno, atingindo uma composição crítica que favorece a reversão da austenita. Além disso, por EBSD *in situ*, os autores mostraram o aumento de blocos de austenita retida em interfaces do tipo  $\alpha'/\gamma_R$ . Esses fenômenos foram explicados pelos autores como decorrentes do efeito *kinetic freezing* do carbono, ou seja, o carbono sofre rápida difusão no interior da martensita quando está a sair desta, porém sua difusão é baixa quando está entrando na austenita (YUAN et al., 2012). Apesar da diferença na explicação dos fenômenos por Yuan et al. (2012) e Takahama et al. (2012), o tratamento de têmpera e revenimento, ou também podendo-se assim chamar têmpera e partição, aumentou a ductilidade sem que ocorresse a redução na resistência mecânica para curtos tempos de tratamento isotérmico.

Os primeiros 10 anos do desenvolvimento do tratamento de têmpera e partição mostram que muitos fenômenos envolvidos ainda não foram completamente entendidos. A complexidade na consideração de todas as reações competitivas no tratamento T&P fez com que vários modelos fossem aplicados considerando cada fenômeno individualmente, ou seja, considerando somente uma reação competitiva por vez. O maior avanço alcançado nesse período se dá nos trabalhos sobre movimento da interface durante a etapa de partição, realizados por Speer e pelo grupo da universidade de Delft, Jilt Sietsma e Maria Santofimia. Até então, é considerado que o carbono se difunde de forma rápida da martensita supersaturada para dentro da austenita. Inicialmente a austenita junto à interface possui menor concentração em carbono do que na condição de paraequilíbrio, fazendo com que a ferrita cresça em razão da austenita. Para tempos de partição mais elevados a concentração de carbono na austenita junto à interface aumenta para valores

maiores que o de equilíbrio, proporcionando uma força motriz para o movimento da interface em direção à ferrita. O efeito combinado da migração da interface, da partição de carbono e da homogeneização do carbono na austenita reduz o teor de carbono nesta junto à interface, o que leva a migração da interface no sentido contrário (SANTOFIMIA et al., 2011). Esse processo continua a intensidades cada vez menores, até que a condição de paraequilíbrio seja alcançada.

Em 2014, Gao et al. (2014) mostraram que uma bainita formada durante o primeiro resfriamento em um tratamento de têmpera e partição aumenta a tenacidade e a ductilidade do material por promover um refino do grão austenítico. Além disso, a bainita possibilitou o aumento da fração da austenita em filmes em relação à austenita em blocos, promovendo maior enriquecimento da austenita, e assim, maior estabilização térmica e mecânica. No mesmo trabalho, os autores mostraram o grande potencial do tratamento de têmpera e partição aplicado a aços avançados de alta resistência (*advanced high-strength steels* (AHSSs)) pois os mesmos apresentaram os maiores valores de produto da resistência pela ductilidade, assim como os maiores valores de tenacidade, quando comparado aos processos de austêmpera e têmpera e revenimento. O aumento da ductilidade e tenacidade com ainda elevada resistência mecânica decorre do aumento do encruamento a deformações mais elevadas, pois o enriquecimento dos filmes de austenita possibilitam a ocorrência do efeito TRIP nessas condições.

Ainda na tentativa do uso do tratamento de têmpera e partição sem a ocorrência da formação de bainita ou austenita, Toji et al. (2014) usaram de microscopia eletrônica de transmissão seguido de APT com o objetivo de identificar a ocorrência ou não da formação de bainita, bem como da posição exata da austenita retida na mesma ponta de análise por APT em liga Fe-0,59C-2Si-2,9Mn-0,038Al. Os autores encontraram aglomerações de carbono nas condições temperadas, justificada pela elevada difusividade do carbono na ferrita e na interface ferrita-austenita, como mostrado na Figura 8. Apesar de a amostra ser temperada até uma temperatura entre a  $M_S$  e  $M_f$  do material, ou seja, haver a presença de austenita retida, esta não foi detectada por MET devido a instabilidade da fase, que se transforma em martensita quando exposta à superfície durante a preparação da amostra. Esta explicação dada pelos autores leva ao questionamento do quão severa foi a preparação das amostras que levou a transformação da austenita em martensita, visto que o enriquecimento em carbono tende a aumentar a energia de falha de empilhamento da austenita, podendo esse aumento inibir sua transformação em martensita (XIONG et al., 2014; De Cooman, 2017). Elevado enriquecimento em carbono foi conseguido com tempos de partição de até 300 s, chegando à 6-10 % at. de carbono, enquanto a liga possui composição nominal de 2,7 % at. Além disso, nenhuma transformação bainítica foi detectada durante a têmpera nem na etapa de partição. Quanto à precipitação de carbonetos, esta não foi evitada apesar do elevado teor de silício de 2 % p. (TOJI et al., 2014).

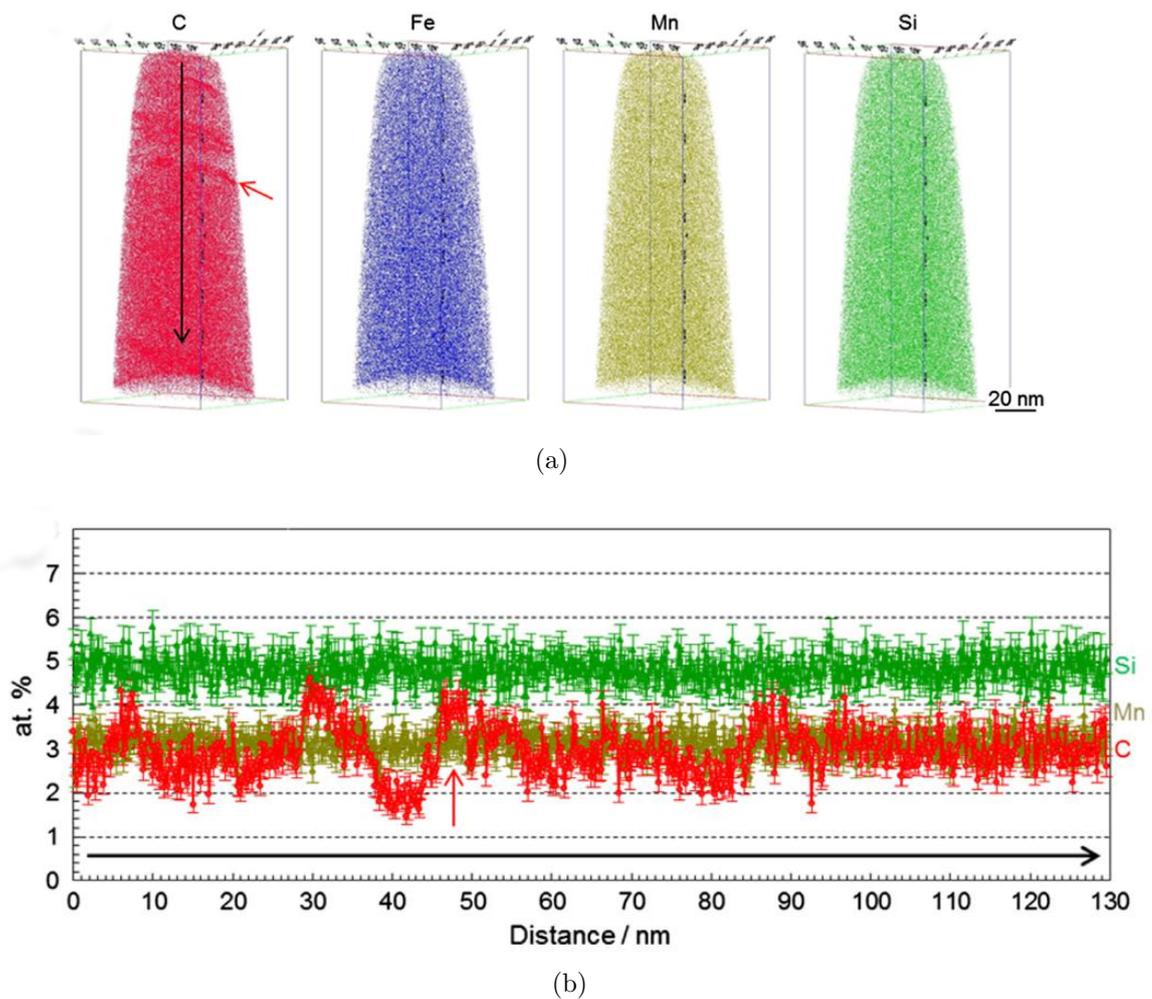


Figura 8 – (a) Mapa tridimensional de átomos de C, Fe, Mn e Si das amostras como temperadas, e (b) Perfis de concentração de C, Mn, Si ao longo das setas indicadas no mapa do carbono em (a). As setas vermelhas no mapa do carbono em (a) e no perfil de concentração em (b) indicam a mesma posição. As barras de erro em (b) representam o erro estatístico one-sigma.

O primeiro trabalho a modelar o tratamento de têmpera e partição considerando a precipitação de carbonetos foi desenvolvido por Toji, Miyamoto e Raabe (2015). O modelo desenvolvido, chamado de **CPEtheta!**, tem como base o modelo de Speer et al. (2003) (CPE). No novo modelo, a precipitação de cementita dentro da martensita durante a etapa de partição é levada em consideração. Como a cementita possui uma composição estequiométrica, a mesma é descrita como um ponto no diagrama de energia livre de Gibbs, como descrito na Figura 9b. Esse ponto é relacionado à curva de energia livre da ferrita, local de precipitação dos carbonetos. O sistema ferrita-cementita é então relacionado à curva de energia livre da austenita, encontrando-se o ponto de igual potencial químico de carbono entre as três fases. Assim, o modelo considera um potencial químico de equilíbrio entre ferrita, austenita e cementita (TOJI; MIYAMOTO; RAABE, 2015).

A condição de equilíbrio proposta por Toji pode ser expressa pela Equação (2.11)

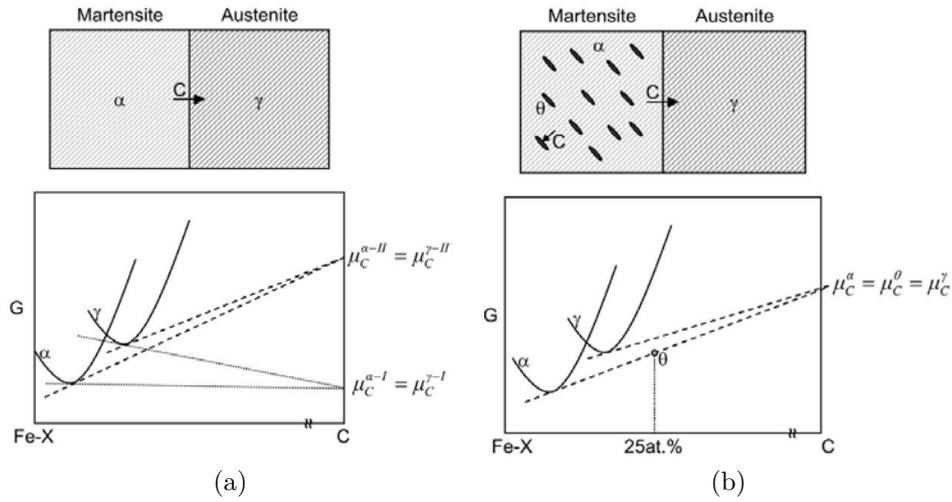


Figura 9 – (a) Comparação entre (a) o modelo CPE original e (b) o modelo **CPEtheta!**, onde:  $\alpha$ , ferrita;  $\gamma$ , austenita;  $\theta$ , cementita; C, elemento carbono, Fe, elemento ferro; X, elemento substitucional;  $\mu_C^\alpha$ ,  $\mu_C^\gamma$  e  $\mu_C^\theta$  são os potenciais químicos do carbono na ferrita, austenita e cementita, respectivamente (TOJI; MIYAMOTO; RAABE, 2015).

a seguir:

$$3\mu_{Fe_{CPE\theta}}^\alpha + \mu_{C_{CPE\theta}}^\alpha = G(Fe_3C) \quad (2.11)$$

Como a austenita e a martensita possuem o mesmo potencial químico do carbono na condição de equilíbrio:

$$\mu_{C_{CPE\theta}}^\alpha = \mu_{C_{CPE\theta}}^\gamma \quad (2.12)$$

onde os termos das equações são: potencial químico do ferro na ferrita segundo o modelo  $CPE\theta$  ( $\mu_{Fe_{CPE\theta}}^\alpha$ ), potencial químico do ferro na ferrita segundo o modelo  $CPE$  ( $\mu_{Fe_{CPE\theta}}^\alpha$ ), potencial químico do ferro na ferrita segundo o modelo  $CPE\theta$  ( $\mu_{Fe_{CPE\theta}}^\gamma$ ) e energia livre de Gibbs da cementita ( $G(Fe_3C)$ ). Como esse modelo, assim como o de Speer et al. (2003), considera uma interface imóvel entre a ferrita e a austenita, a Equação (2.8) é utilizada para o cálculo da fração de austenita. Entretanto, na equação do balanço de massa de carbono (Equação (2.6)), um termo deve ser adicionado a fim de se levar em conta a presença de cementita. Dessa forma:

$$f_{CPE\theta}^\alpha X_{C_{CPE\theta}}^\alpha + f_{CPE\theta}^\gamma X_{C_{CPE\theta}}^\gamma + f_{CPE\theta}^\theta X_{C_{CPE\theta}}^\theta = X_C^{alloy} \quad (2.13)$$

em que:

$$f_{CPE\theta}^\alpha + f_{CPE\theta}^\gamma + f_{CPE\theta}^\theta = 1 \quad (2.14)$$

onde  $f_{CPE\theta}^{\alpha}$ ,  $f_{CPE\theta}^{\gamma}$ , e  $f_{CPE\theta}^{\theta}$  representam a fração molar de ferrita, austenita e cementita sob a condição de **CPETHETA!**, respectivamente.  $X_{CPE\theta}^{\alpha}$ ,  $X_{CPE\theta}^{\gamma}$ , e  $X_{CPE\theta}^{\theta}$  representam a fração molar de carbono na ferrita, austenita e cementita, respectivamente.

Uma das conclusões de Toji, Miyamoto e Raabe (2015) é a de que a energia livre da cementita possui uma influência significativa na concentração de carbono na austenita sob **CPETHETA!**, e que a presença de elementos substitucionais também afetam a energia livre do carboneto de forma significativa, podendo provocar comportamentos distintos durante a etapa de partição. Como a substituição do Fe por outros elementos substitucionais pode influenciar a energia livre da cementita, sua composição torna-se de suma importância nesse modelo, assim como a temperatura de partição utilizada, visto que a cinética a temperaturas mais elevadas pode favorecer a formação de diferentes tipos de carbonetos, quando comparado a temperaturas mais baixas. No processo de revenimento dos aços, por exemplo, rota de tratamento térmico similar ao utilizado por Toji, há frequentemente a precipitação de carbonetos de transição, tais como o carbonetos  $\epsilon$  e  $\eta$ , como mencionado anteriormente. Nishikawa et al. (2019) mostraram, como será discutido mais a frente, que o tipo de carboneto de transição afeta de forma significativa a cinética de partição do carbono em ligas ferrosas de alto carbono, provando a importância deste parâmetro nos tratamentos de T&P .

A condição **CPETHETA!** difere das condições de orto e paraequilíbrio, pois nestas condições de equilíbrio o carbono nunca particiona para a austenita sem que ocorra transformação  $\gamma \rightarrow \alpha$  (TOJI; MIYAMOTO; RAABE, 2015). Um dos maiores produtos do artigo de Toji é a possibilidade de se calcular a fração martensítica máxima para que não ocorra a precipitação de carbonetos, entretanto, pouca precisão se tem nos dados termodinâmicos de carbonetos de equilíbrio para aços ligados, assim como para carbonetos de transição.

A caracterização de carbonetos de transição formados em tratamentos de T&P torna-se difícil devido ao seu tamanho muito pequeno e também ao fato de que os padrões de difração se sobrepõem para vários tipos de carbonetos. Pierce et al. (2015a), em estudo de caracterização pela técnica de espectroscopia Mössbauer, conseguiram não só detectar o carboneto de transição  $\eta$ , como também quantificar seu percentual volumétrico na estrutura e sua composição química em carbono, sendo a identificação dos carbonetos  $\eta$  confirmada por microscopia eletrônica de transmissão. Carbonetos  $\eta$  foram detectados já após a primeira etapa de têmpera e partição, isto é, após têmpera até 225 °C seguido de tratamento isotérmico na mesma temperatura por 10 s e têmpera até a temperatura ambiente. Para esta condição, 26 % do carbono da liga se encontrava nos carbonetos  $\eta$ . Na etapa de partição à 400 °C, não foi constatado aumento na fração de carbonetos, porém, o teor em carbono presente nos mesmos aumentou para 41 % do total de carbono da liga. Também foi constatado que nos tratamentos T&P foram produzidos muito menos

carbonetos  $\eta$  do que em tratamentos de T&R ((PIERCE et al., 2015a)). Apesar da técnica de espectroscopia Mössbauer possibilitar a detecção de carbonetos de transição, a quantificação da austenita retida é imprecisa devido a transformação que ocorre durante a preparação da amostra.

Alguns autores mostram que o tratamento de têmpera e partição pode ainda ser aplicado em conjunto com outros tipos de tratamentos a fim de se melhorar determinadas propriedades. Gao et al. (2015) propuseram um tratamento de austêmpera incompleta seguido de têmpera e partição. Para isso, o aço é austenitizado e logo após temperado até a temperatura de austêmpera, a partir do qual é isotermicamente tratado. A microestrutura formada após esta etapa consiste de bainita com austenita retida em filmes e em blocos. O material é então submetido a uma têmpera com o objetivo de formar martensita + filmes de austenita a partir da austenita em bloco. Por fim, o aço é submetido a uma etapa de partição, onde ocorre o enriquecimento em carbono da austenita retida a partir da martensita formada na etapa anterior. O novo tratamento térmico, em comparação com o de austêmpera convencional, proporcionou maiores valores de alongamento uniforme com resistência mecânica maior ou similar. Esse comportamento foi relacionado ao maior enriquecimento da austenita retida, a qual proporcionou maior contribuição do efeito TRIP. Maclas mecânicas distribuídas paralelamente, assim como a formação de maclas em formato de V na austenita, atuaram como barreira ao movimento das discordâncias durante o ensaio mecânico, proporcionando melhores propriedades mecânicas (GAO et al., 2015).

HajyAkbari et al. (2016), em estudo de têmpera e partição no aço Fe-0,3C-1,6Si-3,5Mn (%p.) com distribuição não-homogênea de elementos de liga, mostrou que regiões ricas em manganês atraem carbono mais facilmente, devido ao manganês diminuir o potencial químico do carbono na austenita. O mesmo autor realizou um trabalho extensivo, levando-se em conta dois parâmetros da têmpera e partição: temperatura de têmpera; e tempo de partição. Foi constatado por microscopia eletrônica de transmissão que carbonetos do tipo  $\epsilon$  precipitam já durante a primeira têmpera. A presença de carbonetos de transição na martensita dificultam o enriquecimento da austenita retida pois: (i) a martensita possui menor teor em carbono devido a precipitação; e (ii) o carboneto  $\epsilon$  possui lenta dissolução, necessitando de tempos maiores para o máximo enriquecimento da austenita (HAJYAKBARY et al., 2016). A necessidade de prolongar o tempo de partição aumenta as chances de formação de bainita, o que reduziria a quantidade de austenita retida. Entretanto, quando houve formação de bainita, HajyAkbari et al. (2016) constataram que a mesma se mostrou isenta de carbonetos. Dessa forma, a ferrita bainítica supersaturada em carbono enriqueceu a austenita retida próxima, estabilizando-a, e assim, reduzindo a quantidade de martensita formada na têmpera final.

Em estudo sobre o efeito da temperatura de têmpera, HajyAkbari et al. (2016)

constatarem que houve um maior enriquecimento da austenita retida quando utilizado temperaturas mais baixas. Entretanto, pouca menção foi feita quanto à morfologia das fases na etapa final. Maior temperatura de têmpera proporciona maior quantidade de austenita retida, porém, tem menos martensita disponível para enriquecer uma maior quantidade de austenita retida. Santofimia et al. (2009) já haviam mostrado que para tempos curtos de tratamento há o enriquecimento da austenita próximo à interface e que tempos maiores de partição proporcionavam a homogeneização da mesma.

Uma ótima continuação ao trabalho de Santofimia et al. (2009) pode ser encontrado no artigo de Kim et al. (2016), os quais caracterizaram e modelaram a dilatação térmica durante a etapa isotérmica de T&P. A relação entre estes dois trabalhos reside na estreita relação entre o movimento da interface  $\gamma_R/\alpha'$  modelado por Santofimia e a consequente (ou não) expansão na curva dilatométrica na etapa isotérmica de partição proposta por Kim. Em resumo, Kim et al. (2016) atribuíram a dilatação observada a mudanças na composição e densidade das fases devido à decomposição da austenita e à partição de carbono. Devido ao enriquecimento de carbono da austenita, seu volume aumenta durante o processo de partição, levando a uma expansão na curva de dilatação. Entretanto, o simultâneo empobrecimento em carbono da martensita supersaturada contrai a mesma, levando a uma contração na curva de dilatação. Essas características opostas dificultam a relação entre a expansão geralmente notada na etapa de partição e o movimento da interface devido ao enriquecimento da austenita. Assim, Kim et al. simularam a dilatação para tratamentos de têmpera e partição temperados a diferentes temperaturas, com e sem o modelo de variação de densidade de fase. Os resultados estão apresentados na Figura 10, mostrando que a existência da martensita influencia a cinética para posterior transformação e partição de carbono, afetando a composição e densidade de fase. Os próprios autores citam que a consideração da presença da bainita pode aumentar a precisão do modelo, levando-o mais próximo dos valores obtidos experimentalmente.

O comportamento dos elementos substitucionais na partição de carbono voltou a ser discutido no início de 2016, desta vez por Seo, Cho e De Cooman (2016). Esses autores obtiveram austenita enriquecida em carbono após tratamento térmico de têmpera e partição em um aço Fe-0,21C-4,0Mn-1,6Si-1,0Cr (% p.). A composição química da austenita foi estimada por DRX e medida por APT. Além do enriquecimento em carbono, foi notado que manganês, silício e cromo também difundem através da interface austenita/martensita, sendo que o manganês e o cromo difundem para a austenita e o silício para a ferrita. Ao fim do tratamento térmico, os maiores e menores teores de Mn medidos por APT foram de 5,09 e 2,71 %p., enquanto que os teores de silício foram de 1,69 e 0,81 %p, sendo que foi detectado acúmulo de silício na interface entre a austenita retida e a martensita.

Para modelar a cinética de partição de elementos substitucionais, os autores consideraram que o carbono atinge sua concentração de equilíbrio antes que os elementos

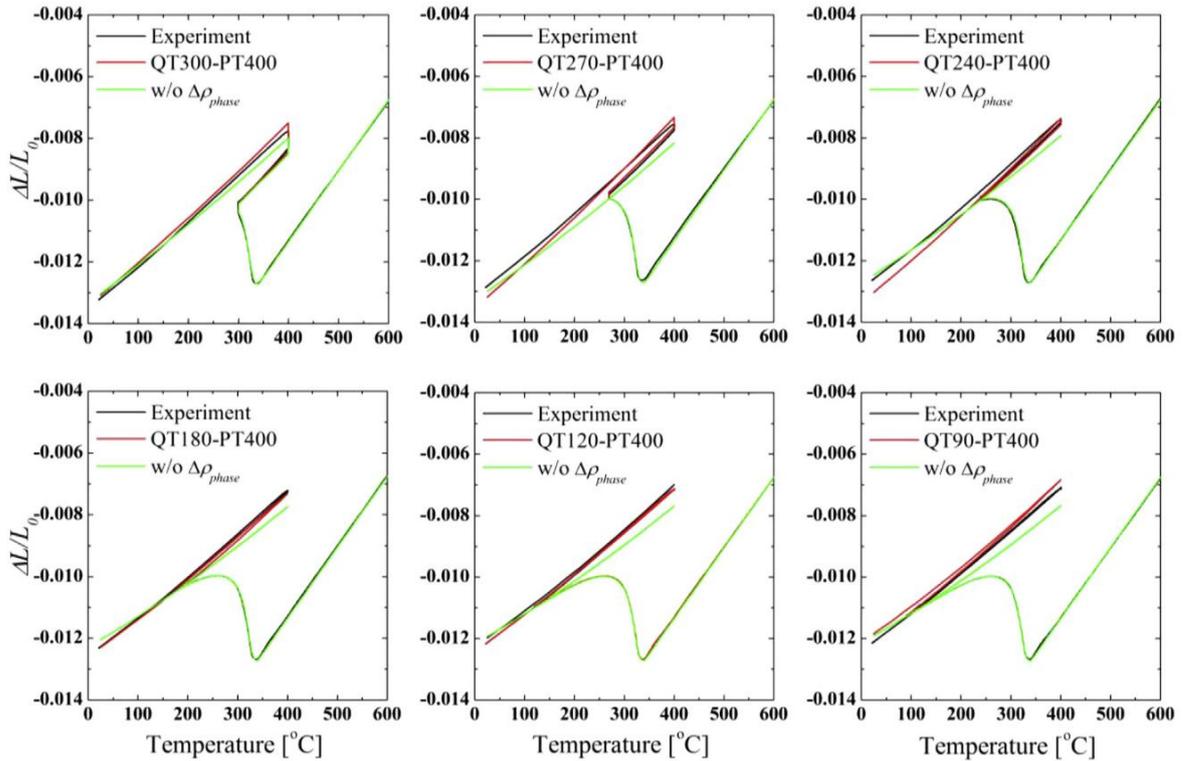


Figura 10 – Curvas de dilatação para tratamentos de têmpera e partição utilizando diferentes temperaturas de têmpera. As três curvas em cada gráfico se referem ao obtido experimentalmente, calculado com o uso do modelo de densidade de fase e calculado sem a consideração da variação da densidade de fases.

Fonte: (KIM et al., 2016).

de liga substitucionais começassem a difundir. Essa suposição possibilita assumir que a concentração de carbono é constante e possui valor igual a concentração de equilíbrio no início da partição dos elementos substitucionais. No modelo de partição de carbono, a concentração de equilíbrio de carbono para a composição estudada é atingida em 3 s à 450 °C. Somente a partir de então a partição dos substitucionais seria levada em consideração (SEO; CHO; De Cooman, 2016). Os resultados obtidos por APT confirmam a previsão do modelo dos autores, mostrando que a distância de partição dos substitucionais foi menor do que 10 nm durante partição à 450 °C por 300 s. Essa distância não é insignificante quando a partição se dá da martensita para a austenita retida em filmes, pois a pequena espessura desta faz com que elementos como o manganês promovam uma maior estabilidade da austenita.

Seo et al. (2016) continuaram na linha de pesquisa com aplicação do tratamento de têmpera e partição em aço baixo carbono-médio manganês (4 %p. Mn), dessa vez avaliando a evolução da microestrutura, durante a deformação, quando o aço é temperado a diferentes temperaturas de têmpera. Entretanto, ao contrário do trabalho anterior, os autores não consideraram a partição de manganês ou qualquer outro elemento substitucional durante a etapa de partição. Seo et al. (2016) mostram que a fração de austenita retida aumenta

até uma temperatura crítica, a partir da qual diminui com o aumento da temperatura. Até então esse fator já tinha sido muito explorado por outros autores, entretanto, Seo quantificou a fração volumétrica de martensita fresca<sup>11</sup>, levando-a em conta em todas as simulações onde esta pudesse estar presente. Os autores então propõem um modelo para previsão das propriedades mecânicas, assumindo que a tensão aplicada é igualmente particionada entre os constituintes (austenita retida, martensita revenida e martensita fresca), chegando a um modelo que descreve com bastante precisão as propriedades mecânicas.

Seo et al. (2016) obtiveram maiores valores de limite de escoamento para a austenita retida do que para a martensita, esta última já revenida devido à etapa de partição. Entretanto, devido a sua fração volumétrica relativamente baixa, o limite de escoamento é regido pela martensita. Para as temperaturas de têmpera em que há formação de martensita fresca, esta apresenta limite de escoamento e de resistência maior que a da austenita retida, ao passo em que nas temperaturas em que nas temperaturas mais baixas, o maior enriquecimento da  $\gamma_R$  em carbono levou a um maior efeito de encruamento. Seo et al. (2016) também simula a curva tensão deformação para um terceiro tipo de martensita, a que se forma durante a deformação do material, obtendo valores de limite de escoamento e de resistência mecânica maiores do que os obtidos para os microconstituintes já citados. Os autores concluem que há três fatores que governam as propriedades mecânicas do aço baixo carbono temperado e particionado:

- Evolução da densidade de discordâncias nas fases constituintes;
- Cinética da transformação da martensita induzida por deformação;
- Fração volumétrica de martensita fresca.

Os autores ainda encontraram a formação de maclas de deformação dentro da austenita retida. Essa presença de maclas foi relacionada ao aumento da energia de falha de empilhamento (EFE) que ocorreu devido ao aumento do teor de carbono na  $\gamma_R$  (SEO et al., 2016). Diversos trabalhos relacionam o mecanismo de deformação da austenita com sua EFE, entretanto, o uso da EFE é mais comum em aços que apresentam matriz austenítica (CURTZE; KUOKKALA, 2010; XIONG et al., 2015; De Cooman, 2017). O uso de tal ferramenta aplicada na austenita retida não é comum, mas mostrou razoável concordância com os resultados experimentais.

---

<sup>11</sup> Martensita que se forma por último. Termo frequentemente utilizado quando há dois tipos de martensita devido a algum fenômeno metalúrgico. No presente caso, a primeira martensita sofre revenimento, levando à redução de seu teor de carbono e também redução na densidade de discordâncias. Após a etapa de partição do tratamento T&P, forma-se martensita com um teor mais elevado de carbono e também de discordâncias. Esta última fase a se formar é chamada de martensita fresca.

Esse mesmo tipo de análise foi realizada por Liu et al. (2017a), que também utilizaram do cálculo da energia de falha de empilhamento da austenita retida para explicar a presença ou não do efeito TRIP em um aço Fe-0,12C-4,89Mn-1,57Al (%p.) processado por multiestágios de tratamento térmico. Os autores obtiveram razoável concordância entre o comportamento mecânico da austenita retida e sua EFE calculada a partir da composição da austenita retida. Para tanto, austenita rica em carbono e manganês foi formada em uma solubilização intercrítica de 6 h à 650 °C e em seguida temperada. A região pobre nestes elementos foi novamente enriquecida em carbono e parcialmente enriquecida em manganês através de um ciclo rápido até 900 °C chamado de *flash process*. Esse ciclo proporcionou um aumento da estabilidade no centro da austenita retida, pois o *flash process* possibilitou a difusão de elementos austenitizantes para o centro da austenita. Assim, o cálculo da EFE na austenita retida se apresenta importante na avaliação de sua estabilidade. Entretanto, surge a dificuldade de medir teores de elementos leves para o cálculo da EFE, tais como o carbono, em regiões tão pequenas.

Fugindo um pouco dos aços carbono, Wendler et al. (2017) mostraram que tratamentos T&P tem uma aplicação muito mais abrangente ao aumentar ambas a resistência mecânica e a ductilidade de um aço inoxidável austenítico de composição Fe-15Cr-3Ni-3Mn-0,5Si-0,12N-0,16C (% p.) em comparação com seu estado solubilizado. Como a  $M_S$  do material é abaixo da temperatura ambiente, os autores temperaram o aço em nitrogênio líquido, atingindo 58 % em volume de martensita. Esse valor foi muito próximo ao obtido ao temperar o material até -130 °C (temperatura Néel). Em seguida o aço foi revenido à 450 °C por 3 min. Com este tratamento, obteve-se um aumento do parâmetro de rede da austenita, aumento o qual os autores relacionaram a um enriquecimento de 0,1 % p. de intersticiais (carbono + nitrogênio). Os resultados de ensaio de tração mostraram um aumento simultâneo da resistência mecânica e da ductilidade com a diminuição da temperatura do ensaio de tração. Esse comportamento pode ser atrelado à mudança da EFE, que como discutida anteriormente, é fortemente afetada pela temperatura, diminuindo quando a temperatura decresce. Como no estado solubilizado Wendler et al. encontraram EFE de  $18 \text{ mJ/m}^2$ , e como o enriquecimento da austenita em carbono e nitrogênio durante o processo de T&P aumenta esse valor, espera-se que a austenita retida não apresente efeito TRIP durante a deformação. Entretanto, à -40 °C esse valor diminui, fazendo com que seja possível a formação de martensita  $\epsilon$  e martensita  $\alpha'$  durante a deformação, como foi evidenciado pelos autores.

Já em 2018, Nishikawa et al. (2018) apresentaram um modelo de cinética de partição de carbono que considera a ocorrência simultânea de (i) partição de carbono entre a martensita e a austenita e (ii) a decomposição da austenita em ferrita bainítica. A Figura 11a mostra um esquemático de uma das morfologias estudadas pelos autores. Apesar do modelo considerar o movimento da interface  $\gamma/\alpha_B$ , a interface  $\gamma/\alpha'$  foi considerada imóvel.

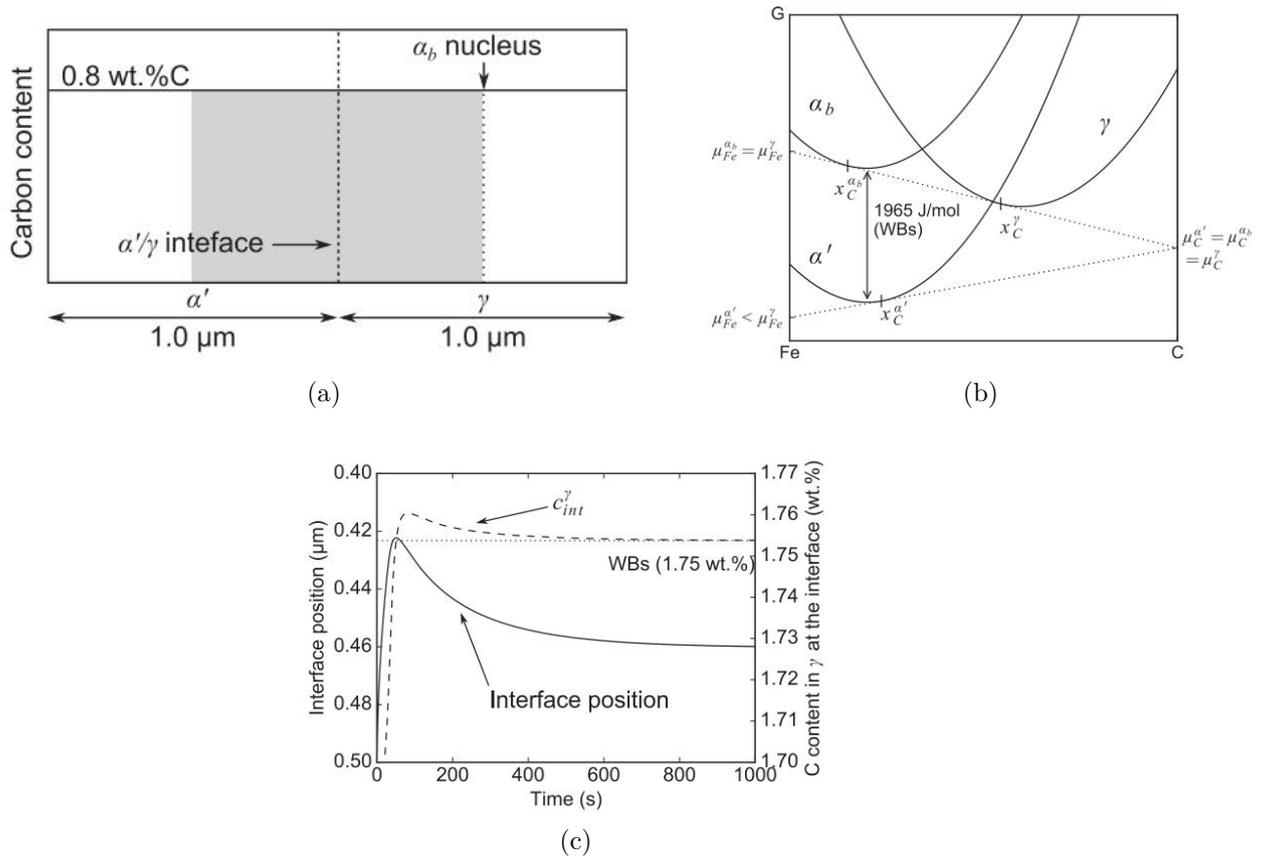


Figura 11 – (a) Esquemático da morfologia considerada na simulação por Nishikawa et al. (2018) de um aço Fe-0,8C com 50% de  $\gamma$  e 50% de  $\alpha'$ . (b) Esquemático das energias livres e composições das fases no modelo de cinética de partição de carbono com transformação bainítica quando o estado estacionário é atingido. (c) Evolução da posição da interface  $\gamma/\alpha_B$  (linha sólida) superposta com a composição da austenita na mesma interface (linha tracejada).

Fonte: (NISHIKAWA et al., 2018).

Nishikawa et al. mostraram que assumir o coeficiente de difusão do carbono na austenita ( $D_C^\gamma$ ) como um valor constante propicia um atraso na completa descarbonetação da martensita, sendo esse tempo 20 vezes mais lento do que assumindo  $D_C^\gamma$  dependente do teor de carbono local. Na austenita, a homogeneização é atingida 10 vezes mais rápida quando  $D_C^\gamma$  varia com a composição de carbono. Para a condição em que  $D_C^\gamma$  varia com a composição, a martensita empobrece em carbono rapidamente na região da interface, enquanto que para  $D_C^\gamma$  constante, o teor de carbono decresce de forma homogênea ao longo de toda a ripa ou placa de martensita. Dessa forma, enquanto que a partição de carbono é controlada pela difusão na austenita para  $D_C^\gamma$  constante, ela é controlada pela difusão na martensita quando  $D_C^\gamma$  varia com a composição. A Figura 11b apresenta um esquemático das energias livres e composições das fases no modelo de cinética de partição de carbono com transformação bainítica quando o estado estacionário é atingido.

Na simulação com a presença de ferrita bainítica, Nishikawa et al. (2018) mostrou

que inicialmente a interface  $\gamma/\alpha_B$  avança consumindo  $\gamma$ . Entretanto, com o passar do tempo, o acúmulo de carbono que entra na austenita pela interface  $\gamma/\alpha'$  faz com que a interface  $\gamma/\alpha_B$  avance no sentido de consumir a ferrita bainítica (Figura 11c). Entretanto, segundo os próprios autores, essa  $\alpha_B$  deve se formar próxima o suficiente da interface  $\gamma/\alpha'$ , a fim de que a partição de carbono influencie no movimento da interface  $\gamma/\alpha_B$ .

Nishikawa et al. (2018) notaram que o tempo de descarbonetação da martensita será influenciado apenas pelas dimensões da martensita e pelo seu teor inicial de carbono. Isso, junto ao fato de que a consideração que a cinética de partição de carbono é determinada pela difusão na martensita, mostra que um fator importante e ainda não modelado é a influência dos carbonetos de transição na martensita, visto que eles afetariam diretamente a difusão de carbono na mesma.

## 3 OBJETIVOS

### 3.1 Objetivos Gerais

O presente trabalho tem por objetivo compreender a evolução microestrutural durante e após o tratamento térmico de Têmpera e Partição e Têmpera e Revenimento no aço para rolamento AISI/SAE 52100 com adição de Mn e Si. Busca-se esclarecer as transformações de fases presentes e a evolução das principais fases – martensite e austenita retida. Atualmente, não há, do conhecimento do autor, estudo detalhado que forneça informações para um melhor entendimento das transformações de fases em aços alto carbono com adição de silício e que possibilite uma boa escolha de parâmetros de tempo e temperatura no que tange a estabilização da austenita retida por meio do enriquecimento em carbono.

### 3.2 Objetivos específicos

- Determinar uma rápida rota de esferoidização como microestrutura de partida para os tratamentos de revenimento e partição ;
- Avaliar a influência da temperatura de revenimento nos fenômenos de partição de carbono e decomposição de fases;
- Compreender os fenômenos de revenimento que ocorrem a 250 °C, temperatura usada durante o revenimento do AISI/SAE 52100 comercial;
- Avaliar a influência da temperatura de têmpera no comportamento de enriquecimento e empobrecimento em carbono da austenita retida durante o revenimento;
- Determinar parâmetros de tratamento térmico que maximizem o enriquecimento em carbono da austenita retida com o mínimo de influência de reações competitivas, tais como: transformação bainítica e precipitação de carbonetos.

## 4 DIVISÃO DOS RESULTADOS

A estrutura dos resultados do presente trabalho consiste em uma divisão do mesmo em capítulos, onde cada capítulo apresentará sua própria motivação, introdução, metodologia (ou materiais e métodos), resultados, discussão e conclusões. A motivação visa a ser um breve resumo do tema abordado, citando os motivos para o desenvolvimento do capítulo, a metodologia desenvolvida e alguns resultados prévios. A introdução de cada capítulo tem por objetivo proporcionar ao leitor um olhar mais detalhado da literatura referente ao tema abordado, e por vezes, será comum a repetição de informações contidas na revisão bibliográfica, porém, com informações mais específicas, concentradas e objetivas ao capítulo em questão.

Optou-se que cada capítulo contivesse sua própria metodologia, visto que além das diferentes matrizes experimentais utilizadas nos diferentes capítulos, resultados de uma mesma técnica também foram obtidos utilizando diferentes parâmetros experimentais e também a partir de diferentes preparações de amostra. Como exemplo, medidas de Atom Probe Tomography foram realizadas em diferentes institutos de pesquisa, sendo que os métodos de preparação de amostra realizados em cada laboratório foi diferente. Enquanto em um foi utilizado a preparação por *Focused Ion Beam* (FIB), no outro foi utilizado o método de eletropolimento. Os métodos utilizados possuem diferenças significativas. Através de preparação metalográfica e ataque químico, é possível localizar a melhor região a ser retirada a amostra por FIB, podendo-se obter regiões de contornos de grão e de fases que geralmente são de maior interesse em medidas de APT. Entretanto, tanto o maior tempo de preparação como a dificuldade de realização dessa preparação em amostras com elevada tensão residual, levaram à utilização do método de preparação por eletropolimento para determinada matriz experimental. Mais detalhes poderão ser encontrados ao longo da metodologia de cada capítulo.

A seguir, é mostrado uma visão geral sobre os temas a serem abordados em cada capítulo e o objetivo do mesmo. O presente trabalho é dividido nos seguintes capítulos:

1. Estudo de diferentes rotas de esferoidização em um aço com alto teor em silício;
2. Efeito da temperatura de revenimento nos fenômenos de partição de carbono e precipitação de carbonetos;
3. Evolução da microestrutura temperada durante revenimento a baixa temperatura;
4. Influência da temperatura de têmpera no revenimento à 250 °C;

5. Evolução da austenita retida durante revenimento em aquecimento contínuo via difração síncrotron de raios X de alta energia;

O material inicial apresenta estrutura perlítica, sendo necessário buscar uma rota de esferoidização que proporcione a presença de partículas de cementita homoganeamente dispersas. Para isso, propõe-se o estudo de diferentes rotas de esferoidização tendo como microestrutura de partida diferentes combinações de fases, a fim de se buscar o menor tempo de tratamento possível aliado com boa qualidade da esferoidização. Esse estudo é apresentado no Capítulo 5.

Em seguida, busca-se estudar o efeito da temperatura de revenimento na partição de carbono e evolução da microestrutura durante o revenimento. Para tal, foram utilizadas as técnicas de difração de raios X *in situ* e *ex situ*, microscopia eletrônica de varredura, comportamento dilatométrico, APT e microdureza. Esse estudo é apresentado no Capítulo 6.

Um completo detalhamento do desenvolvimento microestrutural durante o revenimento a 250 °C é mostrado no Capítulo 7. A temperatura de 250 °C foi escolhida de acordo com os resultados do Capítulo 6 e por ser uma temperatura próxima à temperatura comumente utilizada para revenimento em aços para rolamento AISI/SAE 52100. Apesar de 200 °C ser uma temperatura mais condizente com o comumente utilizado para revenimento em aços para rolamento, estudos preliminares não mostraram mudança na austenita retida para um tempo de revenimento de 1800 s. Assim, optou-se pelo revenimento a 250 °C. Detalhes das transformações de fases são mostrados nesse capítulo a uma maior resolução temporal.

Com o objetivo de se estudar a influência da temperatura de têmpera, e assim, da fração de austenita retida na partição de carbono e decomposição de fases durante o revenimento, foi utilizada uma matriz experimental variando a temperatura de têmpera antes do tratamento de revenimento/partição<sup>12</sup>, apresentado no Capítulo 8. Ensaios de difração síncrotron de raios X *in situ* foram realizados na linha de difração P07 do PETRA III, em Hamburgo - Alemanha. Micrografias eletrônicas de varredura e análise a partir do comportamento dilatométrico auxiliam nas análises do desenvolvimento microestrutural.

Por fim, avalia-se no Capítulo 9, a evolução da austenita retida durante revenimento em aquecimento contínuo. O objetivo deste capítulo é explicitar as faixas de temperatura em que a austenita retida sofre enriquecimento e empobrecimento em carbono, relacionando à sua estabilização térmica/mecânica e também decomposição.

---

<sup>12</sup> Devido a similaridade entre esses tratamentos térmicos, por vezes serão postos juntos. Caso esteja evidente a distinção entre eles, optará-se pela escolha de um dos dois.

Parte II

Resultados

## 5 ESTUDO DE DIFERENTES ROTAS DE ESFEROIDIZAÇÃO EM UM AÇO COM ALTO TEOR EM SILÍCIO E ADIÇÃO DE MANGANÊS

### 5.1 Resumo

Aços para rolamento de alto carbono são normalmente utilizados em aplicações que requerem alta resistência à fadiga de contato de rolamento e bom comportamento ao desgaste. Os principais microconstituintes encontrados nesses aços compreendem cementita esferoidizada homoganeamente distribuída na matriz martensítica com ou sem presença de austenita retida. Enquanto a martensita e a austenita são produzidas durante a etapa de têmpera, a cementita esferoidizada é formada em ciclos térmicos de esferoidização que ocorrem anteriormente ao processo de têmpera e revenido. O tratamento térmico mais comum de esferoidização da cementita é caro e demorado, aumentando o custo de produção destes aços. Recentemente, aços alto carbono alto silício tem sido desenvolvidos visando melhorar a ductilidade e tenacidade através do retardo na cinética de precipitação e crescimento da cementita durante o processo de revenimento. Entretanto, trabalhos vêm mostrando que o mesmo elemento retarda o processo de esferoidização, que precisa estar completo antes da etapa de revenimento. Assim, diferentes rotas de esferoidização foram estudadas em um aço AISI/SAE 52100 modificado com adição de 1,82 %p. de silício. Foi utilizado microscopia eletrônica de varredura e microdureza com o objetivo de encontrar um bom balanço entre uma distribuição homogênea de cementita e um tempo de esferoidização.

### 5.2 Introdução

Aços para rolamento com alto teor em carbono apresentam excelente dureza superficial, resistência ao contato de rolamento, resistência ao desgaste, assim como estabilidade mecânica (BHADESHIA, 2012; CIRUNA; SZIELEIT, 1973; SMITH et al., 2007; MARTIN; BORGESSE; EBERHARDT, 1966). Estas boas propriedades permitem sua aplicação em componentes mecânicos de rolamento e maquinário industrial (GUK; HOPPACH; KAWALLA, 2017; KIM; LEE; LEE, 2012; HAMADA; KARJALAINEN; SOMANI, 2007). Enquanto a martensita revenida e a austenita retida são obtidas em ciclos térmicos relativamente curtos de 2-3 horas consistindo de recozimento intercrítico seguido por têmpera e revenimento a baixas temperaturas, a esferoidização da cementita necessita de tempos longos (> 10 h) a temperaturas próximas à  $A_{C1}$  (GUK; HOPPACH; KAWALLA, 2017). Dessa forma, o processo de esferoidização se torna de grande importância em

tratamentos térmicos anteriores ao ciclo térmico de revenimento para estes aços, pois sua rota de tratamento afeta diretamente no custo do material.

Hwang e De Cooman (2016) estudaram a influência de diferentes microestruturas iniciais na esferoidização do aço para rolamento AISI/SAE52100. Eles encontraram que a martensita e a bainita como microestruturas iniciais podem fortemente reduzir o tempo de esferoidização. Jia et al. (2019) obtiveram uma distribuição uniforme de partículas de cementita em uma esferoidização rápida, de pouco mais que 3 h, a partir da adição de nióbio na liga. Li et al. (2019) mostraram que em uma estrutura inicial consistindo de perlita será mais facilmente esferoidizada e apresentará uma melhor distribuição de partículas de cementita quanto mais fina for a perlita. Por outro lado, Verhoeven (2000) mostrou que a transformação do eutetóide divorciado produz partículas de cementita em um tempo muito mais curto comparado com a esferoidização a partir da estrutura perlítica. Ciclos alternados de aquecimento e resfriamento ao redor de  $A_1$  também propiciaram uma maior velocidade de esferoidização da cementita, como mostrado por Tschiptschin (1981), Tschiptschin (1987), Lü et al. (2016). No trabalho de Lü et al. (2016), o mesmo nível de esferoidização alcançado com recozimento de 10 h foi obtido com 12 ciclos de 5 min alternando entre uma alta e uma baixa temperatura próximo a  $A_{C1}$ .

Recentemente novos aços para rolamento contendo silício têm sido propostos. Alguns destes novos *design* de aços dependem do uso de elevados teores de silício que tem por objetivo diminuir ou até mesmo inibir a precipitação da cementita durante a etapa de revenimento, pois o silício não dissolve na cementita. Estudos já mostram que maiores teores de silício permitem o revenimento da matriz inteiramente martensítica a temperaturas mais elevadas sem que haja aumento do risco de fragilização ao revenido (MARCOMINI; GOLDENSTEIN, 2012; MARCOMINI; GOLDENSTEIN, 2014). Outra abordagem objetiva obter uma quantidade limitada de austenita retida estabilizada distribuída na matriz martensítica através de um ciclo térmico similar ao de revenimento; ainda outra, usa de tratamento térmico de austêmpera logo acima da temperatura  $M_S$  para obter uma nanoestrutura consistida de bainita isenta de carbonetos + austenita (CABALLERO et al., 2002; CABALLERO; BHADESHIA, 2004). A abordagem de se estabilizar a austenita retida distribuída na matriz martensítica foi proposta por Speer et al. (2003), Speer et al. (2004) e é agora conhecido como T&P. Este ciclo térmico consiste de têmpera a partir de uma temperatura de solubilização parcial ou completa para uma temperatura entre o início e o fim da transformação martensítica, temperaturas  $M_S$  e  $M_f$ , respectivamente. Em seguida, o aço é tratado isotermicamente a mesma temperatura de têmpera ou maior para que o carbono difunda da martensita supersaturada para a austenita retida. Este ciclo térmico também melhora a ductilidade e tenacidade na medida em que a austenita é estabilizada em carbono.

Apesar do silício propiciar uma janela de processo para evitar a precipitação da

cementita e permitir o enriquecimento da austenita retida em carbono durante o tratamento T&P, este é desfavorável quanto ao processo de esferoidização, aumentando o tempo de tratamento térmico e/ou temperatura quando rotas convencionais de esferoidização são utilizadas (GUK; HOPPACH; KAWALLA, 2017; KIM; LEE; LEE, 2010; LUZGINOVA; ZHAO; SIETSMA, 2008). No presente capítulo, um aço para rolamento com alto teor em silício foi submetido a diferentes ciclos de esferoidização com o objetivo de otimizar o tempo de tratamento térmico. Baixos tempos de tratamentos foram realizados considerando que o aço irá passar por uma solubilização intercrítica como primeira etapa do ciclo térmico T&P. Dessa forma, diferentes microestruturas iniciais e rotas de ciclo térmico foram exploradas. A obtenção de cementita esferoidizada é de suma importância para o estudo da aplicação do tratamento térmico T&P neste aço, a fim de se entender a influência dos carbonetos no fenômeno de partição de carbono, como será explorado nos próximos capítulos.

### 5.3 Materiais e Métodos

O aço para rolamento de alto silício foi produzido através de fusão por indução a vácuo em lingote de 150x150 mm e 50 kg, e subsequentemente laminado a quente em barras de 25 mm de diâmetro. A composição química do aço estudado é dada na Tabela 4. A microestrutura inicial é composta de perlita com cementita proeutetóide em contornos de grão, como apresentado na Figura 12.

Tabela 4 – Composição química do aço AISI/SAE 52100 modificado com adição de silício.

	C	Cr	Mn	Si	Mo	Ni	Cu	Al
<b>52100mod</b>	0.99	1.50	1.00	1.82	0,05	0,14	0,05	0,044

As micrografias foram obtidas com o uso de um microscopia/microscópio eletrônica(o) de varredura (MEV) equipado com um *field emission gun* (FEG). A voltagem utilizada foi de 20 kV com distância de trabalho de aproximadamente 10 mm em modo de elétrons secundários. Microdureza Vickers foi realizada em microdurômetro Vickers Shimadzu HVM2 com carga HV0.3 e tempo de 15 s. Média e desvio padrão de 20 medidas foram realizadas para cada amostra. Foi utilizado o software Thermocalc com o uso do banco de dados TCFE9 com o objetivo de se obter as temperaturas de equilíbrio  $A_1$  e  $A_{cm}$ .

Diferentes ciclos térmicos foram usados para se obter cementita esferoidizada. Primeiramente, a influência do tempo de revenimento a elevada temperatura foi estudada. A Figura 13 mostra o esquemático dos diferentes ciclos térmicos utilizados. As amostras foram completamente solubilizadas a 960 °C por 30 min, temperadas até a temperatura ambiente e em seguida revenidas a 700 °C por: 0,5, 1, 2, 4 e 8 h. As temperaturas de solubilização de de revenimento foram escolhidas de acordo com as temperaturas  $A_{cm}$  e  $A_1$ , como será mostrado posteriormente.

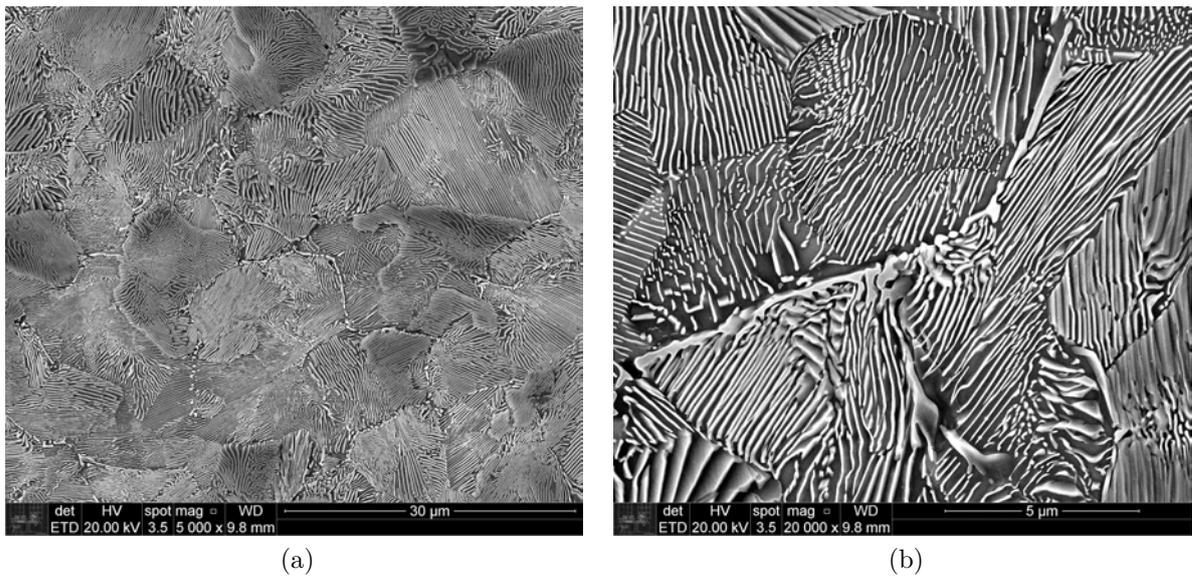


Figura 12 – Microestrutura do material no estado como recebido. As figuras correspondem a diferentes magnificações.

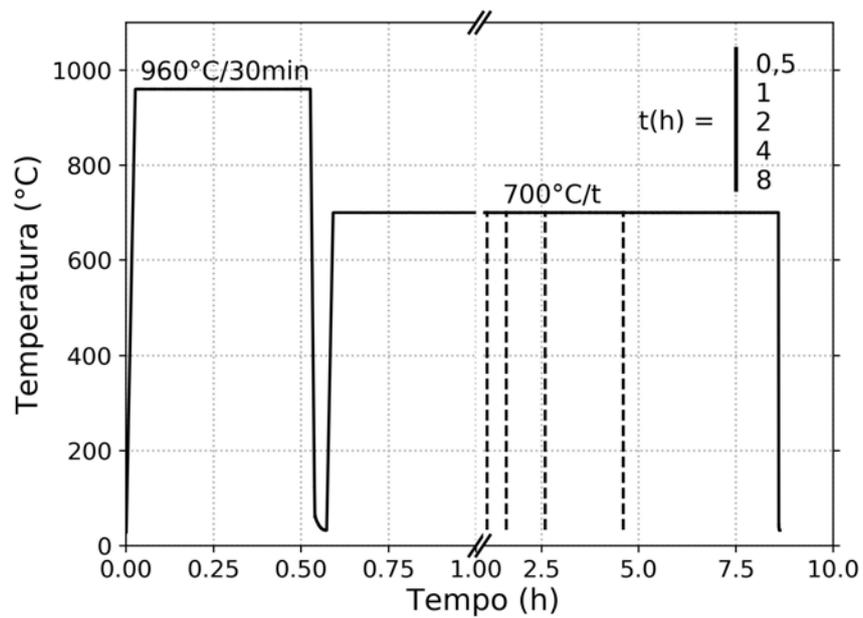


Figura 13 – Ciclos de revenimento usados para promover a dispersão de carbonetos antes da solubilização intercrista. Os revenimentos foram realizados a 700 °C por períodos de: 0,5, 1, 2, 4 e 8 h.

Fonte: Própria do autor

Posteriormente, outra matriz experimental foi realizada com o objetivo de se estudar a influência dos diferentes tipos de microestrutura inicial. Quatro diferentes microestruturas iniciais foram consideradas: A- estrutura perlítica; B - martensita revenida + austenita retida obtidas a partir de têmpera incompleta seguido de revenimento a 700 °C por 1800 s; C - martensita + austenita retida obtidas a partir de têmpera incompleta em óleo a 25 °C; D - martensita + baixo volume de austenita retida obtida por têmpera em nitrogênio líquido a -196 °C. Essas condições são sumarizadas na Tabela 5. Cada condição foi posteriormente submetida a recozimento intercrítico, i.e, no campo de fases  $\gamma + \theta$ , pelo tempo de 1800 s, seguido de têmpera até a temperatura ambiente. A temperatura intercrítica escolhida a partir do trabalho de Valdebenito et al. (2017) foi de 865 °C, proporcionando cerca de 2,9 % vol de cementita, segundo o método CALPHAD.

Tabela 5 – Microestruturas de partida para a posterior recozimento intercrítico à 865 °C por 1800 s.

Condição	Microestrutura de Partida	Obtida a partir de
A	Perlita + cementita primária ou proeutetóide ( $\theta_P$ )	Microestrutura do material no estado como recebido
B	$\alpha'_R + \gamma_R$	Têmpera incompleta seguido de revenimento a 700 °C x 1800 s
C	$\alpha'_f + \gamma_R$	Têmpera incompleta
D	$\alpha'_f$	Têmpera em nitrogênio líquido

## 5.4 Resultados e Discussão

A Figura 14 apresenta a fração mássica de fases em equilíbrio para o aço em estudo calculada usando o método CALPHAD. Apenas quatro fases estão presentes na faixa de temperatura entre 400-1600 °C: ferrita, austenita, cementita e líquido. A temperatura  $A_1$  calculada foi de 750 °C, enquanto a  $A_{cm}$  foi de 910 °C. A temperatura de revenimento escolhida foi de 50 °C abaixo da temperatura  $A_1$ . Essa diferença é razoável, pois variações de temperatura dentro do forno ou presença de segregação podem levar à indesejável austenitização em determinadas regiões da microestrutura.

A Figura 15 apresenta as microestruturas obtidas após o ciclo de têmpera até a temperatura ambiente e revenimento a 700 °C por diferentes tempos, enquanto a Figura 16 apresenta as micrografias eletrônicas nas mesmas condições, porém com maior magnificação. Nota-se nessas figuras que a condição temperada apresenta estrutura composta de austenita retida (cinza claro) e placas de martensita (cinza escuro). Nenhum carboneto ou qualquer



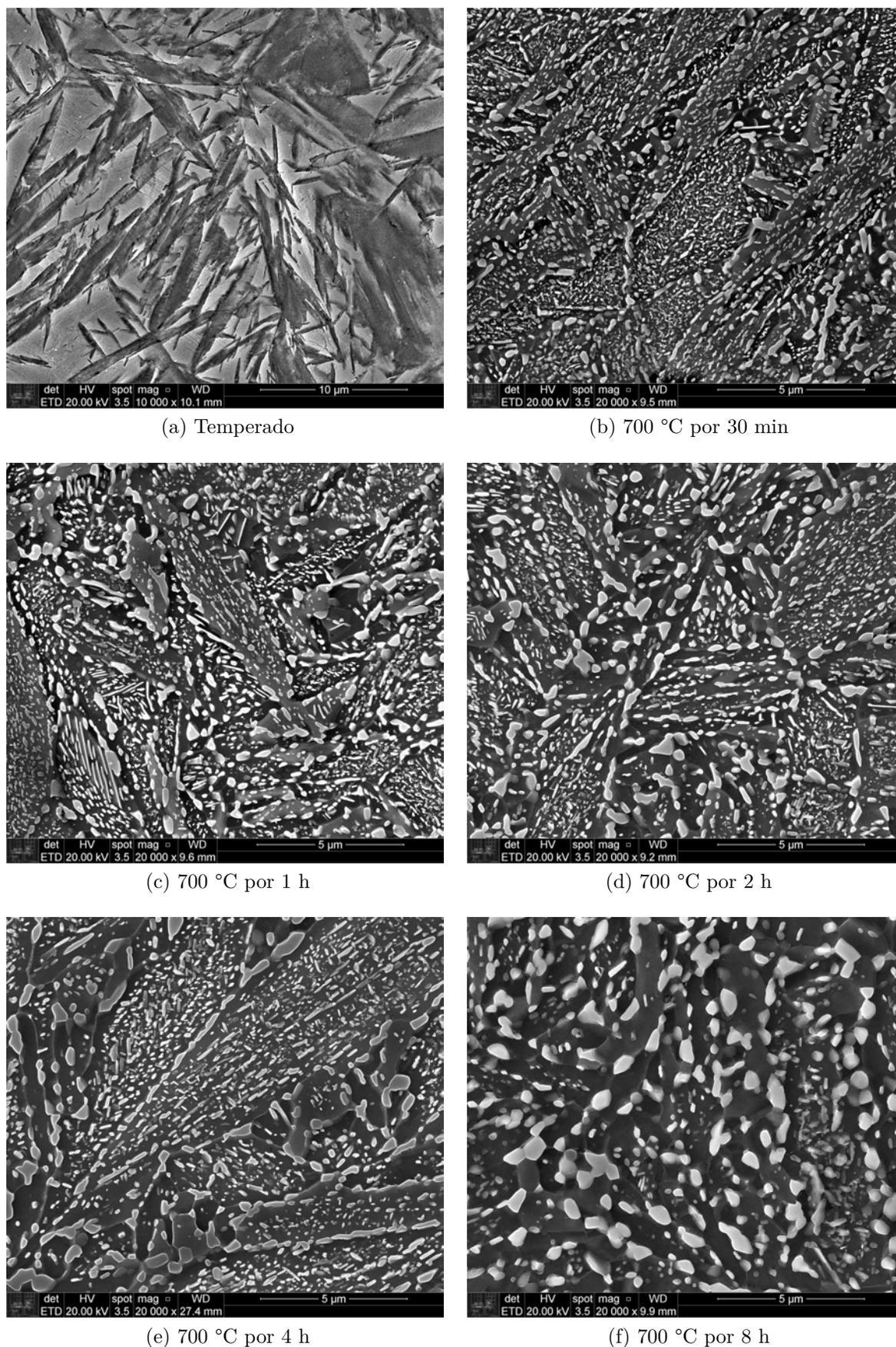
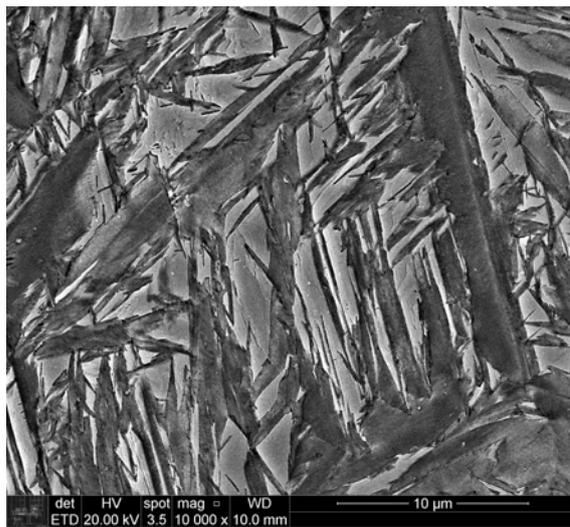
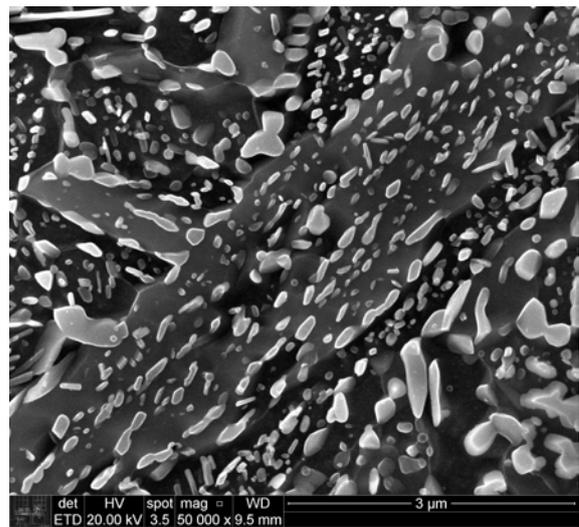


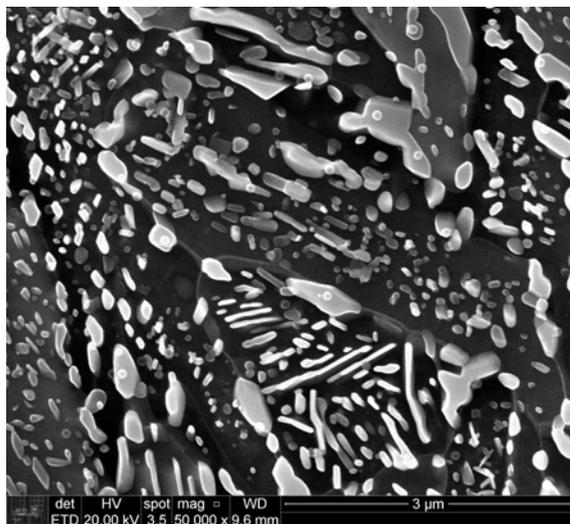
Figura 15 – Microestruturas das condições (a) temperada, e temperada e revenida à 700 °C por: (b) 30 min; (c) 1 h; (d) 2 h; (e) 4 h; (f) 8 h



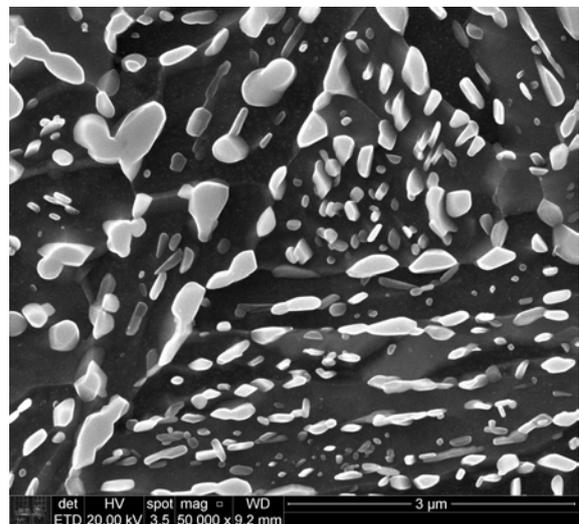
(a) Temperado



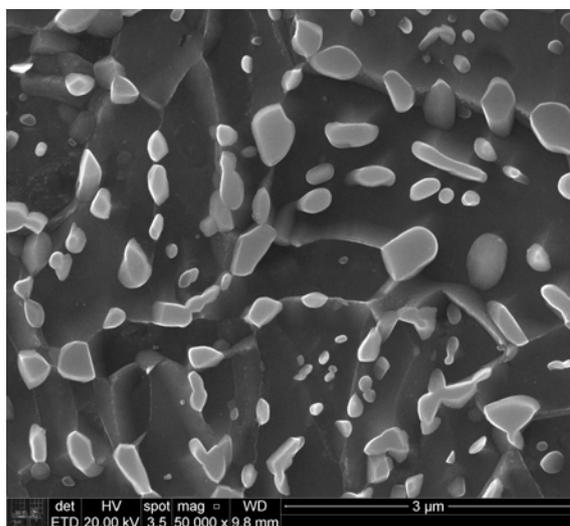
(b) 700 °C por 30 min



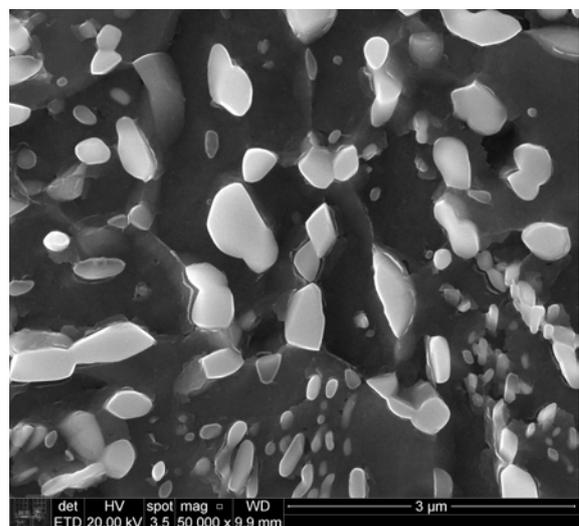
(c) 700 °C por 1 h



(d) 700 °C por 2 h



(e) 700 °C por 4 h



(f) 700 °C por 8 h

Figura 16 – Microestruturas das condições (a) temperada, e temperada e revenida à 700 °C por: (b) 30 min; (c) 1 h; (d) 2 h; (e) 4 h; (f) 8 h

cementita precipita na martensita. Entretanto, foram necessárias 8 h para a cementita apresentar morfologia esferoidizada com apenas o tratamento de revenimento a alta temperatura.

A Figura 17 apresenta a microdureza Vickers (em *hard Vickers* (HV)) após revenimento a diferentes tempos. Devido ao alto teor em carbono, a condição temperada levou à valores de dureza de  $\approx 770$  HV. Após revenimento por 0.5 h, a dureza cai para valores de aproximadamente 380 HV e continua a diminuir suavemente até a  $\approx 300$  HV após revenimento por 8 h. A menor dureza após o revenimento está relacionada à perda de tetragonalidade da martensita ou diminuição da supersaturação em carbono da mesma, diminuição de sua densidade de discordâncias e por fim, à sua recristalização em ferrita (NAYAK et al., 2008).

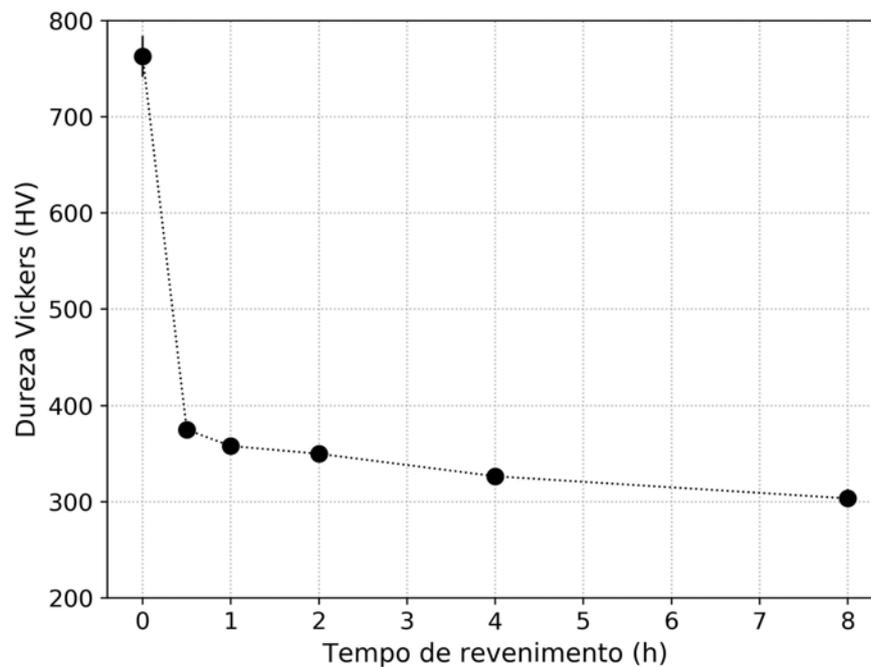


Figura 17 – Microdureza Vickers após têmpera e têmpera e revenimento a  $700^{\circ}\text{C}$  por diferentes tempos de tratamento.

Fonte: Própria do autor

A Figura 18 apresenta micrografias eletrônicas de diferentes microestruturas iniciais (figuras à esquerda) e de cada condição após ser submetida a recozimento intercrítico a  $865^{\circ}\text{C}$  por 1800 s (figuras a direita). As Figuras 18a e 18b se referem à condição A antes e após o tratamento intercrítico, respectivamente. Nota-se que a estrutura lamelar não foi completamente decomposta após o tratamento e que algumas partículas de cementita aparecem em formato acicular. Também, partículas de maior tamanho estão presentes nos antigos contornos de grão, regiões onde havia presença de cementita proeutetóide. As Figuras 18c e 18d mostram a microestrutura da condição B antes e após o tratamento intercrítico, respectivamente. Nota-se que esta condição apresenta boa distribuição e

dispersão de cementita, mostrando que se atingiu um bom nível de esferoidização.

As Figuras 18e e 18f, por outro lado, se referem à condição C antes e após tratamento intercrítico. Nota-se que embora parte da estrutura apresente excelente nível de esferoidização com esféricas partículas de cementita em tamanho pequeno, há regiões onde não houve precipitação da mesma. Estas regiões estão relacionadas à austenita retida anteriormente na etapa de têmpera. Como essa fase apresenta elevada solubilidade em carbono, durante o rápido aquecimento, pouca ou nenhuma precipitação de carboneto ocorre, ao contrário do que ocorre na martensita. Após a têmpera que sucede o revenimento, esta região de austenita retida parcialmente se transforma, dividindo-se em novas e menores porções de austenitas retidas e placas de martensitas. Para se evitar essa heterogeneidade, têmpera em nitrogênio líquido foi usada, ao invés da têmpera em óleo, com o objetivo de reduzir a fração volumétrica de austenita retida antes da solubilização intercrítica (condição D). Nota-se das Figuras 18g e 18h que a estrutura apresenta cementita mais homoganeamente distribuída após tratamento intercrítico. Além disso, as partículas de cementita mostraram morfologia mais próxima ao formato esférico. Assim, esta aparenta ser a melhor rota de esferoidização na questão tempo de tratamento. Entretanto, microtrincas foram observadas na estrutura, como mostrado na Figura 19. Estas microtrincas são formadas devido a dois fatores: (i) o alto teor em carbono na austenita dá origem a uma martensita supersaturada com alta tensão residual; (ii) a maior fração volumétrica de martensita formada com o tratamento subzero aumenta a tensão residual.

Outro fator comumente observado em relação a formação de trincas é quando componentes de maior volume são temperados. Nesse caso, formam-se trincas superficiais, que são geradas devido ao gradiente térmico formado no componente. A superfície resfria mais rapidamente, formando-se martensita e comprimindo a austenita presente no núcleo do componente. Quando o núcleo atinge a temperatura de transformação martensítica, esta gera uma expansão, que se contrapõe à tensão aplicada pela martensita da superfície, podendo-se causar a nucleação de trincas superficiais. A fim de se evitar esse tipo de problema, o material é comumente mantido a uma temperatura ligeiramente superior a  $M_S$  com o objetivo de se atingir a homogeneização da temperatura, seguido da finalização da têmpera.

Considerando a posterior solubilização intercrítica, todas as condições apresentaram algum grau de esferoidização, diferente do que foi encontrado nas amostras revenidas a 700 °C. Têmpera em nitrogênio líquido é claramente a rota mais rápida que promove um bom nível de esferoidização, entretanto, as microtrincas encontradas com o uso deste ciclo tornam sua aplicação impraticável. Marcomini (2012) utilizou de resfriamento interrompido a 200 °C por 60s para diminuir o gradiente térmico e assim evitar a formação de trincas durante resfriamento em nitrogênio. Entretanto, o uso de nitrogênio para tal finalidade aumenta demasiado o custo do tratamento térmico, levando a problemas não apenas

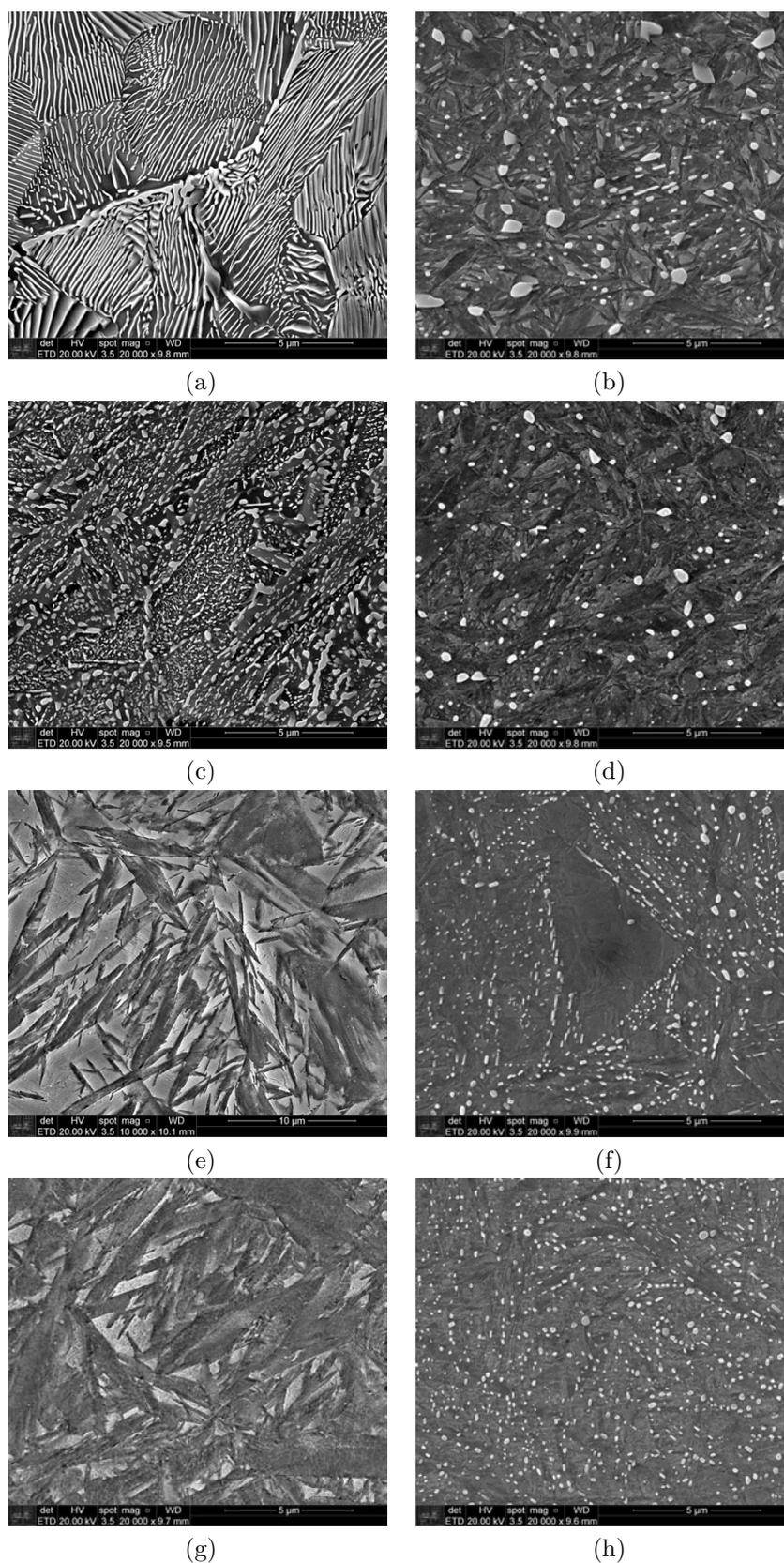


Figura 18 – Micrografia eletrônica antes (esquerda) e após (direita) recozimento intercrítico a 865 °C por 1800 s. a) e b) condição A; c) e d) condição B; e) e f) condição C; e g) e h) condição D.

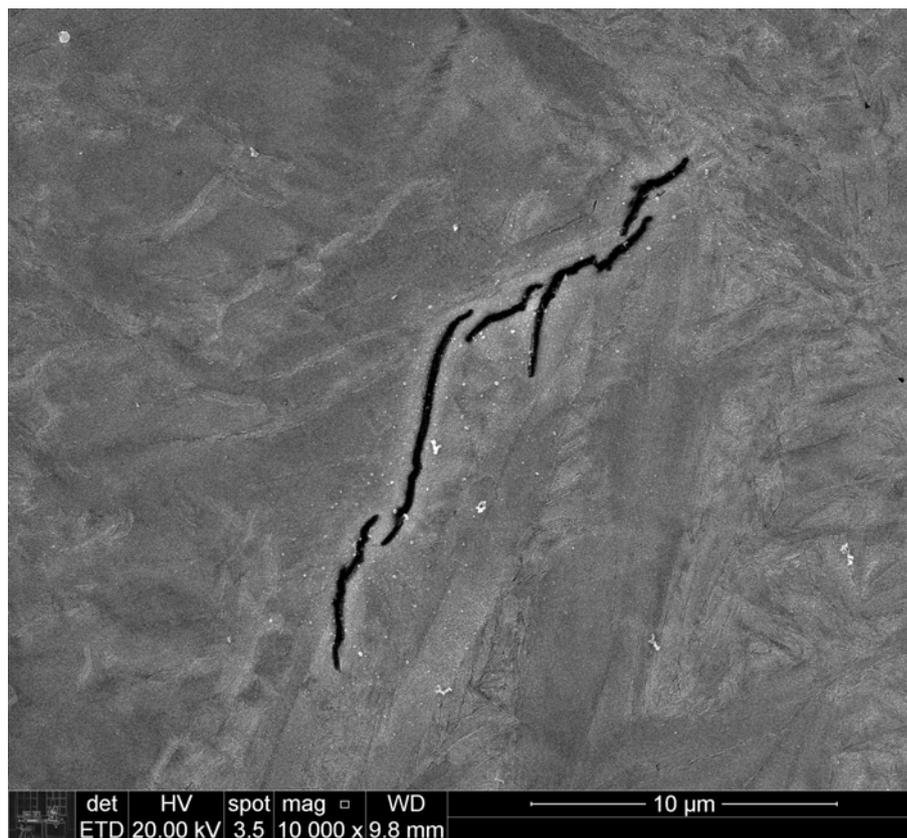


Figura 19 – Micrografia eletrônica de varredura da amostra temperada em nitrogênio líquido mostrando as microtrincas formadas durante a têmpera.

Fonte: Própria do autor

laboratoriais, como industriais.

A introdução de um tratamento térmico de recuperação ou diminuição da taxa de têmpera não está no escopo do presente capítulo. Estas duas rotas levam à diminuição na densidade de discordâncias e rearranjo dos átomos de carbono (SPEICH; LESLIE, 1972), os quais diminuem a homogeneidade da distribuição das partículas de cementita. A condição C mostra que uma microestrutura heterogênea leva a uma distribuição de cementita também heterogênea. Portanto, a melhor rota de tratamento térmico para esferoidização consiste de têmpera até a temperatura ambiente, revenimento a 700 °C por 0,5 h, seguido de solubilização intercrítica como primeira etapa do tratamento de têmpera e revenido ou têmpera e partição, obtendo-se a microestrutura mostrada na Figura 18d. Esta rota fornece um bom nível de esferoidização, com boa distribuição de cementita durante um curto tempo de tratamento ( $\approx 1,5$  h), possibilitando o posterior estudo da aplicação da têmpera e partição neste aço a partir de uma estrutura de cementita esferoidizada.

## 5.5 Conclusão

O presente capítulo estudou a influência de diferentes rotas de tratamento para esferoidização da cementita do aço AISI/SAE 52100 com adição de 1,82 %p. Si. As principais conclusões são:

1. Tempos de revenimento a 700 °C tão longos quanto 8 h são necessários para se obter uma boa distribuição de cementita esferoidizada apenas com ciclo de revenimento. Curtos tempos de revenimento levam à precipitação de cementita ao redor das placas de martensita, gerando uma distribuição heterogênea;
2. Recozimento intercrítico a partir de uma estrutura perlítica não é capaz de dissolver completamente a estrutura lamelar durante 30 min a 865 °C. Partículas de cementita em formato acicular continuam presentes devido a decomposição incompleta da cementita lamelar;
3. Têmpera em nitrogênio líquido seguido de tratamento intercrítico fornece a melhor distribuição e morfologia de partículas esféricas de cementita, entretanto, microtrincas de têmpera foram formadas devido à alta taxa de têmpera, aliada à elevada fração volumétrica de martensita formada. Esta martensita também apresenta elevada tensão residual devido ao alto teor em carbono presente;
4. Regiões livres de cementita foram encontradas após revenimento de amostras previamente temperadas em óleo a temperatura ambiente. Estas regiões estão relacionadas a austenita retida e sua presença antes do processo de recozimento intercrítico leva à formação de regiões livres de cementita, proporcionando uma estrutura heterogênea e indesejável;
5. Têmpera a temperatura ambiente seguido de revenimento a 700 °C por 30 min e recozimento intercrítico mostrou ser a melhor rota de esferoidização, sendo obtido finas partículas de cementita, distribuídas de forma homogênea em curto tempo de tratamento.

## 6 EFEITO DA TEMPERATURA DE REVENIMENTO NOS FENÔMENOS DE PARTIÇÃO DE CARBONO E PRECIPITAÇÃO DE CARBONETOS

### 6.1 Motivação

A escolha da temperatura de partição é de grande importância devido a velocidade de enriquecimento em carbono que a austenita pode apresentar, entretanto, isso pode levar a diferentes reações competitivas que dificultam ou mesmo impedem a estabilização da austenita por meio desse enriquecimento. A aplicação de T&P em aços de elevado teor em carbono é ainda mais complexa devido a sua alta afinidade de formação de carbonetos. Neste trabalho, os diferentes fenômenos de revenimento durante o tratamento térmico T&P aplicado a um aço alto carbono alto silício são investigados a partir de tratamentos isotérmicos a diferentes temperaturas (200-500 °C). Caracterização microestrutural foi realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura, enquanto que a cinética de formação das fases e das reações competitivas foram estudadas utilizando análise dilatométrica e difração síncrotron de raios X *in situ* e *ex situ*. Foi observado que a formação de ferrita bainítica ocorre durante a etapa isotérmica de revenimento. Em adição, a martensita tetragonal perde sua tetragonalidade, aproximando-se da estrutura cúbica após o fim do tratamento. Ao mesmo tempo, o parâmetro de rede da austenita aumenta com a diminuição do parâmetro de rede da martensita, indicando uma relação direta entre o enriquecimento em carbono da austenita e a rejeição de carbono da martensita. Os resultados mostraram ainda que a cinética de partição de carbono e de decomposição da austenita e da martensita são dependentes da temperatura de revenimento. Para baixas temperaturas, a condição de partição é atingida ao longo de muitos minutos sem significativa decomposição da austenita, enquanto que para altas temperaturas de revenimento, ambas austenita e martensita se decompõem. Foi encontrado que 350 °C é uma temperatura de transição, em que o fenômeno de partição de carbono para a austenita prevalece para temperaturas de revenimento menores, enquanto que o fenômeno de decomposição da austenita prevalece para temperaturas maiores. Além disso, temperaturas acima de 400 °C levam a formação de cementita nos contornos  $\alpha'/\gamma_R$  e posterior decomposição de  $\gamma_R$  e formação de perlita.

### 6.2 Introdução

Aços para rolamento com alto teor em carbono (%p. C > 0,8%) são conhecidos por sua boa resistência ao desgaste, porém baixa tenacidade e ductilidade, alcançadas a

um baixo custo de produção (BHADESHIA, 2012; CIRUNA; SZIELEIT, 1973; MARTIN; BORGESE; EBERHARDT, 1966, 1966; GUO; LIU, 2002). Sua microestrutura típica consiste de cementita esferoidizada em uma matriz de martensita revenida<sup>13</sup> + uma pequena quantidade de austenita retida (usualmente  $< 5\%$  em volume), conseguida através de têmpera a partir do campo intercrítico  $\gamma + Fe_3C$ , seguido de revenimento à baixa temperatura (LUZGINOVA; ZHAO; SIETSMA, 2008). O aço SAE 52100 é um dos mais conhecidos aços para rolamento de alto carbono (Fe-1C-1,5Cr-0,2Mn-0,2Si). Seu baixo teor de elementos de liga permite um rápido processo de revenimento e também de decomposição da austenita retida na etapa de revenimento a baixas temperaturas. Apesar do ciclo de tratamento térmico usado e de os fenômenos envolvidos serem bastante conhecidos, a microestrutura final ainda apresenta baixa tenacidade e ductilidade. Logo, novos tratamentos térmicos e *design* de ligas têm sido desenvolvidos com o objetivo de melhorar tais propriedades (LAI et al., 2019; LUZGINOVA; ZHAO; SIETSMA, 2007; SOURMAIL et al., 2017a).

Speer et al. (2003) e Speer et al. (2004) propuseram um tratamento térmico chamado de T&P, que consiste de têmpera a uma temperatura entre o início e fim da temperatura de formação da martensita ( $M_s$  e  $M_f$ , respectivamente), seguida de um tratamento isotérmico (partição) a uma mesma temperatura ou superior. A etapa de têmpera objetiva a formação de martensita supersaturada em carbono ( $\alpha'_f$ ) e austenita retida ( $\gamma_R$ ). Na etapa de partição, o carbono difunde-se de  $\alpha'$  para  $\gamma_R$ , diminuindo a fragilidade da martensita e aumentando a estabilidade da austenita. Logo, são quatro os principais parâmetros envolvendo T&P: temperatura de solubilização ( $T_S$ ) (KANG et al., 2020), que determina a fração e composição inicial das fases;  $T_T$  (PENG et al., 2019), que determina a fração volumétrica de martensita e austenita retida;  $T_P$  (SEO; CHO; De Cooman, 2015), que afeta as condições de equilíbrio e a taxa de decomposição das fases; e o tempo de partição ( $t_P$ ) (SEO; CHO; De Cooman, 2016), que estabelece o tempo para que as reações citadas anteriormente ocorram. Este tratamento térmico tem sido aplicado a muitos tipos de aços, tais como aços baixo carbono (SANTOFIMIA et al., 2011; SEO et al., 2016), alto carbono (TOJI; MIYAMOTO; RAABE, 2015; TOJI et al., 2014) e aços inoxidáveis (WENDLER et al., 2017) com o objetivo de melhorar as propriedades em aplicações na indústria automotiva, de rolamento (KIM; LEE; LEE, 2012) ou até mesmo para serem usados em ambientes corrosivos.

A proposta de Speer et al. (2003) não considera qualquer transformação de fases,

---

<sup>13</sup> Apesar da martensita revenida apresentar precipitação de carbonetos, aqui distingui-se dois tipos de cementita: i) a esferoidizada, proveniente de um tratamento térmico de esferoidização e controle da fração volumétrica de cementita por meio de uma solubilização no campo intercrítico  $\gamma + Fe_3C$ ; e ii) a precipitada devido ao revenimento da martensita, apresentando tamanho muito menor do que a esferoidizada.

difusão de elementos substitucionais, migração de interface ou qualquer caminho de difusão do carbono diferente do caminho  $\alpha' \rightarrow \gamma_R$ . A suposição deles se torna imprecisa para aços com baixa temperabilidade e para aqueles que apresentam baixa energia de formação de carbonetos, tais como os aços alto carbono. Objetivando-se prever a cinética de partição de carbono em tratamentos T&P, muitos trabalhos tem sido desenvolvidos nesse campo. Clarke et al. (2008) considerou a transformação bainítica em seu modelo cinético, mostrando que o enriquecimento da austenita atinge um máximo a baixos tempos de partição, e é decomposta em bainita para maiores tempos de tratamento. Além disso, os autores mostraram que a formação de bainita diminui o teor máximo de carbono na austenita. Santofimia et al. (2009) mostraram o movimento bidirecional da interface durante o fenômeno de partição através de simulação computacional. Eles mostraram que a interface  $\gamma_R/\alpha'$  se move em direção à martensita, possivelmente devido à partição em carbono da martensita para a austenita. Logo após, uma inversão deste movimento é observada e a austenita é decomposta em bainita para longos tempos de revenimento. Esta formação de bainita durante o tratamento T&P é comumente livre de carbonetos devido ao elevado teor de silício de aços T&P, o qual retarda a precipitação e crescimento da cementita (BHADESHIA, 2019).

A precipitação de carbonetos é outro fenômeno que compete com a partição de carbono da martensita para a austenita. Toji et al. (2014) mostraram através da técnica de APT que carbonetos  $\eta$  se formaram durante o estágio de têmpera do aço Fe-0,59C-2,00Si-2,90Mn-0,04Al (% p.), e que os mesmos continuaram presentes até a etapa de revenimento. Embora aços T&P tenham alto teor em silício, a precipitação de carbonetos pode não ser evitada e sua presença afeta a difusão do carbono em certo grau. A mesma precipitação do carboneto de transição  $\eta$ , durante a etapa de têmpera, foi encontrada por Pierce et al. (2015b) através das técnicas de espectroscopia Mössbauer e microscopia de transmissão. Como mostrado por eles, o carboneto  $\eta$  pode influenciar a cinética de partição de carbono. Mais tarde, Toji, Miyamoto e Raabe (2015) desenvolveram um novo modelo matemático que considerava a precipitação de cementita durante a partição de carbono entre martensita e austenita. Este modelo indicou que a composição da cementita afeta fortemente a migração do carbono. Por outro lado, Nishikawa et al. (2019) mostraram a influência de diferentes tipos de carbonetos no fenômeno de partição de carbono. Eles mostraram que elevadas temperaturas de partição permitem a formação de carbonetos mais estáveis. Dessa forma, maiores frações de elementos de liga podem substituir o ferro dentro dos carbonetos, influenciando o fenômeno de partição como Toji, Miyamoto e Raabe (2015) encontraram para a cementita.

Pesquisas no campo da partição de carbono mostram que o controle dos parâmetros ainda é mais complexo em aços alto carbono devido à elevada força motriz para precipitação de carbonetos e também devido a ainda não bem estabelecida relação entre o tipo e composição dos carbonetos e o fenômeno de partição de carbono. Estes fatores podem

afetar a decomposição da austenita durante a etapa de partição e levar a um enriquecimento ou empobrecimento, dependendo da temperatura de partição. A decomposição da austenita e da martensita durante o revenimento é fortemente influenciada por finos parâmetros, tais como os teores de silício e carbono inicial da austenita, a fração inicial de austenita retida, temperatura de revenimento, e o tempo de revenimento (SANTOFIMIA et al., 2009; STEWART et al., 2019; DAI et al., 2020)

O presente capítulo pretende discutir a relação entre a temperatura de partição e os fenômenos envolvidos. A estabilidade das fases foi acompanhada por meio de DSRX *in situ* e *ex situ* e dilatometria. APT foi usada com o objetivo de quantificar e relacionar os fenômenos observados por DSRX e analisar o arranjo dos átomos na interface  $\gamma_R/\alpha'$ . O uso de microscopia eletrônica de varredura mostrou as diferentes microestruturas obtidas para diferentes temperaturas de revenimento, que correspondem bem com a dureza obtida e os fenômenos observados por DSRX. Os resultados mostram uma melhor visão dos fenômenos envolvidos durante o revenimento do aço para rolamento alto carbono alto silício. Para baixas temperaturas, apenas partição de carbono foi observada, caracterizando um regime de difusão de para-equilíbrio. Entretanto, para maiores temperaturas, a precipitação de carbonetos se torna presente na austenita, além de que o manganês difunde em direção à austenita, compensando seu empobrecimento em carbono.

## 6.3 Materiais e Métodos

### 6.3.1 Material

A Tabela 6 apresenta a composição química do aço em estudo. O mesmo foi tratado no campo intercrítico a 865 °C por 1800 s e temperado até a temperatura ambiente. A escolha da temperatura de tratamento intercrítico foi feita com base no trabalho de Valdebenito et al. (2017). De acordo com cálculos termodinâmicos, utilizando o método CALPHAD por meio do software Thermocalc® e base de dados TCFE9, a fração volumétrica de austenita e cementita em equilíbrio é 97,1% vol e 2,9% vol., respectivamente. A composição química da austenita em equilíbrio com cementita na temperatura de 865 °C também é mostrada na Tabela 6.

Tabela 6 – Composição química do aço para rolamento alto carbono alto silício e composição da austenita calculada supondo equilíbrio termodinâmico com cementita a 865 °C em % p. (% at.).

	<b>C</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Si</b>
<b>52100mod</b>	0,99 (4,404)	1.50 (1,526)	1.00 (0,963)	1.82 (3,428)
<b><math>\gamma - 865\text{ }^\circ\text{C}</math></b>	0,834 (3,692)	1,266 (1,295)	0.987 (0,956)	1.873 (3,546)

Fonte: Própria do autor.

### 6.3.2 Ciclos térmicos

Os ensaios foram realizados a partir do material no estado como temperado e os ciclos térmicos utilizados são mostrados na Figura 20. Foram utilizados dois tipos de ciclo térmicos: o primeiro consistindo em aquecimento contínuo até 960 °C a uma taxa de 0,833 °C/s (50 °C/min), seguido de têmpera (vide Fig. 20a); e o segundo tipo consistindo de aquecimento até o patamar isotérmico de revenimento a 10 °C/s, tratamento isotérmico na faixa de temperaturas entre 200 e 500 °C por 1800 s e finalmente têmpera até a temperatura ambiente (vide Fig. 20b). Como será visto posteriormente, o primeiro ciclo térmico visa a escolha das temperaturas de revenimento utilizadas no segundo tipo de tratamento térmico. A partir dos resultados obtidos do ciclo térmico da Fig. 20a, foram escolhidas temperaturas de revenimento entre 200 °C e 500 °C.

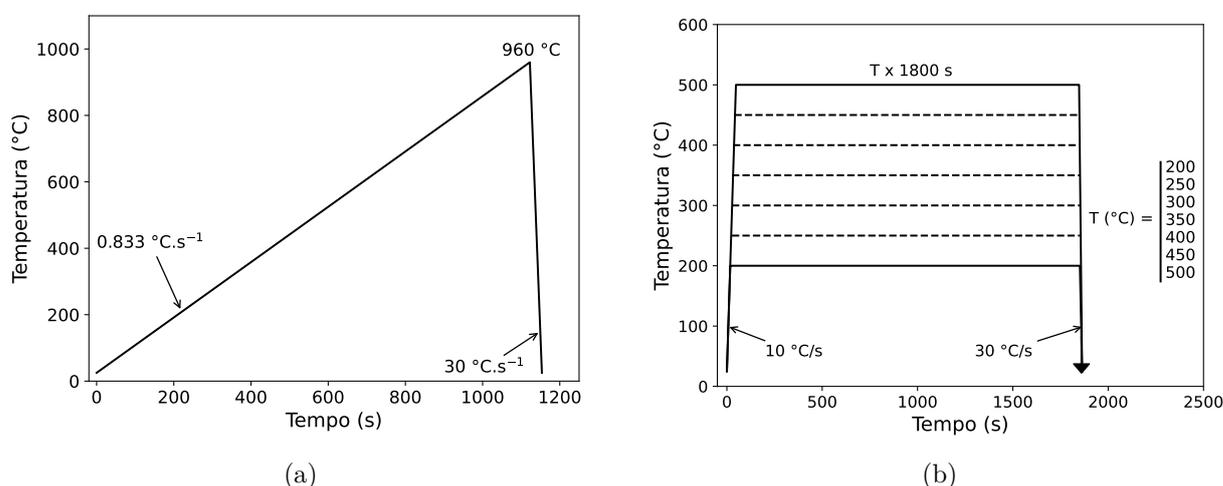


Figura 20 – Ciclo térmico do tratamento de: (a) aquecimento contínuo; e (b) revenimento por 1800 s a diferentes temperaturas.

Fonte: Própria do autor.

### 6.3.3 Análise microestrutural

O material foi usinado em cilindros de 4 mm de diâmetro por 10 mm de altura por eletroerosão a fio e ensaiados em dilatômetro de têmpera Bähr 805, com precisão térmica de  $\pm 0,1$  °C. As amostras são aquecidas por meio de uma bobina indutora e o controle do resfriamento se dá pelo uso de um fluxo de gás He.

Após os ensaios de dilatométrica, análise microestrutural e de dureza foram realizadas na secção longitudinal do cilindro. Para isso, a superfície foi preparada metalograficamente através de lixamento, polimento mecânico com suspensão de diamante e polimento químico com solução de sílica coloidal. As amostras foram então atacadas com a solução Nital 2% (98% Álcool etílico + 2% Ácido Nítrico).

As microestruturas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura, com feixe a 20 keV, distância de trabalho de  $\approx 10$  mm, *spot size* de 3,5, com o uso do modo de contraste por elétrons secundários no MEV-FEG. Medidas de microdureza foram realizadas nas amostras, em uma matriz de 4x5 identificações, calculando-se a média e o desvio padrão das 20 medidas de cada amostra.

### 6.3.4 Difração de raios X

Dois tipos de difração foram realizadas para as amostras analisadas neste capítulo: difração síncrotron *in situ* de baixa energia (12 keV); e difração síncrotron *ex situ* de alta energia ( $\approx 87,1$  keV).

Os ensaios *in situ* foram realizados na linha *X-ray Scattering and Thermo-Mechanical Simulation* (XTMS) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), o qual estava inserido no Centro Nacional de Pesquisas em Energia e Materiais (CNPEM)<sup>14</sup>. A linha XTMS utilizava de uma máquina de ensaio universal Gleeble acoplada com a linha de luz síncrotron, que permitia a realização de ensaios termomecânicos ao mesmo tempo em que imagens de difração eram coletadas.

As imagens de difração foram obtidas por meio de um detector 2D a uma taxa de aquisição de 5,9 s por imagem na faixa angular que compreende os picos  $\{111\}_\gamma$ ,  $\{200\}_\gamma$ ,  $\{110\}_\alpha$  e  $\{110\}_\alpha$ . As imagens de difração correspondem a uma fração dos anéis de difração, que são plotados em coordenadas polares, transformados em coordenadas cartesianas e por fim integrados em um difratograma de intensidades, como mostrado na Figura 21. Esse processamento de dados foi realizado com o auxílio do programa *Dracon*, escrito em MatLab e disponibilizado pelos engenheiros da linha XTMS.

Quanto aos ensaios de difração síncrotron *ex situ*, esses foram realizados na linha de difração de alta energia P07 do anel síncrotron PETRA III, inserido no *Deutsches Elektronen-Synchrotron* (DESY), Hamburgo, Alemanha. Essa linha possui um dilatômetro têmpera modificado, do tipo Bähr DIL 805 A/D, acoplado com a linha de luz síncrotron. A energia do feixe de raios X é de 87,1 keV (0,14235 Å), que possibilita a realização da difração em geometria de transmissão em sólidos metálicos cilíndricos de 4 mm de diâmetro, gerando imagens dos anéis de difração do material. As imagens dos anéis de difração geradas foram convertidas em difratogramas de intensidade a partir da integração dos anéis de difração em 360°. Para isso, utilizou-se o software livre *Fit-2D*. A Figura 22 mostra um exemplo dos anéis de difração obtidos, de sua conversão em difratogramas de intensidade

---

<sup>14</sup> A linha XTMS foi desmontada junto a antiga fonte de luz síncrotron. Atualmente (Janeiro de 2023), a nova fonte de luz síncrotron, chamada de Sirius, ainda não possui linha de difração que se assemelhe à XTMS. Dessa forma, ainda não é possível realizar experimentos em metais envolvendo ciclos térmicos e deformação.

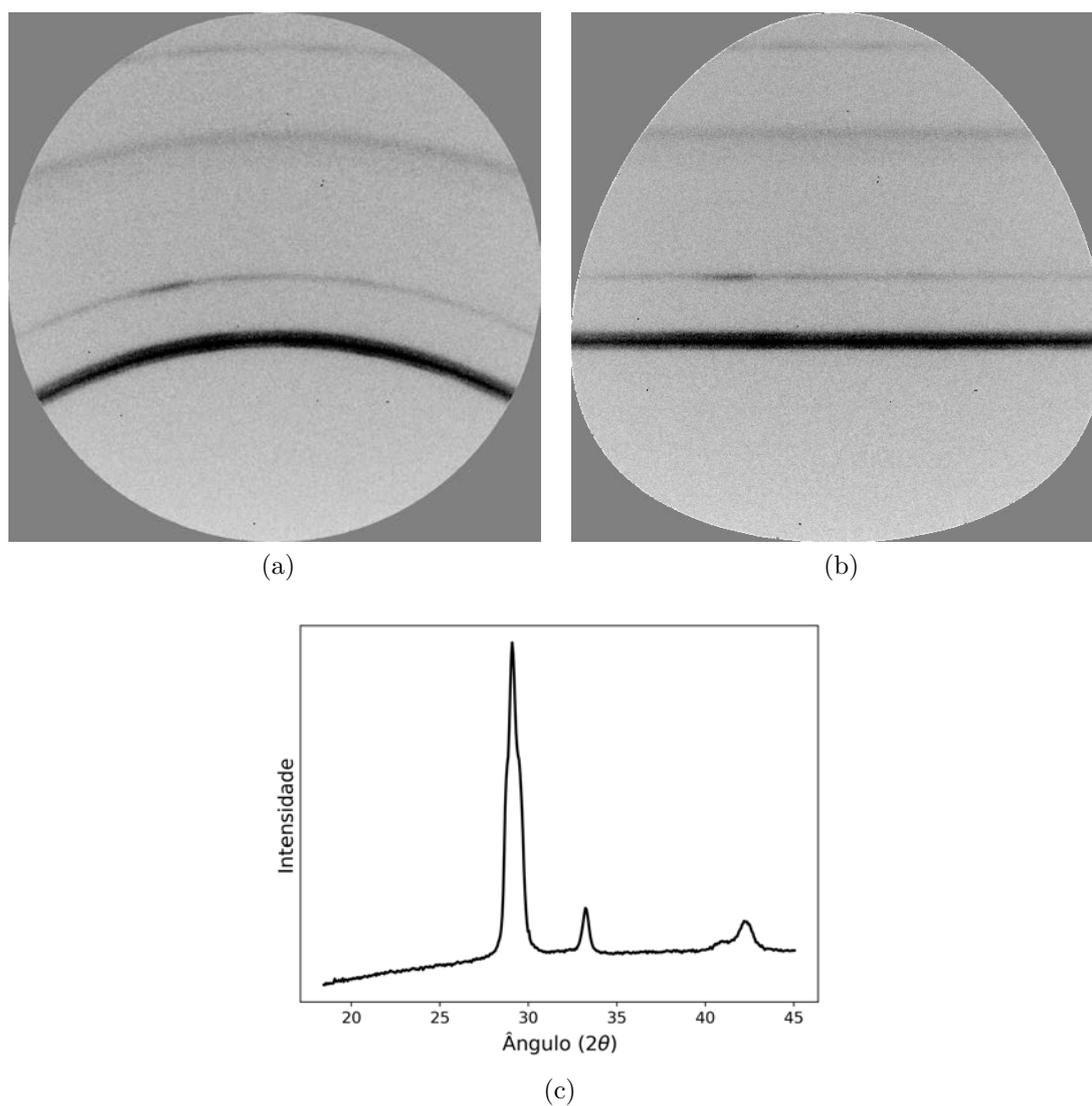


Figura 21 – Resultado de difração síncrotron mostrando: (a) imagem obtida pelo detector 2D Raionix; (b) conversão da imagem em coordenadas cartesianas; e (c) esquemático de um difratograma obtido a partir da integração da imagem em (b).

Fonte: Própria do autor.

e o poder de resolução a partir desta técnica, destacando os picos de intensidade muito baixa, dificilmente visíveis ao se utilizar difração de baixa energia na geometria de reflexão.

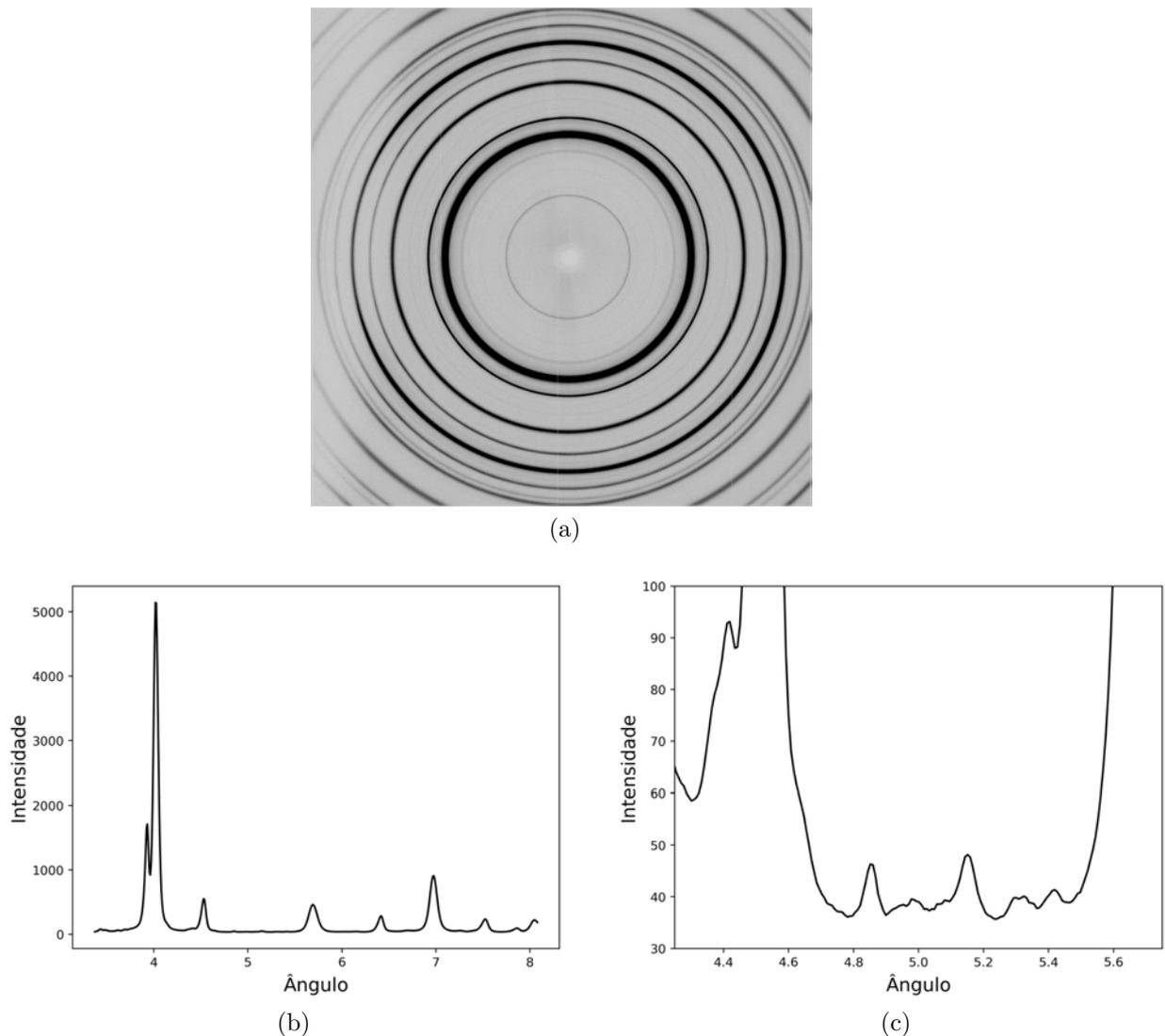


Figura 22 – Resultado de difração síncrotron de alta energia mostrando: (a) Imagem obtida pelo detector 2D; (b) Difratoograma esquemático obtido a partir da integração da imagem em (a); (c) Difratoograma esquemático mostrado em (b) destacando os picos de intensidade muito baixas.

Fonte: Própria do autor.

Ambos os difratogramas obtidos nos ensaios *in situ* e *ex situ* foram refinados, e deles foram extraídos: posição  $2\theta$ ; área; e largura a meia altura (FWHM) de cada um dos picos observados, sendo que do FWHM de cada pico foi subtraído o FWHM da amostra padrão de Hexaboreto de Lantânio ( $\text{LaB}_6$ ). Para o refinamento, foi utilizado o software HighScore Plus®, do qual se utilizou de uma função pseudo-voigt para o refinamento dos difratogramas. A quantificação da fração de austenita retida foi calculada utilizando a Equação (6.1) e a Equação (6.2), que são baseadas no método de intensidades integradas, enquanto os parâmetros de rede foram calculados a partir da equação de Bragg.

$$F_p = \frac{\frac{1}{n_p} \sum \{hkl\}_p \frac{A_{\{hkl\}_p}}{R_{\{hkl\}_p}}}{\sum_i \left( \frac{1}{n_i} \sum \{hkl\}_i \frac{A_{\{hkl\}_i}}{R_{\{hkl\}_i}} \right)} \quad (6.1)$$

$$R_{\{hkl\}_i} = \frac{f_{\{hkl\}_i}^2 M_{\{hkl\}_i}}{V_i^2} \quad (6.2)$$

em que  $p$  é a fase de interesse,  $F_p$  é a fração volumétrica da fase  $p$ ,  $n_i$  é o número de picos da fase  $i$ ,  $A_{\{hkl\}_i}$  é a área abaixo do pico da família de planos  $\{hkl\}$  da fase  $i$  e  $R_{\{hkl\}_i}$  é um fator que leva em consideração fatores como:  $f_{\{hkl\}_i}^2$ , fator de estrutura da família de planos hkl da fase  $i$ ;  $V_i^2$ , volume da célula unitária da fase  $i$ ; e  $M_{\{hkl\}_i}$ , fator de multiplicidade da família de planos hkl da fase  $i$ .

Quanto maior a energia do feixe, menor é o seu comprimento de onda, o que faz com que os picos das fases presentes no material se aproximem entre si e se desloquem para ângulos  $2\theta$  cada vez menores. Isso dificulta a comparação entre os resultados de difração obtidos a partir de diferentes comprimentos de onda, como pode ser visto entre as Figuras 21c e 22b. Afim de facilitar a comparação entre os resultados obtidos por diferentes comprimentos de onda do feixe, foi preferível apresentar as posições dos picos como a distância interplanar, ao invés do ângulo  $2\theta$ .

### 6.3.5 Atom Probe Tomography

Atom Probe Tomography foi utilizado para determinar o teor e distribuição de carbono das condições de tratamento de revenimento a 300 °C e 400 °C. A preparação e as medidas de APT foram realizadas no Max Planck Institut Für Eisenforschung (Düsseldorf), Germany. Amostras em formato de agulha foram preparadas usando um equipamento FEI Helios Nanolab 600i dual-beam FIB/SEM. As amostras foram extraídas da superfície do material usando procedimento lift-out por FIB, sugerido por Thompson et al. (2007). As amostras foram montadas no topo de micro-pontas de Si e afinadas por ion milling anular. APT foi realizado em um equipamento LEAP 5000 XS a uma temperatura base de 60 K, em modo de laser pulsado com energia de pulso de 40 pJ. O comprimento de onda, taxa de pulso e taxa de detecção do laser foram de 355 nm, 500 kHz e 1,5%, respectivamente. A reconstrução das pontas de APT foram realizadas em um software comercial (Cameca IVAS®) seguindo o protocolo introduzido por Geiser et al. (2009).

## 6.4 Resultados

### 6.4.1 Caracterização do estado como temperado

A Figura 23 mostra a cinética da transformação  $\gamma \rightarrow \alpha'$  durante a têmpera a partir de  $865^\circ\text{C}$  obtida por dilatometria (curva sólida preta)<sup>15</sup>. A curva preta e tracejada representa o ajuste com a equação de Kostinen-Marburger (KM) (KOISTINEN; MARBURGER, 1959)<sup>16</sup>, também usada para quantificar a fração volumétrica de austenita (curva vermelha). A temperatura  $M_S$  medida foi de  $\approx 133^\circ\text{C}$ . A transformação martensítica não se completou, indicando que a  $M_f$  se encontra abaixo da temperatura ambiente. De acordo com a Figura 23, uma fração volumétrica de aproximadamente  $0,19\gamma_R$  é esperada a  $25^\circ\text{C}$ .

O desvio na curva de transformação martensítica, a aproximadamente  $80^\circ\text{C}$ , corresponde a um artefato do ensaio dilatométrico, uma vez que o gás He é incapaz de manter a taxa de resfriamento constante quando o material se aproxima da temperatura ambiente. A geometria do corpo de prova é de um cilindro sólido (não vazado), o que dificulta a extração de calor durante o resfriamento. O uso do cilindro não vazado foi escolhido devido a maior facilidade de confecção dos corpos de prova e por não proporcionar diferença significativa nos resultados. Esse desvio na curva de dilatometria a  $\approx 80^\circ\text{C}$ , considerado um artefato, foi ignorado no ajuste da curva de resfriamento com a equação KM e nada afeta nos resultados e discussões.

A microestrutura, após têmpera até a temperatura ambiente, é mostrada na Figura 24a em diferentes aumentos. As regiões em cinza escuro correspondem à mistura entre austenita e martensita fresca. O ataque com reagente químico não foi capaz de diferenciar estas duas fases neste estado. As regiões em cinza claro correspondem à cementita esferoidizada. A cementita apresenta morfologia arredondada e homoganeamente dispersa na matriz, com tamanho de aproximadamente 250 nm.

A Figura 25 mostra o padrão de difração obtido por difração síncrotron de alta energia do material no estado temperado. Muitas convoluções de picos foram detectadas e indicadas por setas pretas na figura. Foi observada convolução tripla dos picos  $\{111\}_{\gamma_R}$ ,  $\{110\}_{\alpha'}$  e  $\{101\}_{\alpha'}$  a aproximadamente  $2,05 \text{ \AA}$ , enquanto convoluções entre os picos  $\{002\}_{\alpha'}$  e  $\{200\}_{\alpha'}$  e também entre  $\{112\}_{\alpha'}$  e  $\{211\}_{\alpha'}$  foram observadas a  $1,42 \text{ \AA}$  e  $1,18 \text{ \AA}$  de

<sup>15</sup> Foi utilizado o método das alavancas, também descrito por Nishikawa et al. (2019), onde a amostra é imersa em nitrogênio líquido e mantida por 24 h após a têmpera e posteriormente reaquescida para a obtenção da curva de expansão da martensita. A curva de expansão da austenita é aproximada com a extrapolação da curva de resfriamento durante a têmpera. Apesar da amostra apresentar a mistura de austenita e cementita durante esse resfriamento, essa última foi ignorada durante o cálculo devido a seu baixo percentual volumétrica.

<sup>16</sup> A equação de Kostinen-Marburger descreve a extensão da transformação  $\gamma \rightarrow \alpha'$  com a temperatura durante o resfriamento.

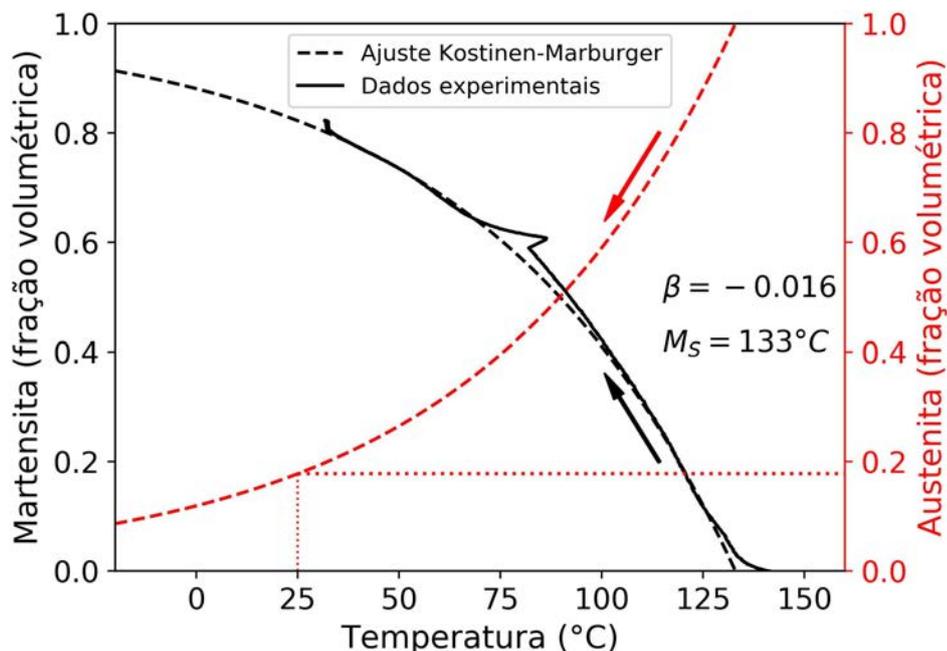


Figura 23 – Curva de transformação martensítica para o resfriamento a partir de 865 °C a 30 °C/s. Linha sólida está relacionado a curva martensítica experimental enquanto as linhas tracejadas preta e vermelha correspondem a fração de martensita e austenita pela temperatura, respectivamente, de acordo com a equação de Kostinen-Marburguer.

Fonte: Própria do autor.

espaçamento interplanar, respectivamente. Picos de austenita retida foram observados a 1,8, 1,28 e 1,12 Å. Presença de picos de baixa intensidade foram detectados próximos ao background, como destacado na figura inserida. Nenhuma evidência clara sobre a identidade da fase pertencente a estes picos foi observada.

#### 6.4.2 Decomposição microestrutural durante aquecimento contínuo

A decomposição microestrutural da complexa microestrutura composta de martensita, austenita retida e cementita foi observada através de dilatometria e difração *in situ* durante aquecimento contínuo. A Figura 26 apresenta a curva de dilatação linear durante o aquecimento até as temperaturas de revenimento estudadas, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/s. Espectros de difração de raios X coletados durante o processo de aquecimento, entre 2,2 e 1,9 Å de distância interplanar, também são mostrados na Figura 26. A decomposição dos picos  $\{111\}_\gamma$ ,  $\{101\}_{\alpha'}$  e  $\{110\}_{\alpha'}$  pode ser observada durante o aquecimento, onde a perda de tetragonalidade causou o movimento do pico  $\{101\}_{\alpha'}$  para a direita, isto é, menores distâncias interplanares. Enquanto isso, o contrário ocorreu para o pico  $\{111\}_\gamma$ . A aproximadamente 200 °C é possível notar a completa separação dos picos da martensita e da austenita, porém, não é mais possível visualizar o pico  $\{101\}_{\alpha'}$ .

A Figura 27 destaca os picos da martensita antes e após a etapa de revenimento. A

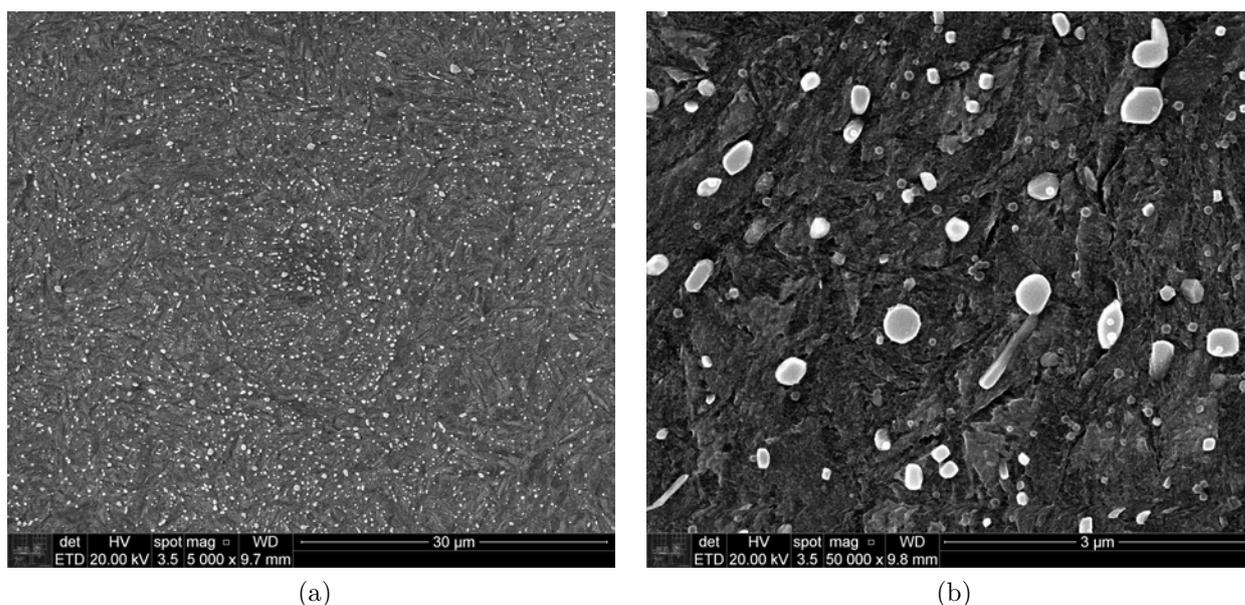


Figura 24 – Microestrutura obtida após revenimento a 700 °C por 30 min seguido de solubilização parcial a 865 °C por 30 min e têmpera a temperatura ambiente. Esta é a mesma condição escolhida como melhor rota no capítulo anterior. As figuras (a) e (b) apresentam a mesma microestrutura com diferentes magnificações. A microestrutura consiste de martensita  $\alpha_f'$ , cementita esferoidizada e austenita retida ( $\gamma_R$ ). O ataque não foi capaz de proporcionar contraste entre a austenita retida e a martensita.

Fonte: Própria do autor.

Figura 27a mostra a posição dos picos  $\{111\}_\gamma$  e  $\{110\}_{\alpha'}$ . Enquanto na condição temperada e revenida à 350 °C por 1800 s esses dois picos encontram-se separados e bem resolvidos, o mesmo não ocorre na condição temperada. Além do pico da austenita e martensita estarem muito próximos, há a presença de um terceiro pico entre esses dois. Esse pico se trata do  $\{011\}_{\alpha'}$  (ou  $\{101\}_{\alpha'}$ ), um pico da martensita tetragonal que devido ao elevado teor de carbono, apresenta distância interplanar maior do que o da família de planos  $\{110\}_{\alpha'}$  devido a menor simetria da estrutura cristalina quando comparado à estrutura CCC. Para eliminar a influência da austenita na análise da tetragonalidade da martensita, a posição do pico  $\{200\}_\alpha$  é destacado na Figura 27b, em que não há a presença de nenhum pico austenítico. Nota-se também que há a presença de um pico à esquerda do  $\{200\}_{\alpha'}$  para a condição temperada ( $\{002\}_{\alpha'}$ ), e que após o revenimento, esse pico desaparece. Esse fenômeno ocorre em todas as posições do pico da martensita, mas apenas para a condição temperada.

Uma observação mais detalhada e com melhor resolução temporal da decomposição das fases  $\alpha'$  e  $\gamma_R$  foi realizada, utilizando taxa de aquecimento de 0,833 °C/s (50 °C/min). A Figura 28 apresenta um mapa de intensidade da evolução dos picos de difração durante o aquecimento contínuo até a temperatura de 960 °C. Para melhor visualização dessa figura,

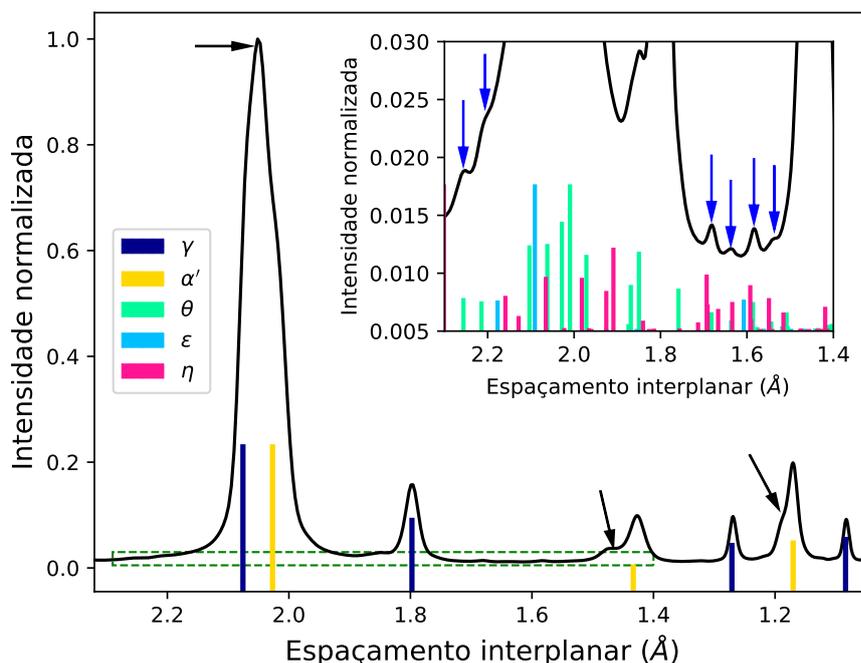


Figura 25 – Difratograma de alta resolução da condição temperada (Figura 24). A figura interior corresponde a região com tracejado verde. As linhas verticais coloridas se referem a posição dos picos das fases indicadas na legenda de acordo com a literatura.

Fonte: Própria do autor.

o leitor pode considerar como se cada difratograma simples pudesse ser colocado um atrás do outro e os mesmos fossem vistos de cima, sendo a cor mais próxima ao amarelo as regiões de maior intensidade, ou seja, onde se encontram os picos, enquanto as regiões mais próximas ao azul apresentam intensidade mais próxima ao background do difratograma.

Pela Figura 28, nota-se um pico largo entre 2,1 e 2,0 Å a temperatura ambiente. Como visto na Figura 25, nesta região há a convolução dos picos  $\{111\}_\gamma$ ,  $\{101\}_{\alpha'}$  e  $\{110\}_{\alpha'}$ . Com o aumento da temperatura, o pico da austenita se move para a esquerda, enquanto o pico da martensita tende a ficar cada vez mais fino. Também é possível notar que o pico  $\{200\}_\gamma$  se move para maiores valores de distância interplanar com o aumento da temperatura, porém, nem sempre de forma linear, o que seria o esperado se nenhum outro fenômeno além da expansão térmica linear da austenita estivesse presente. Essa deconvolução de picos será detalhada mais a frente. A aproximadamente 600 °C, os picos de austenita desaparecem, enquanto outros picos aparecem em várias posições do difratograma, indicados pela letra *C*. Foi suposto que estes picos sejam dos carbonetos que se formam devido ao revenimento e também devido a decomposição da austenita à elevada temperatura. Sua visualização foi possível devido ao tipo de radiação e também ao uso da escala logarítmica na intensidade do mapa, que ressalta os picos menos intenso. Esses picos desaparecem junto com os picos da martensita a temperaturas próximas a

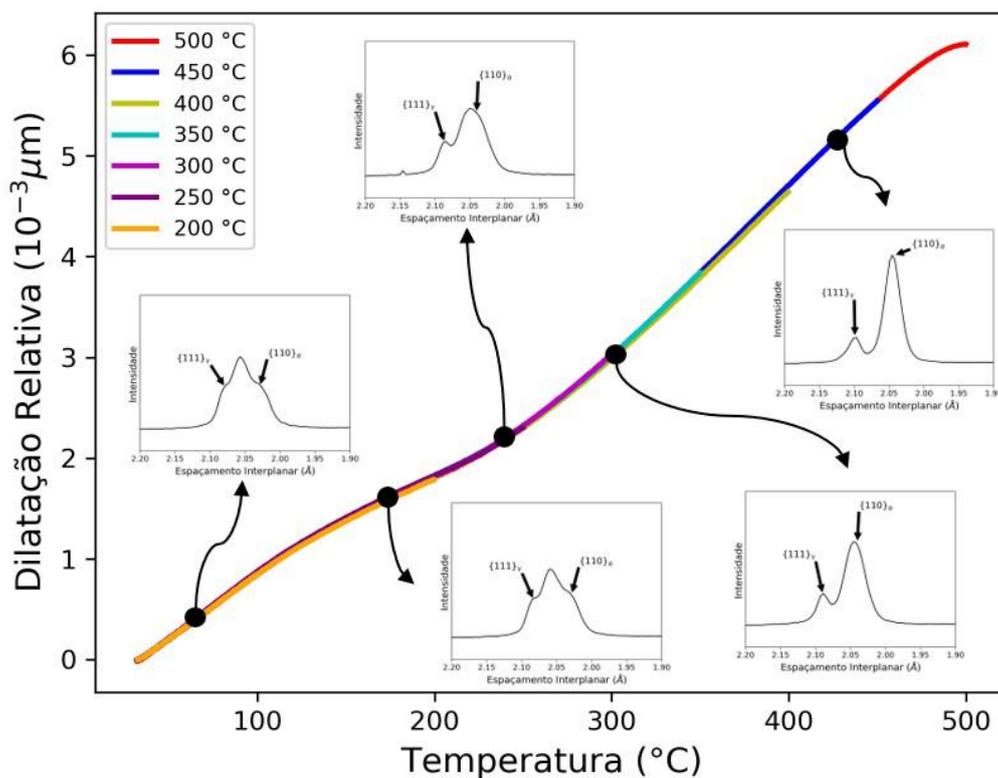


Figura 26 – Evolução dos picos de difração da austenita  $\{111\}$  e martensita  $\{110\}$  juntamente com a dilatação relativa durante o aquecimento de 25 °C à 500 °C

Fonte: Própria do autor.

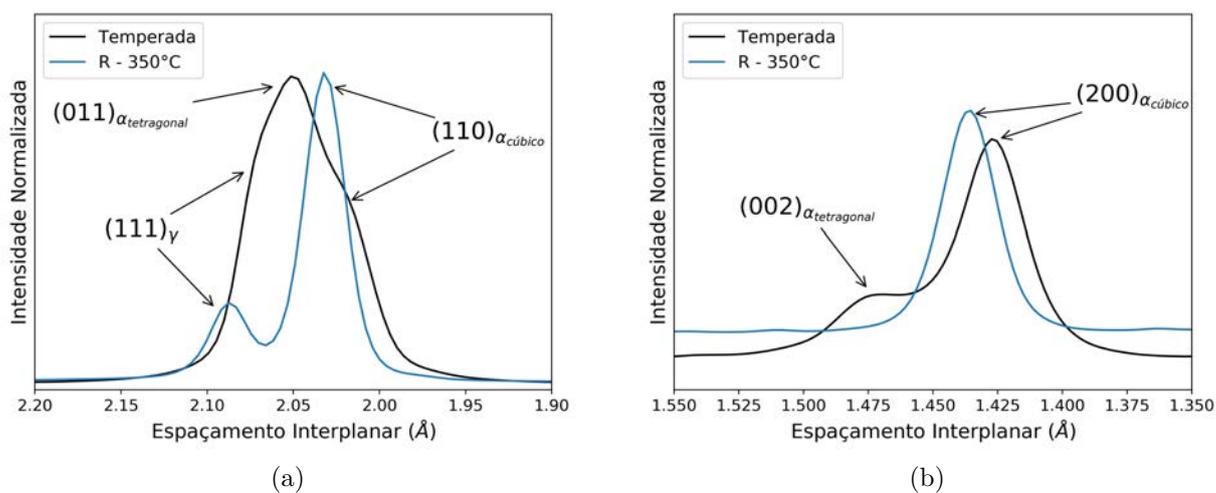


Figura 27 – Difratogramas obtidos anteriormente e após o tratamento de revenimento à 350 °C por 1800 s mostrando os picos: (a)  $\{111\}_\gamma$ ,  $\{101\}_{\alpha'}$  e  $\{110\}_{\alpha'}$ ; e (b)  $\{200\}_{\alpha'}$  e  $\{200\}_\alpha$ . Os difratogramas foram normalizados em relação a intensidade máxima de cada um e foram obtidos à temperatura ambiente.

Fonte: Própria do autor.

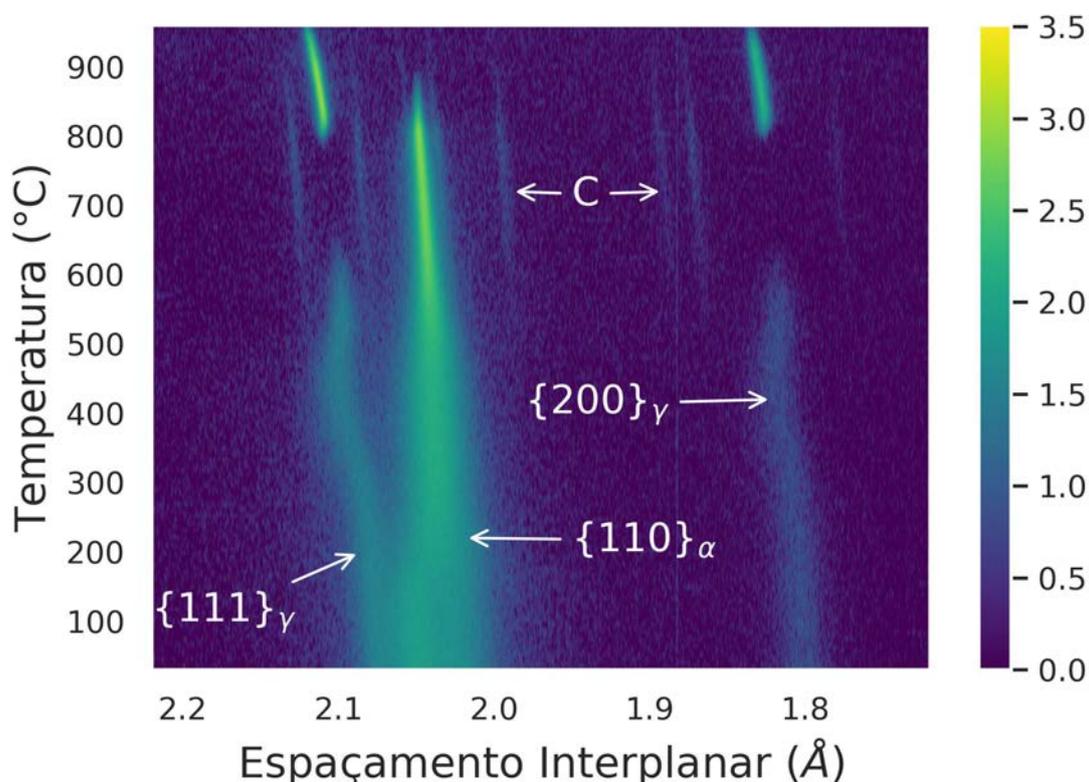


Figura 28 – Evolução dos picos  $\{111\}_\gamma$ ,  $\{110\}_{\alpha'}$  e  $\{200\}_\gamma$  durante o tratamento de aquecimento contínuo a partir da temperatura ambiente até 960 °C. A amostra foi previamente tratada à 865 °C e temperada até a temperatura ambiente.

Fonte: Própria do autor.

800 °C, ao mesmo tempo em que os picos de austenita voltam a se formar.

A quantificação dos resultados de difração mostrados na Figura 28 é mostrado na Figura 29. Nessa figura são apresentadas a evolução da fração volumétrica da austenita retida, assim como dos parâmetros de rede da martensita e da austenita na faixa de temperatura entre 200 e 960 °C. Cálculos abaixo de 200 °C não são apresentados devido a imprecisão gerada com a convolução dos picos previamente citada. Nota-se dessa figura, que a fração volumétrica de austenita (curva preta) diminui a partir de  $\approx 400$  °C, sendo totalmente dissolvida a pouco mais de 600 °C. Com a continuação do aquecimento, nota-se a precipitação da austenita a aproximadamente 790 °C. Quanto ao parâmetro de rede da austenita (triângulos verdes), nota-se que o mesmo cresce linearmente até aproximadamente 300 °C. Na faixa de 300-350 °C, há um aumento da taxa de expansão da austenita. Entre 400-500 °C, ocorre outra mudança na taxa de expansão, tratando-se de uma contração da austenita. Quanto ao parâmetro de rede da martensita (quadrados vermelhos), dois fenômenos podem ser destacados: i) na faixa de temperatura entre 200-250 °C, ocorre uma diminuição da taxa de expansão do parâmetro de rede; e ii) na faixa entre 400-500 °C, outra diminuição é observada. Diante destes fenômenos observados, foram escolhidas as temperaturas entre 200-500 °C, com intervalos de 50 °C, para se realizar os tratamentos de

revenimento. Essa matriz experimental possibilita avaliar a evolução microestrutural de forma *in situ* durante o revenimento da microestrutura no estado como temperado. As temperaturas escolhidas estão destacadas na Figura 29 como linhas verticais pontilhadas.

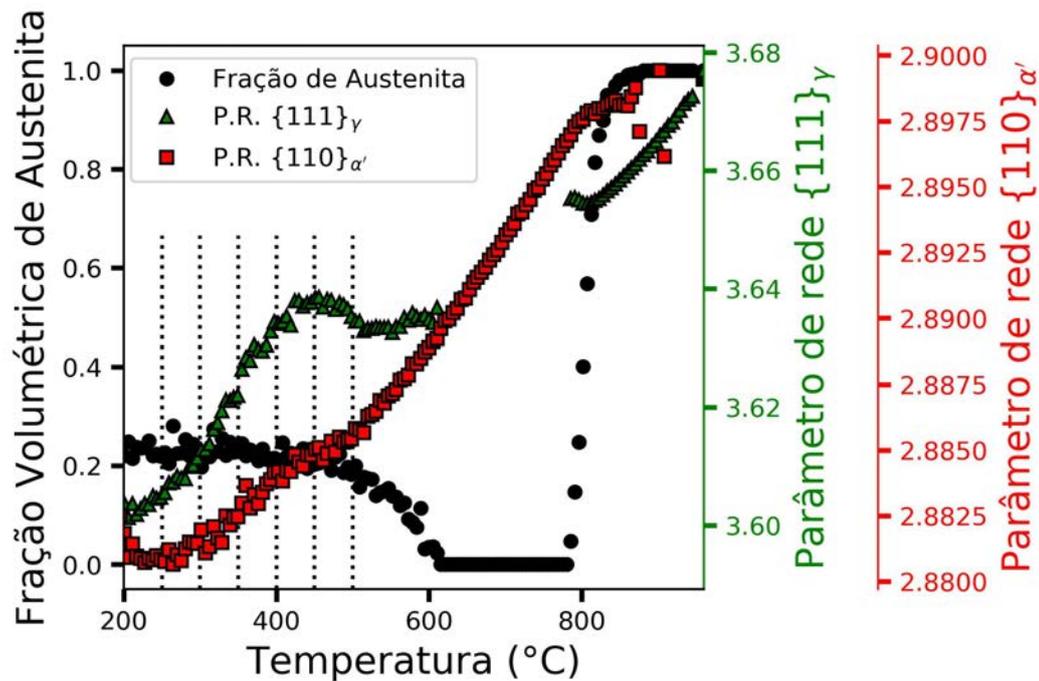


Figura 29 – Evolução da fração volumétrica da austenita e dos parâmetros de rede da austenita e da martensita. A fração volumétrica de austenita foi calculada com base nos picos  $\{111\}_\gamma$ ,  $\{200\}_\gamma$ ,  $\{110\}_{\alpha'}$  e  $\{200\}_{\alpha'}$ . O parâmetro de rede da austenita foi calculado com base no pico  $\{111\}_\gamma$ , enquanto o da martensita foi calculado com base no pico  $\{110\}_{\alpha'}$ .

Fonte: Própria do autor.

### 6.4.3 Decomposição microestrutural durante revenimento isotérmico

A decomposição microestrutural durante a etapa isotérmica foi estudada separadamente. Foi utilizada dilatometria de contato e DSRX durante a simulação de ciclos de revenimento na faixa de temperaturas entre 200-500 °C. A Figura 30 apresenta as curvas de dilatação relativa durante as etapas de aquecimento e isotérmico do revenimento, assim como durante a etapa isotérmica de revenimento separadamente. A Figura 30a mostra a que ponto da curva de dilatação no aquecimento começa cada uma das isotermas de revenimento (maiores detalhes podem ser vistos na Figura 26). Nota-se que revenimentos de até 250 °C, a etapa isotérmica começa quando o desvio na dilatação durante o aquecimento ainda não finalizou, enquanto que na faixa de temperaturas entre 300-450 °C, esse fenômeno já acabou. Nota-se ainda que no aquecimento até 500 °C, o material sofre uma contração pouco antes de se atingir a temperatura isotérmica.

O ponto de dilatação zero na Figura 30b foi estabelecido como o ponto em que a amostra chegou na temperatura de interesse, tendo como objetivo focar apenas a evolução microestrutural na etapa isotérmica.

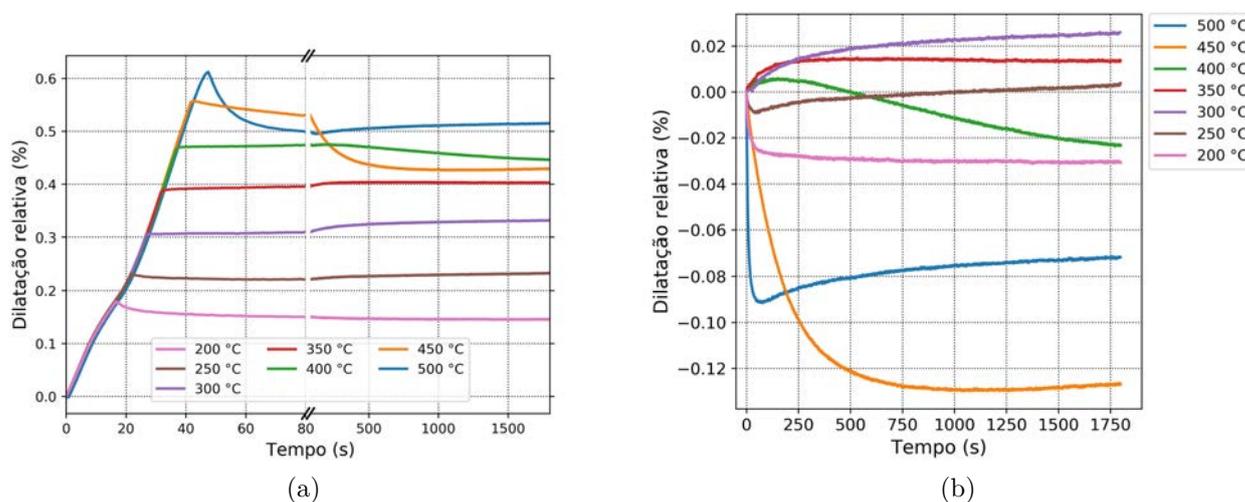


Figura 30 – Dilatação relativa para (a) os estágios de aquecimento e isotérmico do revenimento; e (b) apenas a etapa isotérmica do revenimento. A etapa isotérmica corresponde as temperaturas de 200, 250, 300, 350, 400, 450 e 500 °C. O tempo de revenimento foi de 1800 s. O ponto zero na dilatação relativa de (b) corresponde ao tempo e comprimento quando a temperatura isotérmica foi atingida.

Fonte: Própria do autor.

Nota-se da Figura 30b que a curva a 200 °C mostra uma rápida contração inicial, e posteriormente, estabilização do comprimento após  $\approx 500$  s. A 250 °C, foi notada contração durante os primeiros 35 s, seguido por leve expansão durante o restante da etapa isotérmica. Durante revenimento a 300 °C, o material expande durante toda a etapa, enquanto que a 350 °C, a expansão ocorre durante os primeiros 250 s, a partir do qual o material não mostra mudanças em seu comprimento. A 400 °C é notada uma leve expansão durante os primeiros 100 s, a partir do qual o material sofre contração. Acima dessa temperatura, volta a ser notado o fenômeno de contração, ocorrendo em  $\approx 1000$  s a 450 °C e em  $\approx 55$  s a 500 °C. Enquanto o material praticamente não sofre mudanças em seu comprimento após a contração a 450 °C, foi notada uma leve expansão a 500 °C.

As Figuras 31 e 32 mostram mapas de difração, normalizados com relação a intensidade máxima de cada difratograma, obtidas durante o tratamento de revenimento. Nesses mapas, cada linha horizontal corresponde a uma difração obtida a um dado momento do tratamento, sendo a intensidade dos picos demonstrada pela coloração correspondente à barra de intensidade. Para melhorar a visualização dos picos de difração, foram inseridos pontos brancos nas posições dos picos  $\{111\}_\gamma$  e pretos nas posições dos picos  $\{110\}_{\alpha'}$  de cada difratograma. Esses pontos são visualizados como linhas contínuas, visto que os picos

não desaparecem ao longo do tratamento isotérmico.

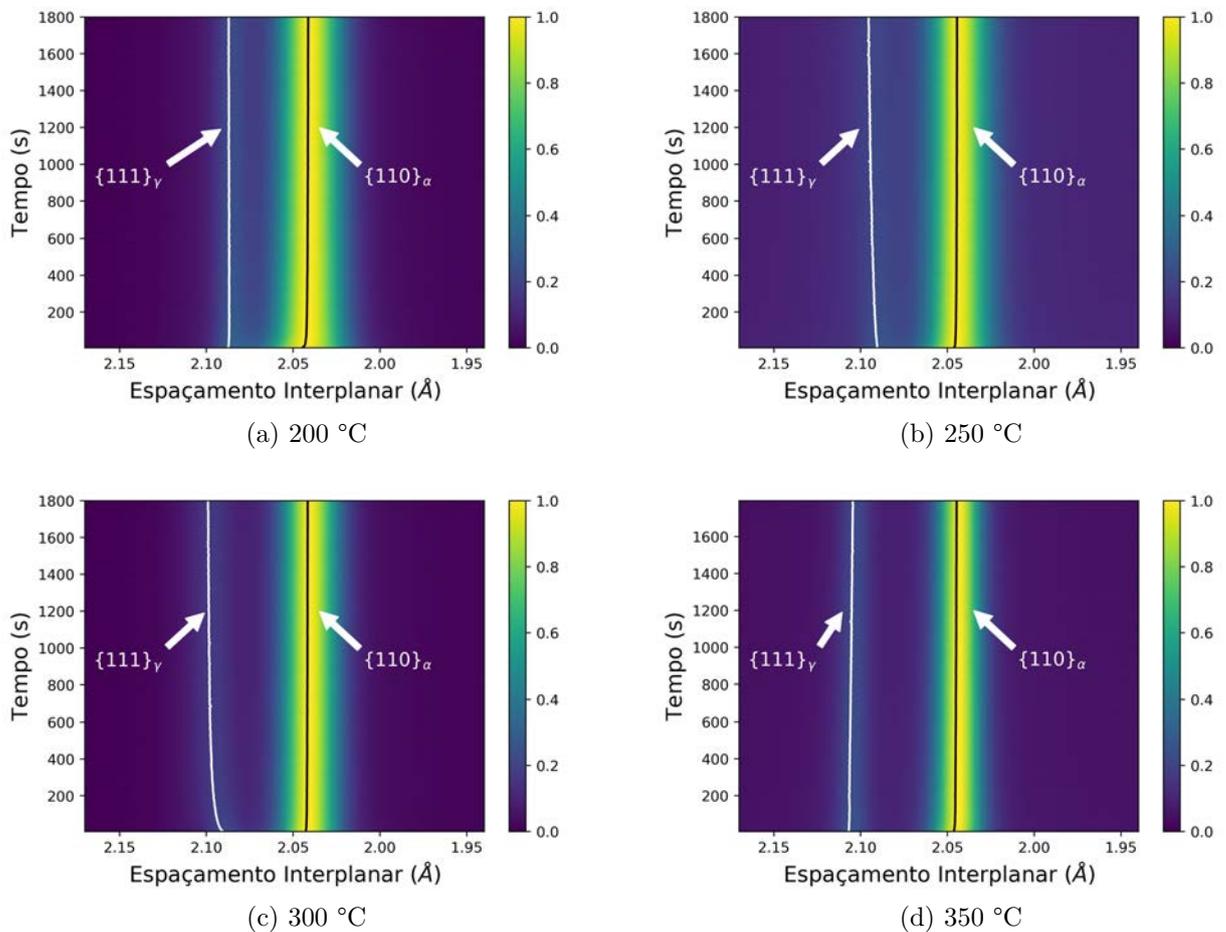


Figura 31 – Mapas de difração obtidos durante a etapa isotérmica de revenimento na faixa de temperaturas de 200-350 °C.

Fonte: Própria do autor.

Na temperatura de revenimento de 200 °C é possível notar que a posição do pico  $\{111\}_\gamma$  praticamente não muda, enquanto que o  $\{110\}_\alpha$  se move para menores valores de distância interplanar (Figura 31a). Para a temperatura de 250 °C, entretanto, o pico  $\{111\}_\gamma$  move gradativamente para maiores distâncias interplanares, enquanto o pico  $\{110\}_\alpha$  tem comportamento contrário (Figura 31b). A 300 °C, o pico  $\{111\}_\gamma$  se move rapidamente para maiores distâncias interplanares (Figura 31c), enquanto que a 350 °C e 400 °C (Figuras 31d e 32a) esse pico praticamente não muda de posição. É importante mencionar que nos tratamentos realizados entre 400-500 °C foi utilizado o detector Mythen da linha de difração XTMS do LNLS, o qual proporcionou dados com razão sinal/ruído menor do que os tratamentos realizados com o detector Raionix (200-350 °C). A 450 e 500 °C (Figura 32b e Figura 32c, respectivamente) a distância interplanar do pico  $\{111\}_\gamma$  diminui com o aumento do tempo de revenimento.

A quantificação da fração volumétrica de austenita retida e variação do parâmetro

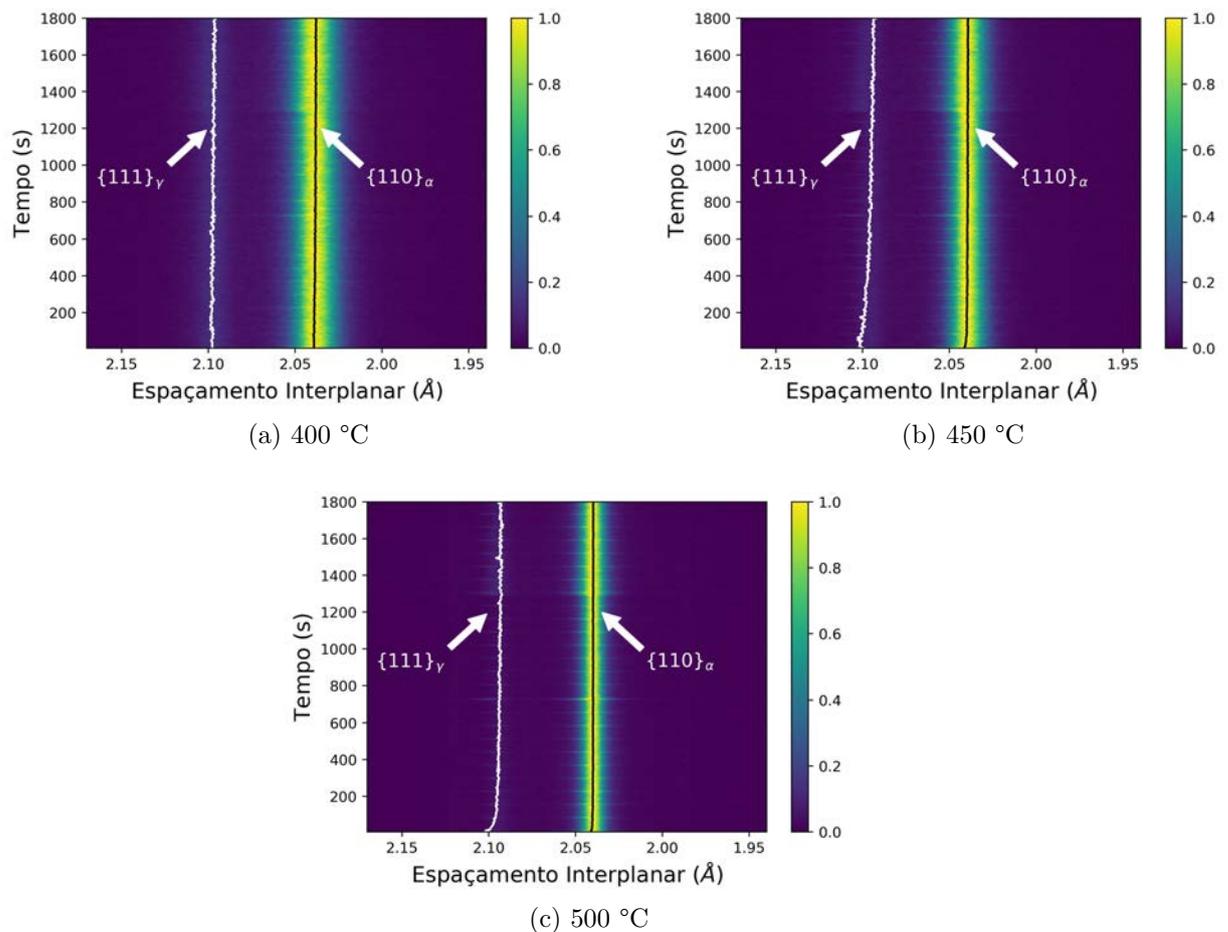


Figura 32 – Mapas de difração obtidos durante a etapa isotérmica de revenimento na faixa de temperaturas de 400-500 °C.

Fonte: Própria do autor.

de rede da martensita e da austenita nos difratogramas mostrados nas Figuras 31 e 32 são mostrados na Figura 33. Mais uma vez, o ponto zero foi estabelecido como o ponto em que o material atingiu a temperatura de tratamento isotérmico.

Para temperaturas de revenimento entre 200 e 400 °C, a fração volumétrica de austenita retida (Figura 33a) mostra pouca ou nenhuma variação durante o tratamento isotérmico. Por outro lado, notável decomposição da austenita retida ocorreu para temperaturas de revenimento acima de 400 °C. A 500 °C, quase toda a austenita retida se decompõe durante o isotérmico. A descontinuidade a  $\approx 800$  s foi causada pelo completo desaparecimento do pico  $\{200\}_\gamma$ . Isso afeta a determinação da fração volumétrica de fases, mudando de 4 para 3 o número de picos considerados para o cálculo ( $\{111\}_\gamma$ ,  $\{110\}_\alpha$  e  $\{200\}_\alpha$ ).

A evolução do parâmetro de rede da austenita (Figura 33b) claramente varia dependendo da temperatura de revenimento. A 200 °C nenhuma variação significativa da austenita foi observada. Entretanto, a 250 °C e 300 °C foram notados aumentos no

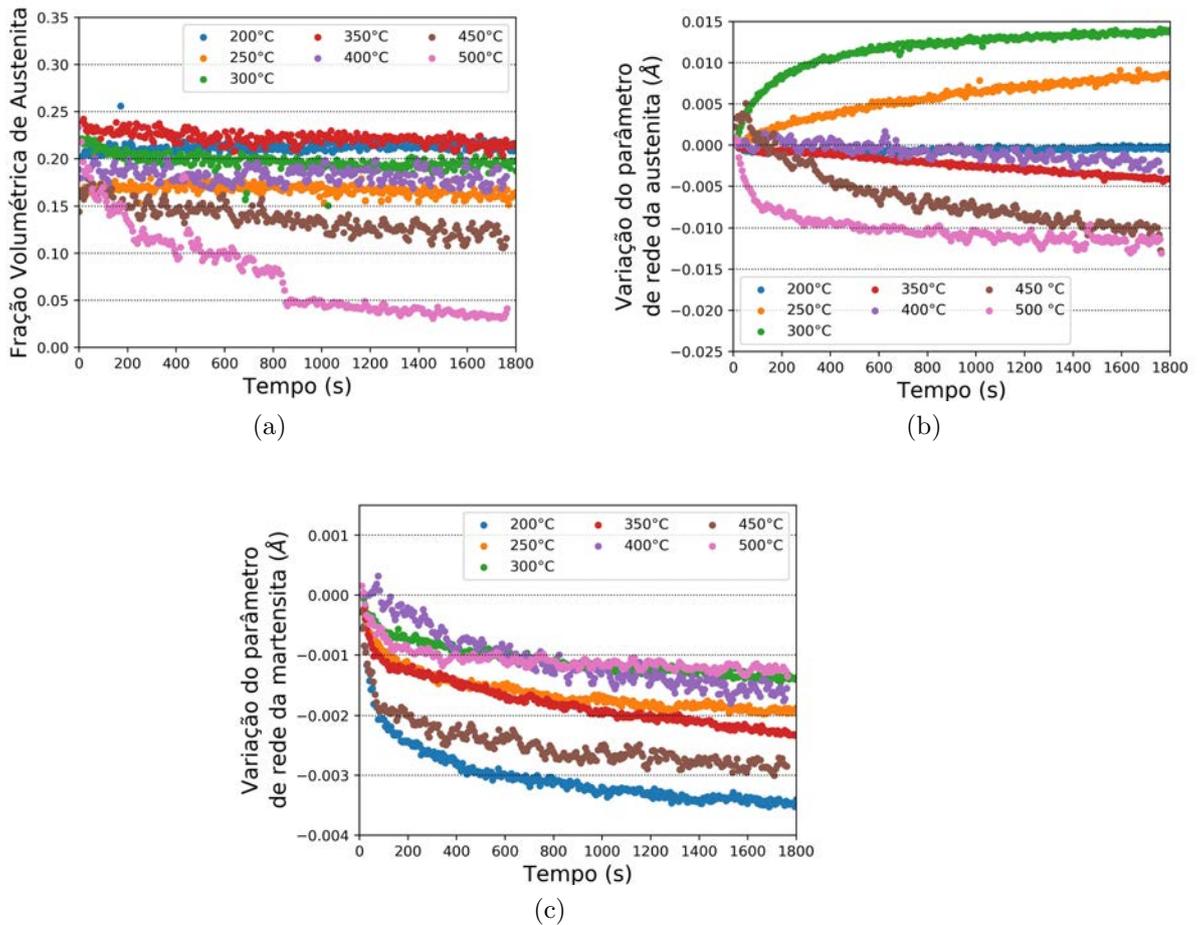


Figura 33 – Quantificação dos difratogramas obtidos durante a etapa de revenimento *in situ* mostrando: (a) fração volumétrica de austenita retida; (b) Variação do parâmetro de rede da austenita; e (c) variação do parâmetro de rede da martensita. O cálculo dos parâmetros de rede da austenita e da martensita foram realizados a partir dos picos  $\{110\}_\alpha$  e  $\{111\}_\gamma$ , respectivamente. Para o cálculo da austenita retida foram considerados os picos  $\{110\}_\alpha$ ,  $\{200\}_\alpha$ ,  $\{111\}_\gamma$  e  $\{200\}_\gamma$ .

Fonte: Própria do autor.

parâmetro de rede da austenita, sendo a maior expansão ocorrendo durante os primeiros 400 s no revenimento a 300 °C. Foi observado um comportamento de diminuição do parâmetro de rede nos tratamentos a 350 e 400 °C. A 450 e 500 °C, o parâmetro de rede diminui durante toda a etapa isotérmica.

A evolução do parâmetro de rede da martensita (Figura 33c), por outro lado, apresenta comportamento similar entre as diferentes condições de tratamento térmico. O parâmetro de rede diminui com o aumento no tempo de revenimento, sendo esta diminuição um pouco maior para o tratamento a 200 °C.

## 6.4.4 Análise microestrutural após o revenimento

### 6.4.4.1 Análise da partição de carbono por *Atom Probe tomography*

A análise de distribuição elemental através da interface  $\alpha'/\gamma_R$  após 1800 s de revenimento a 300 °C e 400 °C é mostrada nas Figuras 34 e 35, respectivamente. Figura 34a mostra a distribuição de íons de C, onde as regiões ricas e pobres em carbono correspondem às fases  $\gamma_R$  e  $\alpha'$ , respectivamente. A Figura 34b apresenta a análise composicional em 1D para os elementos C, Si, Mn e Cr. Este perfil é relativo a total extensão horizontal da ponta, atravessando a interface  $\alpha'/\gamma_R$ . Uma forte partição de carbono para  $\gamma_R$  é notada, atingindo um teor máximo de  $\approx 8\%$  at. na interface  $\alpha'/\gamma_R$ . Este valor diminui continuamente em direção ao centro da austenita, atingindo um valor de  $\approx 5\%$  at. Não foi observada partição dos elementos Cr e Mn entre as fases. Também é possível observar uma maior concentração de Si em  $\alpha'$ . Por fim, apesar da distribuição heterogênea em carbono, não foi observado indícios de carbonetos, como pode ser observado na Figura 34c.

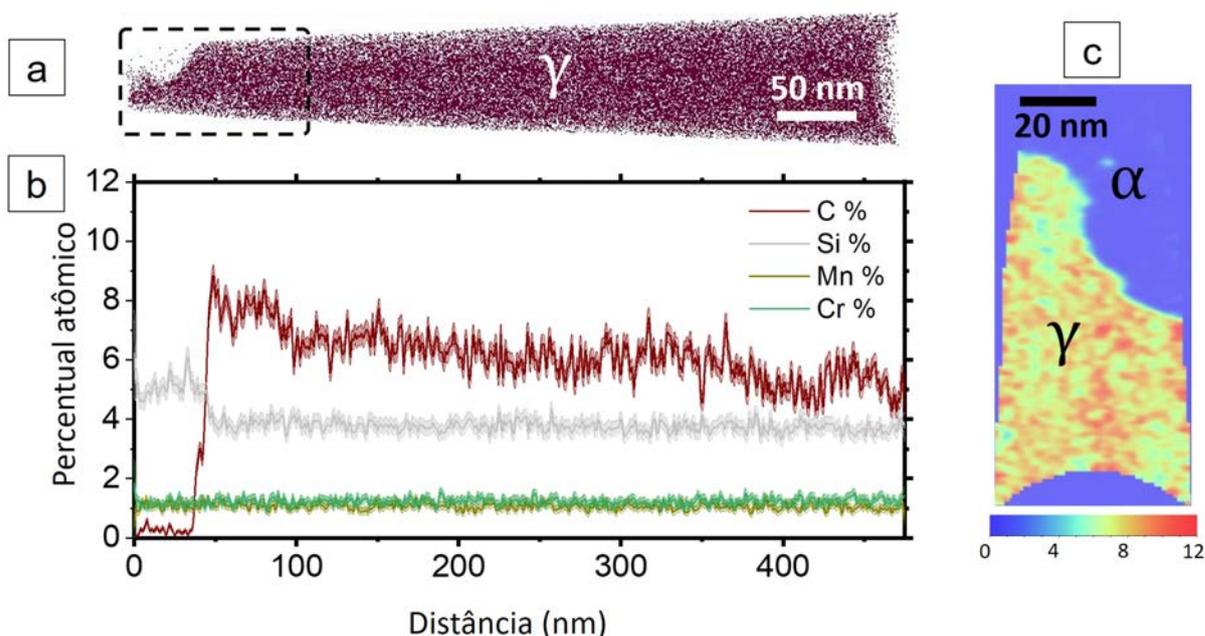


Figura 34 – Análise de APT obtida após revenimento à 300 °C por 1800 s mostrando: a) Mapa de carbono na região de interface  $\alpha'/\gamma$ ; b) Proxigrama ao longo da ponta de APT mostrado em a) para os elementos C, Si, Mn, e Cr; c) Mapa de intensidade para o teor em carbono da área selecionada em a) (demarcada por uma linha tracejada).

Fonte: Própria do autor.

Os resultados de APT após revenimento a 400 °C são mostrados na Figura 35. A distribuição de íons de carbono, assim como, iso-superfícies com concentração de 8% at.  $C^{17}$

<sup>17</sup> A iso-superfície mencionada por ser interpretada como arranjo de regiões com concentração igual ou

ressaltando regiões ricas em carbono são mostradas na Figura 35a. Nesse caso, uma região de austenita está localizada entre duas placas de martensita no centro da ponta de APT. A Figura 35 apresenta a análise composicional 1D através da interface  $\alpha'/\gamma_R$ , indicada como um cilindro na Figura 35a. A austenita analisada apresenta heterogeneidade na distribuição de carbono. Concentrações tão elevadas quanto  $\approx 7\%$  at. C foram encontradas próximo a interface  $\alpha'/\gamma_R$ , enquanto no centro, a concentração diminui para  $\approx 5\%$  at. C.

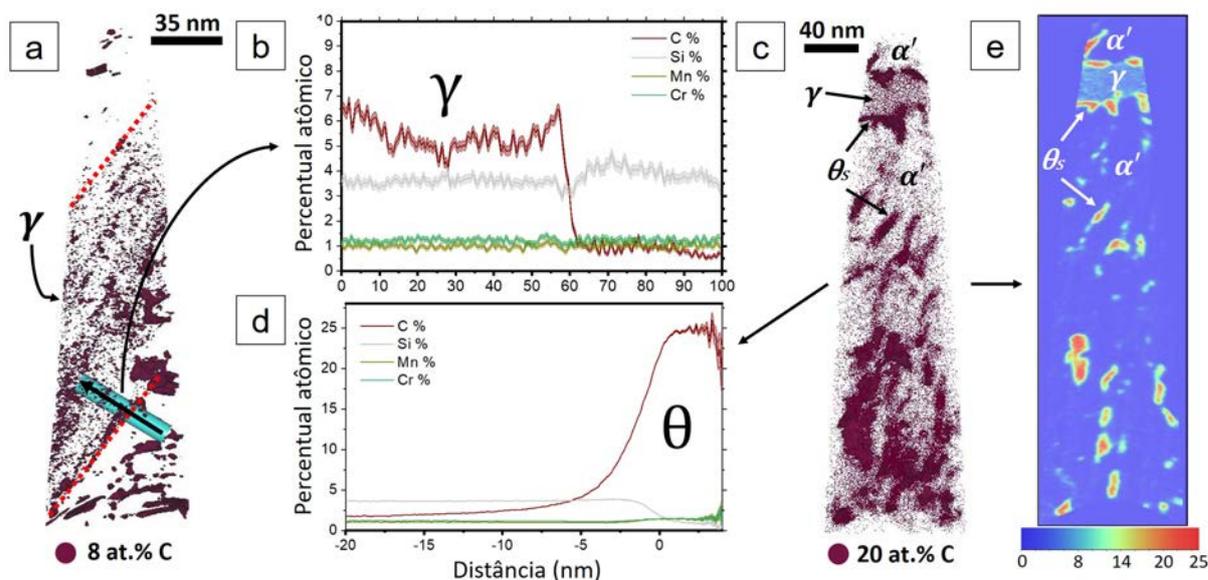


Figura 35 – Análise de APT obtida após revenimento à 400 °C por 1800 s mostrando: a) Mapa de carbono da ponta número 1, apresentada com iso-superfície de concentração de carbono de 8% at. na região de interface  $\alpha'/\gamma_R$ ; b) Proxigrama para os elementos C, Si, Mn, e Cr ao longo da região de interesse demarcada como um cilindro azul na imagem a); c) Segunda ponta de APT mostrando um mapa qualitativo de carbono e iso-superfície de carbono de 20% at. d) Proxigrama obtido a partir da análise das partículas ricas em carbono em c); e) Mapa de intensidade para o teor em carbono da ponta 2 mostrada em c), realçando a presença dos carbonetos.

Fonte: Própria do autor.

Similar à microestrutura após revenimento a 300 °C, a partição de Cr e Mn entre  $\alpha'$  e  $\gamma_R$  é mínima, se ainda existente, e pode ser desconsiderada, enquanto o Si também se apresenta em maior concentração na fase  $\alpha'$ . Entretanto, à 400 °C, ocorre precipitação de carbonetos em tamanho nanométrico, como mostrado na Figura 35c pelas iso-superfícies de 20% at. C. Um proxigrama, avaliando a média composicional das partículas ricas em carbono, é mostrado na Figura 35d. A presença de 25% at. C indica que estas partículas de carbonetos possuem a mesma composição da cementita. Ademais, o Si se apresenta

maior a determinado valor. No presente caso, regiões com concentração de carbono maior ou igual a 8% at. foram arranjadas como partículas.

em menor concentração na região das partículas. No mapa de intensidades, mostrado na Figura 35e, a cementita é observada dentro da martensita e também nas interfaces  $\alpha'/\gamma_R$ .

#### 6.4.4.2 Morfologia e características microestruturais dos microconstituintes observados

A Figura 36 apresenta os picos de difração obtidos antes e após o revenimento a várias temperaturas. Nota-se que apenas a condição temperada apresenta picos convolutos. Para todos os tratamentos de revenimento, é possível distinguir os picos  $\{111\}_\gamma$  e  $\{110\}_\alpha$ . Além disso, os picos de martensita se deslocam para menores valores de distância interplanar conforme a temperatura de revenimento aumenta, enquanto que os picos de austenita se deslocam para maiores valores até 350 °C, acima da qual se deslocam para menores valores. Os picos de austenita diminuem em intensidade quanto maior a temperatura de revenimento, chegando até mesmo a desaparecer para alguns planos cristalinos. Isso indica que em temperaturas mais elevadas, há a decomposição da austenita durante o ciclo térmico de revenimento.

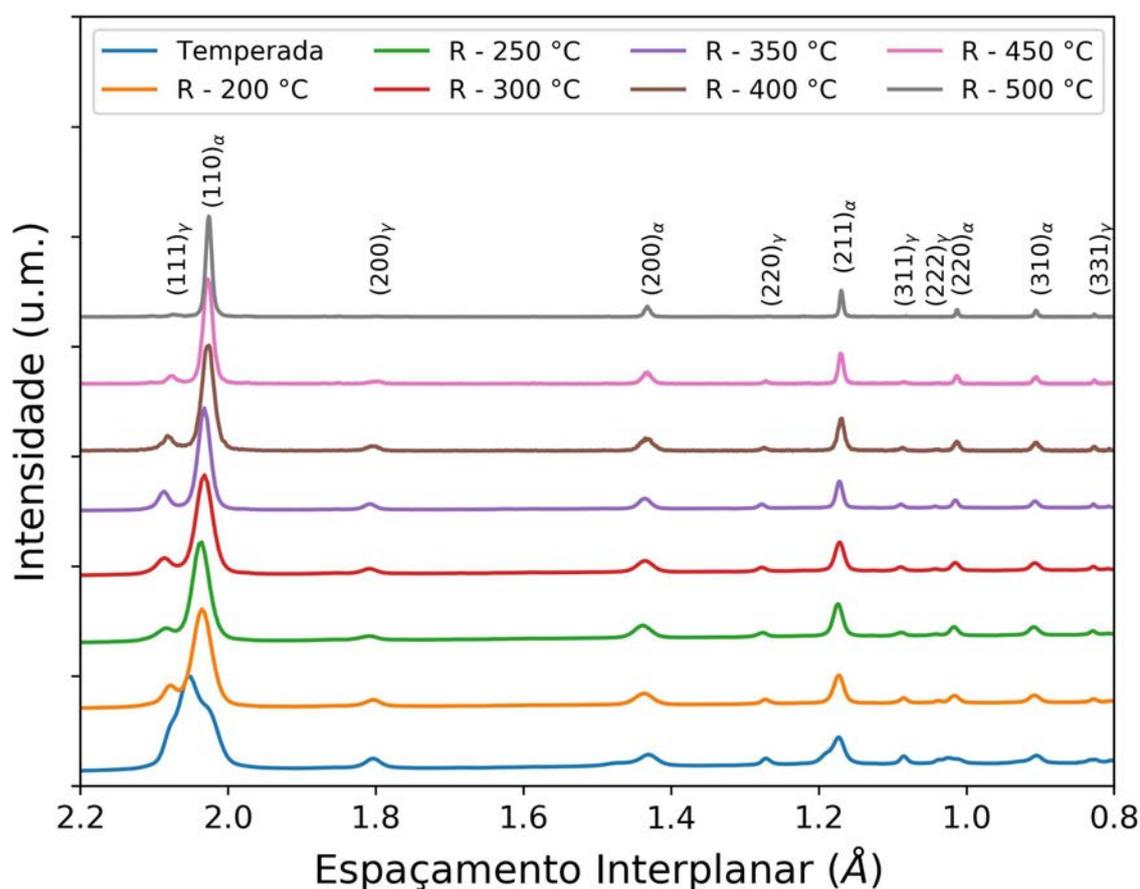


Figura 36 – Difratogramas obtidos anterior e após o tratamento de revenimento. Os difratogramas foram normalizados em relação a intensidade máxima de cada um e foram obtidos à temperatura ambiente.

Fonte: Própria do autor.

Além da evolução microestrutural da austenita e martensita obtida pela difração *in*

*situ*, difração síncrotron de alta resolução possibilitou a visualização da evolução dos picos de carbonetos com o aumento da temperatura. A Figura 37 apresenta esses difratogramas na faixa entre 2,35 e 1,40 Å de distância interplanar. Os difratogramas foram plotados próximos ao *background* para detalhar os picos de carbonetos. Nota-se que esses picos aumentam em intensidade com o aumento da temperatura. Um revenimento a 700 °C por 8 h (RET - revenido à elevada temperatura) foi realizado a fim de maximizar a fração de cementita e eliminar qualquer fração de carbonetos de transição e de austenita retida, facilitando-se a comparação com os resultados de evolução dos carbonetos para as diferentes temperaturas de revenimento. Isso foi de grande valia para auxiliar na interpretação dos resultados quanto a evolução dos carbonetos.

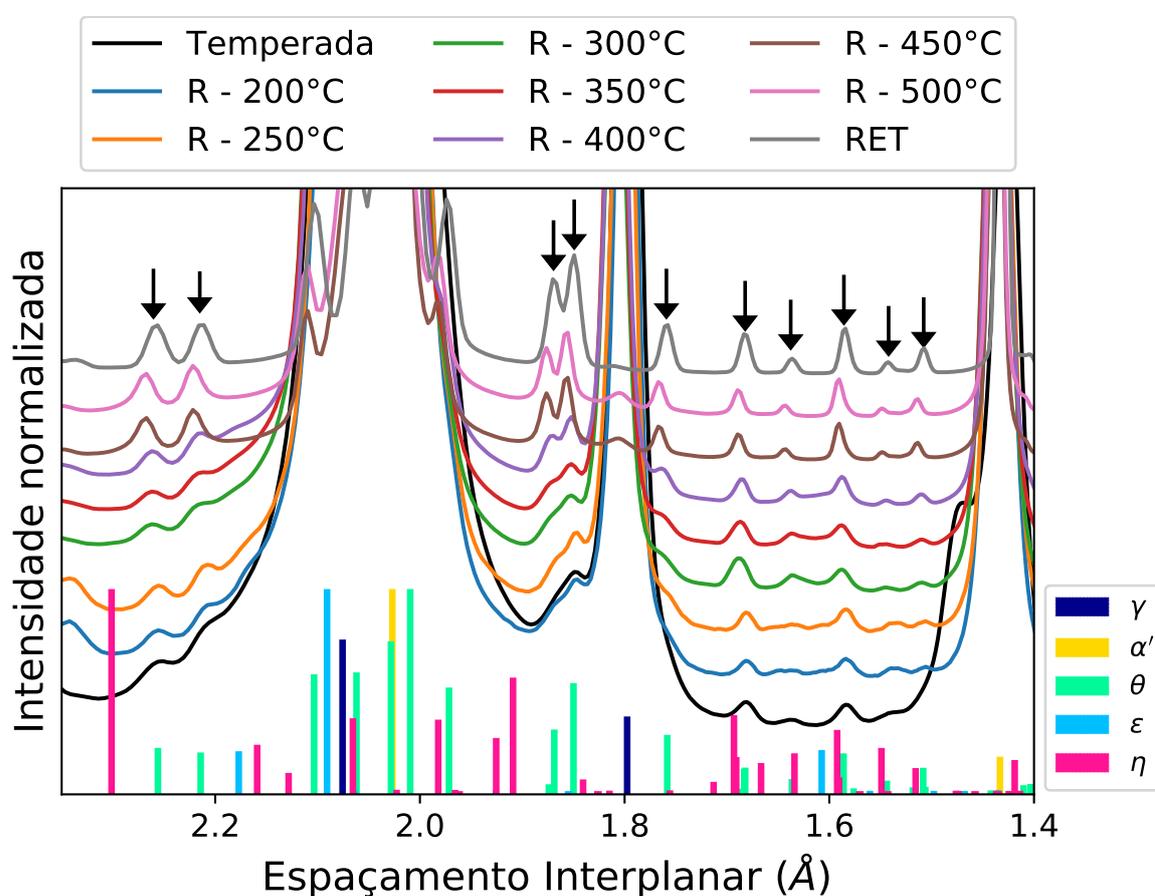


Figura 37 – Difratogramas obtidos à 25 °C antes e após os tratamentos de revenimento. As setas em preto indicam as posições dos picos de carbonetos que não estão convoluídos com outras fases. As barras verticais na base do gráfico indicam as posições calculadas das fases:  $\alpha'$  - amarelo;  $\gamma$  - vermelho;  $\theta$  - preto;  $\eta$  - azul. As barras verticais foram normalizadas seguindo as intensidades dos picos de cada fase, ou seja, a barra mais alta da fase  $\eta$  corresponde ao pico de maior intensidade desta fase.

Fonte: Própria do autor.

As Figuras 38 e 39 mostram as micrografias eletrônicas obtidas após revenimento por 30 min a diferentes temperaturas. Todas as condições de revenimento mostram a

presença de partículas de cementita esferoidizada com diâmetro médio de aproximadamente  $249 \pm 78$  nm, original da condição temperada. Esse tipo de carboneto será designado como  $\theta$  a fim de diferenciar estes dos provenientes da decomposição da martensita e austenita retida. Revenimento na faixa de temperatura entre 200 e 300 °C (Figuras 38a a 38c) promovem similar microestrutura, com presença de austenita retida, martensita e cementita esferoidizada. Revenimento a 350 e 400 °C (Figuras 38c e 39a), pequenas partículas são notadas em regiões próximas a martensita. A 450 °C (Figura 39b), entretanto, a fração de austenita retida diminui drasticamente e já não é mais possível identificá-la com clareza. Pequenos filmes de cementita se formaram, enquanto as pequenas partículas notadas anteriormente, parecem ter coalescido. Com revenimento a 500 °C (Figura 39c), essas partículas apresentam tamanho ainda maior, e tomam parte da microestrutura por inteiro. A austenita retida também não é mais notada. Um único bloco de austenita ao centro da figura é notado, mostrando-se parcialmente transformada em uma estrutura lamelar correspondente ao microconstituente perlita (ferrita + lamelas de cementita).

A Figura 40 apresenta os resultados de microdureza, fração volumétrica de austenita e teor em carbono na austenita em função da temperatura de revenimento. A condição temperada apresenta o mais alto valor médio de dureza ( $837 \pm 12$  HV) e fração volumétrica de austenita de 0,25. Este valor foi calculado excluindo a presença dos picos  $\{111\}_\gamma$ ,  $\{110\}_\alpha$  e  $\{101\}_\alpha$  devido a complexa convolução entre eles. Isso pode resultar em valores sub ou superestimados de fração volumétrica de fase, assim, foi plotado com símbolo de estrela vazada. O teor de carbono da austenita, obtido por média e desvio padrão da posição dos picos de difração (Dyson DJ; Holmes B, 1970) (também excluindo o pico  $\{111\}_\gamma$  devido a convolução), mostrou valor abaixo do teor de carbono da austenita em equilíbrio a 865 °C, valor este representado por uma linha horizontal azul tracejada.

Uma leve redução na dureza é observada após revenimento a 200 °C, chegando a  $794 \pm 13$  HV. Adicionalmente, ocorre aumento na fração volumétrica de austenita (0,3) e no teor em carbono na austenita ( $2,34 \pm 0,25$  at.%). O aumento na temperatura de revenimento de 250 para 350 °C resultou em adicional amolecimento da estrutura, chegando ao valor de  $729 \pm 8$  HV. Aqui, uma leve redução na fração volumétrica de austenita foi acompanhada por enriquecimento da mesma em carbono, atingindo valor de  $5,19 \pm 0,11$  % at. Revenimentos acima de 400 °C levam a um notável amolecimento da estrutura, chegando a  $580 \pm 6$  HV após revenimento a 500 °C. O teor de carbono da austenita nas condições de revenimento a 450 °C e 500 °C não foram calculados devido a intensidade do pico austenítico ser muito baixa, o que poderia ser confundido com os picos de carbonetos presentes.

Os símbolos "X" azuis referem-se aos teores máximo (interface da austenita) e mínimo (centro da austenita) de carbono medidos por APT após revenimento a 300 e 400 °C. A interface da austenita mostra teor em carbono muito maior que o obtido por

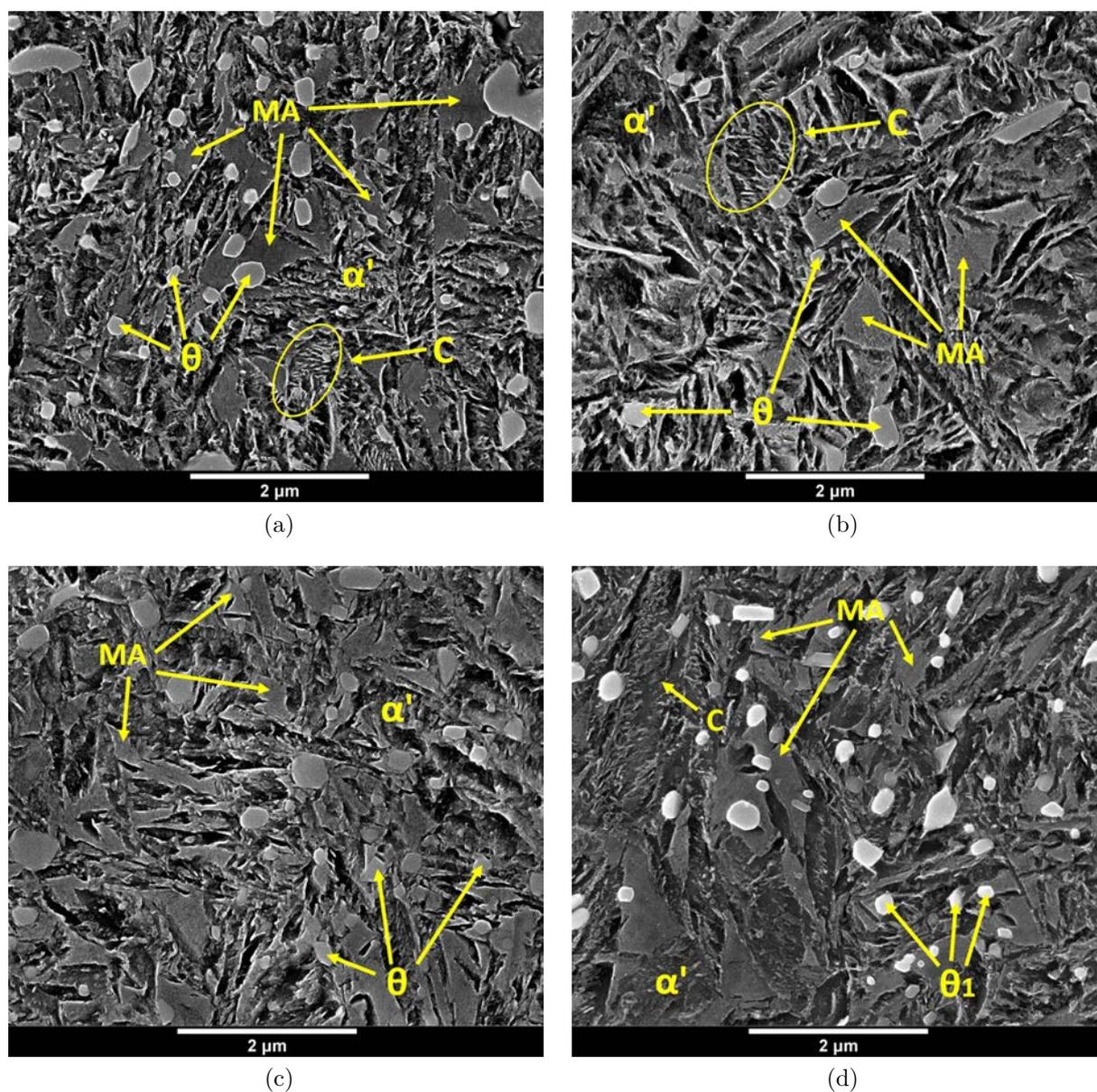


Figura 38 – Micrografia eletrônica de varredura após revenimento por 1800 s a: (a) 200 °C; (b) 250 °C; (c) 300 °C; e (d) 350 °C.

Fonte: Própria do autor.

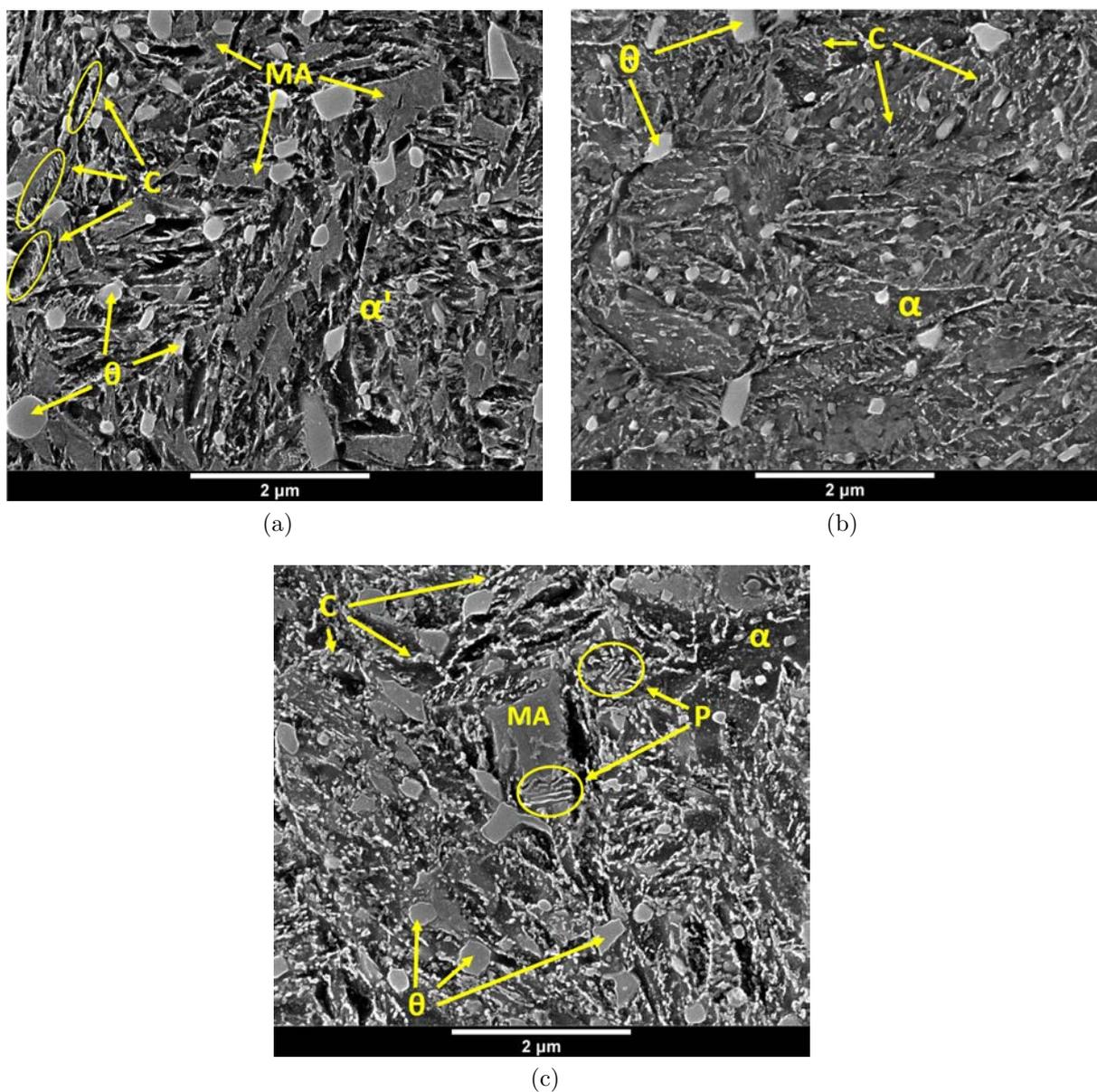


Figura 39 – Micrografia eletrônica de varredura após revenimento por 1800 s a: (a) 400 °C; (b) 450 °C; e (c) 500 °C.

Fonte: Própria do autor.

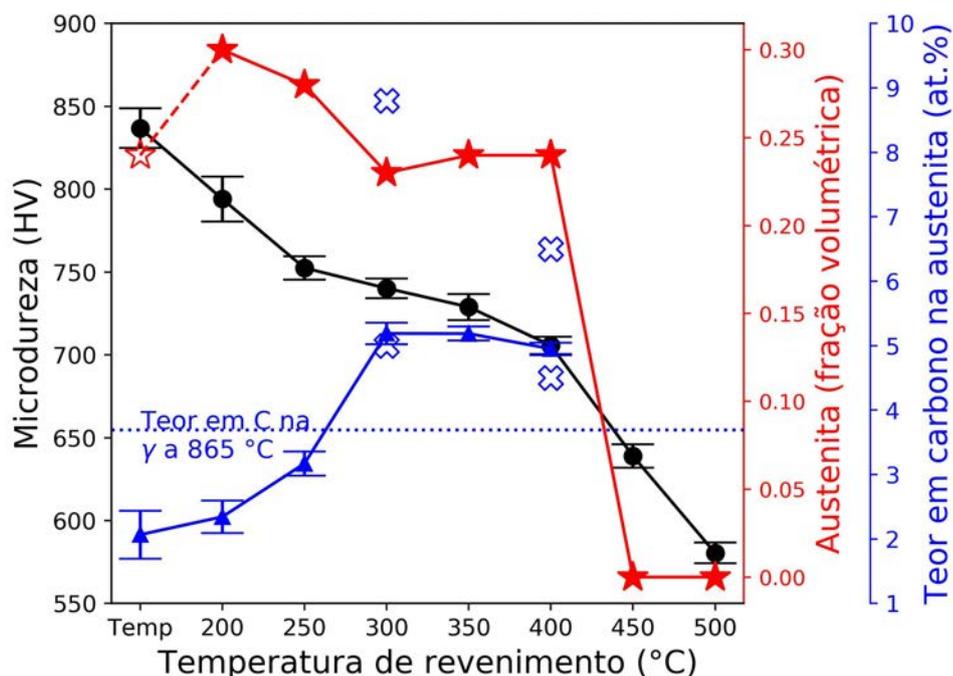


Figura 40 – Microdureza, fração volumétrica de austenita e teor em carbono na austenita como função da temperatura de revenimento. O símbolo de estrela vazado refere-se a condição temperada que possui imprecisão no valor calculado devido a omissão do pico  $\{111\}_\gamma$ ,  $\{110\}_\alpha$  e  $\{101\}_\alpha$  devido a convolução entre estes picos, além da convolução entre os outros picos de martensita. Os símbolos "x" vazados na figura se referem ao máximo (interface da austenita) e mínimo (centro da austenita) medido por APT.

Fonte: Própria do autor.

difração de raios X, entretanto, os valores medidos no centro se mostram próximos.

## 6.5 Discussão

### 6.5.1 Decomposição microestrutural durante o aquecimento

De acordo com Bohemen (2012) e usando a composição química da austenita a 865 °C dada na Tabela 6, juntamente com os parâmetros de ajuste  $\beta$  e  $M_S$  obtidos da equação de Kostinen-Marburger, obtemos uma fração volumétrica de austenita retida de aproximadamente 0,20. Esse valor é um pouco abaixo do obtido por DSRX (0,25, quando calculado a partir do difratograma mostrado na Figura 25). A aplicação da equação KM não leva em consideração o tamanho de grão da austenita nem a presença de outras fases, que no presente caso é a cementita esferoidizada. Como a diminuição no tamanho de grão austenítico leva a diminuição da temperatura  $M_S$  (CELADA-CASERO et al., 2019), maiores frações volumétricas de austenita retida estarão presentes quando realizada têmpera a uma mesma temperatura.

Ao fim do tratamento de têmpera, a microestrutura consiste de martensita, austenita retida e cementita, como mostrado nas Figuras 24 e 25. Apesar de os carbonetos esferoidizados serem claramente cementita, não é possível identificar se carbonetos de transição se formaram durante a têmpera devido a sobreposição dos picos das fases cementita e carboneto  $\eta$ . Assim como o carboneto  $\eta$ , outros carbonetos de transição tais como  $\epsilon$  e  $\chi$  também podem se formar durante a têmpera, fenômeno também conhecido como auto-revenimento (SPEICH; LESLIE, 1972). O tipo destes carbonetos de transição pode influenciar a cinética da partição de carbono durante o revenimento (NISHIKAWA et al., 2019), além de afetar as propriedades do aço (GAO et al., 2014; MATSUDA et al., 2013). Entretanto, a previsão de seu tipo ou cinética é ainda difícil devido à escassa quantidade de dados termodinâmicos desses carbonetos (BHADESHIA; CHINTHA; LENKA, 2019). Embora a identificação de carbonetos de transição não seja o escopo deste capítulo, eles não serão desconsiderados na discussão a seguir.

### 6.5.2 Decomposição microestrutural da estrutura temperada durante aquecimento contínuo

A decomposição da estrutura temperada durante o lento e contínuo aquecimento apresenta vários fenômenos de revenido na faixa de temperatura entre 200 e 500 °C (Figura 29). A austenita retida permanece estável até temperaturas próximas a 400 °C. Enquanto isso, a expansão linear do parâmetro de rede da martensita diminui em dois momentos: a 200 °C e a 400 °C. Como não foram observadas mudanças na fração volumétrica de austenita e nem com seu parâmetro de rede a 200 °C, é razoável assumir que a mudança no parâmetro de rede da martensita é decorrente da migração dos átomos de carbono para as discordâncias da martensita, deixando os sítios octaédricos da mesma. Esses átomos de carbono podem difundir para as discordâncias ou formar *clusters*, que posteriormente darão origem a carbonetos (SPEICH; LESLIE, 1972).

Apenas a 300 °C, a austenita retida apresenta algum comportamento diferente, pois sua taxa de expansão linear aumenta. Agora, é razoável assumir que os átomos de carbono estão difundindo da martensita para a austenita, expandindo o parâmetro de rede desta última. Outro fator que pode estar causando esse fenômeno no parâmetro de rede da austenita é a dissolução dos carbonetos de transição previamente formados na etapa de têmpera, entretanto, essa é apenas uma hipótese. Matas e Hehemann (1960) há muito já haviam citado que o enriquecimento da austenita em carbono durante o processo de revenimento e o teor de carbono na martensita devem ser atribuídos ao equilíbrio metaestável envolvendo o carboneto  $\epsilon$ , ao invés daquele envolvendo a austenita, e que a dissolução do carboneto  $\epsilon$  ajuda no processo de partição de carbono da  $\alpha'$  para  $\gamma_R$ . Adicionalmente, de acordo com Nishikawa et al. (2019), a energia livre dos carbonetos pode levar à dissolução ou crescimento do próprio carboneto durante o processo de

revenimento. Entretanto, essa predição baseada no tipo de carboneto, como já mencionado, ainda é imprecisa. Portanto, o aumento na taxa do parâmetro de rede da austenita observado pode estar ligado ao enriquecimento da austenita em carbono, originado tanto do empobrecimento da martensita neste elemento como da dissolução dos carbonetos de transição.

Ainda na Figura 29, próximo a 400 °C, temperatura onde o parâmetro de rede da martensita apresenta outra diminuição em sua taxa de expansão linear, é notado que a fração volumétrica de austenita também começa a diminuir, ao mesmo tempo em que a taxa de expansão linear de seu parâmetro de rede diminui. Este novo ponto está relacionado à decomposição da austenita retida devido a sua desestabilização, caracterizando o segundo estágio do revenido. Portanto, em aquecimento lento e contínuo, temperaturas maiores que 400 °C permitem maior velocidade de difusão e energia para a austenita se decompor. Embora o segundo estágio do revenido seja normalmente reportado na faixa de temperatura de 200-350 °C, dois fatores podem influenciar a maior temperatura de decomposição da austenita encontrada: (i) o aço está em contínuo aquecimento e não em um revenimento a uma temperatura fixa; e (ii) o maior teor em silício pode ter retardado a decomposição da austenita retida devido ao retardo na precipitação de cementita, facilitando o enriquecimento da austenita em carbono, e assim, estabilizando-a (WANG et al., 2011).

A diminuição na taxa de expansão térmica linear observada na austenita e na martensita após 400 °C pode estar relacionada à combinação do segundo e terceiro estágio de revenido. Para a austenita, o parâmetro de rede diminui junto com sua fração volumétrica. A contração da austenita devido à perda de carbono a torna instável e a transformação  $\gamma \rightarrow \alpha + Fe_3C$  ocorre, caracterizando o segundo e o terceiro estágio do revenido. Além disso, a alta temperatura permite a formação de cementita a partir dos possíveis carbonetos de transição dentro da martensita (terceiro estágio de revenido) (SPEICH; LESLIE, 1972). Isso diminui a taxa de expansão linear da martensita devido ao ainda maior empobrecimento em carbono.

### 6.5.3 A tetragonalidade da martensita e sua diminuição durante a redistribuição de carbono

A dureza da martensita formada durante a têmpera em um aço carbono depende do teor de carbono da austenita que a antecedeu. Quanto maior o teor de carbono da austenita, maior será a dureza da martensita. Considerada na maioria das vezes como cúbica de corpo centrado devida a baixa tetragonalidade da estrutura martensítica em aços com baixo teor em carbono, a tetragonalidade se torna mais pronunciada em aços de alto carbono. Entretanto, os picos tetragonais nem sempre são mostrados devido ao auto-revenimento ou ao tratamento de revenimento/partição, que permite que o carbono

difunda da martensita e, conseqüentemente, diminua a tetragonalidade da martensita. Figura 26 mostra que, apesar do revenimento, os picos da martensita tetragonal ainda são visíveis a temperatura ambiente. Esses padrões de difração estão bem combinados com a curva de dilatométrica durante o aquecimento, mostrando que a primeira contração durante o aquecimento é devido ao primeiro estágio de revenimento da martensita, ou mais especificamente, devido à perda da tetragonalidade da martensita decorrente da redistribuição de carbono.

Cheng et al. (1988) já haviam inferido, por resultados de dilatométrica e calorimetria, que a pequena contração observada durante baixas temperaturas de revenimento está relacionada à redistribuição de carbono para as discordâncias e contornos de macla da martensita. Através de espectroscopia Mössbauer, Vieira et al. (2017) mostrou tanto que carbonetos de transição se formam rapidamente durante a têmpera de um aço 0.4 wt.% C, como que o aumento da fração desses carbonetos durante o revenimento é estatisticamente irrelevante. Logo, o fenômeno de contração também observado por Vieira et al. foi atribuído a redistribuição de carbono e formação de aglomerados. Essa redistribuição pode ser inferida também no presente trabalho. O carbono deixa os sítios octaédricos da martensita e preenchem os sítios das discordâncias. Isso faz com que a tetragonalidade da martensita diminua, de forma que o parâmetro  $c$  diminui até se atingir o mesmo comprimento do parâmetro  $a$  da célula cristalina CCC. Dessa forma, por exemplo, o pico de difração  $\{101\}_{\alpha'}$  se move para menores distâncias interplanares e atinge a posição de difração do pico  $\{110\}_{\alpha'}$ . Quando os parâmetros de rede  $c$  e  $a$  se tornam iguais, a martensita se torna cúbica.

A relação  $(c/a)$  calculada a partir dos picos  $\{002\}_{\alpha'}$  e  $\{200\}_{\alpha'}$  é de 1,0313. De acordo com a equação de Nishiyama para determinação da relação  $(c/a)_M$ <sup>18</sup> de aços com teor de carbono acima de 0,25 %p (GROUP; DIVISION, 1972) e usando a composição química da austenita em equilíbrio dada na Tabela 6, chegamos a uma relação  $(c/a)_N$ , prevista teoricamente, de 1,0375. Esse valor é muito alto comparado com o valor medido por difração. A redistribuição de carbono que ocorre durante a têmpera diminui o teor de carbono na martensita, que por sua vez faz com que as tensões internas diminuam e menores valores de  $(c/a)$  sejam observados por difração de raios X. Considerando o valor de  $(c/a)$  medido e usando a equação de Nishiyama para se obter o teor de carbono, chegamos a um teor de 0,696 %p. C na martensita. Esse teor é 0,138 %p. C menor do que o teor de carbono na austenita em equilíbrio a 865 °C. Logo, é razoável assumir que 0,138 %p. C da martensita foram redistribuídos durante a têmpera. De acordo com Speich e Leslie (1972), as discordâncias na martensita saturam com teor de carbono de aproximadamente

<sup>18</sup> Diferenciamos os valores da relação  $(c/a)$  medidos por difração de raios X e calculados pela equação de Nishiyama como sendo  $(c/a)_M$  e  $(c/a)_N$ , respectivamente.

0,2 %p. C. Portanto, 0,062 %p. C ainda pode se redistribuir para as discordâncias, isto é, 1/3 do teor de saturação das discordâncias.

Durante o posterior aquecimento até a temperatura de revenimento (Figura 26), um leve desvio na expansão linear do material é observado na curva de dilatométrica. A faixa de temperatura em que esse desvio ocorre é a mesma em que as famílias de planos da martensita, relacionados ao parâmetro  $c$ , se movem para menores valores de distância interplanar. Cheng et al. (1988) mostrou que a pequena contração observada antes do primeiro estágio de revenido da martensita está relacionado a redistribuição de carbono. Como vimos que 0,062 %p. C ainda pode difundir para as discordâncias após a têmpera, temos que o leve desvio na curva de dilatação durante o aquecimento pode estar fortemente relacionado a essa redistribuição.

Em resumo, foi mostrado que, primeiramente, ocorre uma redistribuição dos átomos de carbono, levando a um pequeno desvio na taxa de expansão térmica linear da martensita durante o aquecimento da estrutura temperada, que é corroborado com o desvio na taxa de dilatação térmica e diminuição da relação ( $c/a$ ) da martensita tetragonal. Essa diminuição é seguida pela perda total da tetragonalidade na faixa de temperatura 150-250 °C. A austenita enriquece em carbono a 300 °C e desestabiliza devido à perda de carbono a  $\approx 400$  °C, levando ao início de sua decomposição.

#### 6.5.4 Decomposição microestrutural durante a etapa isotérmica de revenimento

A Figura 30 mostra o comportamento da dilatação do material tanto no aquecimento como apenas na etapa isotérmica. Observa-se que as etapas isotérmicas nos revenimentos a 200 e 250 °C se iniciam quando a redistribuição de carbono, e possível precipitação de carbonetos de transição, ainda não se completou. Dessa forma, o material contrai durante os primeiros segundos de tratamento isotérmico, o que mostra ser a finalização da dissolução da tetragonalidade e precipitação dos carbonetos de transição na martensita. Cheng et al. (1988) calcularam a variação volumétrica para os diferentes estágios de revenimento e encontrou que a redistribuição e segregação de carbono apresentam a menor variação dentre todas os outros estágios, similar ao observado aqui. Nota-se ainda que a intensidade da contração no revenimento a 250 °C é menor do que a 200 °C, o que é razoável visto que no aquecimento entre 200 e 250 °C, uma maior quantidade de carbono se difunde, fazendo com que o teor de carbono na martensita no início do revenimento a 250 °C seja menor do que o inicial no revenimento a 200 °C.

Temperaturas de revenimento acima de 250 °C mostram que a redistribuição e segregação de carbono já está completa quando a temperatura de revenimento é alcançada. A decomposição da austenita em bainita ou martensita isotérmica leva à expansão na

curva de dilatométrica. Santofimia, Zhao e Sietsma (2012) mostraram que a migração da interface  $\gamma/\alpha'$  pode levar a essa expansão na dilatação. Entretanto, caso seja considerado que a expansão esteja relacionada apenas a migração da interface, é esperado que a fração volumétrica de austenita também aumente (SANTOFIMIA et al., 2011). Os resultados observados para revenimento a 300 °C, entretanto, mostraram que apesar do aumento no parâmetro de rede da austenita, a fração volumétrica de austenita diminuiu durante os primeiros segundos do tratamento isotérmico de revenimento (Figuras 30a e 30b). Dessa forma, transformação bainítica ou martensítica isotérmica ocorreu durante o revenimento nesta temperatura.

O revenimento a 350 °C apresenta fenômenos muito interessantes. Além da expansão na curva de dilatação e pequena diminuição na fração de austenita retida nos primeiros segundos da etapa isotérmica, o parâmetro de rede da austenita aumenta. Essas observações levam a suposições da ocorrência de migração da interface e formação de bainita. Ambas indiretamente indicam que há o enriquecimento da austenita retida em carbono. A 400 °C, entretanto, o material primeiramente expande e segue em contração até o fim do revenimento, ao passo que tanto o parâmetro de rede da austenita como sua fração volumétrica decrescem. Esse comportamento é um indicativo do empobrecimento em carbono e consequente desestabilização da austenita retida. Resultados similares foram encontrados por Wang e Huang (2020) para a faixa de temperaturas entre 400-500 °C.

Durante revenimento a 450 °C, foi observada grande contração na curva de dilatométrica. Seguindo os eventos observados até essa temperatura no que se refere à fração volumétrica e parâmetro de rede da austenita retida, é razoável inferir que a formação de cementita está a ocorrer durante a contração a 450 °C a partir da martensita. Segundo Jung, Lee e Lee (2009), a precipitação de cementita (terceiro estágio do revenido) leva a uma grande contração na curva dilatométrica. Esta cementita é principalmente formada a partir de *clusters* ou da evolução de carbonetos de transição previamente formados na etapa de têmpera e/ou na etapa de aquecimento até o patamar isotérmico de revenimento. A formação de cementita diminui a deformação na rede da martensita, reduzindo o tamanho da célula e consequentemente gerando a contração da curva dilatométrica.

Similar contração foi observada a 500 °C, que apesar de ser mais rápida que a 450 °C, apresenta intensidade menor. Após a rápida contração, o material expande a 500 °C. Como o parâmetro de rede e fração volumétrica de austenita diminuem rapidamente durante a etapa isotérmica, estima-se que perlita esteja sendo formada a partir da desestabilização da austenita. Esta transformação de decomposição da austenita já foi anteriormente mencionado por Wang e Huang (2020). Ayenampudi et al. (2019) também obteve comportamento dilatométrico similar em revenimentos acima de 450 °C, relacionando a expansão que ocorre após a contração à formação de perlita.

Em resumo, os resultados do estágio isotérmico de revenimento mostram que, a

baixas temperaturas (200-250 °C), a redistribuição e segregação de carbono ainda ocorrem durante os primeiros segundos de revenimento e não há indícios de formação de cementita. Com o aumento na temperatura, ocorre a migração da interface devido à partição de carbono da martensita para a austenita ou devido a formação de bainita (250-350 °C). Com temperaturas ainda mais altas, a austenita desestabiliza e se decompõe em perlita (350-450 °C), além de que ocorre precipitação de cementita dentro da martensita (500 °C).

### 6.5.5 Efeito da temperatura de têmpera na microestrutura final

A partir daqui é dado foco na microestrutura resultante do tratamento de revenimento. As microestruturas após revenimento entre 200 °C e 300 °C (veja Figuras 38a a 38c) não mostram qualquer diferença. As diferenças associadas a estas temperaturas de revenimento poderiam apenas serem observadas a uma menor escala. O teor de carbono medido por DSRX para a condição temperada mostra que os resultados não estão apenas relacionados a influência na partição de carbono. O teor de carbono calculado a partir a partir do  $a_\gamma$  (Fig. 40) mostra valores menores do que os valores calculados na temperatura intercrítica. Era esperado que a austenita retida e a martensita apresentassem a mesma composição química a temperatura ambiente, i.e., a composição da austenita calculada a 865 °C (vide Tabela 6). Duas possíveis hipóteses para esta observação são: (i) a austenita perde carbono devido a alguma instabilidade ou decomposição durante a têmpera; ou (ii) algum fenômeno, não considerado no cálculo a partir do parâmetro de rede, não é considerado, levando à imprecisão da determinação do teor em carbono.

Cheng et al. (1990) mostrou que maiores frações de martensita formada causam maior redução no parâmetro de rede da austenita medido por DRX. Os autores explicaram esse fenômeno como resultante da compressão hidrostática que a martensita aplica na austenita retida. Assim, quanto mais martensita se forma, maior a componente hidrostática a que a austenita remanescente irá ser submetida. Epp (2014) usou DSRX para mostrar a influência da compressão da austenita na determinação do teor de carbono da mesma. Eles encontraram que o  $a_\gamma$  diminui linearmente até se atingir a temperatura  $M_S$ . Uma vez que a  $M_S$  é atingida,  $a_\gamma$  diminui a uma maior taxa, significando que valores do teor em carbono da austenita ( $c_\gamma$ ) menores dos que os esperados, são obtidos. Cheng et al. (1990) atribuiu a diminuição no  $c_\gamma$  obtido ao estado triaxial de tensão aplicado na austenita. Portanto, o  $c_\gamma$  encontrado por DSRX para a condição temperada no presente trabalho não é o real teor em carbono da austenita retida, estando este valor influenciado pelo elevado nível de compressão hidrostática a que a austenita está submetida. Assim, é razoável assumir que a austenita apresenta o mesmo teor em carbono que o determinado em equilíbrio à 865 °C.

Temperaturas iguais ou superiores a 450 °C mostram ser suficientes para desestabilizar a austenita e promover sua decomposição. A microestrutura correspondente mostra que carbonetos secundários se apresentam mais desenvolvidos e dispersos na matriz após

o revenimento à 450 °C. À 500 °C foi encontrado até mesmo o produto eutetóide perlita. Para essas temperaturas, o controle do enriquecimento em carbono da austenita sem a formação de cementita se torna muito difícil e nenhuma janela de processo para controle desse fenômeno foi observado.

Devido ao enriquecimento em carbono da austenita, aumentando sua estabilidade, combinado com uma alta dureza ( $> 700$  HV), os revenimentos entre 300 °C-400 °C aparentam ser os melhores para aumentar a estabilidade da austenita retida. Como pode ser observado na Fig. 34, o fenômeno de revenido, ocorrendo durante o tratamento térmico a 300 °C, se caracteriza principalmente como partição de carbono da  $\alpha'$  para  $\gamma_R$ , onde  $\alpha'$  também pode ser ferrita bainítica formada durante o revenimento. Entretanto, como mostrado por resultados de APT, a distribuição heterogênea de carbono na austenita revela que maiores tempos de revenimentos são necessários para se atingir a homogeneidade de carbono dentro da mesma. Além disso, o aumento do teor em silício da martensita próximo a interface  $\alpha'/\gamma_R$  é similar ao encontrado por outros autores (BABU; HONO; SAKURAI, 1993; CABALLERO et al., 2008). Em relação à migração de Mn e Cr através da interface  $\alpha'/\gamma_R$ , nenhum indício de sua ocorrência foi observado, indicando que esta combinação de tempo e temperatura não foi suficiente para permitir a difusão desses elementos.

Quanto ao Si e ao Mn, temos que ambos possuem mobilidades similares, mas apenas o Si é estabilizador da ferrita, justificando o porque este elemento é o único a apresentar um maior teor na martensita. Entretanto, a partição de substitucionais sem que ocorra a movimentação da interface é impossível. Assim, duas hipóteses são formadas: (i) a interface martensita/austenita deve ter migrado durante o tratamento isotérmico, causando partição dos elementos substitucionais; ou (ii) mesmo que não se tenha sido observado a presença de carbonetos nas medidas de APT para essas condições de revenimento a 300 °C, eles podem ter se formado, causando a partição de Si entre a martensita e os carbonetos, e assim, elevando o teor de Si na martensita. A ausência desses carbonetos nos resultados de APT após revenimento à 350 °C pode estar relacionado à pequena área de martensita encontrada.

Considerando a primeira hipótese, a migração da interface  $\alpha'/\gamma_R$  já foi reportada na literatura (SANTOFIMIA et al., 2009). Isso é normalmente acompanhado pela mobilidade dos elementos substitucionais, tais quais o Mn, Si e Cr. Entretanto, no presente trabalho, foi observada partição apenas do Si, enquanto os demais elementos mostram um perfil de composição constante. Portanto, é improvável que ocorra a migração da interface durante o ciclo térmico de revenimento.

A segunda hipótese, entretanto, parece ser mais provável. Na Fig. 35, onde mostra os resultados de APT após revenimento a 400 °C, carbonetos secundários que precipitam na martensita estão claramente visíveis. Esses carbonetos são esperados a terem menor solubilidade em Si com respeito a martensita, significando que sua formação causaria

um aumento do teor em Si na martensita. Assim, neste caso, é razoável afirmar que o aumento de Si na martensita não é causado pela migração deste elemento entre a martensita e a austenita, mas entre a martensita e os carbonetos secundários. Além do mais, a precipitação de carbonetos em temperaturas tão baixas quanto 300 °C é muito comum em aços de composição similar e é de certa forma surpreendente que não se tenha detectado estes por APT.

Por fim, o menor teor em carbono na austenita após revenimento a 400 °C, 4-7% at. (ver Fig. 35), mostra que a partição de carbono aparenta ter atingido um limite e a decomposição da austenita em cementita se inicia. Assim, o silício não é mais efetivo em evitar a formação de cementita.

### 6.5.6 Partição de carbono - limites termodinâmicos

Muitos modelos para a partição de carbono entre a martensita e a austenita têm sido propostos após o modelo proposto por Speer et al. (2003). O modelo **CP $\theta$**  proposto por Toji, Miyamoto e Raabe (2015) é particularmente interessante para aços de alto teor em carbono, pois ele leva em conta a mudança na energia de Gibbs decorrente da presença de carbonetos de transição. Diferentemente do modelo CCE proposto por Speer et al. (2003), o modelo **CP $\theta$**  considera que a martensita estabelece um equilíbrio metaestável com o carboneto, enquanto esse microconstituente de  $\alpha' + \theta$  estabelece um equilíbrio com a austenita em relação apenas ao carbono. Como resultado, a composição de carbono da austenita ao final do processo depende da energia de Gibbs do carboneto. Assim, o tipo de carboneto se torna um fator crítico no entendimento do mecanismo de partição. Assim como no trabalho de Toji, Miyamoto e Raabe (2015), dois tipos de cementita foram consideradas na simulação de partição do presente trabalho: paracementita, i.e., cementita em paraequilíbrio com a martensita; e ortocementita, onde a cementita estabelece um completo equilíbrio com a martensita<sup>19</sup>.

A comparação entre os valores de  $c_\gamma$  experimentais (medidos por DSRX) com o modelo **CP $\theta$**  é mostrado na Figura 41. Os pontos com barras de erro representam  $c_\gamma$  medido experimentalmente. As linhas sólidas preta e vermelha representam o teor em carbono da austenita na condição de orto e paraequilíbrio entre a martensita e os carbonetos, respectivamente. Além do mais, o teor em carbono da austenita medido por APT na interface e interior da austenita são mostrados como símbolos de estrela vazada e preenchida, respectivamente. No modelo **CP $\theta$** , a mistura  $\alpha' + \theta$  estabelece com  $\gamma$  um equilíbrio com respeito ao carbono. O potencial químico de carbono na martensita,

<sup>19</sup> O presente autor recomenda a leitura dos artigos de Toji et al. (2014), Toji, Miyamoto e Raabe (2015), Nishikawa et al. (2019), bem como a tese de Nishikawa (2018) para um melhor entendimento sobre o modelo **CP $\theta$**  utilizado no presente trabalho.

cementita e austenita devem ser o mesmo. Como consequência, carbonetos com maior energia livre (traduzido como um potencial químico de carbono maior) levarão à maiores teores de carbono na austenita. Na realidade, pode ser observado tanto o enriquecimento como o empobrecimento em carbono dependendo da energia de Gibbs dos carbonetos. Enquanto a ortocementita leva a uma austenita com um menor teor em carbono que a composição inicial, a paracementita proporciona um enriquecimento em carbono.

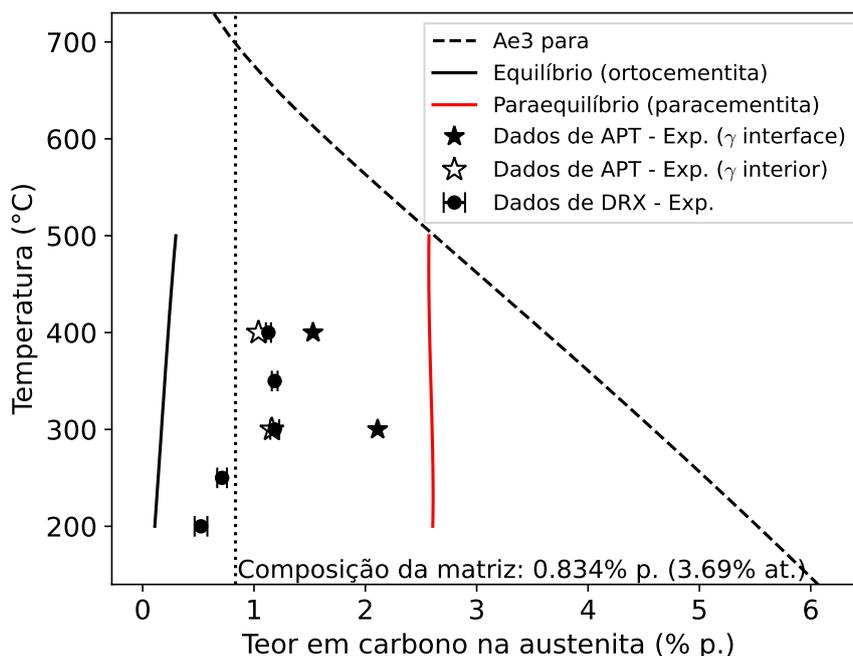


Figura 41 – Diagrama de fases com os teores de carbono calculados assumindo o modelo **CPETHETA!**. Os resultados obtidos por DSRX são mostrados com símbolo de círculos com barras de erro. As barras de erro são relacionadas ao desvio padrão do teor de carbono calculado usando diferentes picos da austenita. Os símbolos de estrela vazada e preenchida são valores obtidos a partir de medidas de APT na interface e no interior da mesma, respectivamente. As linhas sólidas preta e vermelhas são teores de carbono na austenita esperados assumindo equilíbrio e paraequilíbrio, respectivamente.

Fonte: Própria do autor.

Como os picos de austenita após revenimento a 450 °C e 500 °C se apresentavam muito pequenos, se ainda existentes, não foi possível calcular o teor em carbono da austenita nessas condições. À baixas temperaturas de revenimento (200 °C e 250 °C), os valores de  $c_\gamma$  são menores do que a composição inicial da austenita. Entretanto, é bem conhecido que carbonetos de transição se formam a baixas temperaturas, ao invés de ortocementita. As razões para tais valores baixos após revenimento a 200 °C e 250 °C pode ser explicado pelo movimento dos picos de difração da austenita para menores espaçamentos interplanares devido a pressão hidrostática, que é causada pela formação de

martensita ao redor da austenita. O teor em carbono aumenta para maiores temperaturas (300 °C-400 °C), tornando-se maior do que a composição inicial, porém, ainda muito menor do que os esperados para uma condição de paracemntita. Note que  $c_\gamma$  ligeiramente diminui de 300 °C para 400 °C. Esta diminuição é explicada pelo aumento da precipitação de cementita, um carboneto com menor energia de Gibbs do que os carbonetos de transição. Assim, isso indica que a maiores temperaturas, a ortocementita em equilíbrio metaestável com a martensita, ditará a composição final em carbono da austenita.

A influência da cementita primária homogeneamente dispersa na matriz na partição de carbono entre a martensita e a austenita parece ter pequeno efeito. Como essas partículas foram formadas à uma temperatura intercrítica, elas podem ser consideradas como ortocementita, que levariam a austenita a ser empobrecida em carbono, de acordo com a Fig. 41. Embora seja esperado que o carbono particione para a cementita, diminuindo o carbono disponível para enriquecer a austenita, nota-se um contínuo aumento no teor em carbono na austenita até 350 °C, enquanto nenhuma formação de cementita é observada dentro da martensita. Apenas a 400 °C, quando carbonetos secundários precipitam na martensita e nas interfaces  $\alpha'/\gamma$ , a austenita começa a perder carbono. Portanto, apenas carbonetos formados durante o revenimento tem influência significativa na partição de carbono, i.e., no enriquecimento ou empobrecimento em carbono da austenita retida.

## 6.6 Conclusões

Diversos fenômenos de revenimento foram observados no aço para rolamento AISI 52100 modificado com adição de Mn e Si. Tais fenômenos foram observados por meio de difração síncrotron de raios X *in situ* e *ex situ*, *atom probe tomography*, dilatométrica, microscopia eletrônica de varredura e microdureza, esclarecendo o mecanismo de difusão de carbono e decomposição da austenita retida durante revenimento a diferentes temperaturas. As seguintes conclusões podem ser destacadas:

1. O aço apresenta uma sequência de fenômenos de revenimento que se inicia com a diminuição da tetragonalidade da martensita fresca durante aquecimento contínuo na faixa entre 150 °C-250 °C. Tal comportamento foi explicado pela difusão de carbono para discordâncias e formação de *clusters* de carbono. Seguindo, a taxa de expansão térmica da austenita aumenta a 300 °C, indicando um enriquecimento em carbono, e diminui acima de 400 °C, indicando um empobrecimento em carbono. Assim, se inicia a decomposição da austenita retida devido ao empobrecimento em carbono e consequente desestabilização;
2. Sobre o revenimento isotérmico, 200 °C não parece ter afetado a partição de carbono durante os 1800s, precisando de um maior tempo para a partição de carbono à

austenita. Por outro lado, temperaturas entre 250 °C e 400 °C proporcionam energia suficiente para permitir a partição de carbono para a austenita. Entretanto, o comportamento de difusão de carbono para a austenita sofre uma inversão à 350 °C levando ao empobrecimento em carbono da austenita, que posteriormente levará a desestabilização e decomposição durante a têmpera final, ou mesmo durante a etapa isotérmica;

3. Apesar de que é esperada a precipitação de carbonetos de transição durante a têmpera e também durante o aquecimento da estrutura temperada, eles não foram observados após revenimento a 300 °C. Contudo, a austenita foi enriquecida em carbono, com um perfil de carbono transiente sendo observado. Além disso, a alta temperatura de revenimento de 300 °C não é suficiente para completamente homogeneizar o carbono na austenita em 1800 s. Por outro lado, 400 °C permite uma melhor homogeneização do carbono, porém, também permite a formação de cementita tanto na martensita como nas interfaces entre a martensita e a austenita;
4. A cementita primária não tem influência significativa na partição de carbono entre a martensita e a austenita. Apesar de que seja esperado a partição de carbono para a cementita primária, diminuindo a quantidade de carbono disponível para enriquecer a austenita e aumentando o tamanho das partículas de cementita primária, é claramente visível que a austenita continua a enriquecer em carbono na faixa de temperaturas entre 250 °C e 300 °C. Apenas os finos carbonetos secundários formados durante o revenimento apresentam um significativo efeito nos fenômenos de enriquecimento e empobrecimento da austenita em carbono, invertendo a direção de difusão de carbono quando carbonetos secundários se formam;
5. Como resumo dos principais fenômenos de revenimento envolvido em cada temperatura de revenimento, a martensita supersaturada em carbono sofre alívio de tensões a 200 °C, enquanto a austenita é enriquecida em carbono a 250 °C e 300 °C. A 350 °C a austenita é primeiramente enriquecida em carbono e subsequentemente é decomposta em carbonetos. A cementita começa a se formar dentro das placas de martensita e nas interfaces  $\alpha'/\gamma_R$  a 400 °C, enquanto que a 450 °C, uma forte desestabilização da austenita e precipitação de cementita na martensita ocorre. À 500 °C, a austenita remanescente é decomposta no produto eutetóide perlita.

## 7 EVOLUÇÃO DA MICROESTRUTURA TEMPERADA DURANTE REVENIMENTO A BAIXA TEMPERATURA

### 7.1 Motivação

O capítulo anterior mostrou que o revenimento a 250 °C permite a difusão e segregação de carbono da martensita para a austenita. Entretanto, pouco foi explorado sobre a segregação de carbono durante o revenimento para tempos menores e maiores que 1800 s. Reações competitivas ao enriquecimento em carbono da austenita são esperadas, tais como a formação de carbonetos de transição, ferrita bainítica e até mesmo cementita. Também se espera que tempos maiores levem a decomposição da austenita retida em ferrita + cementita, o que não foi observado no capítulo anterior. Assim, este capítulo apresenta um estudo da cinética de partição de carbono durante o revenimento a 250 °C no aço previamente austenitizado intercriticamente no campo de fase  $\gamma + \theta$  e temperado até a temperatura ambiente. Difração síncrotron de raios X de alta energia foi utilizada para avaliar a evolução da microestrutura a uma melhor resolução temporal — em especial da austenita retida — durante o revenimento a 250 °C. *Atom Probe Tomography* foi utilizado para avaliar e medir a distribuição e composição de carbono na microestrutura a partir de revenimentos interrompidos em diferentes tempos. Foram realizadas simulações da partição de carbono entre a martensita e a austenita, considerando os limites termodinâmicos explorados no Capítulo 6, numa tentativa de melhor entender e prever as transformações de fases durante o revenimento.

### 7.2 Introdução

Shiko, Okamoto e Watanabe (1968) mostraram que  $\approx 1,36\%$  p. Si pode retardar a cinética de precipitação de cementita, atrasando o terceiro estágio de revenido. Além disso, Sarikaya et al. (1982) reportaram que a partição de carbono da martensita para a austenita pode ocorrer mesmo durante a transformação martensítica, independentemente da taxa de resfriamento usada. Esses autores encontraram 2,5% p. C na austenita (o dobro da composição nominal do aço), implicando em uma diminuição de cerca de 150 °C na  $M_S$  dessa austenita. Estes trabalhos mostram que o efeito que o silício proporciona em retardar a precipitação de cementita se estende por um longo período.

Tempos muito longos aumentam a chance de formação de reações competitivas, afetando a cinética de partição de carbono. Clarke et al. (2008) analisaram a influência da temperatura e tempo de partição, relacionando com a partição de carbono sendo completamente entre martensita e austenita e também considerando apenas a partição de

carbono entre austenita e bainita. Os resultados encontrados pelos autores indicam que a bainita atua como uma reação competitiva à partição de carbono entre a martensita e a austenita, mesmo que carbono também difunda da ferrita bainítica para a martensita. O motivo é que a ferrita bainítica diminui a quantidade de carbono que pode difundir para a austenita retida, quando comparado à martensita.

Outra reação competitiva ao enriquecimento em carbono da austenita a partir da martensita é a precipitação de carbonetos. Em aços de elevado teor em carbono, Toji et al. (2014), Toji, Miyamoto e Raabe (2015) caracterizaram e exploraram a influência da cementita na partição de carbono entre  $\alpha'$  e  $\gamma$ . Já Nishikawa et al. (2019), Nishikawa (2018) aprimoraram o modelo de partição de Toji, Miyamoto e Raabe (2015), que considerava a presença de cementita no início da partição, acrescentando a formação de bainita ao modelo. Nishikawa et al. (2019) mostraram que não só a cementita influencia na partição de carbono, mas a energia de Gibbs de qualquer carboneto presente também influencia, podendo levar ao enriquecimento ou empobrecimento em carbono.

Apesar de que os fenômenos de revenimento e sua relação com a estabilização e decomposição da austenita tenham sido extensivamente estudados, ainda há incertezas na relação entre estes fenômenos quando adicionado silício na composição base. Particularmente, estudos têm sido realizados em aços de baixo carbono, onde há baixo potencial para formação de carbonetos, quando comparado a aços de elevado teor em carbono.

O presente capítulo foca na relação entre os fenômenos que ocorrem durante o revenimento à baixa temperatura (250 °C), comumente utilizada para revenimento do aço comercial AISI 52100. A evolução da austenita e da martensita durante o revenimento são observados de forma *in situ* por dilatométrica e difração síncrotron de raios X de alta energia. A evolução do parâmetro de rede da martensita e austenita, fração de fases, e anisotropia da austenita são apresentados como resultados dos ensaios de DSRX. APT, EBSD e MEV são usados para caracterizar a evolução microestrutural. Finalmente, simulações de partição em carbono para a austenita, considerando o modelo  $CCE\theta$ , são apresentadas para um melhor entendimento da relação entre os fenômenos observados durante o revenimento e o enriquecimento em carbono da austenita.

## 7.3 Metodologia

### 7.3.1 Material

O material utilizado é o mesmo descrito na Seção 6.3.1. A microestrutura inicial consiste de martensita fresca + austenita retida + cementita esferoidizada, como visto em Fig. 24 e descrito em Seção 6.4.1.

## 7.3.2 Métodos experimentais

### 7.3.2.1 Ciclos térmicos

Partindo de uma microestrutura consistindo de  $\approx 25\%$  vol. de  $\gamma_R + \alpha' + \approx 2\%$  vol. de cementita esferoidizada, também chamada de cementita primária ( $\theta_P$ ), o material foi solubilizado intercriticamente a  $865^\circ\text{C}$  (campo de fases  $\gamma + \theta$ ) por 1800s, seguido de têmpera a  $30^\circ\text{C s}^{-1}$  até a temperatura ambiente, e finalmente revenido a  $250^\circ\text{C}$  por até 7200s. A Figura 42 mostra uma representação esquemática dos ciclos térmicos realizados. Revenimentos interrompidos foram realizados com o objetivo de se caracterizar as microestruturas desenvolvidas em determinados tempos de revenimento. A escolha desses tempos para os tratamentos de revenimento interrompidos foram baseadas nos resultados de dilatométrica, como será mostrado posteriormente neste capítulo.

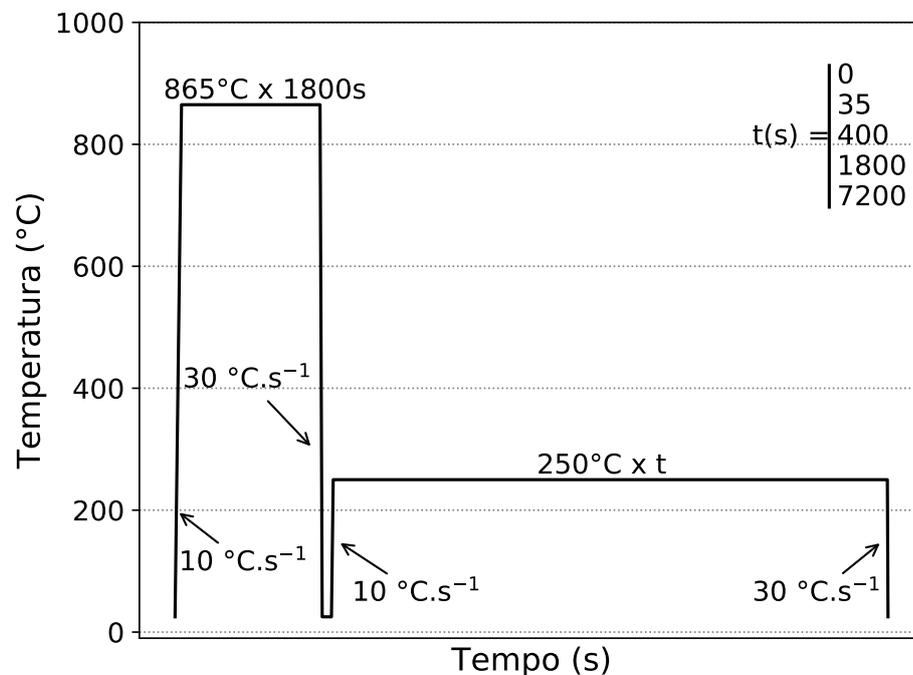


Figura 42 – Representação esquemática do ciclo térmico de revenimento a  $250^\circ\text{C}$ . Revenimentos interrompidos foram realizados após: 0, 35, 400, 1800 e 7200s para caracterização *ex situ*.

Fonte: Própria do autor.

Os tratamentos térmicos foram realizados em dilatômetro Bähr, no Laboratório de Transformações de Fases (LTF), localizado no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, da Escola Politécnica da USP. Atmosfera controlada (vácuo) foi utilizada durante os estágios críticos do tratamento (aquecimento e patamar isotérmico de revenimento). Gás He foi utilizado nas etapas de resfriamento controlado.

### 7.3.2.2 Difração síncrotron *in situ*

Para a coleta de dados de difração durante o revenimento, foi utilizada a linha de difração P07 do DESY, localizado em Hamburgo - Alemanha. O mesmo apresenta dilatômetro similar ao encontrado no LTF, com ligeira adaptação à passagem do feixe de raios X, como será explicado posteriormente. A energia do feixe utilizada foi de 87.1 keV, o que proporciona um comprimento de onda de  $\approx 0.14235 \text{ \AA}$ . As amostras apresentam geometria cilíndrica de 10 mm em comprimento e 4 mm em diâmetro, o que possibilitou a coleta dos anéis de Debye-Scherrer através da difração em modo transmissão. A abertura do feixe utilizada foi de  $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$  e a taxa de aquisição das imagens de difração foi mantida em  $\approx 4 \text{ s}$  por imagem.

A Fig. 43 apresenta um esquemático da configuração utilizada para os ensaios de difração síncrotron *in situ* no dilatômetro de têmpera do tipo Bähr. O dilatômetro utilizado possui adaptações que permitem a análise conjunta da dilatometria e difração de raios X. Janelas de berílio foram introduzidas para permitir a entrada e saída do feixe de raios X. Da mesma forma, para se evitar interferência da bobina de indução, a mesma foi levemente deformada, de modo que o feixe de raios X não interaja com a mesma.

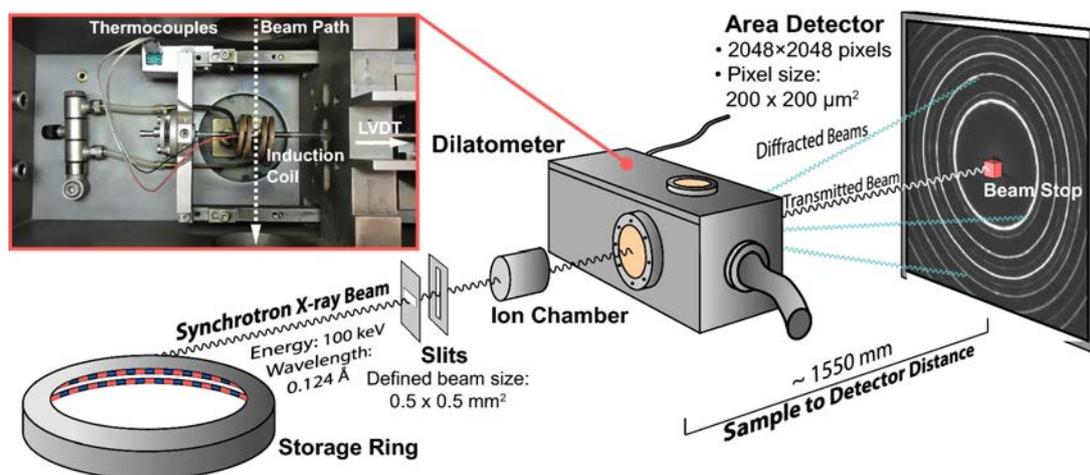


Figura 43 – Representação esquemática da configuração utilizada para ensaios de dilatometria junto a difração síncrotron de alta energia *in situ*.

Fonte: Lin et al. (2021).

O método de processamento dos dados de difração foi o mesmo apresentado na Seção 6.3.4. Entretanto, para o cálculo do teor em carbono da austenita, foram realizadas considerações adicionais para se levar em conta a tensão hidrostática a qual a austenita sofre em razão da transformação martensítica. Uma completa descrição sobre o método será descrito no Capítulo 9. Em resumo, o  $a_\gamma$  foi obtido pelo ponto médio da regressão linear do gráfico  $a_\gamma \times A_{hkl}$ , onde parâmetro do index da orientação para policristais cúbicos ( $A_{hkl}$ ), sendo expresso como:

$$A_{hkl} = \frac{(h^2k^2 + h^2l^2 + k^2l^2)}{(h^2 + k^2 + l^2)^2} \quad (7.1)$$

A Fig. 44 apresenta a forma como foi considerado o efeito da tensão no parâmetro de rede da austenita. Após calcular o parâmetro de rede a partir de cada plano difratado, isto é, a partir dos planos  $\{111\}$ ,  $\{200\}$ ,  $\{311\}$ ,  $\{220\}$  e  $\{222\}$  da austenita, foi realizada uma regressão linear entre estes pontos (Fig. 44a). O valor médio foi escolhido como o valor de  $a_\gamma$ . O mesmo foi feito para os dados de resfriamento. Repare que o ponto médio é um valor muito próximo ao do pico  $\{311\}_\gamma$ , sendo este menos influenciado por alívio de tensões e comumente sugerido para análise referente à austenita. O movimento vertical das retas significam mudança no parâmetro de rede da austenita, seja em relação à sua deformação e/ou ao seu teor em carbono.

A Fig. 44b apresenta os valores do parâmetro de rede da austenita. Os pontos pretos foram obtidos durante o revenimento, enquanto a linha vermelha representa a expansão da austenita livre de tensões<sup>20</sup> obtida a partir do fit dos dados da têmpera a partir da temperatura intercrítica com a equação de Bohemen (2013). Repare que há uma diferença significativa entre o valor do parâmetro de rede medido à temperatura ambiente e o valor esperado a partir da equação de Bohemen. Essa diferença é indicada em azul. Tal diferença foi considerada no cálculo do valor teórico do parâmetro de rede da austenita.

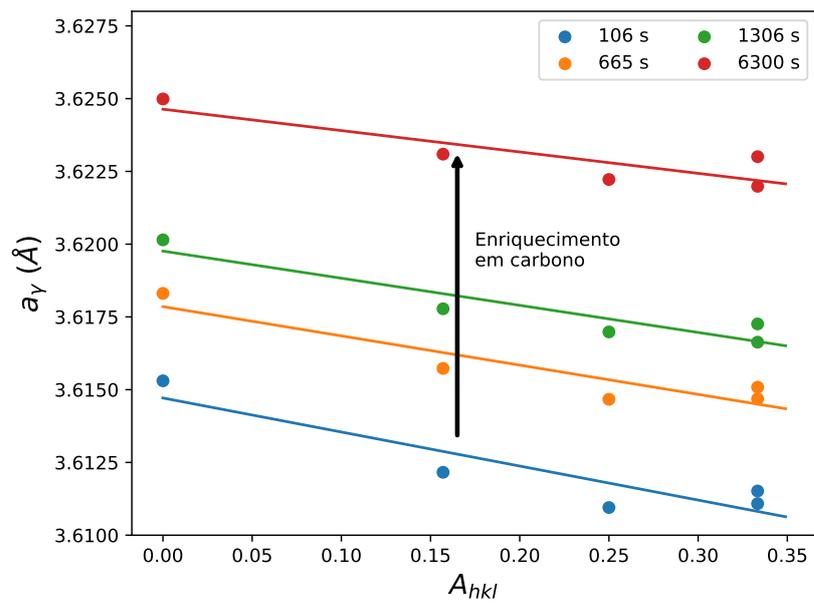
Para o cálculo do teor em carbono da austenita a partir de valores de parâmetro de rede obtidos a temperaturas acima da temperatura ambiente, torna-se necessário calcular o valor teórico do parâmetro de rede à temperatura ambiente. Para isso, foi utilizado a Eq. (7.2):

$$\frac{\Delta a_\gamma}{a_0^\gamma} = B_\gamma T + B_\gamma \Theta_D^\gamma \left[ \exp\left(-\frac{T}{\Theta_D^\gamma}\right) - 1 \right] \quad (7.2)$$

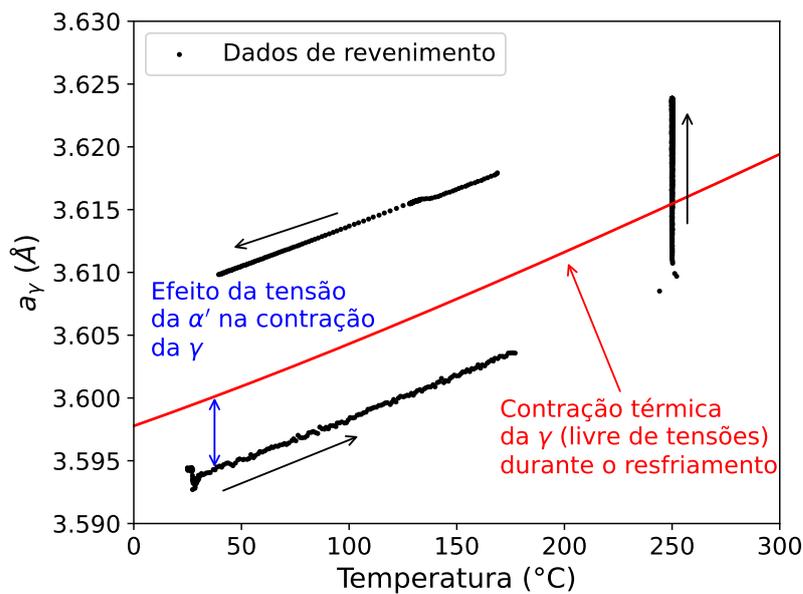
onde  $\Theta_D^\gamma$  é a temperatura Debye do Fe FCC,  $B_\gamma$  é o coeficiente de expansão térmica à alta temperatura,  $T$  é a temperatura em Kelvin, e  $a_0^\gamma$  é o parâmetro de rede da austenita a 0 K. Os parâmetros encontrados foram  $B_\gamma = 2.44 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ,  $\Theta_D^\gamma = 234 \text{ K}$  e  $a_0^\gamma = 3.588 \text{ \AA}$ . Os valores encontrados são próximos aos relatados por Bohemen (2013).

A partir do valor do parâmetro de rede da austenita correspondente à temperatura ambiente, foi calculado o teor em carbono da mesma através da Eq. (7.3), proposta por Dyson DJ e Holmes B (1970):

<sup>20</sup> Essa afirmação é uma aproximação, visto que tanto contornos de grão, como também a presença da cementita proeutetóide formada na temperatura intercrítica, provavelmente induzem certo nível de tensão na austenita, fazendo com que esta última não seja totalmente livre de tensões.



(a)



(b)

Figura 44 – (a) Parâmetro de rede da austenita calculado usando a posição de diferentes planos cristalográficos. Pontos com mesma coloração, se referindo a mesma medida, foram fitados por uma regressão linear e o ponto médio foi usado como valor de  $a_\gamma$ . O deslocamento vertical dessas retas estão relacionados ao enriquecimento/empobrecimento em carbono e estresse da rede cristalina. (b) Evolução do parâmetro de rede da austenita. Pontos pretos se referem aos valores de  $a_\gamma$  obtidos durante o revenimento, enquanto a linha vermelha representa a contração térmica da austenita durante resfriamento, obtida a partir do fit dos dados de resfriamento com a equação de Van Bohemen.

Fonte: Própria do autor.

$$a_\gamma = 3.5780 + 0.033C - 0.00095Mn + 0.0006Cr \quad (7.3)$$

onde C, Mn e Cr são dados em % p.

### 7.3.2.3 Medidas de *Atom Probe Tomography*

Medidas de APT foram realizadas no *Karlsruhe Nano Micro Facility laboratory* (KNMFi), localizado no campus Nord do *Karlsruhe Institut of Technology* (KIT), em Karlsruhe, Alemanha. Amostras em formato de agulha foram preparadas por dois diferentes métodos: eletropolimento e FIB. A escolha do tipo de preparação partiu do estado da amostra<sup>21</sup>. Na preparação por eletropolimento, foi utilizado eletrólito 10% de ácido perclórico em álcool etílico. Uma descrição detalhada do método de preparação por eletropolimento é apresentada no Apêndice A.

As medições de APT foram realizadas em um *local electrode atom probe* (LEAP 4000X HR, Cameca Instruments) operando no modo laser. A ponta foi mantida a uma temperatura de 50 K, enquanto uma energia de 50 pJ foi aplicada a uma taxa de pulso de 100 kHz. A reconstrução em 3D da ponta de APT foi realizada utilizando o software IVAS 3.6.14.

### 7.3.2.4 Simulação da Partição de Carbono Durante o Revenimento

Simulações da partição de carbono da martensita para a austenita durante o revenimento a 250 °C foram realizados usando um modelo numérico em 1D, considerando interface fixa entre a martensita e a austenita retida. O modelo usado no presente trabalho foi previamente descrito por Nishikawa et al. (2019). O código fonte para o modelo, chamado de *cpartition*, está disponível online ([github.com/arthursn/cpartition](https://github.com/arthursn/cpartition)). O modelo permite o cálculo da cinética de partição de carbono assumindo o modelo *carbon constrained equilibrium* (CCE), proposto por Speer et al. (2003) e também considerando o modelo de Toji, Miyamoto e Raabe (2015), que é baseado no modelo de Speer, De Moor e Clarke (2015), com o adicional de considerar a presença de carbonetos durante a simulação de partição.

O modelo de Speer et al. (2003) considera que o potencial químico do carbono na martensita e na ferrita (ou martensita) são iguais, isto é,  $\mu_C^\alpha = \mu_C^\gamma$ . Já o modelo de Toji, Miyamoto e Raabe (2015) assume que um tipo de carboneto está em metaequilíbrio com a ferrita (ou martensita) e este componente está em equilíbrio local com a austenita apenas

<sup>21</sup> Foram realizadas tentativas de extração das amostras para APT por FIB em condição de revenimento a 250 °C por 0 s, porém, a mesma apresentou deformação durante a extração devido ao alto nível de tensões decorrente da transformação martensítica. Assim, optou-se pela preparação por eletropolimento para as condições de menor tempo de revenimento.

com respeito ao carbono na interface. Nesse último modelo, a cinética de precipitação de carbono não é descrita. Os carbonetos estão presentes na martensita já no início da simulação. Por esta razão, a mistura de martensita e carbonetos é descrita como uma pseudofase  $\alpha' + \theta$  e a partição de carbono na simulação ocorre entre esta pseudofase e a austenita. Diferentes carbonetos com diferentes energias irão afetar o potencial químico do carbono na pseudofase. Como este potencial químico deve ser igual ao potencial químico do carbono da austenita na interface  $(\alpha' + \theta)/\gamma$ , espera-se que diferentes comportamentos cinéticos sejam observados.

Cálculos termodinâmicos foram realizados a fim de se obter os valores limites de potencial químico considerando o equilíbrio entre martensita e carboneto. As condições simuladas foram: (i) ortoequilíbrio e (ii) paraequilíbrio. Os valores são mostrados na Tabela 7. O valor crítico de potencial químico do carbono é o potencial químico do carbono na pseudofase que leva a nenhuma partição de carbono, significando que a composição em carbono calculada na interface  $\alpha' + \theta / \gamma$  é igual a composição inicial. Baseado nesses valores, três condições de partição de carbono foram simuladas: (i) condição CCE, onde a partição de carbono ocorre apenas da martensita supersaturada para a austenita, isto é, não há carbonetos (potencial químico do Carbono na ferrita considerando o modelo CCE ( $\mu_C^{\alpha'}, CCE$ )); (ii)  $CCE\theta$  com  $\mu_C^{\alpha'+\theta}$  igual ao valor de ortoequilíbrio (potencial químico do C no microconstituente de ferrita + cementita em ortoequilíbrio entre si ( $\mu_C^{\alpha'+\theta, orto}$ )); e (iii)  $CCE\theta$  com  $\mu_C^{\alpha'+\theta}$  igual ao valor de paraequilíbrio (potencial químico do C no microconstituente de ferrita + cementita em paraequilíbrio entre si ( $\mu_C^{\alpha'+\theta, para}$ )).

Tabela 7 – Cálculos termodinâmicos para  $a_\gamma$  and  $\mu_C^{\alpha'+\theta}$  assumindo ortoequilíbrio, paraequilíbrio e o valor crítico entre enriquecimento e empobrecimento em carbono da austenita. O valor  $c_{exp}^\gamma$  foi determinado por difração de raios X.

Parâmetro	Valor
T (°C)	250
$c_{exp}^\gamma$ (p.%)	0.713
$c_{orto}^\gamma$ (p.%)	0.139
$c_{para}^\gamma$ (p.%)	2.608
$\mu_C^{\alpha'+\theta, crítico}$ (J.mol <sup>-1</sup> )	20823.125
$\mu_C^{\alpha'+\theta, ortho}$ (J.mol <sup>-1</sup> )	10745.121
$\mu_C^{\alpha'+\theta, para}$ (J.mol <sup>-1</sup> )	31793.481

## 7.4 Resultados

Todos os resultados *in situ* aqui apresentados focam na etapa isotérmica de revenimento. Devido ao alto teor em carbono, é esperado a presença de *doublets* em cada posição dos picos de martensita, pois a elevada tetragonalidade decorrente do maior teor em carbono proporcionará uma difração de uma estrutura tetragonal, ao invés de cúbica.

Entretanto, não foi possível separar os *doublets* nos difratogramas do início do estágio isotérmico de revenimento, pois a tetragonalidade diminui durante o aquecimento a um ponto em que se torna muito difícil a resolução de ambos os picos martensíticos na temperatura de revenimento, que se encontram convoluídos. Assim, nenhuma tetragonalidade foi considerada durante a etapa isotérmica<sup>22</sup>.

#### 7.4.1 Observações *in situ* durante o estágio isotérmico de revenimento

O comportamento dilatométrico durante o estágio isotérmico de revenimento a 250 °C é mostrado na Figura 45. Pode ser observado que as amostras iniciam a etapa isotérmica contraindo durante  $\approx 35$  s (detalhes na figura inserida), seguido de expansão contínua até o fim da etapa isotérmica (7200 s). Como pode ser observado, os resultados similares entre as diferentes amostras mostram a boa reprodutibilidade na resposta dilatométrica e também no tempo de ocorrência dos fenômenos observados.

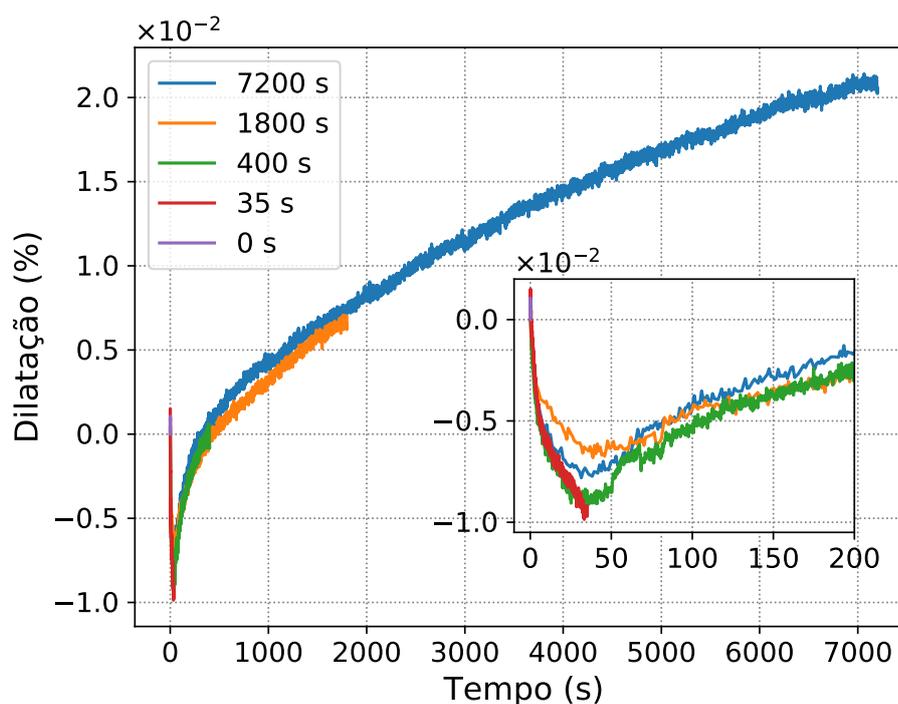


Figura 45 – Resposta dilatométrica durante a etapa isotérmica de revenimento. O instante em que a amostra atinge 250 °C foi determinado como origem e a dilatação relativa foi calculada com base no comprimento da amostra nesse momento.

Diante disso, foram escolhidos os tempos de revenimento de 0 s, 35 s, 400 s, 1800 s e 7200 s para realização de experimentos *ex situ*, como serão mostrados na próxima seção.

<sup>22</sup> O autor acredita que haja tetragonalidade remanescente no início da etapa isotérmica, visto que nos últimos difratogramas em que foi possível deconvoluir os picos, a tetragonalidade medida pelos parâmetros de rede  $a$  e  $c$  da martensita ainda apresentavam valor maior que 1.000 ( $\approx 1.007$ ).

A Figura 46 apresenta a evolução temporal da intensidade dos picos de difração durante a etapa isotérmica de revenimento. É possível observar a presença de picos de baixa intensidade entre os picos de austenita e martensita (entre 1.8 Å e 1.4 Å, por exemplo) (Fig. 46a). As duas linhas pretas sobre o mapa de intensidades na Fig. 46b se referem às posições dos picos  $\{111\}_\gamma$  e  $\{200\}_\gamma$  obtidos após refinamento dos dados. Nota-se que os picos de difração da austenita se deslocam para maiores valores de distância interplanar com o aumento do tempo de revenimento.

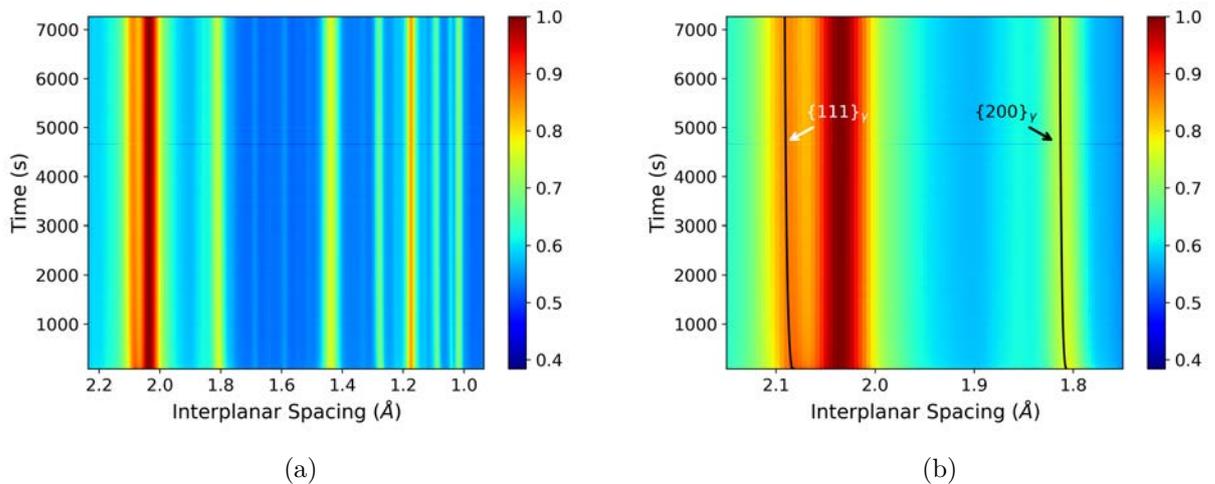


Figura 46 – (a) Mapa de intensidades obtido durante a etapa isotérmica de revenimento a partir dos difratogramas de raios X. As linhas sólidas pretas se referem a posição dos picos  $\{111\}_\gamma$  e  $\{200\}_\gamma$  obtidos após refinamento dos dados de difração.

A Figura 47a mostra a média (linha preta sólida) e o desvio padrão (área acinzentada) da evolução do parâmetro de rede da austenita calculado a partir dos picos:  $\{111\}_\gamma$ ,  $\{200\}_\gamma$ ,  $\{220\}_\gamma$ ,  $\{311\}_\gamma$  e  $\{222\}_\gamma$ . A Figura 47b apresenta cada um dos parâmetros de rede obtidos a partir dos picos difratados da austenita. Nota-se que o parâmetro de rede calculado a partir dos diferentes picos apresentam valores próximos um ao outro, com exceção do obtido a partir do pico  $\{200\}_\gamma$ . Além disso, todos os resultados apresentam um rápido aumento do parâmetro de rede da austenita no início da etapa isotérmica, seguido de um aumento gradual durante o restante da etapa.

A Figura 48 mostra a evolução da fração volumétrica de austenita ( $f_\gamma$ ) e do  $c_\gamma$  durante a etapa isotérmica de revenimento a 250 °C. A linha tracejada de cor preta indica a composição em carbono na austenita calculada à 865 °C pelo método CALPHAD. Nota-se que  $f_\gamma$  diminui de 0,27 para 0,22 durante o revenimento, sendo que a maior taxa de decomposição da austenita pode ser observada nos primeiros 500 s de isotérmico. Por outro lado, o teor de carbono da austenita aumenta continuamente durante a etapa isotérmica de revenimento, atingindo um valor de 1,07% p. após o final do tratamento. Nota-se um aumento mais rápido do teor em carbono da austenita durante os primeiros 1000 s.

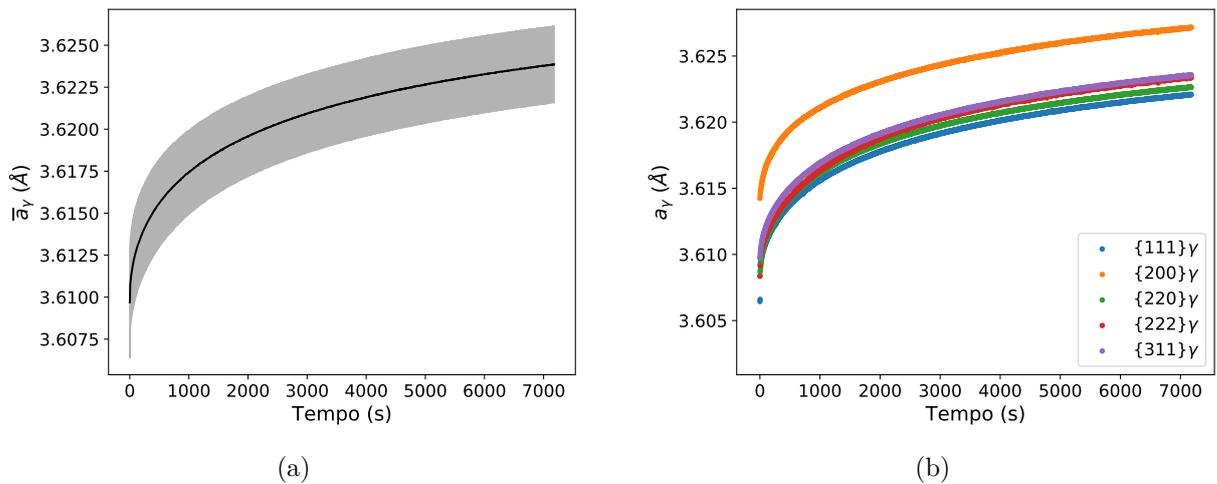


Figura 47 – (a) Média da evolução do parâmetro de rede da austenita durante revenimento a 250 °C por 0 s. A área sombreada corresponde ao desvio padrão e a linha sólida corresponde à média do parâmetro de rede calculado a partir da posição dos picos austeníticos. (b) Evolução do parâmetro de rede calculado individualmente para cada uma das famílias de planos da austenita.

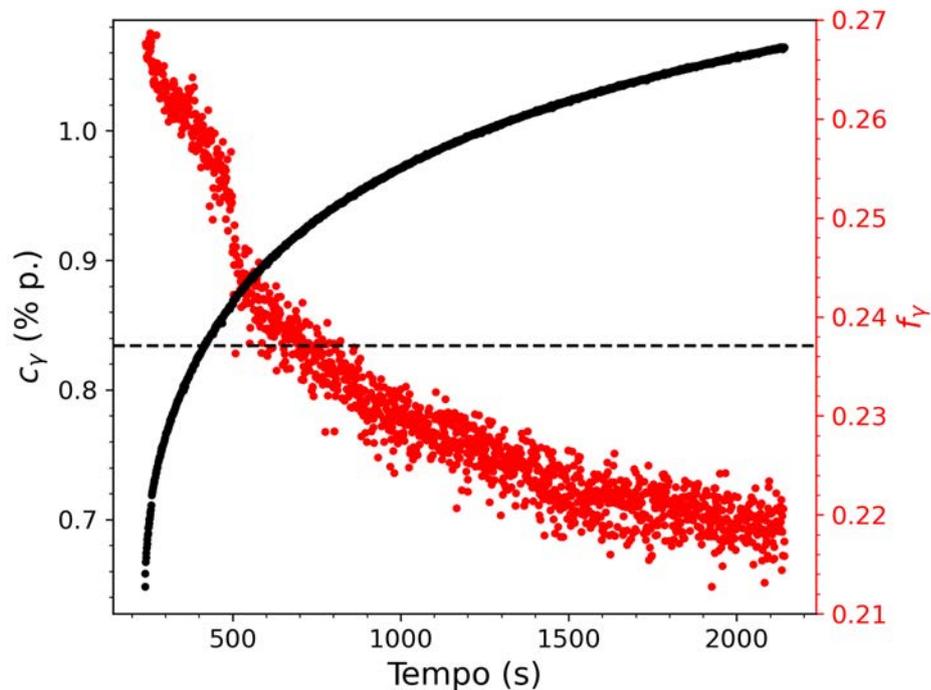


Figura 48 – Evolução da fração volumétrica e do teor em carbono da austenita durante a etapa isotérmica de revenimento a 250 °C por 7200 s. A linha tracejada de cor preta indica a composição em carbono na austenita calculada à 865 °C pelo método CALPHAD.

A evolução do parâmetro de rede da martensita e da resposta dilatométrica durante o isotérmico é mostrado na Figura 49. Nota-se que a amostra primeiramente contrai, seguindo por uma contínua expansão ao longo do restante do isotérmico. Nota-se ainda que o parâmetro de rede da martensita continuamente diminui ao longo do tratamento isotérmico. A rápida contração da amostra no início da etapa isotérmica é acompanhada por um rápido aumento do  $a_{\alpha'}$ . Durante os primeiros 90s de revenimento, os picos de martensita ainda apresentam certo nível de tetragonalidade, como já mencionado. Entretanto, não foi possível deconvoluir os picos de martensita, o que gerou elevada dispersão nos resultados de parâmetro de rede da martensita durante estes primeiros 90s. Assim sendo, estes dados foram omitidos na Fig. 49 e serão mais explorados em trabalhos futuros.

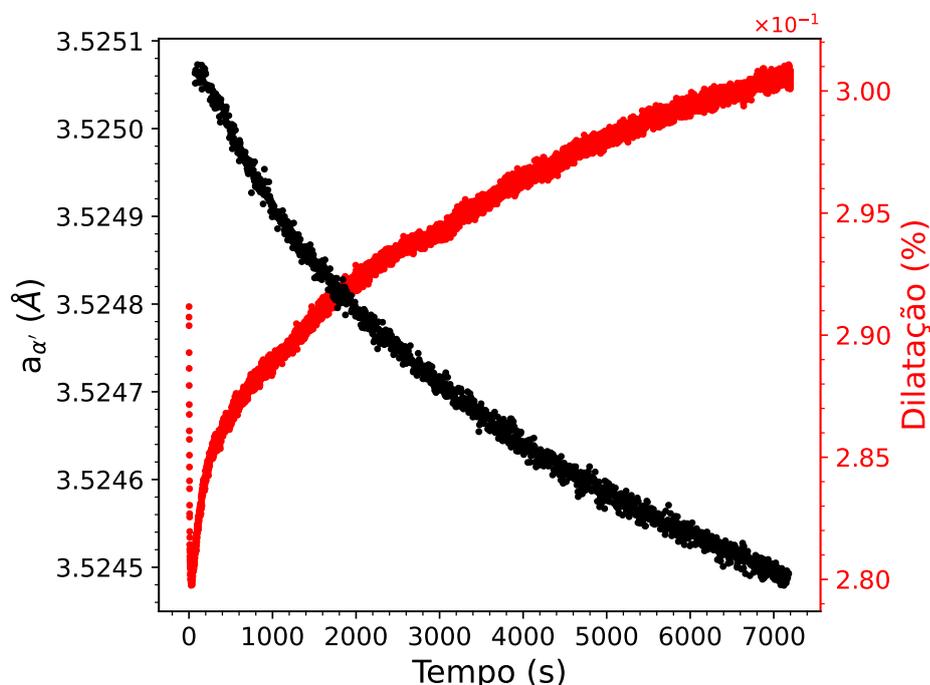


Figura 49 – Evolução do parâmetro de rede da martensita calculado a partir do pico  $\{211\}_{\alpha'}$  e da resposta dilatométrica da amostra durante a etapa isotérmica de revenimento a  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 7200s. Devido a elevada dispersão dos resultados durante os primeiros 90s, decorrente da presença de baixa tetragonalidade da martensita, foram omitidos os resultados do  $a_{\alpha'}$  neste período.

A Figura 50 apresenta a evolução da variação da largura a meia altura do pico (*full-width at half-maximum variation* ( $\Delta FWHM$ )) para os picos  $\{200\}_{\alpha'}$  e  $\{200\}_{\gamma}$ . O  $\Delta FWHM$  do pico da martensita diminui durante o estágio isotérmico de revenimento, enquanto o  $\Delta FWHM$  do pico austenítico aumenta. O maior grau de variação do *full-width at half-maximum variation do pico  $\{200\}$  da martensita* ( $\Delta FWHM_{\alpha'}^{200}$ ) ocorre durante os primeiros 500s de revenimento. Por outro lado, o *full-width at half-maximum variation do pico  $\{200\}$  da austenita* ( $\Delta FWHM_{\gamma}^{200}$ ) aumenta a uma menor taxa, alcançando seu

máximo a  $\approx 2000$  s.

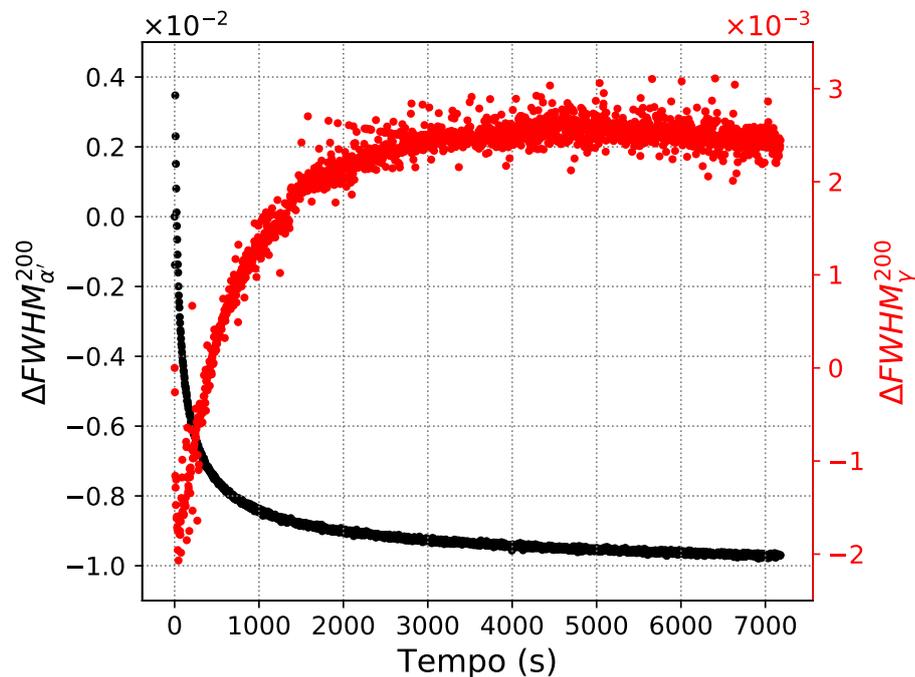


Figura 50 – Variação do FWHM para os picos  $\{200\}\alpha'$  e  $\{200\}\gamma$  durante o estágio isotérmico de revenimento à  $250\text{ }^\circ\text{C}$  por 7200 s.

#### 7.4.2 Segregação de carbono e caracterização microestrutural.

A Figura 51 mostra as micrografias obtidas após revenimento interrompido em cada um dos tempos mencionados na Figura 42. Observa-se na Fig. 51a a presença da cementita primária. Há pouco contraste entre a martensita e a austenita retida, no que esta última apresenta uma superfície mais lisa, quando comparado à martensita. A diferença entre a martensita e a austenita fica mais evidente após revenimento por 35 s (Figura 51b), onde a austenita se apresenta em blocos. Nota-se uma intensa precipitação de carbonetos alongados e finamente distribuídos na martensita. Estes carbonetos serão chamados de carbonetos secundários (carboneto secundário ( $\theta_S$ )), para se diferenciar dos carbonetos gerados no tratamento intercrítico a  $865\text{ }^\circ\text{C}$ , os quais serão chamados de carbonetos primários ( $\theta_P$ ). Microestrutura similar pode ser observada para os demais tempos de revenimento (Figuras 51c a 51e), porém com maior tamanho dos carbonetos conforme aumenta o tempo de tratamento.

A Figura 52 mostra resultados de EBSD para a condição revenida a  $250\text{ }^\circ\text{C}$  por 7200 s. Pontos medidos de baixa qualidade foram descartados através da aplicação de um filtro de valor de qualidade de medida (*Confidence Index* (CI)) de 0,2. Dessa forma, pontos

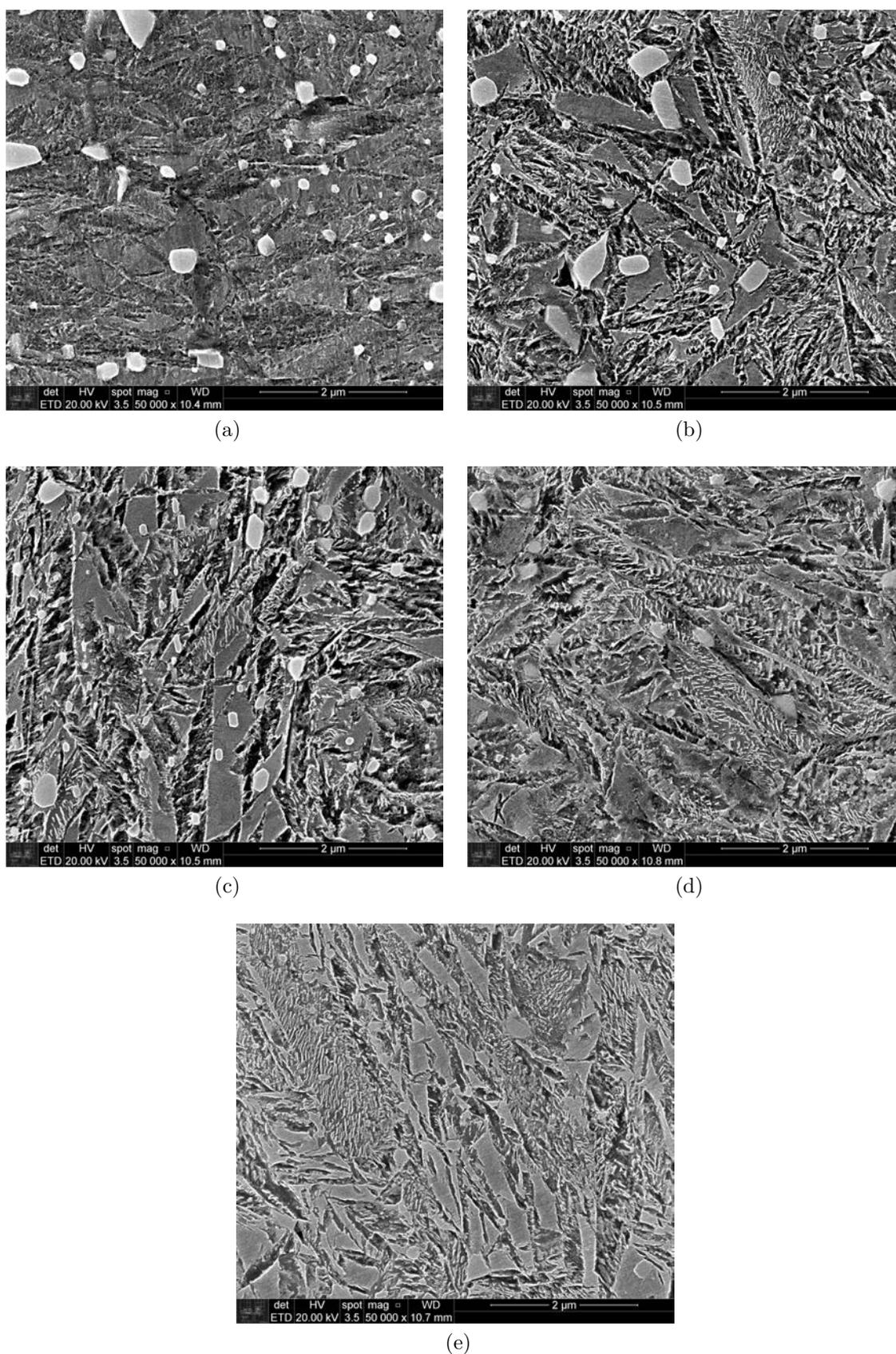


Figura 51 – Micrografias eletrônicas de varredura das condições revenidas a 250 °C por:  
 (a) 0s, (b) 35s, (c) 400s, (d) 1800s, (e) 7200s

medidos com  $CI < 0,2$  são mostrados em preto<sup>23</sup>. Estes pontos podem estar relacionados tanto como cementita, como martensita e austenita com baixos valores de indexação de padrão de difração. Os baixos valores de indexação são provenientes do alto nível de estresse local, alta densidade de discordâncias, ou contornos de fases e de grãos, que dificultam a resolução e comparação dos padrões de Kikuchi medidos com os calculados. A Fig. 52a apresenta um mapa de fases combinado com mapa de *Image Quality* (IQ) em escala de cinza. A austenita é mostrada em verde, apresentando tamanho de  $311 \pm 132$  nm, enquanto que a martensita (em vermelho), apresenta tamanho médio de  $510 \pm 193$  nm. Nota-se que a austenita se encontra arranjada em blocos. A Fig. 52b apresenta um mapa de orientação cristalográfica apenas para a austenita combinado com o contraste por IQ em escala de cinza. Nota-se grupos de blocos de austenita com mesma orientação, e assim, delimitando o contorno da austenita prévia. A Fig. 52c apresenta um mapa de orientação cristalográfica da austenita, calculado a partir da reconstrução das orientações dos grãos de austenita anterior. Para tal, foi utilizada a relação de orientação de Kurdjumov-Sachs. A semelhança da orientação da austenita nas Figs. 52b e 52c mostra que a reconstrução da austenita mãe foi bem sucedida<sup>24</sup>.

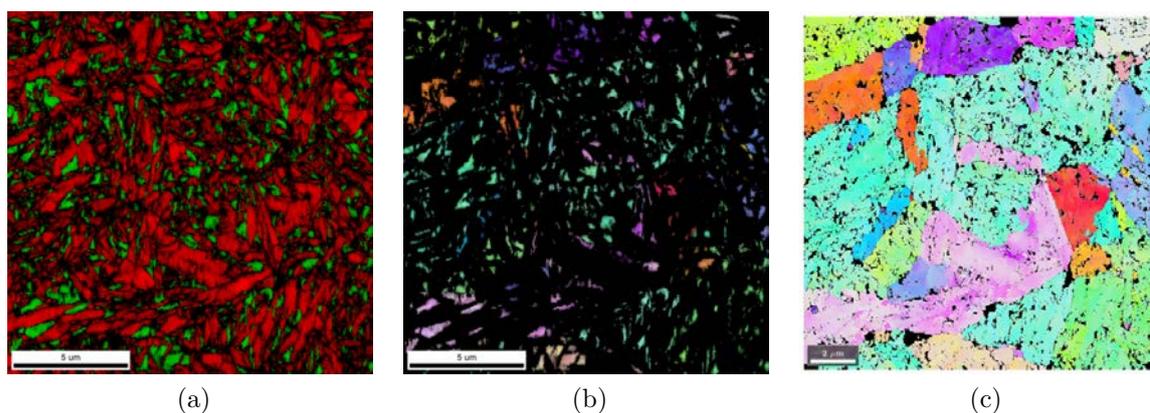


Figura 52 – Resultados de EBSD para a condição de revenimento a  $250\text{ °C}$  por 7200 s mostrando: (a) mapa de contraste de fases, onde a austenita é mostrada em verde e a martensita em vermelho; (b) mapa de contraste de orientação seguindo a figura de polos inversa da estrutura cúbica; e (c) mapa de contraste de orientação cristalográfica da austenita mãe (*prior austenite*)reconstruída seguindo a relação de orientação de Kurdjumov-Sachs.

A Figura 53 mostra uma animação da reconstrução 3D da ponta de APT da condição em que a amostra foi imediatamente temperada após atingir a temperatura de

<sup>23</sup> Na Fig. 52b, tanto valores de baixo CI como regiões indexadas como martensita são mostradas em preto, dando ênfase à fase austenítica.

<sup>24</sup> O método de cálculo da orientação da austenita anterior pode ser encontrado em [mtex-toolbox.github.io](https://github.com/mtext-toolbox).

revenimento — isto é, após 0 s a 250 °C<sup>25</sup>. Pode ser observado que os átomos de carbono segregam sobre toda a ponta analisada.

Figura 53 – Animação da reconstrução 3D da ponta de APT da amostra revenida a 250 °C por 0 s. Pontos pretos se referem aos íons de carbono detectados.

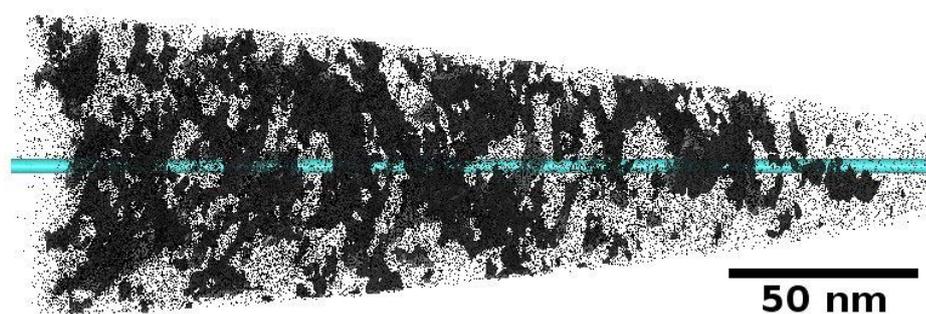
A Figura 54a mostra a distribuição de íons de carbono após 1800 s de revenimento a 250 °C. A interface sólida representa iso-superfícies de 7% at. de carbono. Os pontos pretos representam íons de carbono detectados na ponta analisada<sup>26</sup>. O cilindro em cor azul, atravessando a ponta de APT pelo centro, delimita uma região de interesse — do termo em inglês comumente usado ROI — de onde a análise química foi realizada. A Figura 54b mostra a concentração de carbono ao longo do ROI destacado em Figura 54a. A área cinza ao redor da linha preta corresponde aos valores de desvio padrão ao longo do perfil. Nota-se que teores em carbono acima de 1.5% p. foram encontrados em algumas regiões, enquanto outras regiões apresentam valores próximos a 0% p.

A Figura 55 mostra a reconstrução em 3D da ponta de APT (apenas átomos de carbono) após revenimento a 250 °C por 1800 s. Podem ser observadas três diferentes regiões de concentração de carbono: à esquerda, austenita; próximo ao centro, martensite; e à direita, cementita primária.

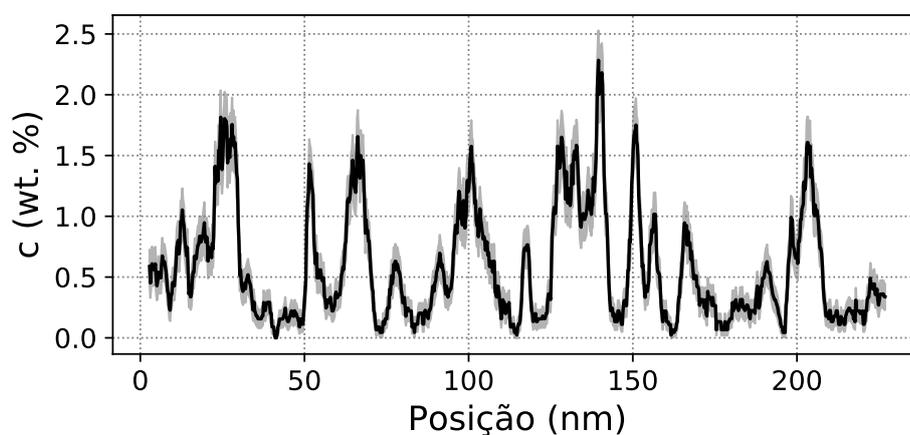
A Figura 56a mostra a mesma medida apresentada na Figura 55, agora de forma estática, destacando as diferentes fases identificadas. O carbono está distribuído em três regiões distintas: austenita ( $\gamma$ ), martensita ( $\alpha'$ ) e cementita primária ( $\theta_P$ ). O ROI foi posicionado na interface  $\alpha'/\gamma$  e o correspondente perfil de carbono calculado ao longo deste ROI é apresentado na Fig. 56b. A linha sólida preta mostra a média do teor de carbono, enquanto a área cinza apresenta o desvio padrão dos valores calculados. Nota-se que a austenita apresenta um teor em carbono de  $\approx 1.2\%$  p., diminuindo para  $\approx 0.05\%$  p.

<sup>25</sup> A versão em PDF desta figura é animada. Para ver a animação, é necessário um leitor de PDF que suporte JavaScript, tais quais [Adobe Reader](#) (para usuários Windows e MacOS) e [PDF-XChange](#) (para usuários Linux).

<sup>26</sup> Apenas uma fração dos átomos detectados é mostrada para melhor visualização da segregação.



(a)

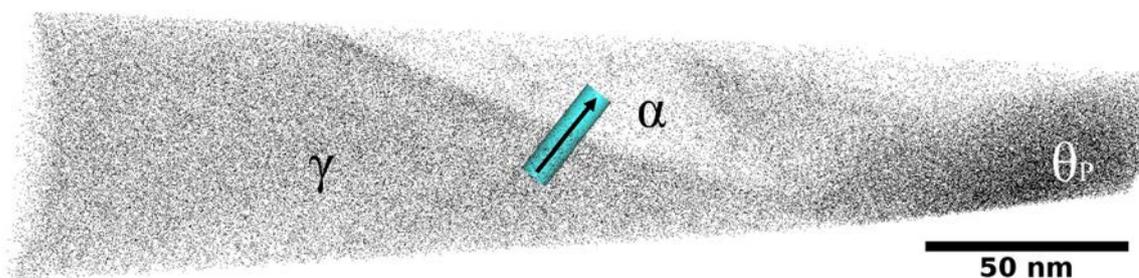


(b)

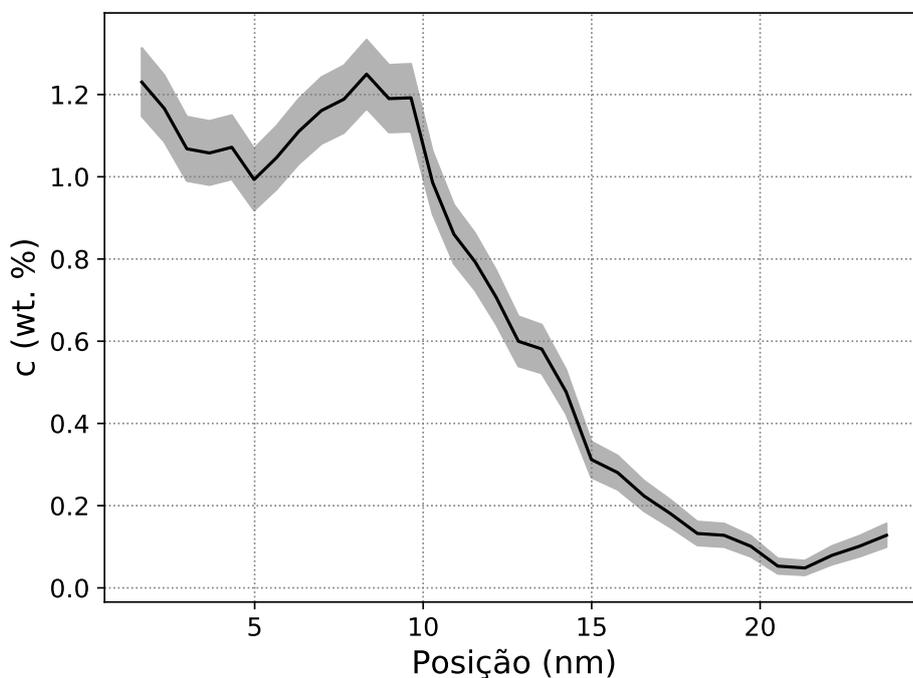
Figura 54 – (a) Reconstrução da ponta de APT da amostra revenida a 250 °C por 0s. Os pontos pretos se referem aos íons de carbono detectados. (b) Teor de carbono ao longo da região de interesse (ROI) destacado em (a).

Figura 55 – Animação da reconstrução 3D da ponta de APT da amostra revenida a 250 °C por 1800s. Pontos pretos são os íons de carbono detectados. Na versão em PDF, essa figura é animada.

na região martensítica. A região marcada como  $\theta_P$  foi analisada e a estequiometria corresponde a cementita primária.



(a)



(b)

Figura 56 – (a) Reconstrução da ponta de APT da amostra revenida a 250 °C por 1800 s. Os pontos pretos se referem aos íons de carbono detectados. (b) Teor de carbono ao longo da região de interesse (ROI) destacado em (a).

A Figura 57 mostra uma figura animada da reconstrução 3D, em átomos de carbono, da ponta de APT de uma condição de revenimento a 250 °C por 7200 s. Nota-se uma maior segregação de carbono na base da ponta reconstruída, correspondendo à cementita primária. Segregação de carbono em forma de discos são observados ao longo da ponta de APT.

A Figura 58 mostra a distribuição dos elementos C, Si, Mn e Cr. O carbono apresenta segregação em várias regiões. A maior segregação em carbono notada na base da ponta de APT também apresenta maior concentração de Mn e Cr, e praticamente

Figura 57 – Reconstrução 3-D da ponta de APT da amostra revenida a 250 °C por 7200 s. Pontos pretos referem-se aos íons de carbono detectados. Na versão em PDF, essa figura é animada.

ausência de Si. as outras regiões que apresentam segregação de carbono, não apresentam segregação dos outros elementos.

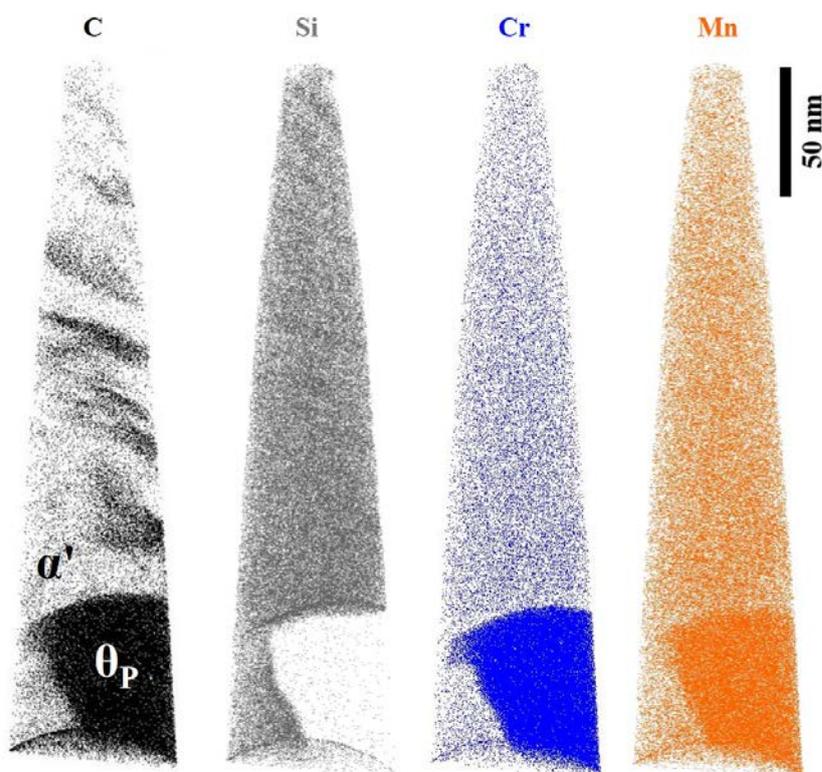
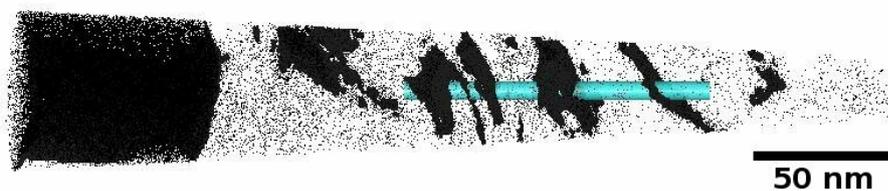


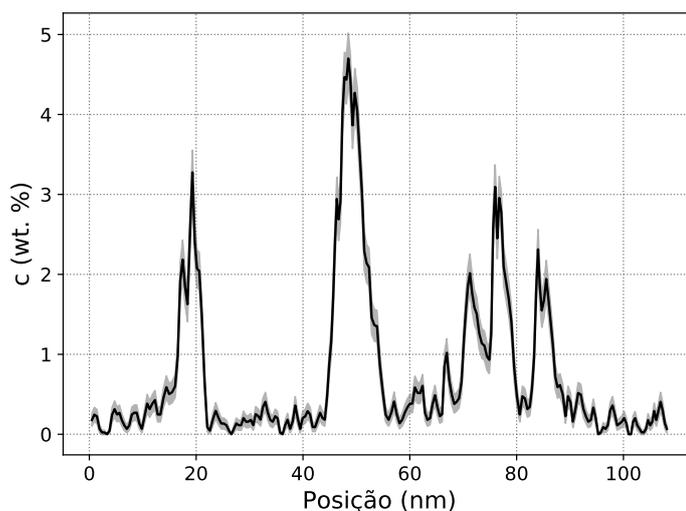
Figura 58 – Reconstrução 3D da ponta de APT após revenimento a 250 °C por 7200 s para os elementos C, Si, Cr e Mn. Destaque para a região inferior, onde há a presença de cementita primária, onde há segregação de C, Mn e Cr, com ausência de Si. Regiões com segregação de carbonos próximas ao centro da amostra não apresentam segregação dos elementos Mn e Cr.

A Figura 59a apresenta a mesma agulha de APT da Fig. 58, mostrando os átomos de carbono e iso-superfícies de concentração de 5% at. C. Um ROI está posicionado através de uma área que consiste de muitas regiões de segregação de carbono. O perfil de carbono calculado ao longo deste ROI é mostrado em Figura 59b. A linha preta sólida mostra a média do teor de carbono, enquanto a área cinza mostra o desvio padrão dos valores calculados. Regiões de teor de carbono maiores que 5% p. podem ser observadas, assim

como regiões de teor de carbono de  $\approx 3\%$  p. e  $\approx 4\%$  p. Regiões com teor de carbono próximos a zero também são observadas, sendo estas relacionadas à martensita.



(a)



(b)

Figura 59 – (a) Reconstrução da ponta de APT da amostra revenida a  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 7200 s. Os pontos pretos se referem aos íons de carbono detectados. (b) Teor de carbono ao longo da região de interesse (ROI) destacado em (a).

## 7.5 Discussão

### 7.5.1 Segregação e Formação de *clusters* de Carbono

No início da etapa isotérmica, a baixa tetragonalidade da martensita torna difícil a diferenciação e determinação do valor de tal tetragonalidade. Assim, para o tratamento dos dados de difração durante a etapa isotérmica de revenido, foi considerada a presença de apenas um pico de martensita, ao invés de *doublets*. Ou seja, considerou-se martensita cúbica. Essa convolução dos *doublets* dos picos martensíticos sugere que durante o aquecimento ocorre segregação de carbono dentro da martensita.

Speich e Leslie (1972) já mencionavam que as discordâncias da martensita saturam a um teor de  $0,2\%$  p. de C. Essa ideia é corroborada com a ausência de evidências experimentais de tetragonalidade em aços com teor em carbono menor que  $0,2\%$  p. Para aços de mais alto carbono, outra reação ocorreria dado o devido tempo e/ou temperatura

— formação de clusters. Chen e Winchell (1980) mostraram que para ligas Fe-Ni-C, a formação de *clusters* ocorre abaixo de 40 °C.

A diferenciação entre a segregação de carbono para as discordâncias e a formação de *clusters* de carbono foi explorada por Cheng et al. (1988), onde os autores pontuam uma dilatação de -0,05% no corpo de prova de dilatométrica quando ocorre segregação de carbono, enquanto nenhuma mudança é observada quando ocorre formação de *clusters*. A partir dos resultados de dilatométrica obtidos (Figura 45), nota-se uma redução de  $\approx 0,01\%$  na dilatação dos corpos de prova durante o tratamento isotérmico. Porém, a contração devido ao fenômeno que está ocorrendo se inicia durante o aquecimento, tornando-se difícil sua correlação com a simples segregação de carbono. Além disso, Cheng et al. (1988) cita que a precipitação de carbonetos de transição leva à contração em cerca de 0,18%. A formação de carbonetos de transição será discutida mais a frente.

Os resultados de APT para a condição de revenimento a 0 s (Figuras 53 e 54) mostram concentração de carbono de 2,28% p. de C ( $\approx 9,54$  at.%), que é muito menor do que os valores encontrados na cementita e carbonetos de transição ( $\approx 25$  at.%). Carbonetos de transição podem ser formados mesmo a baixa temperatura, uma vez que tempo suficiente seja dado para que essa reação ocorra. Miller et al. (1983) mostraram o empobrecimento e a formação de aglomerados de carbono nas discordâncias da martensita por meio de experimentos de APT em 1D. Os maiores valores encontrados foram de 10% at. Duas décadas depois, e com o desenvolvimento da técnica de APT 3D, Zhu, Cerezo e Smith (2009) mostraram que *clusters* de carbono se formam a temperaturas entre 25 e 150 °C em formato de estrias. Adicionalmente, o teor em carbono encontrado pelos autores foi similar àqueles encontrados por Miller et al. (1983). Diante disso, a heterogeneidade da distribuição de carbono encontrada após revenimento a 250 °C por 0 s é relacionada à segregação de carbono, e não à formação de carbonetos de transição.

### 7.5.2 Precipitação de Carbonetos de Transição

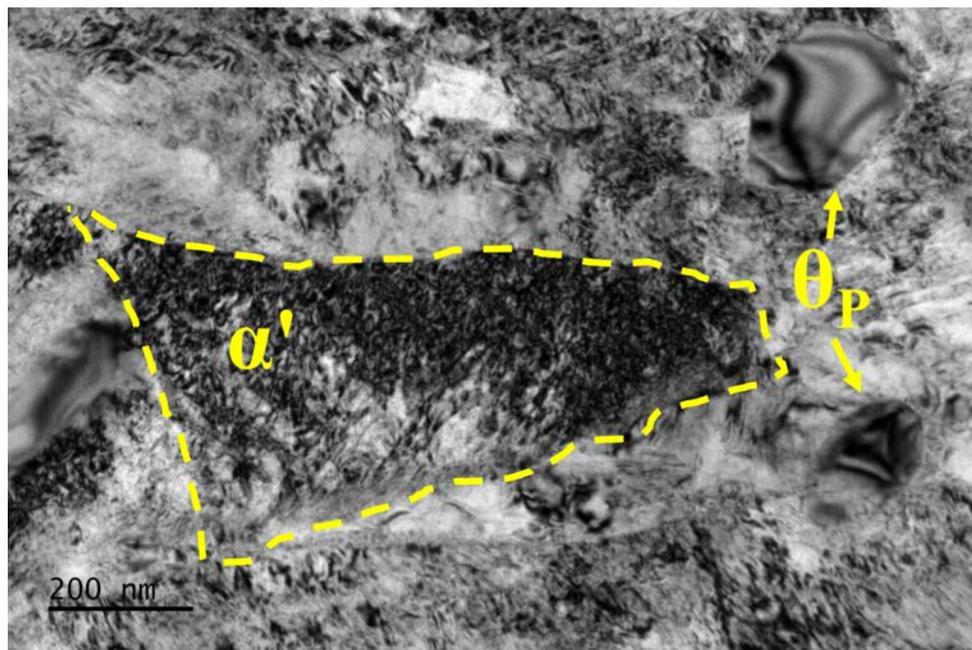
Nas micrografias eletrônicas (Figura 51), nota-se que as pequenas partículas de morfologia alongada, que se formam nas ripas e placas de martensita, ocorrem para curtos tempos de revenimento (a partir de 35 s). Além disto, nota-se que a martensita contrai continuamente, mesmo com a diminuição da fração volumétrica de austenita. Além disso, a largura a meia altura do pico martensítico sofre uma queda acentuada nos primeiros 400 s de revenimento. Esses comportamentos sugerem que fenômenos como precipitação de carbonetos, alívio de tensões e descarbonetação estão ocorrendo na martensita.

Morfologia similar a estas pequenas partículas foi observada por Gokhman et al. (2021), após revenimento de um aço 0,4C-2,4Si-1,3Cr a 250 °C. Os autores identificaram os precipitados através de MET como carbonetos do tipo  $\epsilon$ . Krauss (1995) também aponta a presença de carbonetos de transição após revenimento de aços de médio e alto carbono,

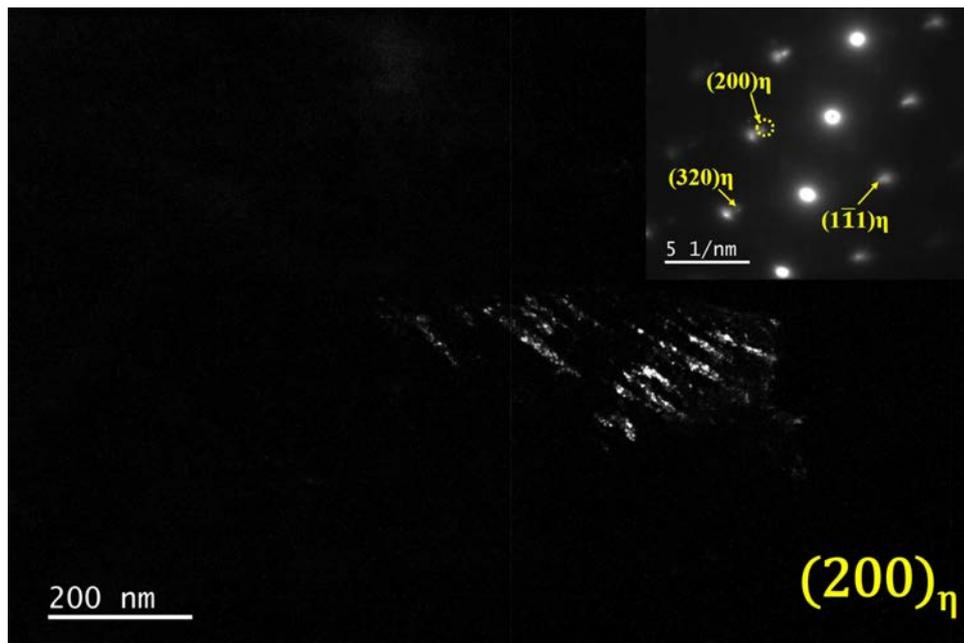
encontrando carbonetos alongados e organizados de forma alinhada para o aço de médio teor em carbono, enquanto que mais distribuídos e sem o formato alongado para o aço de alto carbono. Apesar da diferença, o autor não identifica estes carbonetos. Nayak et al. (2008) encontrou uma dependência da formação de carbonetos do tipo  $\epsilon$  com o teor de silício para aços de médio carbono. Para os autores, maiores teores em silício diminuem a temperatura de formação de carbonetos  $\epsilon$ . Carbonetos do tipo  $\eta$  foram encontrados por Meng et al. (1994) após têmpera subzero seguido de revenimento. A presença de carbonetos do tipo  $\eta$ , após tratamentos de revenimento ou partição, também foi mostrada por outros autores (HIROTSU; NAGAKURA, 1972; PIERCE et al., 2015a; ZHANG et al., 2021), porém, pouca informação quanto a diferenciação entre carbonetos do tipo  $\epsilon$  e  $\eta$ , que não por MET, foram encontradas.

Recentemente, Hosseini, Forouzan e Vuorinen (2022) afirmaram que há a presença de carbonetos do tipo  $\text{Fe}_2\text{C}$  e  $\text{Fe}_{2.5}\text{C}$  logo no início da etapa de revenimento a  $280^\circ\text{C}$  de um aço Fe-0.6C-1.6Si-1.25Mn-1.75Cr-0.15Mo-0.12V. Entretanto, seus resultados de difração mostram razão sinal/ruído baixo para uma correta identificação de finos precipitados. Interessantemente, Lu et al. (2018) encontraram carbonetos do tipo  $\eta$  para uma liga de composição Fe-14.7Ni-0.92C (p.%) revenida por 2-3 anos à temperatura ambiente. Sua identificação se baseou na análise conjunta das técnicas de MET e APT. Mais interessante, os autores encontraram percentual de  $13,1 \pm 4,0\%$  at. de Ni nestes precipitados, fato inusitado devido a baixíssima temperatura para partição de elementos substitucionais. O teor em carbono nestes precipitados, no entanto, foi de  $26,8 \pm 2,5\%$  at., bem maior do que o encontrado para a medida de  $250^\circ\text{C}$  (Fig. 54b).

No presente trabalho, carbonetos do tipo  $\eta$  foram encontrados após revenimento a  $250^\circ\text{C}$  por 7200 s, como mostrado na Figura 60. A Fig. 60a apresenta a micrografia eletrônica de transmissão em campo claro, destacando a presença de partículas de cementita primária. A Fig. 60b mostra a mesma região no modo de campo escuro, usando a orientação  $(200)_\eta$ , como mostrado no padrão de difração de área selecionada (*selected area diffraction pattern* (SADP)). Observa-se a presença de carbonetos do tipo  $\eta$  alinhados em uma placa de martensita (vide Fig. 60a). Adicionalmente, as medidas de APT não mostraram rejeição de silício por estes carbonetos mesmo após 7200 s de revenimento, enquanto a rejeição de silício é perfeitamente visualizada nas partículas de cementita primária. A presença de carbonetos de transição e a ausência de partículas  $\theta_S$  após revenimento por 7200 s sugere que nenhuma cementita é formada para tempos menores e que o teor de silício foi capaz de suprimir sua formação para revenimentos a baixa temperatura por tempos de até duas horas. Isso se torna importante pois a formação de cementita atua como fase competitiva ao enriquecimento em carbono da austenita.



(a)



(b)

Figura 60 – Micrografias eletrônicas de transmissão após revenimento à 250 °C mostrando: (a) imagem em campo claro, indicando a presença de partículas de cementita primária; e (b) imagem em campo escuro usando a orientação  $(200)_\eta$ , como indicada no padrão de difração de área selecionada inserido na Fig. 60b, mostrando carbonetos do tipo  $\eta$  alinhados na placa de martensita delineada em (a).

### 7.5.3 Enriquecimento em carbono da austenita

O enriquecimento em carbono da austenita é claramente visível durante o revenimento, mesmo com a presença de partículas de cementita finamente dispersas. Além disso, os valores de teor em carbono obtido tanto por APT (Figura 56) como por DSRX (Figura 48) são diferentes, mostrando que há certo grau de heterogeneidade na austenita. É esperado que a tensão aplicada na austenita pela martensita diminua durante o revenimento. Isso levaria a um aumento no parâmetro de rede austenítico que não estaria relacionado a um enriquecimento em carbono. Entretanto, o aumento no  $\Delta FWHM_{\gamma}^{200}$  (Figura 50) sugere que a austenita apresente cada vez maiores níveis de tensão.

A compressão da austenita causada pela formação de martensita leva a um maior grau de anisotropia da rede cristalina cúbica de faces centradas (CFC)<sup>27</sup>, isto é, seus planos são deformados de forma anisotrópica, desviando a rede de uma estrutura cúbica de face centrada. Esta anisotropia pode ser qualitativamente analisada pela dispersão de  $a_{\gamma}$  encontrado a partir de diferentes famílias de planos difratados, que pode ser mostrada pela inclinação das curvas da Fig. 44a. A Figura 61 mostra a evolução do grau de anisotropia (em módulo) durante a etapa isotérmica de revenimento. Inicialmente, a austenita apresenta elevado grau de anisotropia, diminui rapidamente nos primeiros 200 s. A partir de então, a  $\gamma$  continuamente perde sua anisotropia, atingindo um valor de  $\approx 0,75$  após o final do revenimento. O fato de que esse valor não atinge o valor zero mostra que apesar do longo tempo de tratamento, tensões internas continuam a serem exercidas na austenita. Uma suposição do motivo da desaceleração da perda de anisotropia é a formação de ferrita bainítica, que como observado pela evolução de  $f_{\gamma}$ , se forma durante o isotérmico.

O alívio de tensões causado pela martensita afeta principalmente a austenita, enquanto que o carbono aumenta o nível de estresse na austenita. A diminuição de  $f_{\gamma}$ , apesar de pequeno, ainda ocorre. Como a austenita é continuamente enriquecida em carbono, mesmo com a diminuição de  $f_{\gamma}$ , a bainita se torna um possível produto de decomposição. Outro fator que corrobora com a formação de bainita é o aumento no  $\Delta FWHM_{\gamma}^{200}$  no começo do revenimento (Figura 50), que tende a se estabilizar para longos períodos de tempo, um comportamento que é inversamente proporcional à evolução da fração de fases e da evolução da anisotropia.

A formação de bainita causa uma expansão como comportamento no material. A sua presença se torna uma fonte de carbono para a austenita retida (NISHIKAWA et al., 2018). Entretanto, contrariamente ao observado por Nishikawa et al. (2018) nos resultados de simulação de partição de carbono, não foi observado uma sequência de diminuição

---

<sup>27</sup> O leitor encontrará uma maior descrição sobre a anisotropia da austenita gerada pela formação da martensita no Capítulo 9.

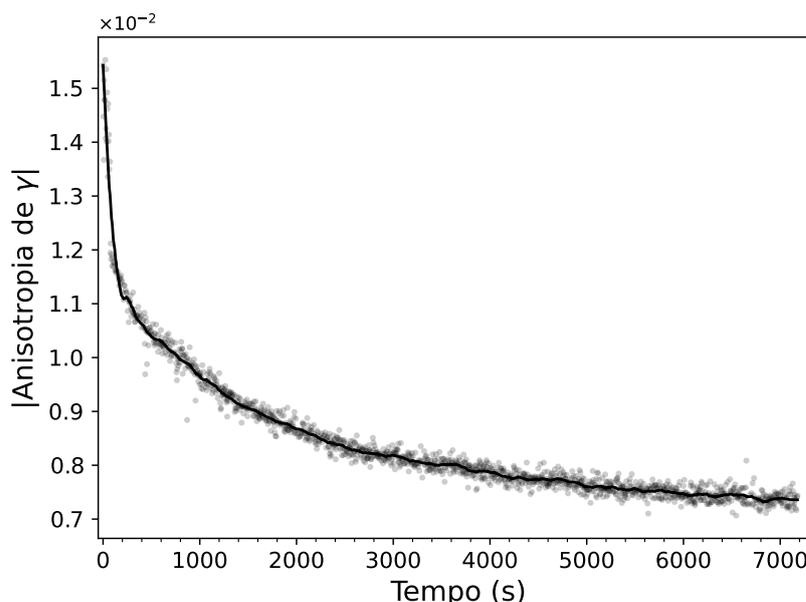


Figura 61 – Fator de anisotropia da austenita durante revenimento a 250 °C por 7200 s. Valores próximos a zero significam menores graus de anisotropia.

seguido de aumento de  $f_\gamma$ , traduzido como formação seguida de dissolução da ferrita bainítica. Santofimia, Zhao e Sietsma (2012), entretanto, sugeriram que o movimento da interface  $\alpha'/\gamma$  ocorre devido a partição de carbono entre a martensita e a austenita. No entanto, esta suposição também levaria a um aumento de  $f_\gamma$ , comportamento oposto ao observado no presente trabalho. Dessa forma, o único fenômeno que justifica o contínuo aumento em  $a_\gamma$  e diminuição em  $f_\gamma$  são a partição de carbono a partir da martensita combinada com a partição de carbono a partir da ferrita bainítica formada.

Por outro lado, a formação de cementita na martensita leva a uma diminuição do carbono disponível para o enriquecimento e, conseqüente maior estabilização da austenita. Sem a adição de silício, a janela de processo para o enriquecimento em carbono da austenita se torna muito curta, mas ainda possível (MATAS; HEHEMANN, 1960). Entretanto, com alto teor em silício, a cinética de formação de cementita é retardada, apesar da ainda possível formação de carbonetos de transição.

#### 7.5.4 Cinética de enriquecimento da austenita durante o revenimento

Assumindo o modelo CCE e sua modificação  $CCE\theta$ , três condições de equilíbrio foram avaliadas na simulação da partição de carbono entre a austenita e a martensita. A Figura 62 apresenta as simulações em 1D da partição de carbono entre a martensita e a austenita durante a etapa isotérmica de revenimento a 250 °C. Para a partição de carbono obtida sob a condição CCE (Figura 62a), pode ser observado que na interface

da austenita<sup>28</sup>, um pico de carbono maior do que 4.5% p. é formado após apenas 1 s de revenimento; a interface da martensita, por sua vez, é empobrecida em carbono. A martensita continua a perder carbono com o decorrer do revenimento, enquanto o pico de carbono na austenita alarga, isto é, a austenita continua sendo enriquecida em carbono ao mesmo tempo em que ocorre difusão de carbono para a região mais interna da austenita. A 100 s de revenimento, ambas martensita e austenita apresentam valores constantes de carbono, mostrando que o fim da partição de carbono, assumindo a condição CCE, foi atingido.

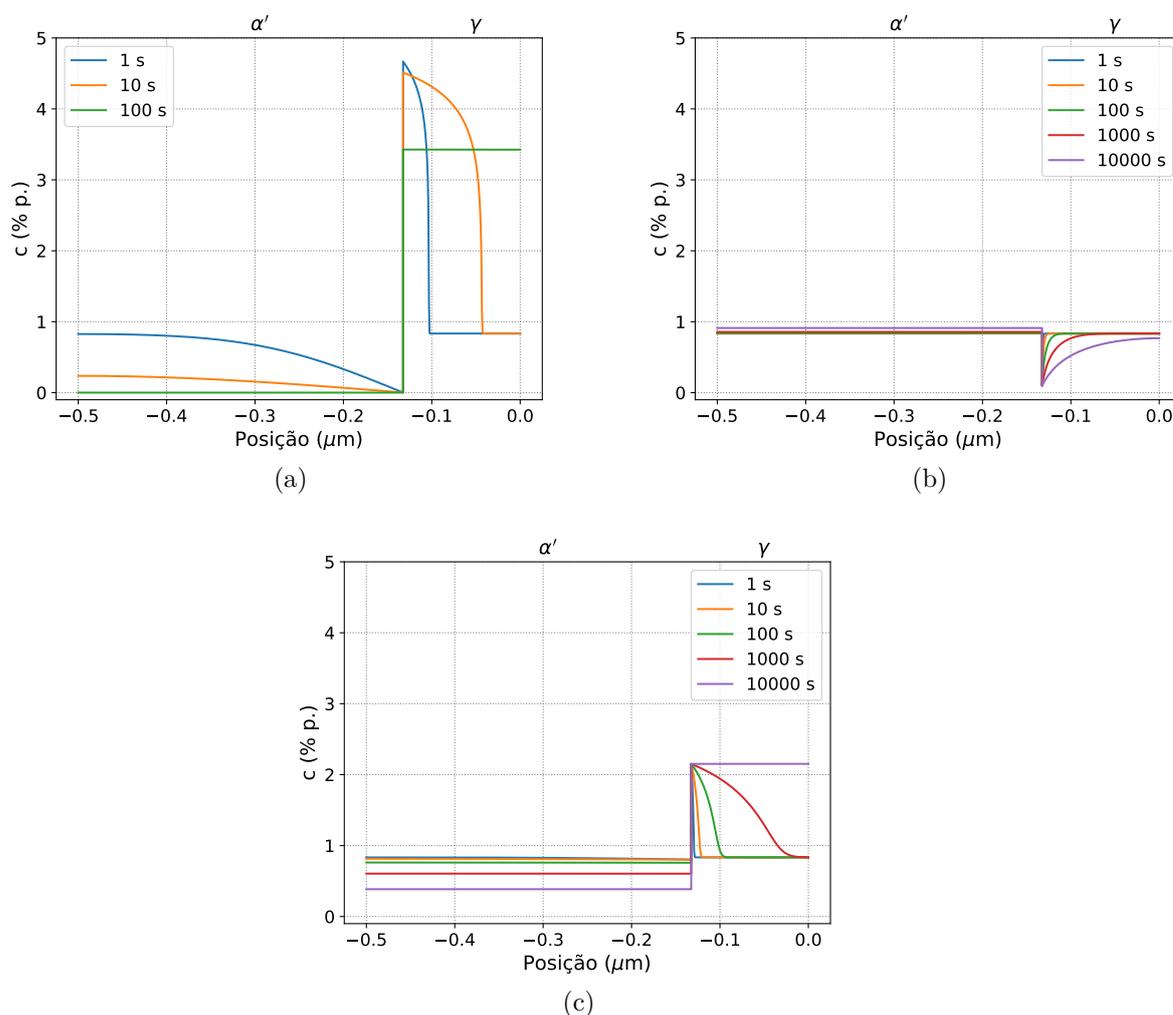


Figura 62 – Simulação do perfil de carbono para um revenimento a 250 °C considerando a condição: (a) CCE, (b)  $CCE\theta$  com ortocementita e (c)  $CCE\theta$  com paracementita.

A Figura 62b mostra o perfil de carbono relativo à condição  $CCE\theta$  com o equilíbrio entre a martensita e o carboneto determinados pelo ortoequilíbrio. Nota-se que a

<sup>28</sup> O autor se refere a **interface da austenita** como sendo a região da austenita mais próxima a interface  $\alpha'/\gamma$  ou  $\alpha' + \theta/\gamma$ . O mesmo raciocínio pode ser aplicado à **interface da martensita**

austenita perde carbono na interface, enquanto a martensita aumenta em carbono. Mesmo após  $1 \times 10^4$  s de revenimento, a austenita apresenta empobrecimento de carbono na interface, enquanto a martensita mostra valores crescentes. Esta condição apresenta a maior divergência entre os resultados mostrados, visto que o comportamento da partição de carbono simulado mostra um sentido de partição de carbono contrário aos resultados experimentais, isto é, da austenita para a martensita +  $\theta$ . O enriquecimento em carbono do microconstituente  $\alpha + \theta$  pode ser entendido como um aumento na quantidade de carbonetos presentes na martensita, assim como explicado por Nishikawa (2018).

A Figura 62c mostra o perfil de carbono considerando a condição  $CCE\theta$  de paraequilíbrio. Nota-se um comportamento similar à condição CCE. Entretanto, essa condição mostra uma taxa de difusão muito menor e, contrário ao que ocorre para a condição CCE, o teor em carbono na martensita não atinge o zero mesmo após a austenita atingir sua completa homogeneização. O pico de carbono atingido na austenita é de aproximadamente  $\approx 2.1\%$  p., enquanto a martensita apresenta valores próximos a  $\approx 0.4\%$  p. no final da simulação. Esta condição se mostra mais próxima dos resultados experimentais. Entretanto, o teor em carbono na austenita observado na simulação é maior do que o observado experimentalmente, chegando a ser o dobro do valor medido tanto por DSRX como por APT.

Observa-se que a consideração do tipo de equilíbrio entre a martensita e o carboneto afeta o comportamento de partição enormemente, passando de uma condição em que a austenita é empobrecida em carbono para uma em que ela é enriquecida até atingir um valor de  $2\%$  p. Outro fator relevante é que não foi considerada a formação de bainita durante a simulação, enquanto que, experimentalmente, foi observado que a fração volumétrica de austenita diminui em 0,5, dando origem à ferrita bainítica.

A homogeneidade da martensita e da austenita com o tempo de revenimento também são avaliadas. A Figura 63 mostra o valor médio e o desvio padrão do teor em carbono na austenita durante a simulação de revenimento a  $250^\circ\text{C}$ . Esses resultados são obtidos a partir dos dados da Fig. 62, tomando-se de cada perfil de carbono, a composição em carbono média tanto na austenita como na martensita. O teor médio de carbono na austenita ( $\bar{c}_\gamma$ ) (Figura 63a) mostra que a austenita enriquece até  $\approx 3.5\%$  p. em  $\approx 60$  s, enquanto o carbono máximo atingido na condição  $CCE\theta$  em paraequilíbrio é de  $\approx 2.1\%$  p. após  $8 \times 10^3$  s. Para o modelo  $CCE\theta$  na condição de ortoequilibrium,  $\bar{c}_\gamma$  continua a diminuir mesmo após  $1 \times 10^5$  s.

O desvio padrão da concentração de carbono na austenita é mostrado na Fig. 63b. Observa-se que, além do alto  $\bar{c}_\gamma$  atingido na condição CCE, o desvio padrão é maior do que  $1.4\%$  p. Estes valores mostram o grau de heterogeneidade de carbono dentro da fase. Por outro lado, para a condição  $CCE\theta$  com paracementita, o desvio padrão é menor do que  $0.5\%$  p. a  $\approx 700$  s e diminui para zero após  $\approx 7000$  s. O desvio padrão na austenita

para a condição  $CCE\theta$  com ortocementite é pequeno ( $< 0,2$ ). Isso é relacionado ao lento empobrecimento em carbono da austenita, pois nessa condição, a austenita é empobrecida em carbono durante o revenimento e a velocidade de difusão de carbono é governada pela velocidade de difusão do carbono na austenita, que é ordens de grandeza menor do que na martensita.

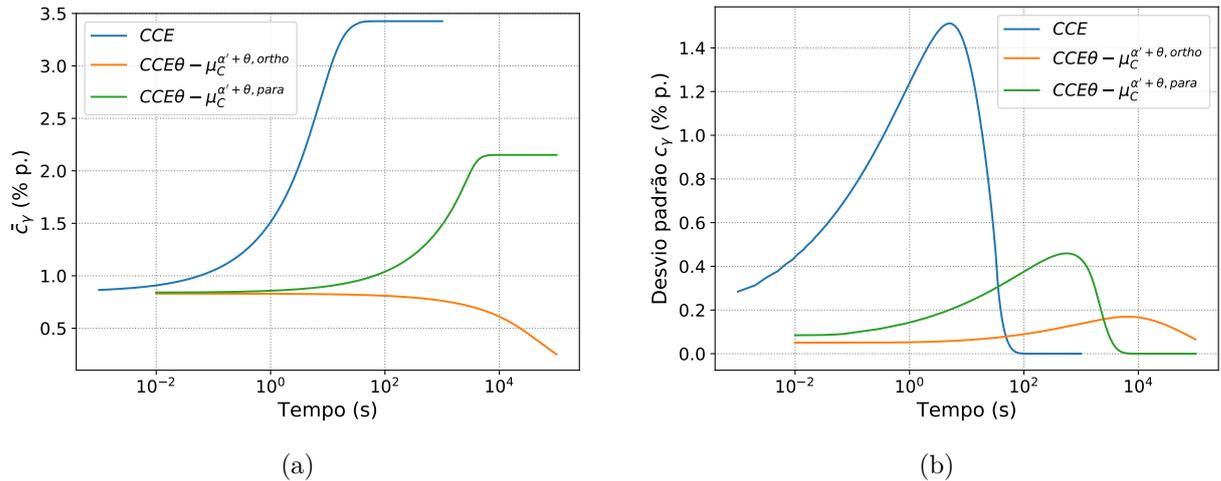


Figura 63 – (a) Composição média de carbono e (b) Desvio padrão dos valores de carbono na austenita para simulação de partição de carbono durante o revenimento a  $250\text{ }^\circ\text{C}$  considerando as condições CCE,  $CCE\theta$  com ortocementita e  $CCE\theta$  com paracementita.

Por fim, a Figura 64 mostra os valores de média e desvio padrão do teor de carbono na martensita durante a simulação de partição de carbono no revenimento a  $250\text{ }^\circ\text{C}$ . Pode ser observado na Fig. 64a que a martensita enriquece em carbono apenas na condição  $CCE\theta$  com ortocementita. Considerando o modelo CCE, a martensita é completamente descarbonetada após 40 s. Por outro lado, assumindo o modelo  $CCE\theta$  com paracementita, a martensita perde carbono a uma velocidade de duas ordens de grandeza menor do que quando assumido o modelo CCE. Entretanto, diferentemente da condição CCE, a martensita atinge um teor de carbono constante de  $\approx 0.4\%$  p. O desvio padrão (Figura 64b) mostra que apenas a condição CCE apresenta significativa heterogeneidade quanto a composição em carbono durante o revenimento.

Esses resultados de simulação nos ajudam a perceber que o carboneto de transição e a transformação bainítica diminuem o limite de enriquecimento em carbono da austenita, mas ainda assim o permitem acontecer. Devido a baixa temperatura ou menor tempo de tratamento, não foi possível se formar cementita, o que mudaria o potencial químico de carbono do microconstituente  $\alpha' + \theta$ , levando-o a um othoequilíbrio e assim, diminuindo a concentração em carbono da austenita com o tempo, conseqüentemente aumentando a fração de cementita formada.

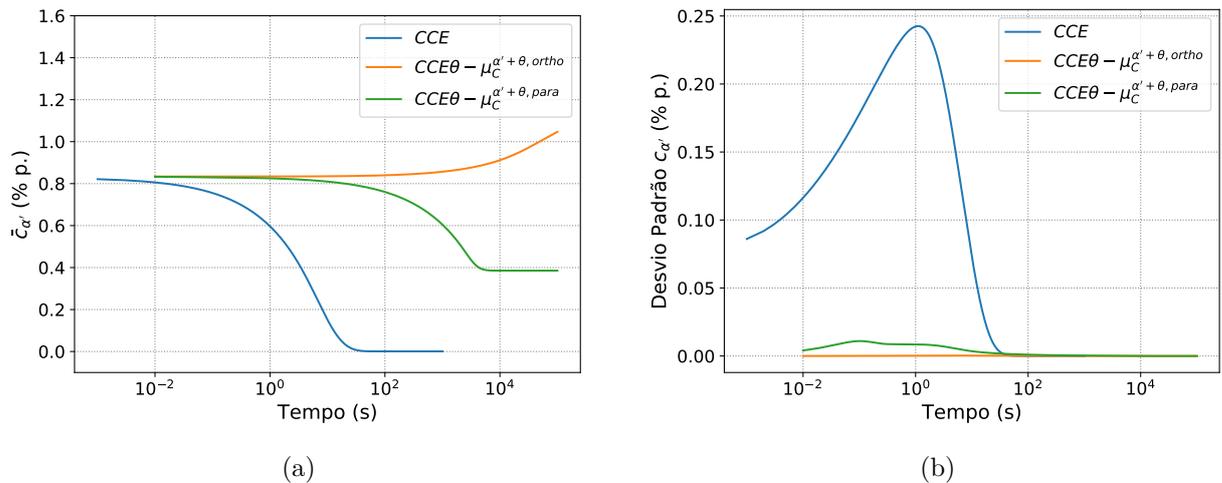


Figura 64 – (a) Composição média de carbono na martensita e (b) Desvio padrão da composição em carbono na martensita durante simulação de partição de carbono durante revenimento a 250 °C. Foram considerados os modelos CCE,  $CCE\theta$  com ortocementita e  $CCE\theta$  com paracementita.

## 7.6 Conclusões

O revenimento a baixa temperatura do aço para rolamento de alto carbono e adição de silício foi explorado e relacionado ao enriquecimento em carbono da austenita por meio de difração síncrotron de raios-X, APT, microscopia eletrônica de transmissão e de varredura, dilatometria e simulação de cinética de partição de carbono, fornecendo esclarecimento nos fenômenos de revenimento ocorrendo no novo aço para rolamento AISI 52100 com adição de silício. As seguintes conclusões podem ser destacadas neste capítulo:

1. Uma taxa de aquecimento de 10 °C s<sup>-1</sup> é suficiente para formar *clusters* de carbono na martensita;
2. A adição de 1,8 % de Si é suficiente para se evitar a formação de cementita durante 7200 s de revenimento a 250 °C. Entretanto, carbonetos de transição se formam após baixos tempos de revenimento.
3. Mesmo com a formação de *clusters* de carbono e precipitação de carbonetos de transição, a austenita é continuamente enriquecida em carbono, atingindo um teor máximo de  $\approx 1,1\%$  p. Concomitantemente, a austenita se decompõe em bainita. Além disso, as tensões aplicadas na austenita diminuem continuamente devido ao revenimento da martensita;
4. A simulação de partição mostra que o potencial químico do conjunto  $\alpha' + \theta$  é mais próximo ao calculado para uma situação de paraequilíbrio do que ortoequilíbrio. Entretanto, o teor de carbono final simulado é muito maior do que o medido, sendo

justificado pela não consideração da formação de bainita no modelo e também pelo valor do potencial químico usado;

5. Como resumo geral, o revenimento à baixa temperatura do aço para rolamento modificado ao Si-Mn suprime a precipitação de cementita, além de permitir a partição de carbono para a austenita sem que haja significativa decomposição de  $\gamma$ . A precipitação de carboneto de transição na martensita, apesar de possivelmente diminuir em extensão, não impede o enriquecimento da austenita em carbono.

## 8 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE TÊMPERA NO REVENIMENTO À 250 °C

### 8.1 Motivação

Vimos até agora que a adição de silício possibilitou o enriquecimento em carbono da austenita retida mesmo em revenimento à 250 °C por tempos relativamente curtos. O enriquecimento em carbono da austenita visa a estabilização térmica e mecânica da mesma, levando ao aumento de ductilidade, tenacidade e até mesmo desgaste, caso a austenita seja estável a ponto de não transformar durante aplicações de esforços mecânicos ou de desgaste. Este capítulo avalia o efeito da temperatura de têmpera na estabilidade térmica da austenita. Para isso, foram utilizadas difração síncrotron de raios X de alta energia acompanhada de análise dilatométrica durante as etapas do ciclo de têmpera e partição. Micrografias eletrônicas de varredura mostram o aumento do tamanho da  $\gamma_R$  com o aumento da temperatura de têmpera. As análises de raios X mostram a ocorrência de reações na temperatura de têmpera. Apesar do curto tempo de partição usado (300 s), a austenita estabiliza para as condições de temperatura de têmpera de até 85 °C. Para a condição temperada até 115 °C, entretanto, a austenita é estabilizada apenas parcialmente, transformando-se em martensita fresca ao final do tratamento. Ao fim, são realizadas simulações da cinética de partição de carbono entre  $\gamma$  e  $\alpha'$  com o objetivo de melhor entender os fenômenos observados e suas possíveis causas.

### 8.2 Introdução

O ciclo térmico de têmpera e partição consiste primeiramente em uma solubilização total ou parcial do material, seguido de têmpera até uma temperatura entre a  $M_S$  e a  $M_f$  (SPEER et al., 2004). Essa temperatura de têmpera ( $T_T$ ) dita dois importantes parâmetros no tratamento de têmpera e partição ao início da etapa de partição: a fração volumétrica de fases e o tamanho da austenita retida (PENG et al., 2019). Esses dois parâmetros são muito importantes para a posterior etapa de partição pois determinam tanto a quantidade de carbono disponível para enriquecimento da austenita quanto a distância média de difusão do carbono para sua homogeneização na austenita retida.

Dessa forma, vários trabalhos se baseiam no cálculo da *temperatura ótima de têmpera*, dita como a que promove a maior quantidade de austenita retida termicamente estável à temperatura ambiente (CLARKE et al., 2008). Em uma análise simples, temperaturas de têmpera mais baixas promovem a formação de uma maior quantidade de martensita supersaturada em carbono, aumentando a quantidade de carbono que pode enriquecer

um pequeno volume de austenita retida. Com o aumento da temperatura de têmpera, menores quantidades de martensita serão formadas, levando não só a uma redução da quantidade de carbono disponível, como também a um aumento do volume de austenita a ser enriquecida. Dessa forma, o modelo CCE mostra que o aumento na  $T_T$  aumenta a quantidade de austenita retida e diminui o teor em carbono até um limite onde carbono na austenita não é mais suficiente para a sua estabilização na temperatura ambiente. Entretanto, essa consideração não leva em conta as reações competitivas ou a presença de fase proeutetóide e considera que a partição se completa, não importando o tempo necessário para isso. Assim, outros modelos vêm sendo desenvolvidos a fim de levar em conta fenômenos não considerados pelo modelo de paraequilíbrio constricto em carbono (CCE) (GAO et al., 2022; LI et al., 2018)

Recentemente, Chu et al. (2023) avaliaram a complexa relação entre as frações de  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\gamma_R$ , carbonetos e as propriedades mecânicas de um aço microligado de baixo carbono, variando a temperatura de têmpera em tratamentos T&P. Os autores observaram que não só a estabilização térmica, mas também a estabilização mecânica da austenita retida está ligada à temperatura de têmpera. Entretanto, os autores não exploraram o grau de enriquecimento em carbono envolvido em cada condição, fator que altera o comportamento da austenita retida (XIONG et al., 2015). A variação da temperatura de têmpera também afeta o tamanho dos pacotes e blocos de martensita, enquanto que pouco influencia a largura das ripas de  $\alpha'$  em aços de baixo carbono (SHI et al., 2022). Dessa forma, uma austenita que é retida entre ripas de martensita não aparenta ser influenciada pela temperatura de têmpera, visto que os filmes de austenita retida apresentam pequena largura, e sendo que a temperatura de têmpera não influencia no tamanho das ripas de martensitas. Entretanto, austenitas em bloco se comportam de forma diferente e são influenciadas pelo tamanho dos blocos e pacotes de martensita.

Kim et al. (2018), por sua vez, mostraram que melhores testes de deformação por estiramento (*stretch flangeability*) foram obtidos para menores temperaturas de têmpera devido ao maior teor em carbono atingido. A austenita nas condições de maior temperatura de têmpera se transforma durante o teste, diminuindo a taxa de expansão do material. De Cooman (2012) mostrou que o grau de estabilização mecânica da austenita retida está relacionado à sua energia de falha de empilhamento, que por sua vez, está relacionado com sua composição química, aumentando com o aumento do teor em carbono. Com o aumento dessa energia, uma austenita que antes se transformaria em martensita — seja martensita  $\epsilon$  ou  $\alpha'$  — tenderá a formar maclas e até mesmo a evitar a formação de maclas caso a sua energia de falha de empilhamento seja demasiada elevada ( $> \approx 30 \text{ mJ m}^{-2}$ ) (ALLAIN et al., 2004).

Wang et al. (2021) estudaram a relação entre a temperatura de têmpera e a formação de bainita durante a etapa de partição. Os autores observaram que menores  $T_T$  levam a

uma aceleração da transformação bainítica em temperaturas elevadas. Essa observação foi justificada pela maior densidade de defeitos causada pela martensita formada e também pela maior quantidade de interfaces  $\alpha'/\gamma_R$ . Em contrapartida, o volume de bainita formada foi maior para temperaturas de têmpera maiores, levando a uma redução no limite de escoamento. Essa reação tende a diminuir a fração volumétrica final de austenita esperada considerando o modelo CCE, além de modificar o teor em carbono final que  $\gamma_R$  apresenta no final do processo.

Com o objetivo de verificar a evolução microestrutural durante o tratamento de têmpera e partição, foi realizado tratamento térmico acompanhado de difração síncrotron de raios X de alta energia junto ao experimento de dilatométrica. Informações sobre evolução da fração volumétrica de fases, parâmetro de rede da austenita e largura a meia altura dos picos austeníticos foram obtidas e relacionadas com as transformações de fases presentes. Ao fim, são apresentadas simulações termodinâmicas referentes à partição de carbono a fim de se melhor entender os fenômenos observados e suas possíveis causas.

### 8.3 Metodologia

O material e sua microestrutura inicial são os mesmos apresentados na Seção 6.3.1 e Figs. 24 e 25. A composição química do aço e da austenita retida calculada usando método CALPHAD é mostrada na Tabela 6.

As temperaturas de têmpera foram escolhidas com base nos valores finais de  $f_\gamma$  e  $c_\gamma$  na austenita retida previstos pelo modelo CCE. A Figura 65 apresenta os valores calculados da fração volumétrica e do teor em carbono considerando o modelo CCE proposto por Speer et al. (2003)<sup>29</sup>. A curva da fração volumétrica de austenita mostra que a chamada temperatura de têmpera ideal é de  $\approx 130$  °C, a partir do qual  $f_\gamma$  diminui. Essa diminuição de  $f_\gamma$  para temperaturas maiores que a temperatura ótima de têmpera é devido ao baixo teor em carbono na austenita retida, que conseqüentemente, sofre transformação total ou parcial durante a têmpera posterior à etapa de partição. Diante disso, foram escolhidas as temperaturas de 20 °C, 55 °C, 85 °C e 115 °C como temperaturas de têmpera ( $T_T$ ), como indicado na Figura 65. As diferentes condições são então nomeadas com o símbolo  $T_T$  seguido do valor da temperatura, em °C, em que o material foi temperado. O teor em carbono na austenita, previsto pelo modelo de Speer et al. (2004), também é mostrado na Fig. 65. Os teores de carbono previstos para as temperaturas escolhidas são apresentados na Tabela 8.

---

<sup>29</sup> O código para este cálculo está disponível em [github.com/arthursn](https://github.com/arthursn) e pode ser acessado em [arthursn.github.io/qp](https://arthursn.github.io/qp).

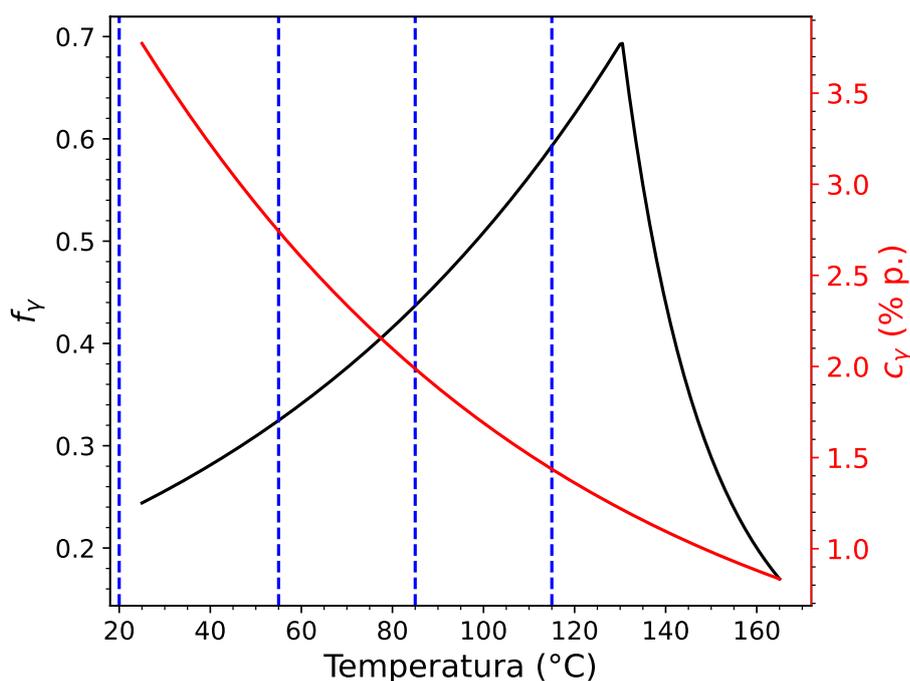


Figura 65 – Fração volumétrica e teor em carbono da austenita após completa partição de carbono considerando o modelo CCE. As linhas verticais tracejadas indicam as temperaturas escolhidas para análise.

Fonte: Própria do autor.

Segundo o modelo CCE, para a composição do aço em estudo, é possível se atingir teor em carbono de 1,42% p. na austenita retida com fração volumétrica de 0,59. Além disso, para uma têmpera até a temperatura ambiente, é possível se obter austenita com teores de até 3,90% p. Esses valores, como a literatura tem mostrado desde então, estão longe dos valores experimentais. Entretanto, a relação geral entre  $T_T$  e a fração de austenita retida ainda é válida.

Tabela 8 – Fração volumétrica e teor em carbono da austenita após o completo tratamento de têmpera e partição. Valores calculados para as temperaturas de têmpera escolhidas para análise de acordo com o modelo CCE.

Condição	$f_\gamma$	$c_\gamma$ (% p.)
$T_T20$	0,23	3,90
$T_T55$	0,32	2,72
$T_T85$	0,44	1,97
$T_T115$	0,59	1,42

Fonte: Própria do autor.

Dessa forma, experimentos utilizando difração síncrotron de raios X de alta energia foram realizados durante ciclos térmicos de têmpera e partição. Os ciclos térmicos são mostrados na Figura 66. O material foi submetido a uma solubilização parcial na temperatura intercrítica por 300s. Em seguida, o material foi submetido a uma têmpera

até a temperatura desejada e mantido nesta temperatura por 120 s para homogeneização da temperatura. Por fim, o material foi aquecido até 250 °C e mantido nesta temperatura por 300 s, finalizando o ciclo com uma têmpera até a temperatura ambiente. As taxas de aquecimento e resfriamento utilizadas foram de 10 e 30 °C s<sup>-1</sup>, respectivamente. A taxa de aquisição das imagens de difração foi variável ao longo dos tratamentos térmicos e também entre as diferentes condições de tratamento. Portanto, para melhor visualização dos dados reais obtidos, optou-se por gráficos em pontos, onde cada ponto representa o resultado de uma medida de difração realizada.

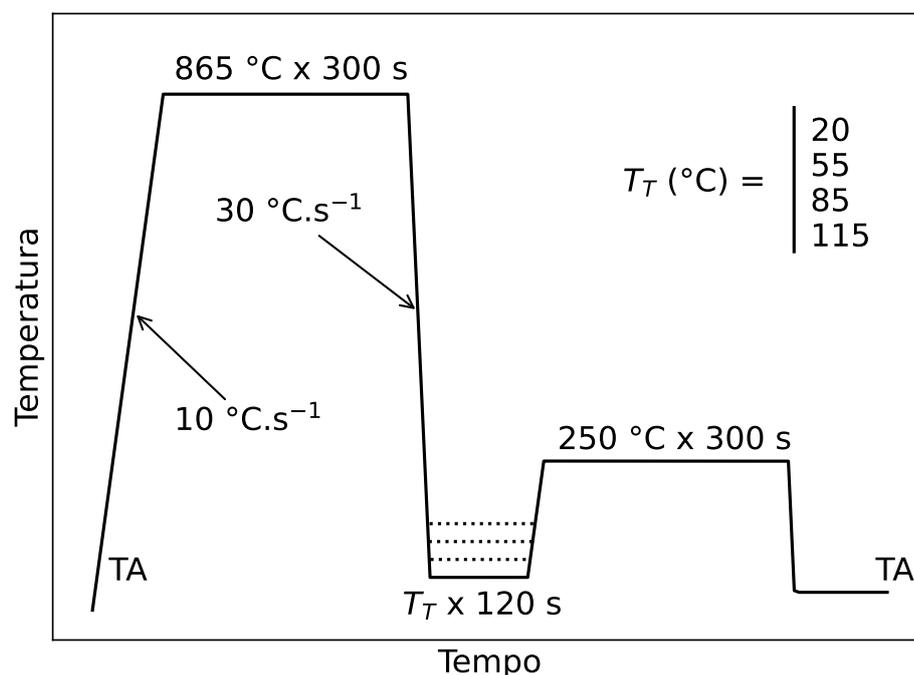


Figura 66 – Ciclo térmico de têmpera e têmpera para diferentes temperaturas de têmpera. TA representa a temperatura ambiente

Fonte: Própria do autor.

O processamento dos dados de difração foi o mesmo mostrado na Seção 7.3.2.2.

Micrografias eletrônicas de varredura foram obtidas após os ciclos térmicos de têmpera e têmpera utilizando tensão de 15 keV. Devido ao pequeno tamanho da microestrutura, aliado à alta densidade de discordâncias e tensão residual, não foi possível se obter resultados de EBSD com informação representativa. Em geral, as medidas de EBSD não mostram a presença de austenita retida, seja porque essa se transforma durante a preparação ou devido à baixa qualidade dos padrões de difração da mesma<sup>30</sup>.

<sup>30</sup> O mesmo problema de medição foi observado nas medidas realizadas nos outros capítulos. Em geral, quanto mais avançado o revenimento, melhor a qualidade de padrão de difração de elétrons obtida. O resultado de EBSD do capítulo anterior é referente a um revenimento de 7200 s à 250 °C, condição

## 8.4 Resultados

Os resultados serão mostrados em etapas do tratamento térmico de têmpera e partição por efeito de comparação entre as diferentes condições.

A Figura 67 mostra a evolução da fração volumétrica de austenita retida durante a etapa de aquecimento até a temperatura de recozimento intercrítico (865 °C). A semelhança nos resultados para todas as amostras mostra a boa reprodutibilidade do experimento, além de indicar a similaridade na microestrutura inicial entre as diferentes amostras. A decomposição da austenita inicia em 200 °C e continua de forma suave até  $\approx 500$  °C, temperatura a partir da qual ocorre uma aceleração na decomposição da mesma. A menor quantidade de austenita retida é encontrada a  $\approx 700$  °C, faixa de mínimo na curva apresentada. Logo em seguida, o volume de austenita aumenta rapidamente até 1,0<sup>31</sup>. Essa etapa de aquecimento e o revenimento que ocorre com o aumento da temperatura serão explorados com mais detalhes no Capítulo 9.

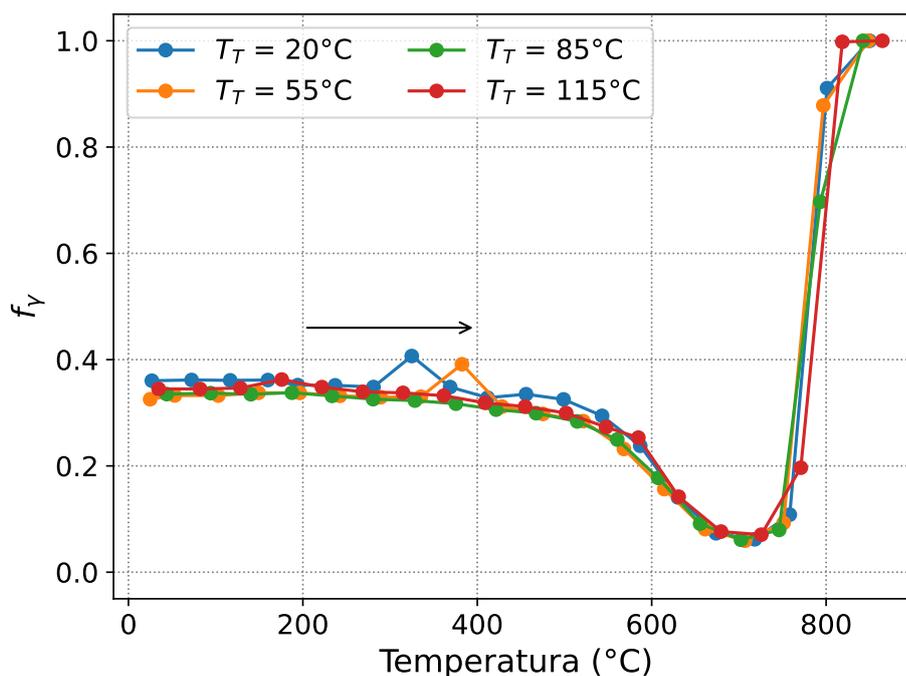


Figura 67 – Evolução da fração volumétrica de austenita retida obtido por difração síncrotron de raios X durante aquecimento até a temperatura intercrítica (865 °C) para todas as amostras analisadas.

Fonte: Própria do autor.

na qual a austenita retida foi enriquecida em carbono e assim, estabilizada. Quanto àquela matriz experimental, não foi possível se obter boas medidas para tempos de revenimento menores.

<sup>31</sup> No cálculo da fração volumétrica de austenita retida e martensita, optou-se por omitir a presença de cementita proeutóide esferoidizada, previamente mostrada no Capítulo 6. Segundo cálculos pelo método CALPHAD, espera-se 2,79% de cementita a 865 °C.

A Figura 68 apresenta a evolução do percentual volumétrico de austenita retida e do comportamento dilatométrico durante a etapa de resfriamento a partir da temperatura de recozimento intercrítico. As curvas de dilatométrica foram defasadas em relação ao eixo y para melhor resolução e comparação entre as mesmas. A temperatura  $M_S$  observada tanto na curva de dilatométrica como na de fração volumétrica de austenita mostram valores similares ( $\approx 165\text{ °C}$ ). Nota-se que quanto menor  $T_T$ , maior a intensidade da expansão decorrente da transformação martensítica. Note também que a curva da fração volumétrica de austenita continua a diminuir mesmo após atingir a temperatura de têmpera desejada.

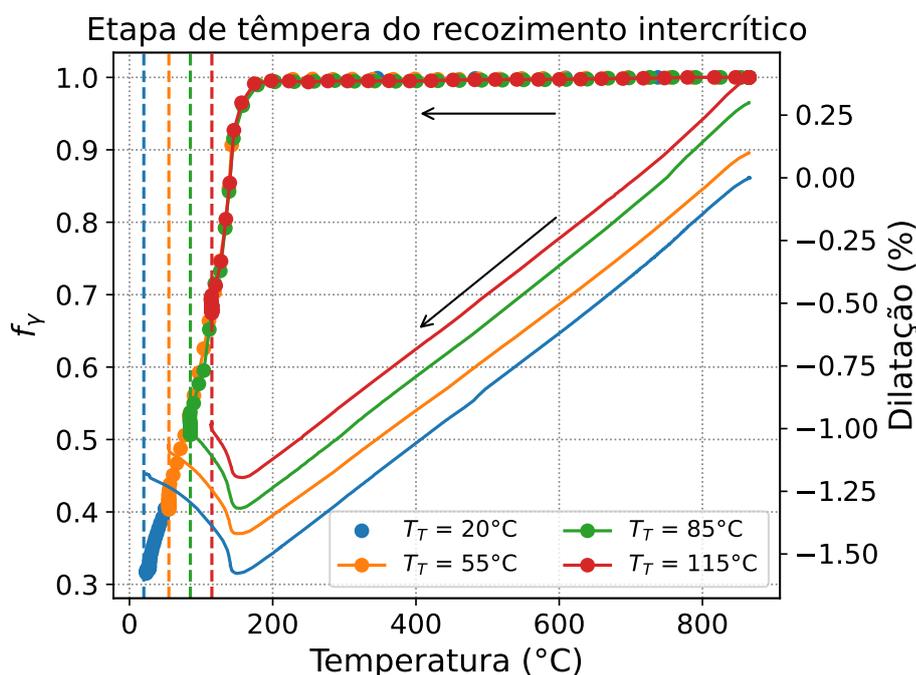


Figura 68 – Evolução da fração volumétrica de austenita retida e do comportamento dilatométrico das amostras durante a têmpera de 865 °C até temperatura a temperatura de têmpera  $T_T$ .

Fonte: Própria do autor.

Para verificar o comportamento da diminuição de  $f_\gamma$  durante a etapa de homogeneização na temperatura de têmpera, analisamos os resultados de dilatométrica e difração de raios X separadamente nesse período de tempo (120 s). A Figura 69 apresenta o comportamento dilatométrico,  $f_\gamma$ ,  $\Delta f_\gamma$ ,  $\Delta a_\gamma$  e  $\Delta FWHM_\gamma^{311}$ . Foi estabelecido como ponto inicial<sup>32</sup> o instante em que a amostra atingiu a temperatura de têmpera. Para facilitar a comparação, todas as subfiguras apresentam o mesmo eixo x em comum. Durante os primeiros 5 segundos, ocorre uma rápida expansão na curva dilatométrica, ao mesmo

<sup>32</sup> Não apenas o tempo, mas o valor do comprimento da amostra, fração de austenita e parâmetro de rede da austenita. Esse não é o ponto zero para todas as análises mostradas no capítulo, e nem para o restante do trabalho. O leitor deve se atentar a cada situação apresentada e explicada.

tempo em que  $f_\gamma$  diminui. Nota-se que a intensidade na expansão da amostra (Figura 69a) ou variação de  $f_\gamma$  (Figura 69b) é maior quanto menor a temperatura de têmpera. O parâmetro de rede do pico austenítico diminui continuamente (Figura 69c) durante a etapa de homogeneização da temperatura de têmpera, enquanto o  $\Delta FWHM_\gamma^{311}$  aumenta (Figura 69d). O pequeno aumento no parâmetro de rede da austenita logo após 20 s se deve ao ligeiro aumento na temperatura de 20 para 31 °C que ocorreu para esta condição em específico, segundo os dados de temperatura obtidos pelo dilatômetro. Não se sabe o porquê de tal comportamento durante o ensaio. Uma possível justificativa é que, após o resfriamento até 20 °C, o fluxo de hélio foi desligado, levando a amostra a aquecer até a temperatura ambiente ( $\approx 30$  °C). Entretanto, como a amostra foi temperada até 20 °C e a temperatura mínima determina o volume de austenita transformada em martensita, essa temperatura foi considerada como a temperatura de têmpera. Esse comportamento causou mínimo prejuízo nos resultados e discussões apresentados. Apesar do curto tempo de permanência na  $T_T$ , a fração volumétrica de austenita retida diminui entre 0,01 e 0,03.

A Figura 70 apresenta a média aritmética do parâmetro de rede da austenita retida calculado a partir dos picos  $\{200\}_\gamma$ ,  $\{220\}_\gamma$  e  $\{311\}_\gamma$ . Nota-se que o valor inicial do parâmetro de rede da austenita na etapa isotérmica de revenimento é dependente da temperatura de têmpera. Quanto maior a temperatura de têmpera, maior o parâmetro de rede inicial.  $a_\gamma$  aumenta ao longo de toda a etapa isotérmica para todas as condições, sendo que sua expansão é menor quanto maior a  $T_T$ . Apesar da convergência dos valores do  $a_\gamma$ , a condição  $T_T115$  continua como a que apresenta o maior parâmetro de rede ao fim do isotérmico, seguido das condições  $T_T85$ ,  $T_T55$  e  $T_T20$ .

A evolução da fração volumétrica de austenita retida durante a têmpera final é apresentada na Figura 71. Nenhuma mudança na fração de austenita retida foi detectada nas condições  $T_T20$ ,  $T_T55$  e  $T_T85$ . Entretanto, a fração de austenita retida diminui de  $\approx 0,65$  para  $\approx 0,47$  na condição  $T_T115$ . Por outro lado, as frações volumétricas de austenita ao fim do tratamento para as condições  $T_T20$ ,  $T_T55$  e  $T_T85$  são 0,29, 0,38 e 0,48, respectivamente, praticamente não mudando durante o resfriamento. Dentre todos os tratamentos, as condições  $T_T85$  e  $T_T115$  apresentaram as maiores frações volumétricas de austenita retida após o revenimento.

A Figura 72 apresenta as micrografias eletrônicas de varredura obtidas após o revenimento para cada uma das condições de têmpera. Todas as condições apresentam matriz martensítica. É possível observar a presença de carbonetos secundários em todas as condições, como indicado nas figuras como um símbolo  $\theta_S$ . Nota-se também que a  $f_\gamma$  aumenta com o aumento da temperatura de têmpera. Enquanto nas condições  $T_T20$ ,  $T_T55$  e  $T_T85$  a austenita apresenta aspecto com superfície lisa (Figs. 72a a 72c), na condição  $T_T115$  esta apresenta um leve contraste dentro dos blocos de austenita (Fig. 72d), indicando

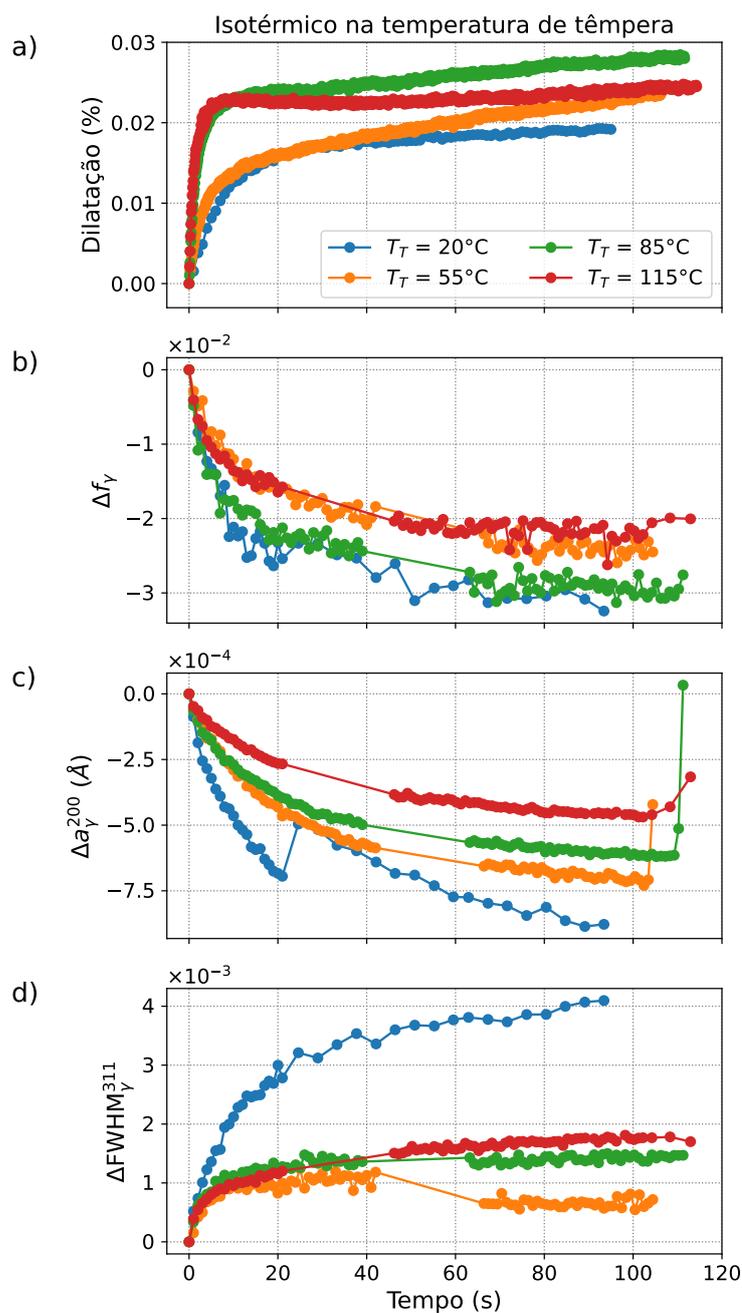


Figura 69 – Evolução do: a) comportamento dilatométrico; (b) variação da fração de austenita retida ( $\Delta f_\gamma$ ); (c) variação do parâmetro de rede da austenita retida ( $\Delta a_\gamma$ ); e (d) variação da largura a meia altura do pico  $\{311\}_\gamma$  ( $\Delta FWHM_\gamma^{311}$ ) durante a etapa de homogeneização na temperatura de têmpera. A ausência de dados em certos períodos é decorrente da mudança de modo de aquisição dos dados de difração, que acaba por causar uma interrupção na aquisição de dados por alguns segundos.

Fonte: Própria do autor.

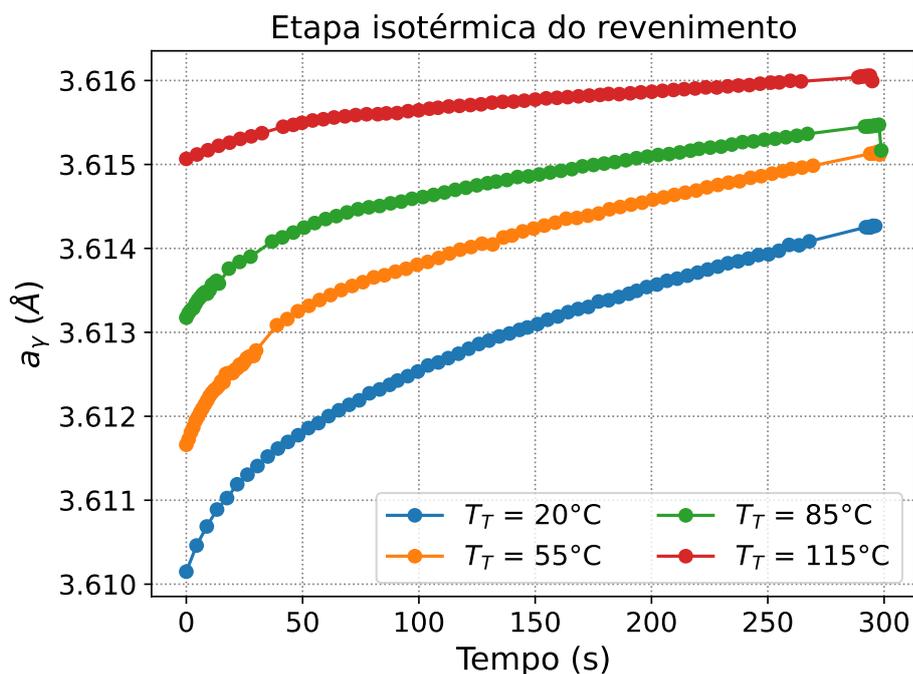


Figura 70 – Evolução do parâmetro de rede da austenita retida durante a etapa isotérmica de revenimento à 250 °C.

Fonte: Própria do autor.

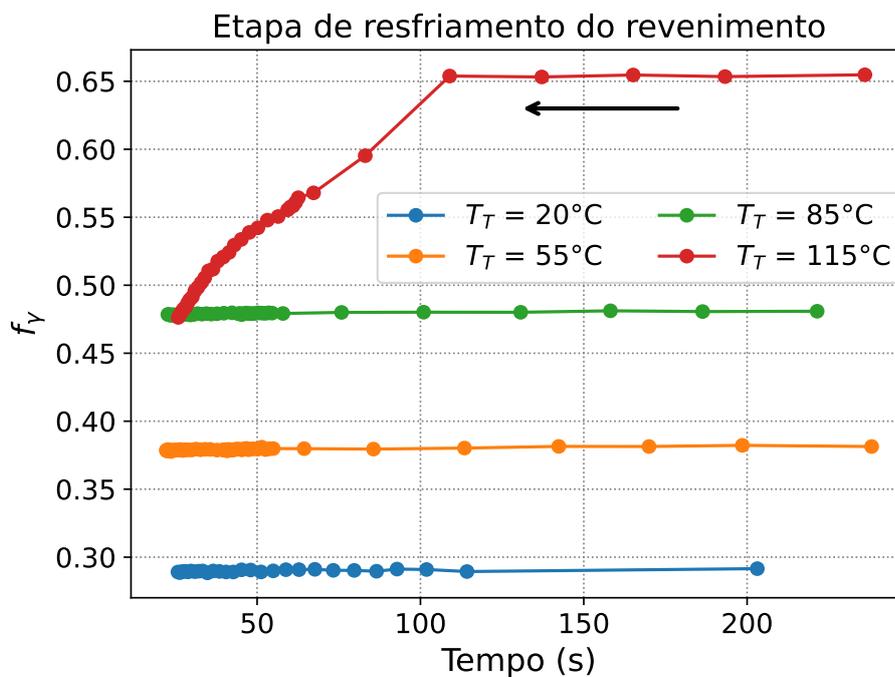


Figura 71 – Evolução da fração volumétrica de austenita retida durante a última têmpera.

Fonte: Própria do autor.

a presença de formação de martensita. Logo, estes blocos foram identificados como blocos de martensita-austenita (MA). Enquanto alguns blocos de austenita, ou MA, são grandes, outros aparentam ter se dividido pela formação de alguma fase em formato de folha. Dessa forma, algumas regiões apresentam austenita retida com elevada razão de aspecto, isto é, elevada diferença entre a secção maior e menor do bloco de austenita, fazendo com que estas morfologias sejam consideradas mais próximas a filmes do que a blocos de austenita.

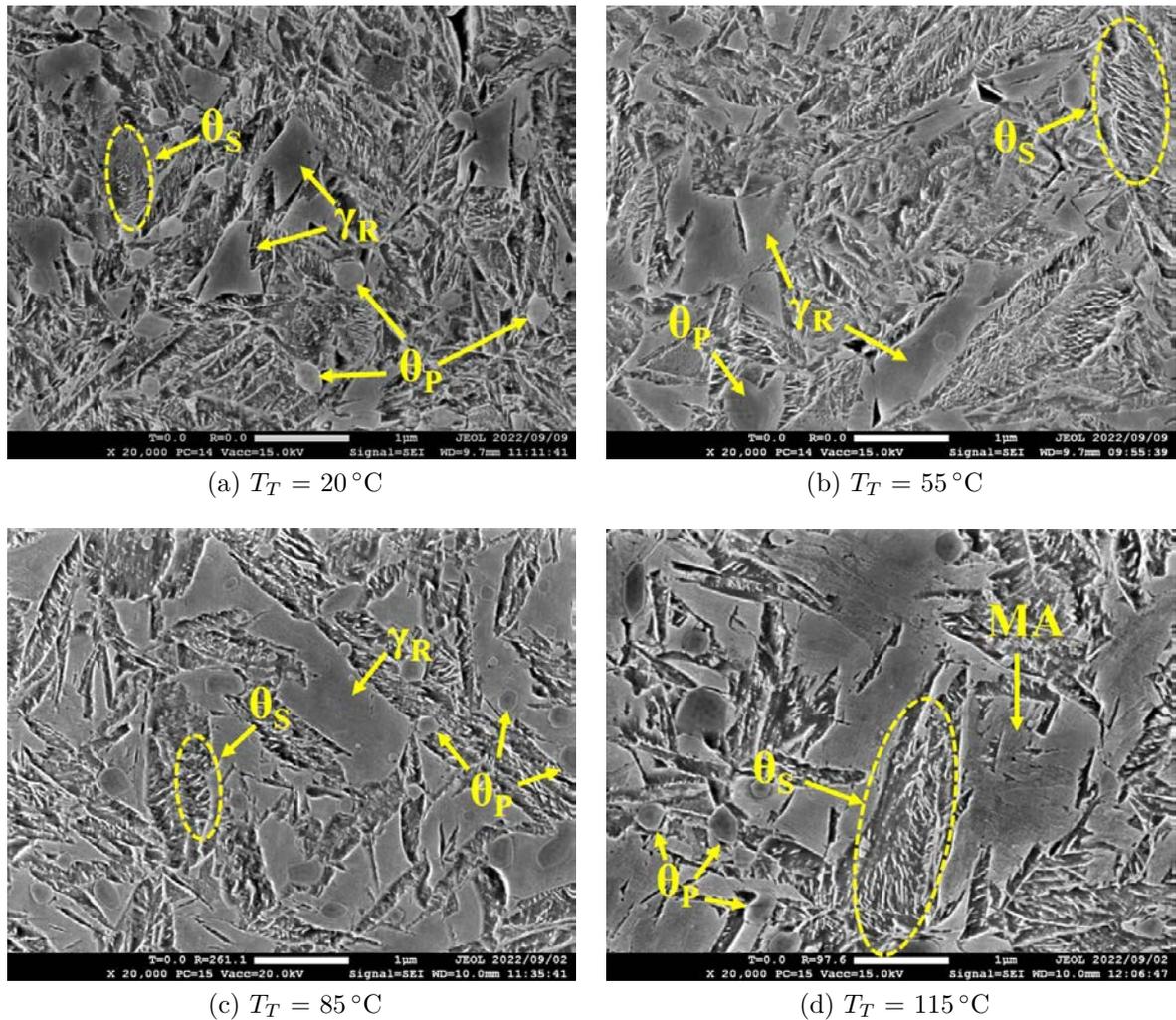


Figura 72 – Micrografia eletrônica de varredura após revenimento das condições (a)  $T_T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ , (b)  $T_T = 55\text{ }^\circ\text{C}$ , (c)  $T_T = 85\text{ }^\circ\text{C}$  e (d)  $T_T = 115\text{ }^\circ\text{C}$ .

Própria do autor

## 8.5 Discussão

### 8.5.1 Primeira têmpera e a influência da homogeneidade da temperatura na evolução microestrutural

Durante a primeira têmpera até a temperatura  $T_T$  não há transformações de fases além da transformação martensítica. Assim, a taxa de resfriamento escolhida de  $30\text{ °C s}^{-1}$  se mostra suficiente para evitar transformações indesejadas no resfriamento. Maiores taxas de resfriamento levam ao menor controle da homogeneidade da temperatura do corpo de prova de dilatométrica. Como os termopares são colocados na superfície e o gás incide apenas nessa superfície do corpo de prova, a informação da temperatura no interior da amostra não é obtida.

Goldstein et al. (2020) mostraram, através de experimentos e simulações de transferência de calor, que durante a têmpera no dilatômetro há a geração de gradientes térmicos de forma axial e radial, chegando a atingir uma diferença de temperatura de  $90\text{ °C}$  entre locais diferentes do corpo de prova. A expansão do corpo de prova nos primeiros 5 s na temperatura  $T_T$  (Figura 69a) sugere que a martensita continua a se formar. Considerando que haja um gradiente de temperatura ao fim da têmpera, o interior do corpo de prova apresenta temperatura maior do que a  $T_T$ , logo, essa região ainda não completou a transformação martensítica. Continuando a resfriar durante a permanência na  $T_T$ , o núcleo do corpo de prova continua a transformar em martensita durante a homogeneização da temperatura. Essa hipótese é corroborada com a redução na fração volumétrica de austenita retida observada. Adicionalmente, a redução no parâmetro de rede da austenita sugere que a martensita que se forma impõe tensões compressivas na austenita residual, diminuindo seu parâmetro de rede. Epp (2014) mostrou que as tensões compressivas na austenita aumentam com a fração de martensita formada e que maiores teores em carbono na austenita intensificam esse efeito. Repare que a intensidade na redução do parâmetro de rede diminui com o aumento de  $T_T$ . O aumento de  $T_T$  leva a um menor gradiente térmico na amostra, além de que também leva a uma menor fração volumétrica de martensita formada.

O  $\Delta FWHM_\gamma^{311}$  (Figura 69d) mostra o efeito contrário ao observado pela evolução do parâmetro de rede. Há um aumento da largura a meia altura do pico, sugerindo maiores níveis de tensões na austenita (BUDROVIC et al., 2004). Fato interessante que se nota é que após o que se parece ser a homogeneização da temperatura durante os  $\approx 5$  s na temperatura  $T_T$ , as amostras continuam a expandir, agora a uma taxa bem menor do que antes. É razoável pensar que com a diminuição do gradiente térmico com o passar do tempo, o processo de homogeneização da temperatura seja cada vez mais lento, diminuindo os efeitos da formação de martensita. Outro fator interessante é que as expansões observadas nas temperaturas  $T_T$  para as condições  $T_T20$  e  $T_T55$  são menores do que nas condições  $T_T85$

e  $T_{T115}$ . Considerando a explicação do gradiente térmico, esperaria-se um comportamento contrário a este observado, visto que menores temperaturas de têmpera levariam a um maior gradiente térmico, que por sua vez, formaria uma maior quantidade de martensita durante a homogeneização da temperatura. Além desse fator, duas transformações de fases poderiam levar a tal comportamento na estrutura do material: (i) formação de bainita inferior (QUIDORT; BRECHET, 2002), e (ii) formação de martensita isotérmica (ZHAO; NOTIS, 1995). Entretanto, tais transformações são demasiado lentas a temperaturas tão baixas, sendo improvável suas presenças.

Comportamento dilatométrico similar ao observado nessa etapa foi relatado por Foster et al. (2021). Os autores também relataram um aumento da fração volumétrica de martensita e uma contração do  $a_\gamma$ . A expansão no comprimento das amostras foi atribuída à segregação de carbono na martensita e a formação de carbonetos de tamanho nanométrico. Entretanto, outros autores argumentam que tal precipitação e segregação produzem pequena contração durante o aquecimento de aços temperados (VIEIRA et al., 2017; MITTEMEIJER, 1992). Combinando o comportamento dilatométrico com experimentos de calorimetria, Cheng et al. (1988) mostraram que a formação de carbonetos de transição leva a uma contração do material, enquanto que a segregação de carbono na martensita também causa uma contração na amostra, embora em intensidade menor do que a precipitação de carbonetos de transição. Os autores ainda relataram que a formação de *clusters* de carbono não afeta o comprimento da amostra. A ideia de que a precipitação de carbonetos e a segregação de carbono para os defeitos da martensita levem a uma contração da amostra soa mais plausível, pois a martensita é descarbonetada, diminuindo as tensões impostas e também seu volume.

Dessa forma, a etapa de homogeneização na temperatura de têmpera se mostra necessária, visto as mudanças na fração volumétrica, parâmetro de rede da austenita, FWHM e no comportamento dilatométrico das amostras. Entretanto, o tempo de homogeneização na temperatura de têmpera utilizado (120 s) pode ser reduzido para 20-30 s, considerando o volume do corpo de prova utilizado, a fim de se evitar reações indesejadas. Pequenas mudanças são observadas após 30 s, podendo estas estarem ligadas a outros efeitos que não à presença de gradiente térmico.

### 8.5.2 Estabilização térmica da austenita retida

Durante o curto estágio isotérmico de revenimento à 250 °C, a evolução de  $a_\gamma$  levantam duas hipóteses: enriquecimento em carbono da austenita e alívio de tensões da martensita. Os diferentes valores do parâmetro de rede inicial da austenita na etapa isotérmica de revenimento (Figura 70) já dá indícios da presença de tensões compressivas na mesma. Esse fato torna difícil a separação dos efeitos de alívio de tensões e enriquecimento em carbono durante o revenimento.

O enriquecimento em carbono na austenita leva a um aumento no parâmetro de rede da mesma. Entretanto, alguns fatores relacionados à temperatura de têmpera acabam por influenciar negativamente esse enriquecimento. É de se esperar que a homogeneização em carbono nos maiores blocos de austenita seja mais demorada, visto o baixo coeficiente de difusão do carbono na mesma. Outro fator que implica no grau de enriquecimento de  $\gamma$  é o aumento no tamanho dos blocos de austenita, que diminui a extensão das interfaces  $\alpha'/\gamma$ , também diminuindo a velocidade de difusão de carbono para a austenita. Além disso, as condições de maior  $T_T$  apresentam menores frações volumétricas de martensita, o que por sua vez, implica em menores quantidades de carbono disponíveis para enriquecer a austenita. Assim, mesmo com maiores tempos de revenimento, é de se esperar que maiores temperaturas de têmpera levem a uma menor estabilização da austenita retida devido a um menor enriquecimento em carbono.

Peng et al. (2019) obtiveram teores de carbono na austenita similares para uma larga faixa de temperaturas de têmpera, variando entre 1,37% p. para a condição de menor  $T_T$  e 1,32% p. para a de maior. A  $f_\gamma$  final encontrada pelos autores variou entre 0,05 e 0,13, sendo esta fase rapidamente consumida para dar origem à bainita. Logo, apesar da grande mudança de fração volumétrica inicial de austenita, controlada pela temperatura de têmpera, os autores não conseguiram evitar sua decomposição durante o revenimento. Sabe-se que maiores temperaturas de têmpera levam a um maior tamanho da austenita retida (SHI et al., 2022). Entretanto, há um limite, a partir do qual a austenita não consegue mais ser estabilizada devida à quantidade de carbono disponível na martensita (De Knijf et al., 2015). Liu et al. (2018), analisando as propriedades mecânicas do aço Fe-0,3C-3Mn-1.5Si submetido a tratamento T&P, mostram que a temperatura que maximiza as propriedades mecânicas não é a temperatura ótima de têmpera, descrita por Speer et al. (2004), Clarke et al. (2008). As possíveis causas para a temperatura ótima de têmpera não ser a ideal para os resultados de teste mecânico realizados por Liu et al. (2018) são: (i) menor estabilidade mecânica devida a um menor teor em carbono na austenita retida; e (ii) heterogeneidade na distribuição do carbono na austenita devida ao baixo coeficiente de difusão do carbono em  $\gamma$ , comparado ao do carbono em  $\alpha'$ .

Visto que, no presente trabalho, a temperatura de têmpera de 115 °C seja menor do que a temperatura ótima de têmpera calculada (131 °C), seria esperado que toda a austenita retida fosse estabilizada termicamente. Entretanto, a fração de austenita decomposta durante a têmpera final mostra que ou o carbono não foi homogeneizado dentro dos blocos da austenita, levando à transformação parcial da mesma, e/ou não houve carbono o suficiente para a estabilização térmica de toda a austenita. O menor aporte de carbono para a austenita pode ser justificado pela combinação de menor fração volumétrica de martensita e pela formação de carbonetos secundários precipitados na martensita, como observado nas micrografias, consumindo parte do carbono que poderia difundir para a austenita. A fim de se esclarecer esses pontos, a próxima seção foca na simulação e nos

parâmetros que mais afetam os comportamentos observados experimentalmente.

### 8.5.3 Cinética de partição de carbono para diferentes tamanhos de austenita retida

Diante dos resultados negativos, mostrados no capítulo anterior, das condições de partição CCE e CCE $\theta$  com equilíbrio entre  $\alpha'$  e  $\theta$  determinado pelo ortoequilíbrio, estas não foram aqui simuladas. Para se determinar o tamanho dos blocos de austenita e martensita, foram realizadas medidas da largura da austenita após o tratamento de revenimento. O autor está ciente de que a medida da largura dos blocos de austenita retida após o revenimento está sujeito a diferenças do real tamanho de  $\gamma_R$ , pois eventual reação bainítica que possa vir a ocorrer nos blocos de austenita tendem a diminuir seu tamanho. Entretanto, não foi possível realizar a medida dos blocos de austenita de forma in-situ, visto que o resfriamento até a temperatura ambiente levaria à transformação de mais  $\gamma_R$ , diminuindo assim o seu tamanho. Como as simulações de partição de carbono aqui mostradas são unidimensionais, tomou-se a medida do menor comprimento da austenita retida, visto que a menor dimensão permite o menor caminho para o carbono difundir e homogeneizar na austenita retida. Por conta da simetria, apenas metade da austenita e da martensita são mostrados nos perfis de carbono.

A Figura 73 apresenta o tamanho da austenita retida em um gráfico tipo violino, onde a linha preta horizontal representa a média dos valores encontrados e a largura da região acinzentada representa a densidade de blocos/filmes de austenita com determinada largura. As médias de largura da austenita são de: 233, 351, 549 e 917 nm para as condições  $T_T20$ ,  $T_T55$ ,  $T_T85$  e  $T_T115$ , respectivamente. Nota-se que a maior densidade de valores se encontra próximo da média nas condições  $T_T20$  e  $T_T55$ , enquanto que a média se afasta da região de maior densidade para as demais condições. Isso se deve ao fato de que há a presença de austenitas com tamanho grosseiro nas condições de maior  $T_T$ , como é possível observar para uma pequena população de austenita com largura maior que 2.5  $\mu\text{m}$  para a condição  $T_T115$ . A média da largura dos blocos de austenita foi utilizada para a simulação da partição de carbono. A largura da martensita foi obtida a partir da fração volumétrica de austenita retida e de seu tamanho de acordo com a Equação (8.1), a fim de se manter o equilíbrio de massa para o cálculo das simulações (NISHIKAWA, 2018).

$$w_\alpha = w_\gamma \left( \frac{1}{f_\gamma} - 1 \right) \quad (8.1)$$

onde  $w_\alpha$  e  $w_\gamma$  são a largura da martensita e austenita, respectivamente, e  $f_\gamma$  é a fração de austenita retida.

A Figura 74 apresenta o perfil de carbono entre a martensita e a austenita obtidos através de simulação da partição de carbono durante o revenimento à 250 °C. Foi utilizado

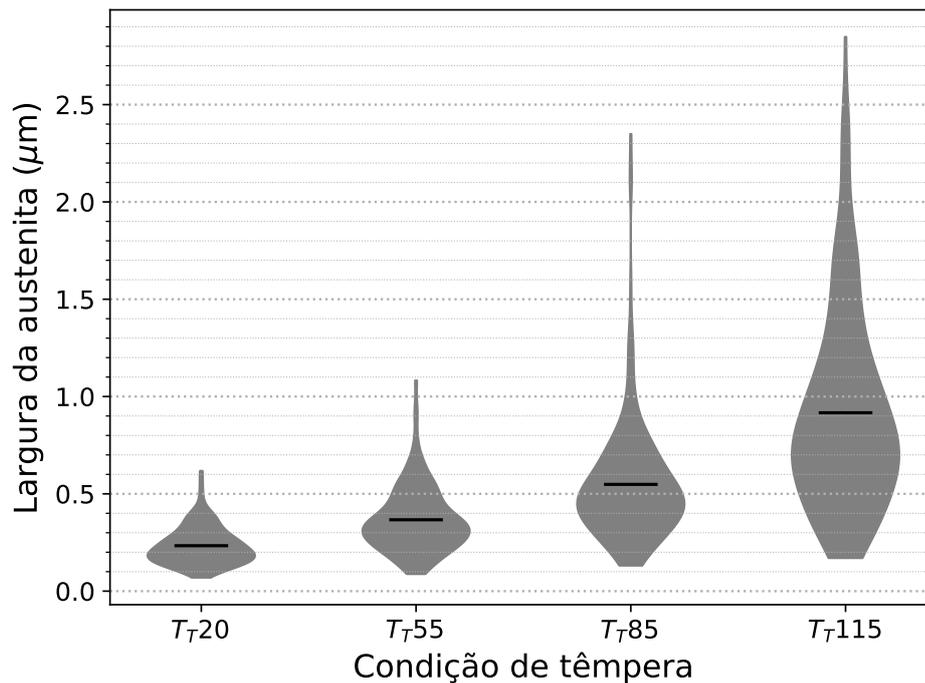


Figura 73 – Gráfico de violino (violin plot) mostrando a média (linha preta horizontal) e a densidade de tamanho de blocos e filmes de austenita retida. Foram realizadas medidas apenas na menor secção da austenita, num total de no mínimo 300 blocos/filmes de austenita por medida.

Fonte: Própria do autor.

o modelo  $CCE\theta$ , em que o potencial químico do conjunto  $\alpha'$  e  $\theta$  é determinado pelo paraequilíbrio entre estas fases ( $\approx 31 \text{ kJ mol}^{-1}$ , vide Tabela 7). Inicialmente é formado um pico de carbono na interface da austenita, atingindo valores de  $\approx 2,1\%$  p, ao passo que a martensita perde carbono de forma mais homogênea. Isso se deve à diferença de velocidade de migração do carbono entre  $\alpha'$  e  $\gamma$ . Com a continuidade do isotérmico, o carbono difunde para regiões mais internas da austenita, alargando o pico do perfil de carbono nessa fase. Nota-se que a homogeneização da distribuição de carbono na austenita é atingida apenas nas condições  $T_{T20}$  e  $T_{T55}$  (Figs. 74a e 74b), enquanto que o teor em carbono na martensita não atinge o valor zero. Isso mostra que o carbono disponível na martensita é mais que o suficiente para enriquecer a fração volumétrica de austenita retida. Entretanto, essa homogeneização é alcançada apenas para tempos maiores que  $10^3$  s, enquanto que o tempo do experimento de revenimento utilizado no presente capítulo foi de apenas 300 s.

Por outro lado, para as condições  $T_{T85}$  e  $T_{T115}$ , a homogeneização na austenita não é alcançada mesmo para tempos de até  $10^4$  s. A martensita é completamente decarbonetada para tempos maiores que  $10^3$  s, enquanto que o teor máximo de carbono na austenita diminui devido à menor fonte de carbono disponível. Note que na condição  $T_{T115}$ , a região mais interna da austenita não é nem mesmo enriquecida devido a maior

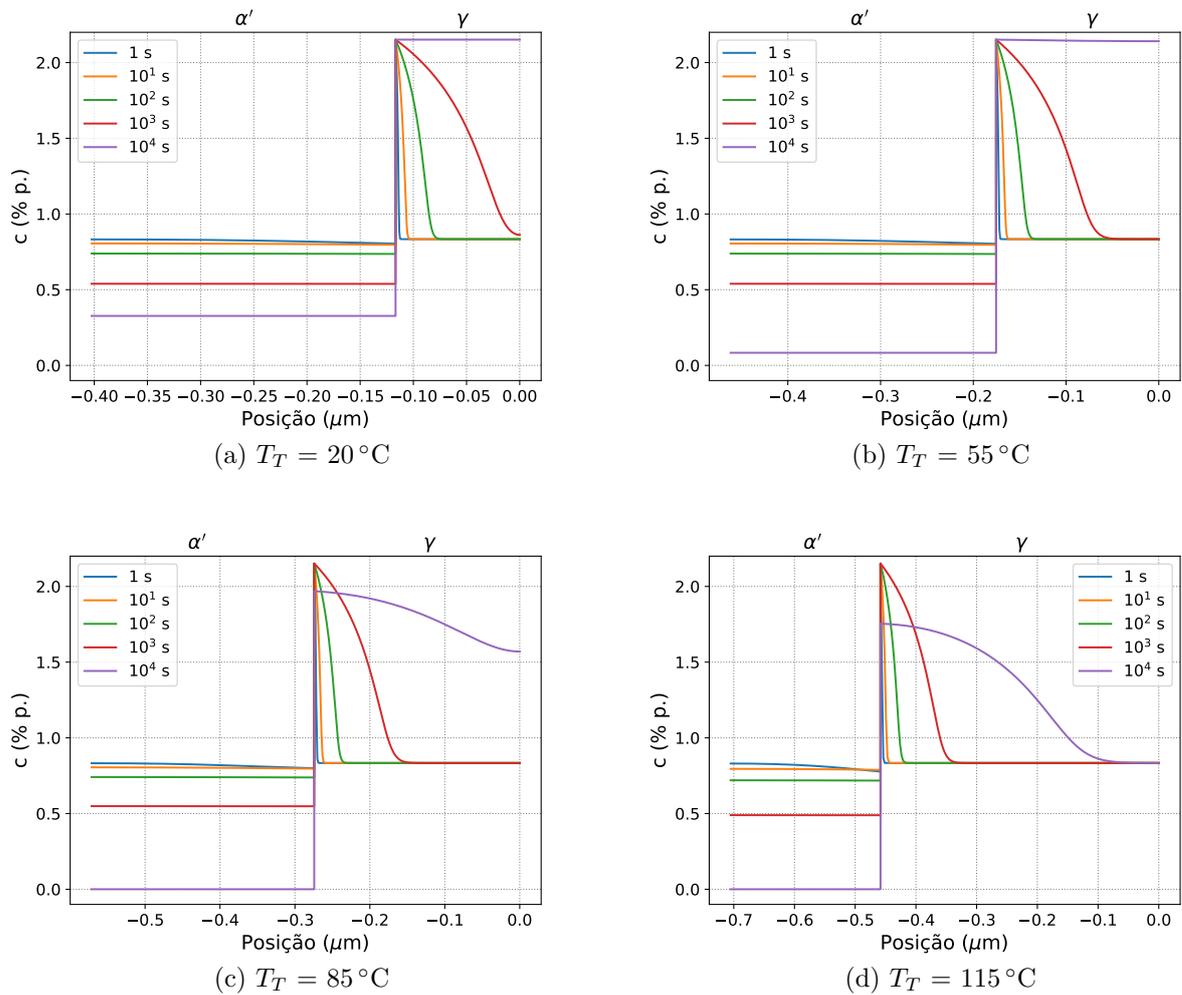


Figura 74 – Perfil de concentração em carbono (% p.) entre  $\alpha' + \theta$  e a austenita para determinados tempos de tratamento isotérmico de revenimento à 250 °C. Esta simulação considera o modelo  $CCE\theta$  na condição de paraequilíbrio entre a martensita e o carboneto  $\theta$  ( $\mu_C^{\alpha'+\theta, para} = \approx 31\text{ kJ mol}^{-1}$ ) para a condição: (a)  $T_T = 20\text{ °C}$ , (b)  $T_T = 55\text{ °C}$ , (c)  $T_T = 85\text{ °C}$  e (d)  $T_T = 115\text{ °C}$ .

Fonte: Própria do autor

distância para a difusão do carbono, fazendo com que a  $M_S$  nessa região continue a mesma. Assim, espera-se que durante a têmpera final, essa região se transforme em martensita a uma temperatura próxima à temperatura da primeira. Essa análise corrobora com os observados experimentalmente, pois essa foi a única condição em que foi observada transformação martensítica após o revenimento.

A Figura 75 mostra de forma mais clara o teor médio de carbono no conjunto  $\alpha' + \theta$  e na austenita durante a simulação. Nota-se que a cinética de enriquecimento em carbono na austenita é menor com o aumento da temperatura de têmpera (Fig. 75a). Apesar das condições  $T_T20$  e  $T_T55$  atingirem o mesmo teor em carbono médio na austenita, a menor largura de  $\gamma$  da condição  $T_T20$  faz com que esta se homogenize mais rapidamente. Além disso, o teor médio de carbono para as condições  $T_T85$  e  $T_T115$  é visivelmente menor do que nas outras condições. Em contrapartida, o teor em carbono no conjunto  $\alpha' + \theta$  chega à zero para essas condições (Fig. 75b). O valor zero para o teor em carbono do constituinte  $\alpha' + \theta$  pode ser entendido como uma dissolução dos carbonetos presentes na martensita (TOJI; MIYAMOTO; RAABE, 2015; NISHIKAWA, 2018; NISHIKAWA et al., 2019).

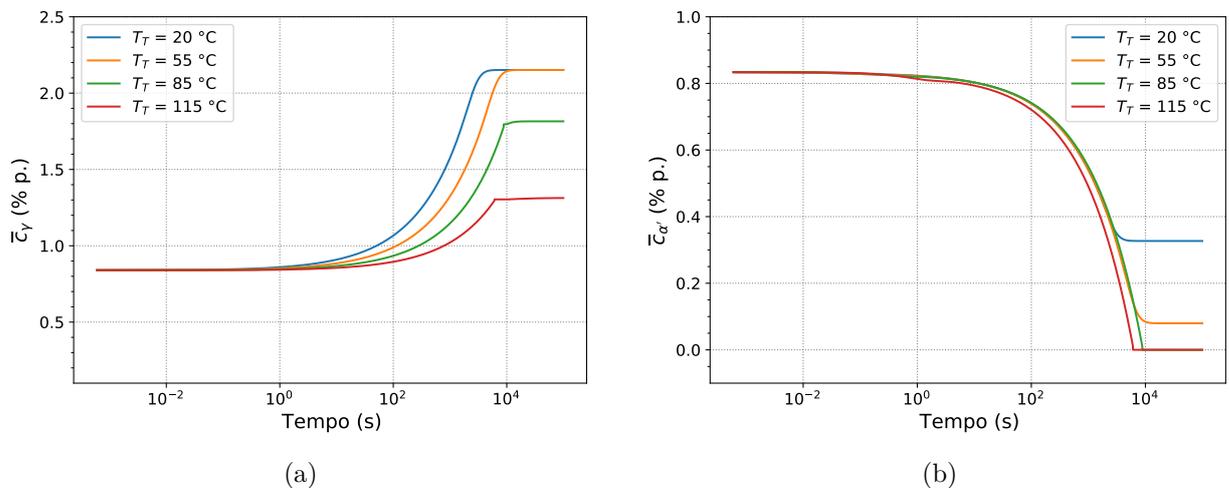


Figura 75 – Teor em carbono médio na (a) austenita e (b) martensita simulados para um revenimento à 250 °C considerando o modelo  $CCE\theta$  em paraequilíbrio.

Fonte: Própria do autor

Tomando-se o teor médio de carbono na austenita retida obtido por simulação e considerando que não há partição de elementos substitucionais durante o revenimento, foi calculada a temperatura  $M_S$  da austenita em cada momento da simulação. A Figura 76 apresenta a temperatura  $M_S$  calculada a partir do teor médio de carbono na austenita obtido através de simulação durante o revenimento. Para o cálculo da  $M_S$ , foi utilizada a equação de Bohemen (2012) que considera que o carbono influencia de forma exponencial a  $M_S$ . Também foi considerado que não há partição de elementos substitucionais, logo, a composição dos elementos substitucionais é a mesma calculada à 865 °C (Tabela 6).

Obviamente, as curvas apresentam comportamento inverso ao da composição média em carbono, visto que apenas este elemento está variando com o tempo e que isso diminui a  $M_S$ . Após o fim da simulação, nota-se que apenas a condição  $T_T 115$  apresenta  $M_S$  acima da temperatura ambiente.

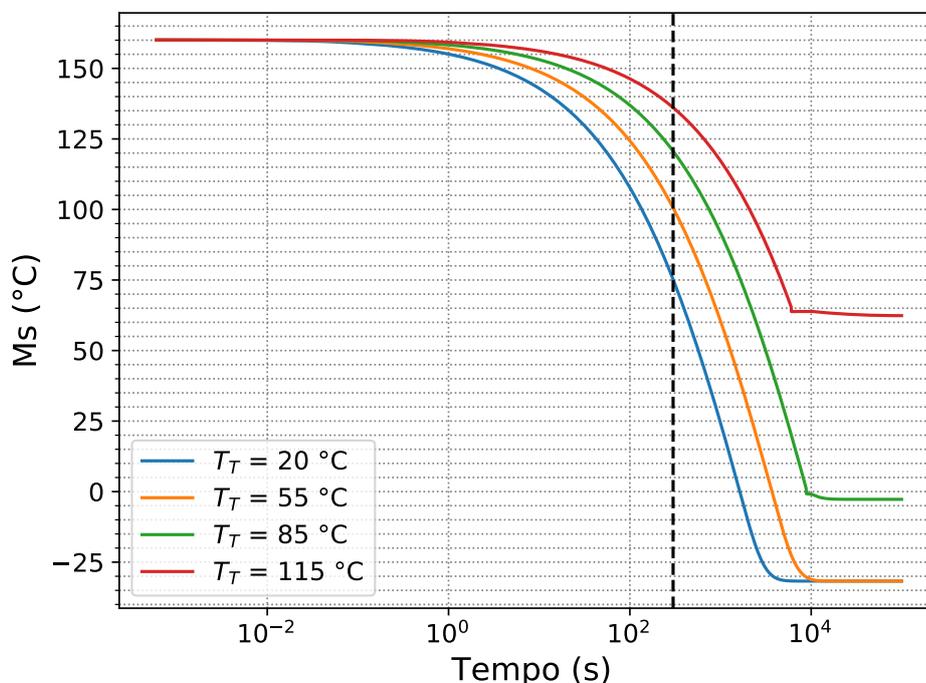


Figura 76 – Temperatura de início da transformação martensítica calculada a partir do teor médio em carbono na austenita obtido por simulação durante o tratamento de revenimento à 250 °C. Esta simulação considera  $\mu_C^{\alpha'+\theta, para} = \approx 31 \text{ kJ mol}^{-1}$ . A linha tracejada vertical indica o tempo de 300 s, maior tempo de revenimento utilizado nos procedimentos experimentais.

Fonte: Própria do autor.

No entanto, para o tempo de revenimento utilizado nos experimentos (300 s), todas as condições ainda apresentam valor da  $M_S$  maior que o da temperatura ambiente, não explicando assim por qual motivo a condição  $T_T 115$  foi a única a apresentar transformação martensítica durante a têmpera final. Duas hipóteses podem ser discutidas a esse respeito: (i) O potencial químico do constituinte  $\alpha' + \theta$  não é estabelecido pelo paraequilíbrio entre a cementita e a martensita, o que seria totalmente plausível caso esses carbonetos sejam de transição; e (ii) O maior enriquecimento na interface da austenita estabiliza seu interior de forma mecânica, evitando sua transformação mesmo com uma  $M_S$  mais alta.

Com o objetivo de se verificar a primeira hipótese, as simulações de partição de carbono entre  $\alpha' + \theta$  e  $\gamma$  foram refeitas. Foram escolhidos potenciais químicos mais elevados para o constituinte  $\alpha' + \theta$  (35 kJ mol<sup>-1</sup> e 40 kJ mol<sup>-1</sup>). Seu valor mais alto do que considerando  $\alpha'$  e  $\theta$  em paraequilíbrio se justifica pelo fato de que valores mais baixos estão mais próximos a uma condição de ortoequilíbrio, enquanto que as baixas

temperatura e tempo de tratamento nos levam a acreditar que apenas carbonetos de transição estejam precipitando durante esse revenimento, como mostrado no Capítulo 7. A Figura 77 apresenta a  $M_S$  calculada a partir do  $\bar{c}_\gamma$  obtido por simulação, considerando  $\mu_C^{\alpha'+\theta} = 35 \text{ kJ mol}^{-1}$  (linhas tracejadas) e  $\mu_C^{\alpha'+\theta} = 40 \text{ kJ}$  (linhas sólidas). Note que o aumento de  $\mu_C^{\alpha'+\theta}$  não só acelera a migração de carbono para a austenita, como diminui a  $M_S$ . Dessa forma, percebe-se que a energia do carboneto influencia diretamente na extensão e cinética de enriquecimento em carbono da austenita, sendo que os resultados simulados considerando  $\mu_C^{\alpha'+\theta} = 35 \text{ kJ mol}^{-1}$  se mostram mais próximos aos obtidos experimentalmente.

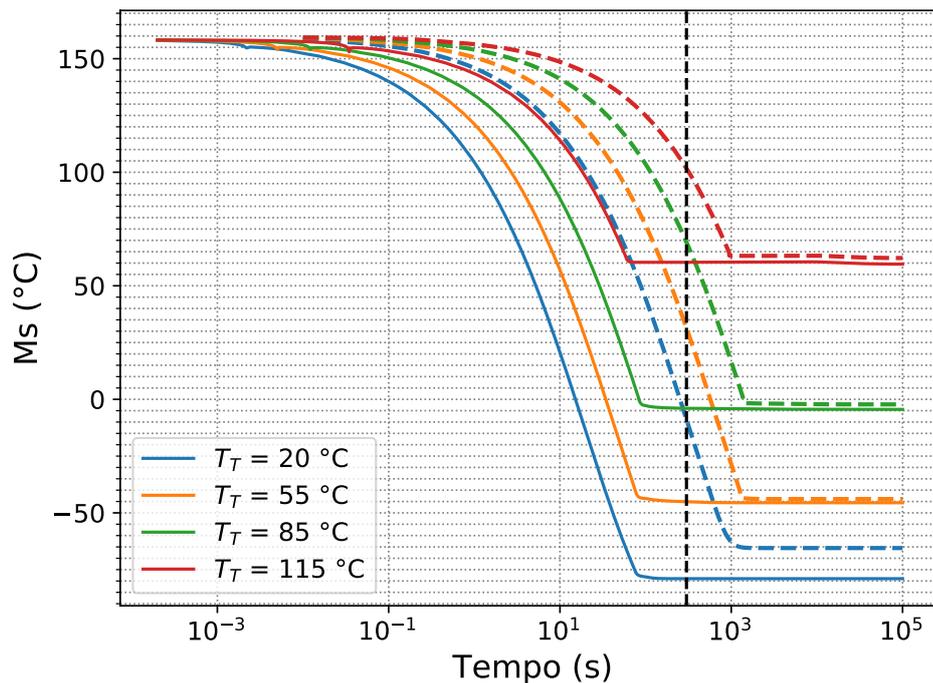


Figura 77 – Temperatura de início da transformação martensítica calculada a partir do teor médio de carbono na austenita obtido por simulação durante o tratamento de revenimento à 250 °C. Esta simulação considera  $\mu_C^{\alpha'+\theta} = 35 \text{ kJ mol}^{-1}$  (linhas tracejadas) e  $\mu_C^{\alpha'+\theta} = 40 \text{ kJ mol}^{-1}$  (linhas sólidas). A linha tracejada vertical de cor preta indica o tempo de 300 s, maior tempo de revenimento utilizado nos procedimentos experimentais.

Fonte: Própria do autor.

Por outro lado, na condição  $T_T 85$ , a  $M_S$  calculada no tempo de 300 s é maior que a temperatura ambiente (considerando  $\mu_C^{\alpha'+\theta} = 35 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Essa observação pode ser justificada pela estabilização mecânica da austenita, pois ao ser enriquecida nas extremidades, acaba por evitar com que seu núcleo se transforme. A medida que essa camada estabilizada diminui e/ou o volume de austenita não enriquecida aumenta, o potencial para a transformação martensítica aumenta, como foi o caso da condição  $T_T 115$ . Dessa forma, acredita-se que tanto o  $\mu_C^{\alpha'+\theta}$  é diferente do determinado pelo paraequilíbrio entre  $\alpha'$  e  $\theta$ , como o enriquecimento dos blocos de austenita retida próximo a interface

evita a transformação de seu núcleo para a condição  $T_T85$ .

## 8.6 Conclusões

O presente capítulo avaliou a influência da temperatura de têmpera na cinética de partição de carbono. Para isso, foram utilizados experimentos de dilatométrica, difração síncrotron de raios X de alta energia e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados foram discutidos com base na literatura e na simulação de partição de carbono. Dessa forma, os seguintes tópicos podem ser concluídos:

1. Há a geração de um gradiente térmico na amostra durante a primeira têmpera, fazendo com que haja a necessidade de permanência na temperatura final a fim de se obter a completa transformação martensítica para a temperatura de têmpera escolhida. Para o volume de material utilizado, 4 mm de diâmetro por 10 mm de comprimento, tempos de  $\approx 30$  s são o suficiente para não se detectar mudanças significativas na estrutura das fases;
2. O parâmetro de rede da austenita retida diminui com a diminuição da temperatura de têmpera. Esse fenômeno decorre das tensões compressivas aplicadas pela transformação martensítica, que aumenta em volume com a diminuição da temperatura de têmpera;
3. O aumento da temperatura de têmpera diminui o aporte de carbono para a austenita retida, ocasionando a parcial transformação para a condição  $T_T115$ ;
4. O enriquecimento em carbono próximo às interfaces dos blocos de austenita retida podem fazer com que esta estabilize mecanicamente seu interior, evitando a transformação mesmo que seu interior não seja enriquecido em carbono;
5. A consideração de paraequilíbrio entre cementita e martensita não explica os resultados finais de fração volumétrica de austenita. Entretanto, a consideração de um potencial químico maior leva a uma redução da  $M_S$  para um mesmo tempo de tratamento, explicando a transformação parcial na última têmpera para a condição previamente temperada a 115 °C.

## 9 EVOLUÇÃO DA AUSTENITA RETIDA DURANTE REVENIMENTO EM AQUECIMENTO CONTÍNUO VIA DIFRAÇÃO SÍNCROTRON DE RAIOS X DE ALTA ENERGIA

### 9.1 Motivação

Como visto anteriormente, os fenômenos de revenimento dependem tanto da temperatura como do tempo, sendo que alguns fenômenos se iniciam durante a etapa de aquecimento e se completam apenas durante a etapa isotérmica. Assim, torna-se difícil o entendimento sobre estes fenômenos e sobre sua relação com a partição de carbono entre a austenita e a martensita. Além disso, a escolha da combinação entre temperatura e tempo está diretamente relacionada ao custo de produção, desejando-se sua redução e/ou ajuste em processos já existentes. Este capítulo finaliza a presente tese explorando o comportamento da austenita retida durante um aquecimento contínuo a uma taxa constante de  $10^{\circ}\text{C s}^{-1}$ , — mesma taxa de aquecimento utilizada ao longo de todo o trabalho — encontrando as temperaturas limites para o enriquecimento em carbono da austenita e para a sua decomposição. Aqui, foram utilizadas as técnicas de dilatométrica e DSRX de alta energia *in situ*. Como resultado é mostrado que o alívio de tensões diminui a anisotropia da austenita, previamente introduzida pela transformação martensítica incompleta durante a etapa de têmpera. A maior taxa de enriquecimento em carbono foi encontrada à  $370^{\circ}\text{C}$ , enquanto que a  $466^{\circ}\text{C}$  a austenita apresenta seu maior percentual em carbono.

### 9.2 Introdução

O conceito do tratamento T&P já mencionado anteriormente é o de enriquecimento da austenita retida através da difusão do carbono previamente presente na martensita supersaturada (SPEER et al., 2003). Esse processo, de acordo com Speer et al. (2004), ocorre em duas etapas de ciclo térmico: (i) têmpera a partir de uma temperatura de completa ou parcial austenitização até uma temperatura entre a  $M_S$  e  $M_f$  do material, possibilitando a formação de uma fração volumétrica controlada das fases martensita e austenita retida, seguido de (ii) tratamento isotérmico a uma temperatura igual ou superior à temperatura de têmpera. A literatura tem mostrado que tempos de partição tão curtos quanto 300 s a temperaturas entre  $300\text{-}400^{\circ}\text{C}$  promovem razoável enriquecimento em carbono da austenita retida (CELADA-CASERO et al., 2019; AYENAMPUDI et al., 2019). Entretanto, reações competitivas, tais como carbonetos de transição e formação de bainita, diminuem a quantidade de carbono que pode difundir para a austenita e até

mesmo diminuem sua fração volumétrica (NISHIKAWA et al., 2019; ZHANG et al., 2021).

Estas reações são ainda mais difíceis de controlar em aços de alto teor em carbono, pois estes aços apresentam elevada tendência à precipitação de carbonetos (TOJI et al., 2014; TOJI; MIYAMOTO; RAABE, 2015; HAJYAKBARY et al., 2016; NISHIKAWA et al., 2018; ALLAIN et al., 2017). Assim, ciclos térmicos similares àqueles utilizados em aços de baixo carbono tendem a induzir fases indesejáveis e, assim, diminuir a fração de austenita estabilizada. O Capítulo 6 mostrou que o aço AISI 52100 modificado com adição de silício e manganês mantém a austenita estável em tratamentos de revenimento a temperaturas de até 300 °C, enquanto a cementita começa a se formar nas interfaces  $\gamma/\alpha'$  a 400 °C.

O enriquecimento da austenita a partir da partição de carbono pode ser medida por DRX, onde o teor de carbono é calculado a partir de uma relação direta entre a composição química da austenita e do seu parâmetro de rede. Entretanto, durante a têmpera, e consequente formação de martensita, ocorre uma expansão no material, gerando tensões compressivas na austenita remanecente. Essa tensão pode afetar o parâmetro de rede da austenita, diminuindo-o quanto maior a fração de martensita formada (EPP, 2014). Além disso, essa tensão gerada aumenta com o aumento no teor em carbono da martensita. Allain et al. (2018) estudaram as tensões internas na austenita ocasionadas pela transformação martensítica, mostrando que essa tensão gera certo grau de estabilização na austenita. Os autores também detalharam a determinação do teor em carbono na austenita por meio de difração de raios X, mostrando que o cálculo pode ser comprometido se tal tensão não é levada em conta. Hidalgo, Findley e Santofimia (2017) sugeriram que essa tensão hidrostática gerada estabiliza a austenita termicamente, diminuindo sua  $M_S$ . Além disso, afirmaram que o revenimento da martensita auxilia no processo de decomposição da austenita. Dessa forma, o erro no teor de carbono calculado a partir do parâmetro de rede da austenita deformada é normalmente balanceado pelo incremento na estabilização da austenita retida ocasionado devido as tensões hidrostáticas aplicadas na mesma. Logo, a evolução da austenita retida durante o revenimento é influenciada também pelos fenômenos envolvendo a martensita.

Com o objetivo de se medir com precisão o teor em carbono da austenita, primeiramente determinamos os fatores que influenciam o seu cálculo e apresentamos uma alternativa de metodologia corrigida, permitindo o entendimento do comportamento da austenita durante um dado tratamento térmico. Dessa forma, o presente capítulo investiga a evolução da austenita retida durante o revenimento em aquecimento contínuo no aço AISI 52100 modificado com adição de silício e manganês. Para isso, medidas de dilatométrica e difração síncrotron de raios X de alta energia foram utilizadas. Os resultados mostram aspectos da evolução da austenita retida através de análises de parâmetro de rede, FWHM, fração volumétrica de fases e anisotropia da rede cristalina.

### 9.3 Materiais e métodos

O material e seu estado inicial são os mesmos apresentados na Seção 6.3.1 e Figs. 24 e 25. A composição química do aço e da austenita retida calculados usando o método CALPHAD são mostrados na Tabela 6.

Difração síncrotron de raios X de alta energia foi realizada durante um ciclo térmico simples de aquecimento contínuo a uma taxa de aquecimento constante de  $10^\circ\text{C s}^{-1}$  até  $700^\circ\text{C}$ . A taxa de aquisição das imagens de difração foi de 10 imagens por segundo, fornecendo uma resolução de  $\pm 1^\circ\text{C}$  nas imagens de difração. Todos os outros parâmetros experimentais para a difração síncrotron são os mesmos mostrados na Seção 7.3.2.2. Os anéis de difração obtidos foram integrados ao longo do ângulo azimutal completo ( $360^\circ$ ) usando o software livre *Fit2D* para obter difratogramas em 1D (HAMMERSLEY et al., 1996; HAMMERSLEY, 2004). A posição do pico, FWHM e área sob o pico foram extraídos após refinamento dos picos individuais usando uma função pseudo-Voigt com o uso do software *HighScore Plus*. Os valores de FWHM medidos foram subtraídos dos valores de FWHM da amostra padrão LaB<sub>6</sub>. A fração volumétrica de austenita foi determinada seguindo a metodologia descrita por Faria (2014) e Escobar et al. (2017).

O parâmetro de rede da austenita foi calculado de duas maneiras: (i) como uma média do cálculo do parâmetro de rede a partir da posição de diferentes picos austeníticos; e (ii) levando-se em conta a anisotropia da austenita causada pela formação de martensita supersaturada em carbono. Este último método será explicado no decorrer da próxima seção, mas se baseia no processamento de dados detalhado por Allain et al. (2018).

### 9.4 Resultados e Discussão

A Figura 78 apresenta o comportamento dilatométrico durante o aquecimento contínuo da amostra previamente temperada. A curva em vermelho representa a derivada da dilatação em relação a temperatura. Como algumas transformações observadas na curva de dilatometria geram contrações ou expansões que se somam à expansão térmica linear, torna-se confuso se referir ao efeito dessas transformações. Assim, optou-se por designar contração e expansão de acordo com a curva da derivada da dilatação em relação ao tempo, que representa a taxa de expansão do material em relação a temperatura. Foram destacadas faixas de temperaturas a partir das observações dos resultados da evolução da fração volumétrica de austenita retida, como será mostrado mais a frente. Essas faixas, ou estágios, foram denominados de A à D e compreendem às faixas de temperatura de: A  $\rightarrow$  ( $140 - 225^\circ\text{C}$ ), B  $\rightarrow$  ( $240 - 370^\circ\text{C}$ ), C  $\rightarrow$  ( $380 - 470^\circ\text{C}$ ) e D  $\rightarrow$  ( $480 - 700^\circ\text{C}$ ).

Nota-se que a amostra apresenta uma pequena expansão a  $\approx 100^\circ\text{C}$ , seguida de uma contração a  $\approx 150^\circ\text{C}$  (estágio A). Essa taxa de contração chega a sua taxa máxima

a  $\approx 200^\circ\text{C}$ , temperatura em que ocorre a segregação de carbono para as discordâncias da martensita, como visto no Capítulos 6 e 7. Com o aumento da temperatura, a curva dilatométrica mostra nova expansão até  $360^\circ\text{C}$  (estágio B), seguido de uma nova contração no estágio C. A partir de  $460^\circ\text{C}$  a contração se intensifica (estágio D) atingindo uma taxa máxima de contração a  $\approx 520^\circ\text{C}$ . Enquanto a primeira contração foi anteriormente ligada à segregação de carbono na martensita e, conseqüentemente, diminuição da tetragonalidade da mesma, a segunda contração, ocorrendo nos estágios C e D, é relacionada à precipitação de cementita. Nenhum outro fenômeno, tal qual precipitação de bainita ou enriquecimento/empobrecimento em carbono na austenita pode ser observado de forma tão clara na curva de dilatometria.

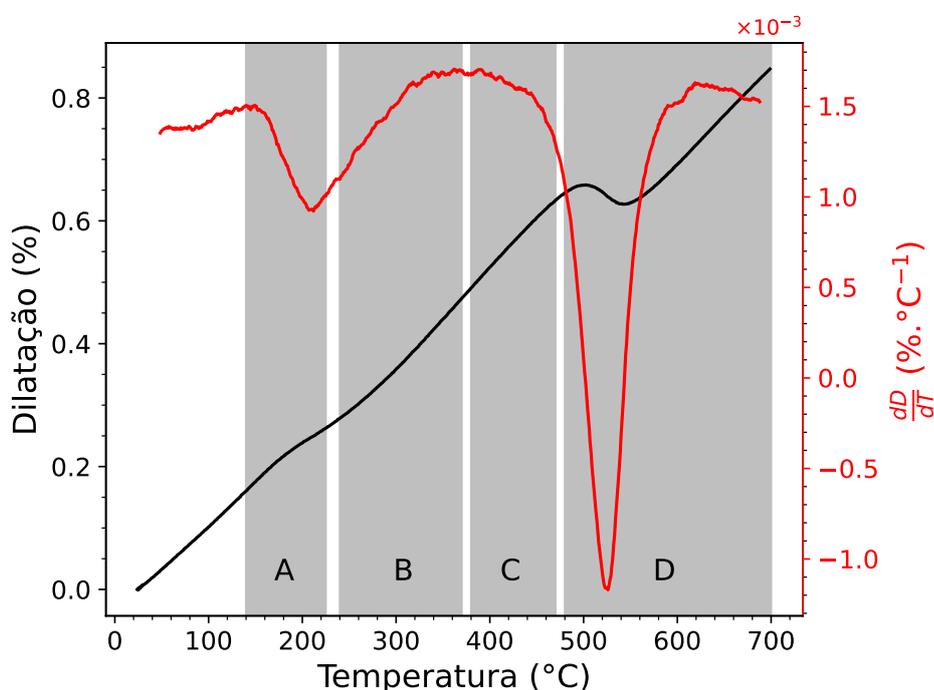


Figura 78 – Comportamento dilatométrico e derivada da dilatação em relação a temperatura durante aquecimento contínuo até  $700^\circ\text{C}$  a uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C s}^{-1}$ .

Fonte: Própria do autor.

A Figura 79 apresenta os padrões de difração obtidos durante o aquecimento contínuo até a temperatura de  $700^\circ\text{C}$ . A Fig. 79a apresenta um mapa de intensidades de difração, onde cada linha horizontal corresponde a um padrão de difração obtido a uma dada temperatura. De acordo com a barra de intensidades, os picos das famílias de planos difratados apresentam coloração mais próxima ao vermelho, enquanto o *background* apresenta coloração mais próxima ao azul. As posições dos picos  $\{111\}_\gamma$ ,  $\{200\}_\gamma$  e  $\{220\}_\gamma$  são indicadas como linhas tracejadas de cor preta. Essas posições foram determinadas após refino dos padrões de difração. Nota-se que todos os picos apresentam incremento na distância interplanar com o aumento da temperatura. Entretanto, pode ser observado

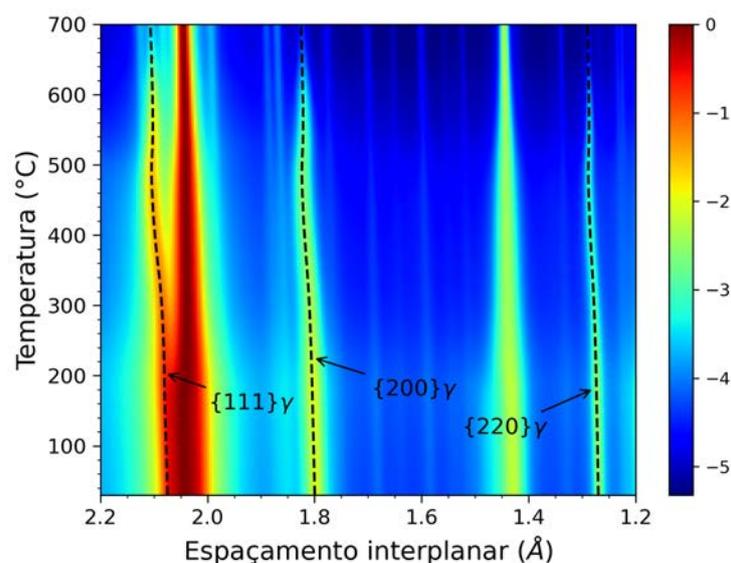
que a 200 °C os picos austeníticos apresentam um aumento ainda maior, fazendo com que ocorra a deconvolução entre os picos  $\{111\}_\gamma$  e  $\{110\}_{\alpha'}$ . Como já mencionado por Epp (2014) e Cheng et al. (1990), a transformação martensítica reduz o parâmetro de rede da austenita devido à aplicação de tensões hidrostáticas nesta última. Logo, supõe-se que o aumento do espaçamento interplanar com o aumento da temperatura ocorre devido a uma combinação de três fatores: enriquecimento em carbono, alívio de tensões e expansão térmica.

A Fig. 79b apresenta os padrões de difração obtidos a temperaturas específicas durante o aquecimento contínuo, como indicado pelo valor da temperatura no lado direito. As barras verticais coloridas se referem as posições das reflexões das fases cementita ( $\theta$ ), martensita ( $\alpha'$ ) e austenita ( $\gamma$ ). Nota-se que os pequenos picos de cementita, antes escondidos no *background*, se tornam cada vez mais definidos com o aumento da temperatura. Além disso, a intensidade dos picos da austenita diminui a elevadas temperaturas, indicando sua decomposição.

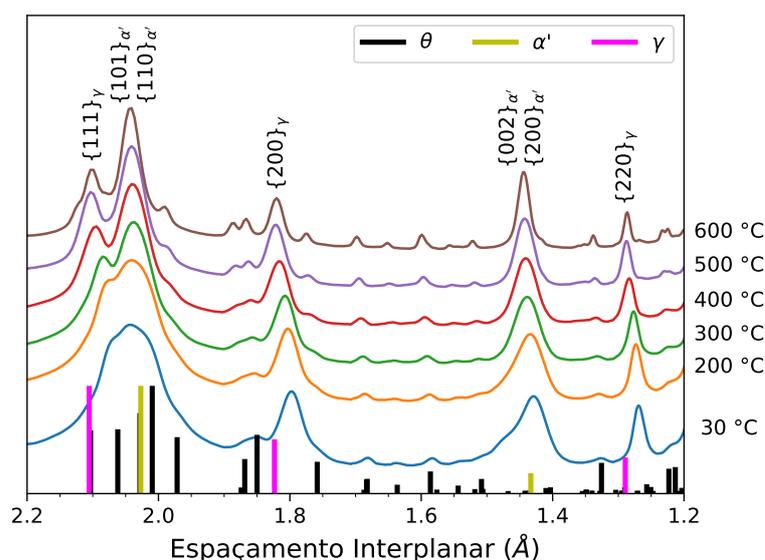
A Figura 80 mostra a evolução da fração volumétrica e do parâmetro de rede da austenita durante o revenimento em aquecimento contínuo. Na Fig. 80a, é possível observar que a austenita apresenta diferentes estágios de decomposição: uma pequena decomposição a  $\approx 160$  °C (estágio A), outra pequena decomposição a  $\approx 220$  °C (estágio B) e a  $\approx 380$  °C (estágio C) e o início de sua completa decomposição a  $\approx 480$  °C (estágio D), atingindo uma fração volumétrica de  $\approx 0,03$  a 700 °C. A Figura 80b apresenta a evolução do parâmetro de rede da austenita durante o aquecimento contínuo. A linha preta e a área acinzentada correspondem à média aritmética e ao desvio padrão do  $a_\gamma$  calculado a partir dos picos  $\{111\}_\gamma$ ,  $\{200\}_\gamma$ ,  $\{220\}_\gamma$ ,  $\{311\}_\gamma$  e  $\{222\}_\gamma$ . A linha verde corresponde a derivada da média de  $a_\gamma$  em relação a temperatura, traduzido como a taxa de mudança do parâmetro de rede da austenita em relação à temperatura. A linha vermelha representa a expansão térmica linear da austenita livre de tensões. Para se obter esta curva, foram utilizados os dados do parâmetro de rede da austenita durante a têmpera a partir de 865 °C. Estes dados foram fitados com a equação desenvolvida por Bohemen (2013) (Eq. (7.2)), como já descrito na Seção 7.3.2.2. A seta de ponta dupla, de cor azul, indica a diferença que há entre o parâmetro de rede esperado para uma austenita livre de tensões e o valor medido.

A partir da Figura 80b é possível notar que  $a_\gamma$  aumenta a uma taxa constante até  $\approx 200$  °C. A taxa de expansão do parâmetro de rede da austenita então aumenta, atingindo um máximo a  $\approx 370$  °C. Com o aumento da temperatura, a taxa de expansão diminui até atingir valor zero a  $\approx 500$  °C. O aumento da temperatura leva então a uma contração da austenita, que acelera até aproximadamente  $\approx 510$  °C. Nota-se que o desvio padrão do parâmetro de rede da austenita diminui com o aumento da temperatura. Esse comportamento será explorado com mais detalhes a seguir.

O primeiro estágio de decomposição da austenita (a 200 °C) ocorre sem qualquer



(a)



(b)

Figura 79 – (a) Mapa de intensidade dos padrões de difração obtidos durante revenimento em aquecimento contínuo. Cada linha horizontal corresponde a um padrão de difração. As posições dos picos da austenita são indicadas como linhas tracejadas de cor preta. Essas posições foram determinadas através do refinamento dos padrões de difração. Os valores de intensidade foram normalizados e são mostrados em escala logarítmica para uma melhor observação dos picos de menor intensidade. (b) Padrões de difração de temperaturas específicas durante o aquecimento. A temperatura em que foi obtido cada difratograma é mostrado ao lado direito. As barras coloridas verticais se referem às posições das reflexões das fases cementita ( $\theta$ ), martensita ( $\alpha'$ ) e austenita ( $\gamma$ ) obtida da literatura. O *background* de cada padrão de difração foi movido verticalmente para melhor visualização e interpretação.

Fonte: Própria do autor.

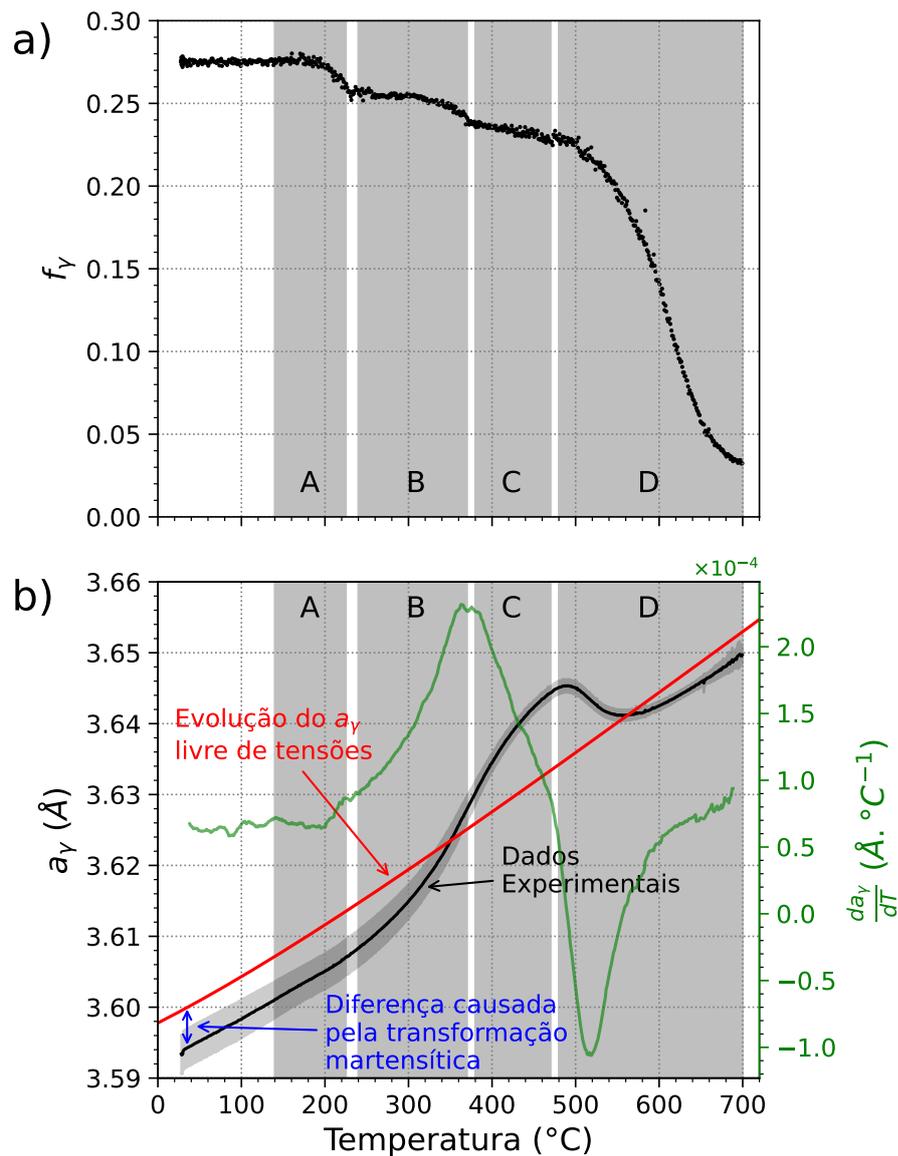


Figura 80 – Evolução da (a) fração volumétrica de austenita e (b) parâmetro de rede da austenita durante revenimento em aquecimento contínuo. A linha sólida de cor preta e a área acinzentada em (b) representam a média e o desvio padrão, respectivamente, do parâmetro de rede calculado a partir dos picos  $\{111\}_\gamma$ ,  $\{200\}_\gamma$ ,  $\{220\}_\gamma$ ,  $\{311\}_\gamma$  e  $\{222\}_\gamma$ . A linha sólida de cor verde representa a derivada da curva em preto, significando a taxa de mudança do parâmetro de rede da austenita com a temperatura. A linha vermelha representa a expansão térmica linear da austenita livre de tensões. A seta de ponta dupla, de cor azul, indica a diferença entre o parâmetro de rede esperado para uma austenita livre de tensões e a obtida experimentalmente à temperatura ambiente.

Fonte: Própria do autor.

mudança do parâmetro de rede que não seja explicada pela simples expansão térmica. No estágio B, quando  $\frac{da_\gamma}{dT}$  e  $\frac{dD}{dT}$  aumentam, há uma leve diminuição de  $f_\gamma$ . Diante disso, supõe-se que ferrita bainítica se forma neste estágio, o que por sua vez atua como fonte de carbono para a austenita, além de gerar uma expansão no material decorrente da transformação  $\gamma \rightarrow \alpha_B$ . No estágio C, há uma inversão do comportamento de enriquecimento em carbono da austenita, onde  $\frac{da_\gamma}{dT}$  diminui. Por fim, no estágio D, a rápida decomposição da austenita, aliado à diminuição do  $a_\gamma$  e à contração da amostra leva a suposição da decomposição da austenita retida no produto eutetóide de cementita + ferrita. Fonseca et al. (2022) mostrou, em um aço ferramenta microsegregado, possuindo 1% p. de Si, que altas temperaturas de revenimento levam ao empobrecimento em carbono da austenita e, conseqüentemente, à sua desestabilização. Os autores também notaram que para as condições em que houve maior desestabilização da austenita devido à perda de carbono, a mesma se transformou durante a têmpera final, ao passo que nas condições de revenimento ainda mais severo (maior temperatura de revenido), o processo de decomposição se iniciou na etapa isotérmica.

Para se analisar o efeito do alívio de tensões durante o revenimento, devemos levar em conta o efeito das tensões que a martensita aplica na austenita durante a têmpera prévia. Durante a transformação martensítica, cada família de planos cristalográficos da austenita é afetado pela tensão hidrostática da martensita de forma diferente. Isso ocorre devido às diferentes constantes elásticas de difração que cada família de planos hkl possui ao longo de uma direção específica (ZHANG et al., 2020). Daymond et al. (1997) e Zhang et al. (2020) mostraram uma relação linear entre o inverso da constante elástica de difração ( $\frac{1}{E_{hkl}}$ ) e o parâmetro de índice de orientação ( $A_{hkl}$ , também chamado de  $\Gamma$ ) para um material submetido a tensão. Os autores relacionaram a inclinação da reta gerada pelo gráfico de  $\frac{1}{E_{hkl}}$  vs  $A_{hkl}$  com a anisotropia da austenita.  $A_{hkl}$  pode ser calculado como mostrado na Eq. (7.1). Como mencionado por Zhang et al. (2020), este parâmetro varia entre 0 e 1/3 para cobrir todas as famílias de planos com orientação randômica e normalmente é representado como três vezes esse valor, isto é, como  $3A_{hkl}$ .

Para uma melhor visualização da geração de anisotropia na austenita, tomemos os resultados de DSRX obtidos durante a têmpera a partir de 865 °C, como mostrado na Fig. 81. Nessa figura é mostrada a evolução da fração volumétrica de austenita e também a evolução de  $a_\gamma$  obtido a partir de diferentes planos cristalográficos, como indicado na legenda da figura. Nota-se que durante o resfriamento, a fração volumétrica de austenita se mantém constante até  $\approx 170$  °C. A partir de então,  $f_\gamma$  diminui rapidamente até atingir  $\approx 0,4$  a 55 °C. Quanto ao parâmetro de rede, nota-se que todos possuem aproximadamente o mesmo valor e diminuem a uma taxa constante até se atingir a temperatura  $M_S$ . O parâmetro de rede, então, apresenta um leve aumento, seguindo de uma contração até a temperatura de têmpera. É possível observar que o parâmetro de rede de cada um dos picos apresenta um comportamento distinto e único logo após o início da transformação martensítica, que ocorre devido a diferentes valores das constante elástica de difração das

diferentes famílias de planos. A observação de uma pequena diferença entre os parâmetros de rede obtidos a alta temperatura pode ser explicada pela presença da fase cementita, que possivelmente gera algum nível de tensão na rede cristalina da austenita. Como não há mudança na fração volumétrica de cementita em relação a de austenita durante o resfriamento, as curvas do  $a_\gamma$  se mantêm com o mesmo comportamento até temperaturas acima da  $M_S$ .

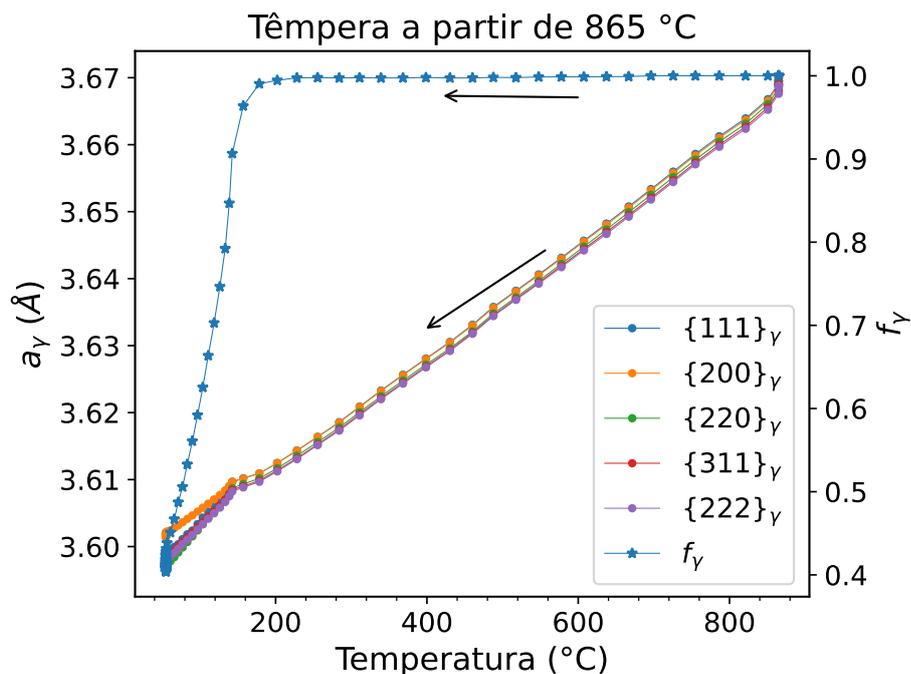


Figura 81 – Evolução do parâmetro de rede da austenita calculado a partir de diferentes famílias de planos cristalográficos e evolução da fração volumétrica de austenita retida durante a têmpera a partir de 865 °C. Dados obtidos utilizando radiação síncrotron de alta energia.

Fonte: Própria do autor.

De forma similar ao mostrado na Figura 44a, a Figura 82 apresenta um plote de  $3A_{hkl} \times a_{hkl}$  para os resultados de difração obtidos em algumas temperaturas. Nesta figura, deve ser dada atenção a duas principais características: (i) as retas se deslocam verticalmente, decorrente da mudança do parâmetro de rede, e (ii) a inclinação das retas tende a diminuir com o aumento da temperatura. Este último comportamento é indicativo da mudança da anisotropia da rede cristalina da austenita, visto que os parâmetros de rede medidos por cada uma das família de planos tendem a assumir um mesmo valor, e assim, gerar uma reta com valor zero de inclinação. Daymond et al. (1997), estudando a austenita expandida em aço austenítico nitretado, também observaram que o parâmetro de rede calculado pela família  $\{200\}_\gamma$  apresenta o maior valor dentre os demais quando medido na região onde a austenita se apresentava deformada.

Tomando-se o módulo do valor da inclinação das retas da Figura 82, i.e.,  $\left| \frac{da_\gamma}{dA_{hkl}} \right|$ ,

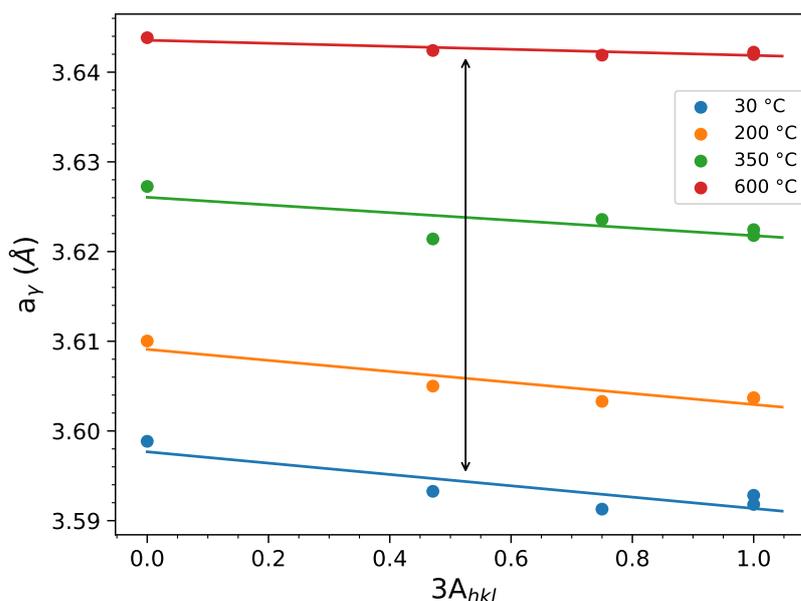


Figura 82 – Plote de  $a_{hkl}$  x  $3A_{hkl}$  para medidas realizadas a determinadas temperaturas. Pontos de mesma cor representam o parâmetro de rede da austenita calculado a uma dada temperatura. As linhas sólidas são regressões lineares dos pontos medidos em cada difratograma.

Fonte: Própria do autor.

podemos analisar qualitativamente o grau de anisotropia da austenita. A Figura 83a mostra a evolução da anisotropia da austenita. Nota-se que há uma leve diminuição até cerca de 180 °C. Esse valor aumenta novamente até  $\approx 220$  °C. A primeira queda parece estar ligada ao alívio de tensões na martensita, que ocorre durante a segregação de carbono para as discordâncias da martensita. O aumento na anisotropia pode estar ligado à formação de ferrita bainítica, que, como uma fase de menor empacotamento atômico, causa uma expansão, aumentando o nível de estresse na austenita retida. Assim, os principais fenômenos que ocorrem no estágio A são perda da tetragonalidade da martensita, ocasionando alívio de tensões, seguido de transformação bainítica.

Durante o estágio B, há uma redução da anisotropia da austenita. Nessa faixa de temperatura, o alívio de tensões da martensita age de forma mais intensa. Concomitantemente aos efeitos da tensão, o parâmetro de rede da austenita aumenta além do previsto pela expansão térmica, sugerindo um enriquecimento em carbono na mesma. Esse efeitos somados resultam na diminuição do grau de anisotropia da austenita. No estágio C, a anisotropia da austenita diminui de forma menos acentuada e continua durante todo o estágio D, atingindo valores próximos a zero a 700 °C.

A evolução da largura a meia altura do pico  $\{311\}_\gamma$  é mostrado na Figura 83b. Nota-se um aumento do FWHM na faixa entre 180 e 230 °C, mesma faixa de formação da bainita e também de aumento da anisotropia da austenita. Logo em seguida, o FWHM

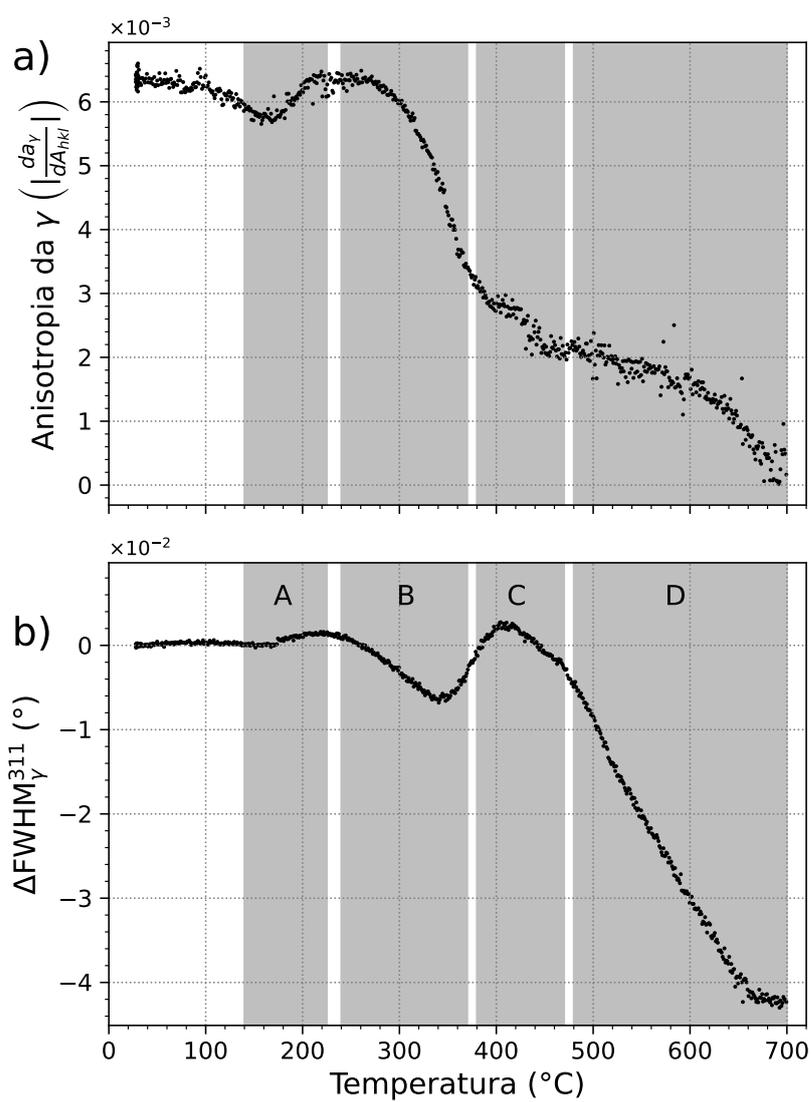


Figura 83 – Evolução do (a) grau de anisotropia da austenita e (b) largura a meia altura do pico  $\{311\}_{\gamma}$  durante o aquecimento contínuo. As figuras possuem os mesmos limites no eixo x e se encontram alinhadas, para efeito de comparação.

Fonte: Própria do autor.

diminui até aproximadamente 340 °C, indicando uma diminuição das tensões internas na austenita, voltando a aumentar o FWHM até  $\approx 400$  °C. Esse novo aumento aparenta estar ligado à formação de bainita, pois sua formação introduz discordâncias na austenita retida.

Outra hipótese é a de que as austenitas apresentando morfologia de filmes e blocos são enriquecidas diferentemente. Xiong et al. (2013) encontraram que a austenita em bloco apresentou maior teor em carbono que a austenita em filme, apesar de que a austenita em filme apresentou maior estabilização mecânica. Os autores mediram o teor em carbono a partir da deconvolução dos picos de austenita, assumindo que os dois picos obtidos como produto da deconvolução do pico austenítico se referiam a dois tipos de austenitas enriquecidas diferentemente. Entretanto, os autores não levaram em conta a influência da tensão/deformação no alargamento desses picos. Comportamento oposto foi reportado por Chang e Bhadeshia (1995), onde os autores afirmaram que a diminuição da espessura dos filmes de austenita levam a um maior teor em carbono, i.e., austenitas em bloco apresentariam menor teor em carbono, contrário ao observado por Xiong et al. (2013). Ambas as observações levam a um aumento do valor do FWHM devido a diferentes teores na austenita em bloco e em filme. Assim, o principal fenômeno ocorrendo no estágio B é o alívio de tensões da martensita, levando a uma diminuição do  $\text{FWHM}_\gamma^{311}$  e da anisotropia da austenita, e o enriquecimento em carbono da austenita de forma heterogênea.

Isso mostra que a análise da anisotropia da austenita, mesmo que qualitativamente, auxilia no entendimento das transformações que ocorrem durante o revenimento. Para calcular o teor em carbono da austenita, alguns fatores foram levados em consideração. O valor do parâmetro de rede medido foi usado como sendo o valor correspondente a 0,5 da regressão linear mostrada na Fig. 82. Esse valor é o menos afetado pelos efeitos de alívio e aplicação de tensões. Observe que o valor de 0,5 é próximo ao do pico  $\{311\}_\gamma$  ( $3A_{311} = 0,471$ ), o que, de acordo com Harjo et al. (2014), é um pico que representa a deformação elástica do material. A diferença de parâmetro de rede entre os valores medidos e o esperado para uma austenita livre de tensões, como mostrado na Fig. 80b, foi descontado e a composição em carbono da austenita foi calculada de acordo com a Equação (7.3). Para efeito de simplificação, assumiu-se que não há partição de substitucionais e que a composição dos elementos substitucionais é a mesma calculada a 865 °C.

A Figura 84 mostra a evolução do teor em carbono na austenita calculado a partir do  $a_\gamma$  medido por DSRX. A linha verde corresponde à derivada dos pontos em preto, e significa a taxa de mudança do teor em carbono na austenita com relação à temperatura. Pode-se observar que o teor em carbono primeiramente diminui de  $\approx 0,70$  para 0,67% p., que pode ser associado com o aumento nas tensões aplicadas na austenita devido à formação de bainita, ao invés da rejeição de carbono da austenita. A austenita enriquece em carbono nos estágios B e C, atingindo um valor máximo de 1,13% p. de C a 466 °C. Esse valor

então diminui até valores próximos a 0,67% p. a 700 °C. A 500 °C, temperatura na qual a austenita começa a se decompor mais rapidamente,  $c_\gamma$  é igual a 1.05% p. O estágio C é claramente diferenciado pela mudança de comportamento de enriquecimento em carbono da austenita, onde  $\frac{dc_\gamma}{dT}$  diminui, após atingir um máximo a  $\approx 370$  °C. No estágio D, o rápido empobrecimento em carbono da austenita leva a sua decomposição em um produto eutetóide de cementita + ferrita.

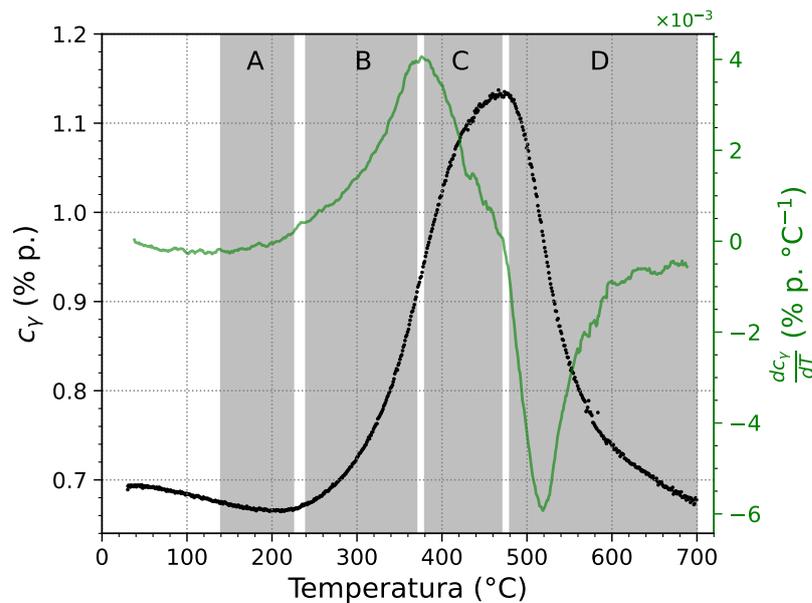


Figura 84 – Evolução do teor em carbono na austenita retida durante o revenimento em aquecimento contínuo. Valores calculados a partir do parâmetro de rede da austenita, obtidos por DSRX, e corrigido para a temperatura ambiente. A linha verde apresenta a taxa de enriquecimento (taxa > 0) ou empobrecimento (taxa < 0) da austenita retida em carbono.

Fonte: Própria do autor.

## 9.5 Conclusão

Neste capítulo foi avaliado o comportamento da austenita retida quando submetida à aquecimento contínuo a uma taxa de aquecimento de  $10\text{ °C s}^{-1}$ . A austenita foi avaliada com relação a evolução da fração volumétrica de fases, parâmetro de rede, anisotropia cristalina, FWHM e teor em carbono. As seguintes conclusões podem ser destacadas deste capítulo:

1. O revenimento a taxas de aquecimento tão rápidas quanto  $10\text{ °C s}^{-1}$  resulta em um significativo aumento do teor em carbono na austenita na faixa de 200 a 470 °C sem significativa decomposição da austenita;

2. O revenimento da estrutura CCC diminui as tensões aplicadas na austenita, que em combinação com o seu enriquecimento em carbono, significativamente reduzem a anisotropia na austenita na faixa de 240 a 400 °C. Adicionalmente, a ferrita bainítica se forma e induz maior estresse na austenita;
3. O teor em carbono máximo atingido pela austenita foi de 1,11% p. a 466 °C, enquanto que a maior taxa de enriquecimento foi a 370 °C;
4. A evolução do comportamento da austenita retida relativo à sua fração volumétrica e teor em carbono mostra uma janela de processo em que esta pode vir a ser enriquecida em carbono a um tempo relativamente rápido sem significativa decomposição.

## 10 CONCLUSÕES GERAIS

O presente trabalho procurou estudar os fenômenos de revenimento e partição de carbono entre a martensita e a austenita retida em uma liga Fe-1Cr-1.5Cr-1.8Si-1Mn, com ênfase no enriquecimento em carbono da austenita retida. Em relação aos resultados obtidos, pode-se concluir que:

1. O ciclo térmico consistindo de uma têmpera a partir de uma temperatura de total solubilização (960 °C) por 1800 s, seguido de têmpera até a temperatura ambiente, revenimento à temperatura de 700 °C por 1800 s, solubilização parcial a 865 °C por 1800 s e têmpera até a temperatura ambiente, proporcionam a rota mais eficiente para a produção de uma matriz martensítica com cementita esferoidizada e  $\approx 27\%$  vol. de austenita retida. Para componentes maiores que um corpo de prova de dilatométrica, é necessária a interrupção da têmpera a uma temperatura ligeiramente superior à  $M_S$  (martêmpera) para homogeneização da temperatura e assim, evitar trincas de têmpera;
2. A temperatura de revenimento influencia tanto na velocidade de decomposição da austenita como na precipitação de carbonetos. Enquanto o revenimento a 200 °C praticamente não altera a microestrutura do material em 1800 s de revenimento, é possível notar que a austenita retida enriquece em carbono quando o revenimento se dá entre 250-300 s. Apesar da austenita retida continuar a ser enriquecida em carbono a 400 °C, cementita começa a precipitar nos contornos entre a martensita e a austenita. Com o aumento da temperatura de revenimento, a austenita perde carbono de forma rápida, se desestabilizando e se decompondo mesmo durante o revenimento, enquanto toda a austenita restante se decompõe em martensita fresca na têmpera final;
3. Diferentemente do que ocorre durante o revenimento do aço AISI 52100 comercial, no aço modificado a austenita permanece estável para revenimentos de até 7200 s, sendo que durante o revenimento ocorre primeiramente segregação de carbono para as discordâncias da martensita durante o aquecimento, seguido de precipitação de carbonetos do tipo  $\eta$ . A austenita retida é enriquecida em carbono durante todo o revenimento, ao passo que o revenimento da martensita diminui as tensões aplicadas na austenita com o tempo de tratamento, porém não as elimina completamente durante no tempo de revenimento usado;
4. A temperatura de têmpera influencia no tamanho dos blocos de austenita retida, que por sua vez, influencia no enriquecimento em carbono da mesma. Enquanto as

temperaturas de têmpera de 20 °C e 55 °C promovem o enriquecimento e razoável homogeneização do carbono na austenita, a temperatura de têmpera de 85 °C não. Entretanto a região enriquecida da austenita atua como uma barreira que impede o seu núcleo, com menor concentração em carbono, de se transformar em martensita fresca. Por outro lado, na condição de têmpera a 115 °C, o interior da austenita retida não é nem mesmo enriquecido, e devido a seu tamanho muito grande, a região enriquecida não consegue impedir a transformação do núcleo em martensita fresca;

5. Durante um aquecimento contínuo, a austenita se enriquece em carbono a partir de 200 °C, enquanto que a taxa máxima de enriquecimento é em  $\approx 370$  °C. O maior teor em carbono observado na austenita foi a 466 °C, temperatura a partir da qual a austenita começa a perder carbono até se decompor em um produto eutetóide;
6. Diante de todo o trabalho apresentado, encontramos os melhores parâmetros que maximizam a estabilização da austenita em carbono. Temperatura tão baixas quanto 250 °C levam ao enriquecimento em carbono e precipitação de carbonetos de transição, enquanto 300 °C leva a um enriquecimento ainda maior. A temperatura de 400 °C, comumente utilizada nos tratamentos de partição, deve ser evitada, visto que as reações ocorrem muito rapidamente, levando à indesejável precipitação de cementita nas interfaces entre a austenita e a martensita.

## 11 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

No aço comercial AISI 52100, a austenita retida é indesejável para aplicações de rolamento, pois esta se transforma durante o uso do material, levando à instabilidade dimensional do componente e diminuindo assim sua vida útil. Entretanto, a austenita retida presente nos aços comerciais AISI 52100 não são enriquecidas em carbono, o que faz com que sua estabilidade térmica e mecânica seja baixa. Recentes trabalhos na literatura mostram que austenitas com elevada estabilidade não transformam durante a aplicação de esforços mecânicos, além de melhorarem as propriedades de desgaste dos componentes. Dessa forma, uma gama de estudos se abrem em relação ao estudo do comportamento ao desgaste e fadiga de rolamento utilizando os conceitos presentes no presente trabalho. Assim, sugere-se os seguintes estudos baseados nos resultados presentes nesta tese:

- Avaliar o comportamento em fadiga de rolamento (*rolling contact fatigue* (RCF)) das condições revenidas a 200, 250, 300, 350 e 400 °C por 1800 s, visto que o teor em carbono aumenta com o aumento da temperatura e que a 350 e 400 °C, os carbonetos de transição dão lugar à cementita nos contornos da austenita e martensita;
- Avaliar a influência da fração volumétrica de austenita no comportamento em fadiga de rolamento, aplicando duas temperaturas de revenimento (250 e 350 °C) por 300 s em amostras temperadas em uma temperatura de têmpera de: 20, 55, 85 e 115 °C. A matriz envolvendo o revenimento a 250 °C foi estudado no presente trabalho, entretanto, também foi mostrado que o revenimento a 350 °C apresenta a maior taxa de enriquecimento em carbono, levando à maior estabilização da austenita retida principalmente para as condições que apresentam maior tamanho da austenita retida;
- Avaliar o comportamento ao desgaste de componentes revenidos durante um aquecimento contínuo a uma taxa de 1 e 10 °C s<sup>-1</sup>, interrompendo o aquecimento nas temperaturas de 200, 300, 400, 500 e 600 °C, com base nos resultados de fração volumétrica e teor em carbono na austenita retida. A menor taxa de aquecimento proporciona um maior tempo para a homogeneização do carbono na austenita retida, podendo refletir em diferenças nas propriedades ao desgaste dos componentes. A completa caracterização a uma taxa de 10 °C s<sup>-1</sup> foi apresentada nesta Tese, enquanto que experimentos de dilatométrica e DSRX em um aquecimento a uma taxa de 1 °C s<sup>-1</sup> já foram realizados e podem ser compartilhados como material suplementar.

## Apêndices

## APÊNDICE A – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DE PREPARAÇÃO DAS PONTAS DE APT POR ELETROPOLIMENTO

A preparação das pontas de APT por eletropolimento foi realizada no KNMF<sub>i</sub>, localizado no KIT, na cidade de Karlsruhe, Alemanha. Foi utilizada uma máquina de corte a fio devido a maior precisão. Os cortes foram feitos a baixa velocidade e acompanhados de refrigeração para minimizar os efeitos térmicos decorrente do atrito gerado.

Corpos de prova em geometria cilíndrica com dimensões de 4 mm de diâmetro por 10 mm de altura foram fatiados em placas de aproximadamente 0,1 x 4 x 10 mm, como mostrado na Figura 85a. Essas placas foram então fatiadas em agulhas de secção de  $\approx 0,1 \times 0,2$  mm, como mostra a Figura 85b. As agulhas obtidas foram montadas em tubos de cobre (também chamados de *cupons*) e fixadas deformando a ponta do tubo, de forma a manter o contato entre o tubo de cobre e a amostra, evitando que a amostra se movesse e/ou acumulasse resquícios de líquido de produto de decomposição e/ou eletrólito das etapas posteriores. A Figura 85c mostra as agulhas montadas nos *cupons*.

A Figura 86a mostra o arranjo da bancada de eletropolimento. Uma máquina de eletropolimento e um estereoscópio foram alinhados e montados dentro de uma capela para ataques químicos. A Figura 86b mostra detalhes desse sistema. A amostra foi controladamente mergulhada em frascos contendo o reagente através de um sistema mecânico manual que permite o deslocamento vertical da amostra. O eletrodo de platina utilizado foi deformado para que apresentasse uma morfologia de anel, de modo que a amostra, ao ser inserida no eletrólito, passasse o maior próximo ao centro do anel. Foram utilizados dois tipos de eletrólitos com composição base de ácido perclórico em álcool, sendo o primeiro de maior concentração que o segundo (10% e 2% de ácido perclórico em álcool etílico, respectivamente). A utilização dos dois eletrólitos se deu com o objetivo de afinar a secção da amostra mais rapidamente com o reagente de maior concentração e produzir um melhor acabamento com o reagente de menor concentração.

A Figura 86c mostra o detalhe do afinamento da amostra vista do estereoscópio. A secção da amostra afina até que o peso da parte inferior à região afinada se destaque do restante do corpo de prova. Geralmente, a parte que cai no eletrólito é descartada, enquanto que a remanescente no *cupon* é utilizada. Para uma melhor análise, a amostra foi limpa com água e álcool após o afinamento e destaque da ponta. Em seguida, foi secada imediatamente com o uso de papel. O uso de ar forçado pode gerar deformação da ponta produzida, o que, por isso, foi evitado. O papel foi posto na base do *cupon*, de

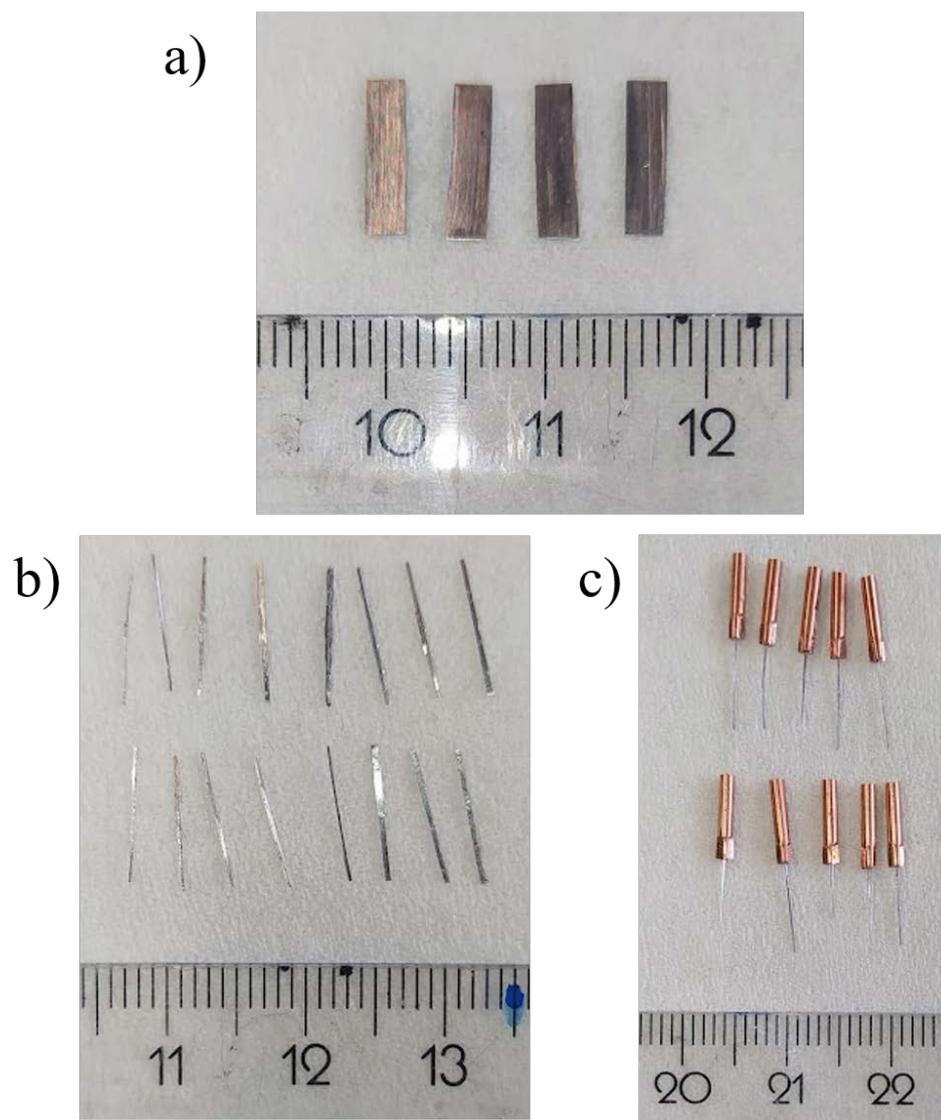


Figura 85 – Procedimento de produção das agulhas de APT apresentando a amostra após: (a) fatiamento do cilindro em placas de dimensão 0,1 x 4 x 10 mm; (b) fatiamento das placas em agulhas com secção de aproximadamente 0,1 x 0,2 mm; (c) montagem das agulhas em *cupons* de cobre.

Fonte: Própria do autor.

modo que o líquido remanescente pudesse ser absorvido pelo papel, não afetando a ponta produzida. Após secas, as amostra foram levadas ao microscópio eletrônico de varredura para checagem da ponta produzida e correção da morfologia ou afinamento adicional da ponta com o uso do FIB, caso fosse necessário.

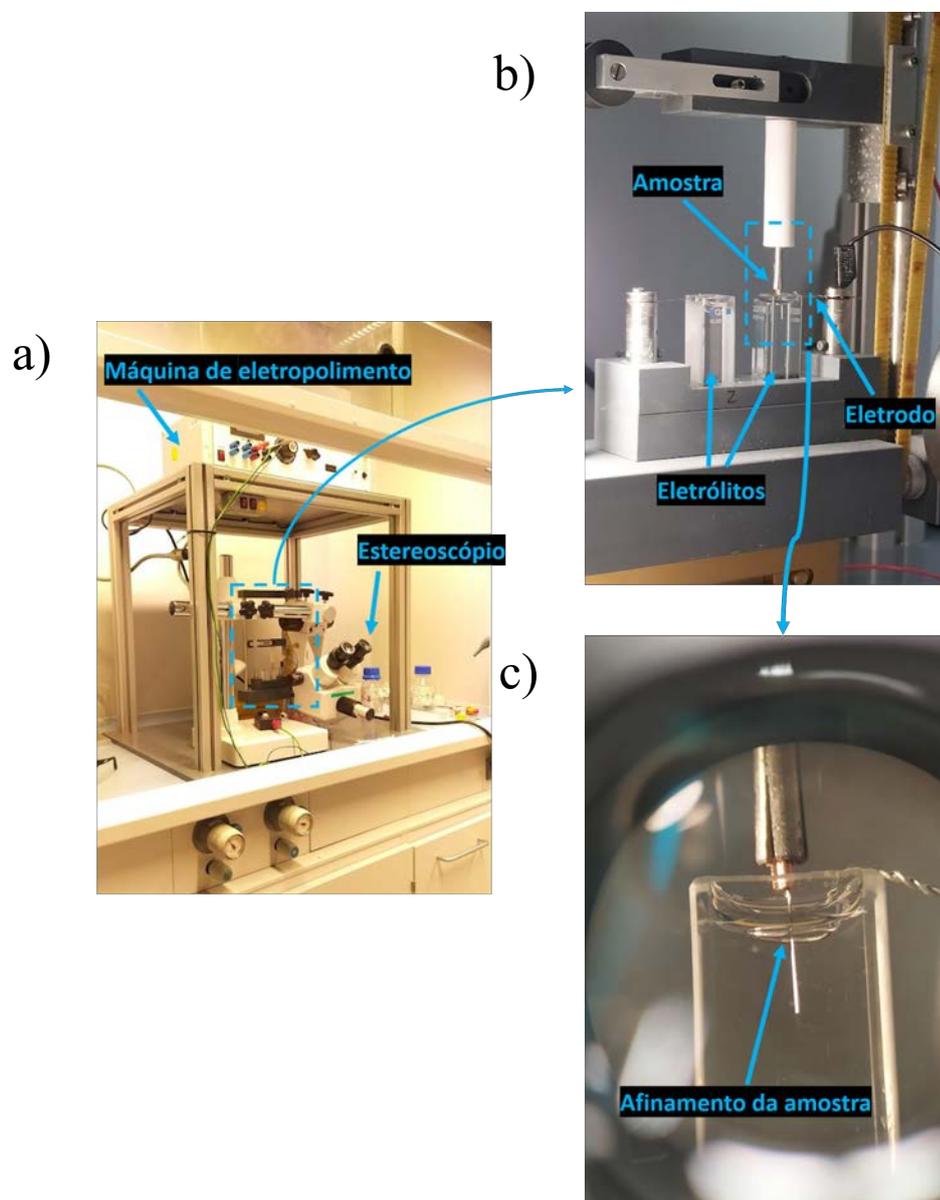


Figura 86 – Arranjo da bancada de trabalho para eletropolimento mostrando: (a) O sistema de eletropolimento junto a um estereoscópio; (b) detalhes do arranjo entre a amostra, o eletrólito e o eletrodo; e (c) detalhes do afinamento da agulha vista do estereoscópio.

Fonte: Própria do autor.

## APÊNDICE B – LISTA DE PUBLICAÇÕES E PARTICIPAÇÕES EM CONFERÊNCIAS

### B.1 Publicações em periódicos como primeiro autor

- G.G. Ribamar, J.D. Escobar A., A. Kwiatkowski da Silva, N. Schell, J.A. Ávila, A.S. Nishikawa, J.P. Oliveira, H. Goldenstein. Austenite carbon enrichment and decomposition during quenching and tempering of high carbon bearing steel. **Acta Materialia**. Vol. 247, 2023, pp. 118742. DOI: 10.1016/j.actamat.2023.118742
- G.G. Ribamar, G. Myiamoto, T. Furuhashi, J.D. Escobar A., J.A. Ávila, J.P. Oliveira, H. Goldenstein. On the evolution of austenite during tempering in high carbon high Si bearing steel by High Energy X-Ray Diffraction. **Submetido à Materialia**.

### B.2 Publicações em periódicos em coautoria

- FEITOSA, ANA LARISSA MELO ; ESCOBAR, JULIÁN ; RIBAMAR, G.G. ; AVILA, JULIAN ARNALDO ; PADILHA, ANGELO FERNANDO . Direct Observation of Austenite Reversion During Aging of 18Ni (350 Grade) Maraging Steel Through In-Situ Synchrotron X-Ray Diffraction. METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A-PHYSICAL METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE, v. -, p. -, 2021.
- RODRIGUES, TIAGO A. ; ESCOBAR, J.D. ; SHEN, JIAJIA ; DUARTE, VALDEMAR R. ; RIBAMAR, G.G. ; AVILA, JULIAN A. ; MAAWAD, EMAD ; SCHELL, NORBERT ; SANTOS, TELMO G. ; OLIVEIRA, J.P. . Effect of heat treatments on 316 stainless steel parts fabricated by wire and arc additive manufacturing : Microstructure and synchrotron X-ray diffraction analysis. Additive Manufacturing, v. 48, p. 102428, 2021.
- FONSECA, EDUARDO B. ; ESCOBAR, JULIAN D. ; GABRIEL, ANDRÉ H.G. ; RIBAMAR, G.G. ; BOLL, TORBEN ; LOPES, ÉDER S.N. . Tempering of an additively manufactured microsegregated hot-work tool steel: A high-temperature synchrotron X-ray diffraction study. Additive Manufacturing, v. 55, p. 102812, 2022.

### B.3 Trabalhos apresentados em conferências

- Giovani Gonçalves Ribamar, Ana Larissa Melo Feitosa, Arthur Seiji Nishikawa, Hélio Goldenstein. Austenite decomposition below the bay on an Fe-0.46C-5.2Cr alloy. Proceedings of the 8th International Conference on Solid → Solid Phase Transformation in Inorganic Materials. pages: 113–116 (2022).
- Hélio Goldenstein, Giovani Gonçalves Ribamar, Torben Boll, Reshma Sonkusare, João Pedro Oliveira, Julian Arnaldo Ávila, Julian Escobar Antehortúa, José Benedito Marcomini, Daniel Fevereiro Valdebenito, Arthur Seiji Nishikawa. Exploring High Carbon Bearing Steel with Silicon Additions. Proceedings of the 8th International Conference on Solid → Solid Phase Transformation in Inorganic Materials. pages: 61–65 (2022).

## REFERÊNCIAS

- ABDALA, M. *Ciência e engenharia de materiais*. 8. ed. [S.l.: s.n.], 2018. ISBN 978-85-216-2124-9. Citado na página 6.
- ALLAIN, S. et al. Correlations between the calculated stacking fault energy and the plasticity mechanisms in Fe-Mn-C alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 387-389, n. 1-2 SPEC. ISS., p. 158–162, dec 2004. ISSN 09215093. Citado na página 125.
- ALLAIN, S. et al. In-situ investigation of quenching and partitioning by High Energy X-Ray Diffraction experiments. *Scripta Materialia*, v. 131, p. 15–18, apr 2017. ISSN 13596462. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359646216306261>>. Citado na página 146.
- ALLAIN, S. Y. P. et al. Internal stresses and carbon enrichment in austenite of Quenching and Partitioning steels from high energy X-ray diffraction experiments. *Materials Science and Engineering: A*, v. 710, p. 245–250, jan 2018. ISSN 09215093. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509317314314>>. Citado 2 vezes nas páginas 146 e 147.
- AYENAMPUDI, S. et al. Microstructure evolution during high-temperature partitioning of a medium-Mn quenching and partitioning steel. *Materialia*, v. 8, p. 100492, dec 2019. ISSN 25891529. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2589152919302881>>. Citado 2 vezes nas páginas 87 e 145.
- BABU, S. S.; HONO, K.; SAKURAI, T. APFIM studies on martensite tempering of Fe-C-Si-Mn low alloy steel. *Applied Surface Science*, v. 67, n. 1-4, p. 321–327, apr 1993. ISSN 01694332. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0169433293903337>>. Citado na página 89.
- BARROW, A. T.; KANG, J. H.; RIVERA-DÍAZ-DEL-CASTILLO, P. E. The  $\rightarrow \eta \rightarrow \theta$  transition in 100Cr6 and its effect on mechanical properties. *Acta Materialia*, v. 60, n. 6-7, p. 2805–2815, apr 2012. ISSN 13596454. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645412000845>>. Citado na página 10.
- BHADESHIA, H. K. Driving force for martensitic transformation in steels. *Metal Science*, v. 15, n. 4, p. 175–177, apr 1981. ISSN 03063453. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/030634581790426714>>. Citado na página 21.
- BHADESHIA, H. K. Carbon content of retained austenite in quenched steels. *Metal Science*, v. 17, n. 3, p. 151–152, 1983. ISSN 03063453. Citado na página 19.
- BHADESHIA, H. K. Steels for bearings. *Progress in Materials Science*, Elsevier Ltd, v. 57, n. 2, p. 268–435, 2012. ISSN 00796425. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2011.06.002>>. Citado 3 vezes nas páginas 4, 42 e 56.
- BHADESHIA, H. K. D. H. *Bainite in Steels Theory and Practice Third Edition*. Third edit. Cambridge: Cambridge University Press, 2019. 589 p. ISBN 9781909662742. Citado na página 57.

BHADESHIA, H. K. D. H.; CHINTHA, A. R.; LENKA, S. Critical Assessment 34: Are  $\chi$  (Hägg),  $\eta$  and  $\epsilon$  carbides transition-phases relative to cementite in steels? *Materials Science and Technology*, v. 35, n. 11, p. 1301–1305, jul 2019. ISSN 0267-0836. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/02670836.2019.1625526>>. Citado 4 vezes nas páginas 9, 10, 12 e 83.

BOHEMEN, S. M. C. van. Bainite and martensite start temperature calculated with exponential carbon dependence. *Materials Science and Technology*, v. 28, n. 4, p. 487–495, apr 2012. ISSN 0267-0836. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/1743284711Y.0000000097>>. Citado 2 vezes nas páginas 82 e 141.

BOHEMEN, S. van. The nonlinear lattice expansion of iron alloys in the range 100–1600K. *Scripta Materialia*, v. 69, n. 4, p. 315–318, aug 2013. ISSN 13596462. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359646213002571>>. Citado 2 vezes nas páginas 98 e 149.

BUDROVIC, Z. et al. Plastic Deformation with Reversible Peak Broadening in Nanocrystalline Nickel. *Science*, v. 304, n. 5668, p. 273–276, apr 2004. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<papers://97c216e1-ccb4-4efa-9f39-a4a02ccbb270/Paper/p200https://www.science.org/doi/10.1126/science.1095071>>. Citado na página 135.

CABALLERO, F. G.; BHADESHIA, H. K. Very strong bainite. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v. 8, n. 3-4, p. 251–257, jun 2004. ISSN 13590286. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359028604000762>>. Citado 3 vezes nas páginas 2, 5 e 43.

CABALLERO, F. G. et al. Very strong low temperature bainite. *Materials Science and Technology*, v. 18, n. 3, p. 279–284, mar 2002. ISSN 02670836. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/026708301225000725>>. Citado 3 vezes nas páginas 2, 5 e 43.

CABALLERO, F. G.; GARCÍA-MATEO, C.; García De Andrés, C. Dilatometric study of reaustenitisation of high silicon bainitic steels: Decomposition of retained austenite. *Materials Transactions*, v. 46, n. 3, p. 581–586, 2005. ISSN 13459678. Citado na página 8.

CABALLERO, F. G. et al. Redistribution of alloying elements during tempering of a nanocrystalline steel. *Acta Materialia*, v. 56, n. 2, p. 188–199, jan 2008. ISSN 13596454. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645407006295>>. Citado na página 89.

CELADA-CASERO, C. et al. The influence of the austenite grain size on the microstructural development during quenching and partitioning processing of a low-carbon steel. *Materials & Design*, v. 178, p. 107847, sep 2019. ISSN 02641275. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0264127519302850>>. Citado 2 vezes nas páginas 82 e 145.

CHANG, L. C.; BHADESHIA, H. K. D. H. Austenite films in bainitic microstructures. *Materials Science and Technology*, v. 11, n. 9, p. 874–882, sep 1995. ISSN 0267-0836. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/mst.1995.11.9.874>>. Citado na página 156.

CHEN, P. C.; WINCHELL, P. G. Martensite lattice changes during tempering. *Metallurgical Transactions A*, v. 11, n. 8, p. 1333–1339, 1980. ISSN 03602133. Citado na página 114.

CHENG, L. et al. Lattice parameters of iron-carbon and iron-nitrogen martensites and austenites. *Scripta Metallurgica et Materiala*, v. 24, n. 3, p. 509–514, mar 1990. ISSN 0956716X. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0956716X9090192J>>. Citado 2 vezes nas páginas 88 e 149.

CHENG, L. et al. Tempering of iron-carbon martensite; dilatometric and calorimetric analysis. *Metallurgical transactions. A, Physical metallurgy and materials science*, v. 19 A, n. 10, p. 2415–2426, oct 1988. ISSN 03602133. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF02645469>>. Citado 6 vezes nas páginas 6, 8, 85, 86, 114 e 136.

CHU, X. et al. Effect of Quenching Temperature on the Strengthening Mechanism of Low-Carbon Microalloyed Quenching and Partitioning Steel. *steel research international*, v. 94, n. 1, p. 2200601, jan 2023. ISSN 1611-3683. Citado na página 125.

CIRUNA, J. A.; SZIELEIT, H. J. The effect of hydrogen on the rolling contact fatigue life of AISI 52100 and 440C steel balls. *Wear*, v. 24, n. 1, p. 107–118, apr 1973. ISSN 00431648. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/004316487390207X>>. Citado 2 vezes nas páginas 42 e 56.

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*, Acta Materialia Inc., v. 56, n. 1, p. 16–22, 2008. ISSN 13596454. Citado 5 vezes nas páginas 22, 57, 94, 124 e 137.

CUMINO, R. S. *Estudo comparativo das características mecânicas e microestruturais do aço rolamento DIN 100Cr6 obtidas a partir de tratamentos térmicos de têmpera e revenimento e de austêmpera*. 103 p. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2005. Citado 4 vezes nas páginas XVI, 2, 12 e 13.

CURTZE, S.; KUOKKALA, V. T. Dependence of tensile deformation behavior of TWIP steels on stacking fault energy, temperature and strain rate. *Acta Materialia*, v. 58, n. 15, p. 5129–5141, sep 2010. ISSN 13596454. Citado na página 34.

DAI, Z. et al. Incomplete carbon partitioning during quenching and partitioning of Fe–C–Mn–Si steels: Modeling and experimental validations. *Acta Materialia*, v. 200, p. 597–607, nov 2020. ISSN 13596454. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645420307394>>. Citado na página 58.

DAYMOND, M. R. et al. Use of Rietveld refinement for elastic macrostrain determination and for evaluation of plastic strain history from diffraction spectra. *Journal of Applied Physics*, v. 82, n. 4, p. 1554–1562, aug 1997. ISSN 0021-8979. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.365956>>. Citado 2 vezes nas páginas 152 e 153.

De Cooman, B. Phase transformations in high manganese twinning-induced plasticity (TWIP) steels. In: *Phase Transformations in Steels*. [S.l.]: Elsevier, 2012. v. 2, p. 295–331. ISBN 9781845699710. Citado na página 125.

De Cooman, B. C. High Mn TWIP steel and medium Mn steel. In: *Automotive Steels: Design, Metallurgy, Processing and Applications*. [S.l.]: Elsevier, 2017. p. 317–385. ISBN 9780081006535. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 34.

De Knijf, D. et al. Study of heat treatment parameters and kinetics of quenching and partitioning cycles. *Materials Science and Technology*, v. 31, n. 7, p. 817–828, may 2015. ISSN 0267-0836. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/1743284714Y.0000000710>>. Citado na página 137.

DIRAND, M.; AFQIR, L. Identification structurale precise des carbures precipites dans les aciers faiblement allies aux divers stades du revenu, mecanismes de precipitation. *Acta Metallurgica*, v. 31, n. 7, p. 1089–1107, 1983. ISSN 00016160. Citado na página 9.

Dyson DJ; Holmes B. Effect of Alloying Additions on the Lattice Parameter of Austenite. *J Iron Steel Inst (London)*, v. 208, n. pt 5, p. 469–474, 1970. Citado 2 vezes nas páginas 79 e 98.

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. ISSN 09215093. Citado na página 18.

EPP, J. Investigation of triaxial stress state in retained austenite during quenching of a low alloy steel by in situ X-ray diffraction. *Advanced Materials Research*, v. 996, p. 525–531, aug 2014. ISSN 16628985. Disponível em: <<https://www.scientific.net/AMR.996.525>>. Citado 4 vezes nas páginas 88, 135, 146 e 149.

ESCOBAR, J. et al. Austenite reversion kinetics and stability during tempering of a Ti-stabilized supermartensitic stainless steel: Correlative in situ synchrotron x-ray diffraction and dilatometry. *Acta Materialia*, v. 138, p. 92–99, oct 2017. ISSN 13596454. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645417305992>>. Citado na página 147.

FANG, C.; HUIS, M. van; ZANDBERGEN, H. Stability and structures of the  $\epsilon$ -phases of iron nitrides and iron carbides from first principles. *Scripta Materialia*, Acta Materialia Inc., v. 64, n. 3, p. 296–299, feb 2011. ISSN 13596462. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.08.048https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359646210005853>>. Citado na página 12.

FARIA, G. A. *Exploring metallic materials behavior through in situ crystallographic studies by synchrotron radiation*. 129 p. Tese (Dissertação de Mestrado) — Universidade Estadual de Campinas, 2014. Disponível em: <[https://bdtd.ibict.br/vufind/Record/CAMP\\_{\\\_}ef98c2e22e63ff089128f7b4e93e7](https://bdtd.ibict.br/vufind/Record/CAMP_{\_}ef98c2e22e63ff089128f7b4e93e7)>. Citado na página 147.

FONSECA, E. B. et al. Tempering of an additively manufactured microsegregated hot-work tool steel: A high-temperature synchrotron X-ray diffraction study. *Additive Manufacturing*, v. 55, p. 102812, jul 2022. ISSN 22148604. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214860422002135>>. Citado na página 152.

FOSTER, D. et al. In-situ synchrotron X-ray diffraction during quenching and tempering of SAE 52100 steel. *Materials Today Communications*, v. 29, p. 102930, dec 2021. ISSN 23524928. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352492821009168>>. Citado na página 136.

- GAO, G. et al. Enhanced ductility and toughness in an ultrahigh-strength Mn-Si-Cr-C steel: The great potential of ultrafine filmy retained austenite. *Acta Materialia*, Acta Materialia Inc., v. 76, p. 425–433, 2014. ISSN 13596454. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2014.05.055>>. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 83.
- GAO, G. et al. Enhanced strain hardening capacity in a lean alloy steel treated by a "disturbed" bainitic austempering process. *Acta Materialia*, Acta Materialia Inc., v. 101, p. 31–39, 2015. ISSN 13596454. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2015.08.071>>. Citado na página 31.
- GAO, P.-f. et al. Prediction and evaluation of optimum quenching temperature and microstructure in a 1300 MPa ultra-high-strength Q&P steel. *Journal of Iron and Steel Research International*, Springer Singapore, v. 29, n. 2, p. 307–315, feb 2022. ISSN 1006-706X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s42243-020-00535-5>>. Citado na página 125.
- GEISER, B. et al. Wide-Field-of-View Atom Probe Reconstruction. *Microscopy and Microanalysis*, v. 15, n. S2, p. 292–293, jul 2009. ISSN 1431-9276. Disponível em: <[https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S1431927609098249/type/journal\\_article](https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S1431927609098249/type/journal_article)>. Citado na página 63.
- GLADMAN, T. Precipitation hardening in metals. *Materials Science and Technology*, v. 15, n. 1, p. 30–36, jan 1999. ISSN 02670836. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/026708399773002782>>. Citado na página 11.
- GOKHMAN, A. et al. Effects of Silicon, Chromium, and Copper on Kinetic Parameters of Precipitation during Tempering of Medium Carbon Steels. *Materials*, v. 14, n. 6, p. 1445, mar 2021. ISSN 1996-1944. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1996-1944/14/6/1445>>. Citado na página 114.
- GOLDSTEIN, R. et al. Modeling of Temperature Gradients During Short Time Dilatometry Testing. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 29, n. 6, p. 3638–3660, jun 2020. ISSN 1059-9495. Disponível em: <<https://link.springer.com/10.1007/s11665-020-04862-2>>. Citado na página 135.
- GROUP, P. M.; DIVISION, M. *Martensiti c Transformatio n Zenji Nishiyama*. 1 st. ed.. ed. Kawasaki: [s.n.], 1972. 480 p. ISBN 9780323148818. Citado na página 85.
- GUK, S.; HOPPACH, D.; KAWALLA, R. Understanding of processing, microstructure and property correlations during spheroidizing heat treatment of 100Cr6 steel. *Key Engineering Materials*, v. 746 KEM, p. 161–167, jul 2017. ISSN 16629795. Disponível em: <<https://www.scientific.net/KEM.746.161>>. Citado 2 vezes nas páginas 42 e 44.
- GUO, Y. B.; LIU, C. R. Mechanical properties of hardened AISI 52100 steel in hard machining processes. *Journal of Manufacturing Science and Engineering, Transactions of the ASME*, v. 124, n. 1, p. 1–9, feb 2002. ISSN 10871357. Disponível em: <<https://asmedigitalcollection.asme.org/manufacturingscience/article/124/1/1/449257/Mechanical-Properties-of-Hardened-AISI-52100-Steel>>. Citado na página 56.
- HAJYAKBARY, F. et al. Interaction of carbon partitioning, carbide precipitation and bainite formation during the Q&P process in a low C steel. *Acta Materialia*, v. 104, p. 72–83, 2016. ISSN 13596454. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 146.

- HALLSTEDT, B. et al. Thermodynamic properties of cementite (Fe<sub>3</sub>C). *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, v. 34, n. 1, p. 129–133, 2010. ISSN 03645916. Citado na página 12.
- HAMADA, A. S.; KARJALAINEN, L. P.; SOMANI, M. C. The influence of aluminum on hot deformation behavior and tensile properties of high-Mn TWIP steels. *Materials Science and Engineering A*, v. 467, n. 1-2, p. 114–124, oct 2007. ISSN 09215093. Citado na página 42.
- HAMMERSLEY, A. P. *FIT2D V12.012 Reference Manual V6.0 ESRF98HA01T*. [S.l.], 2004. Disponível em: <[https://www.esrf.fr/computing/scientific/FIT2D/FIT2D{\\\_}REF/fit2d{\\\_}>](https://www.esrf.fr/computing/scientific/FIT2D/FIT2D{\_}REF/fit2d{\_}>). Citado na página 147.
- HAMMERSLEY, A. P. et al. Two-dimensional detector software: From real detector to idealised image or two-theta scan. *High Pressure Research*, v. 14, n. 4-6, p. 235–248, jan 1996. ISSN 0895-7959. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/08957959608201408>>. Citado na página 147.
- HARJO, S. et al. Deformation Behavior of An Austenitic Steel by Neutron Diffraction. In: *Proceedings of the 12th Asia Pacific Physics Conference (APPC12)*. Journal of the Physical Society of Japan, 2014. ISBN 4-89027-101-5. Disponível em: <<http://journals.jps.jp/doi/10.7566/JPSCP.1.014017>>. Citado na página 156.
- HIDALGO, J.; FINDLEY, K.; SANTOFIMIA, M. Thermal and mechanical stability of retained austenite surrounded by martensite with different degrees of tempering. *Materials Science and Engineering: A*, v. 690, p. 337–347, apr 2017. ISSN 09215093. Citado na página 146.
- HILLERT, M.; ÅGREN, J. On the definitions of paraequilibrium and orthoequilibrium. *Scripta Materialia*, v. 50, n. 5, p. 697–699, mar 2004. ISSN 13596462. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359646203007425>>. Citado na página 20.
- HIROTSU, Y.; NAGAKURA, S. Crystal structure and morphology of the carbide precipitated from martensitic high carbon steel during the first stage of tempering. *Acta Metallurgica*, v. 20, n. 4, p. 645–655, apr 1972. ISSN 00016160. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/000161607290020X>>. Citado na página 115.
- HOSSEINI, N.; FOROUZAN, F.; VUORINEN, E. In-situ microstructural evolution during quenching and partitioning of a high-carbon steel by high-temperature X-Ray Diffraction. *Materials Today Communications*, v. 31, p. 103503, jun 2022. ISSN 23524928. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352492822003713>>. Citado na página 115.
- HWANG, H.; De Cooman, B. C. Influence of the Initial Microstructure on the Spheroidization of SAE 52100 Bearing Steel. *Steel Research International*, v. 87, n. 1, p. 112–125, jan 2016. ISSN 16113683. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/srin.201400591>>. Citado na página 43.
- JACK, D. H.; JACK, K. H. Invited review: Carbides and nitrides in steel. *Materials Science and Engineering*, v. 11, n. 1, p. 1–27, 1973. ISSN 00255416. Citado na página 9.

- JANG, J. H.; KIM, I. G.; BHADESHIA, H.  $\epsilon$ -Carbide in alloy steels: First-principles assessment. *Scripta Materialia*, Acta Materialia Inc., v. 63, n. 1, p. 121–123, jul 2010. ISSN 13596462. Citado na página 12.
- JANG, J. H.; KIM, I. G.; BHADESHIA, H. K. Substitutional solution of silicon in cementite: A first-principles study. *Computational Materials Science*, Elsevier B.V., v. 44, n. 4, p. 1319–1326, 2009. ISSN 09270256. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2008.08.022>>. Citado na página 12.
- JANG, J. H.; KIM, I. G.; BHADESHIA, H. K. First-principles calculations and the thermodynamics of cementite. *Materials Science Forum*, v. 638-642, p. 3319–3324, 2010. ISSN 16629752. Citado na página 12.
- JIA, T. et al. On the Spheroidizing Annealing Behavior in Cr/Nb Microalloyed Medium Carbon Steels. *Steel Research International*, v. 90, n. 2, p. 1800353, feb 2019. ISSN 16113683. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/srin.201800353>>. Citado na página 43.
- JUNG, M.; LEE, S.-J.; LEE, Y.-K. Microstructural and Dilatational Changes during Tempering and Tempering Kinetics in Martensitic Medium-Carbon Steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 40, n. 3, p. 551–559, mar 2009. ISSN 1073-5623. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 87.
- KANG, S. H. et al. A quantitative evaluation of microstructure by electron back-scattered diffraction pattern quality variations. *Microscopy and Microanalysis*, v. 19, n. SUPPL. 5, p. 83–88, aug 2013. ISSN 14319276. Citado na página 24.
- KANG, T. et al. Effect of the austenitizing temperature on the microstructure evolution and mechanical properties of Q&P steel. *Materials Science and Engineering A*, v. 771, p. 138584, jan 2020. ISSN 09215093. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092150931931370X>>. Citado na página 56.
- KIM, I. G. et al. A systematic study on iron carbides from first-principles. *Materials Science Forum*, v. 654-656, p. 47–50, 2010. ISSN 16629752. Citado na página 12.
- KIM, J. H. et al. Effect of quenching temperature on stretch flangeability of a medium Mn steel processed by quenching and partitioning. *Materials Science and Engineering: A*, v. 729, p. 276–284, jun 2018. ISSN 09215093. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509318307512>>. Citado na página 125.
- KIM, K. H.; LEE, J. S. On microstructure and properties of Si modified 100Cr6 bearing steels. *Materials Science and Technology*, v. 28, n. 1, p. 50–54, jan 2012. ISSN 02670836. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/1743284711Y.0000000053>>. Citado na página 47.
- KIM, K. H.; LEE, J. S.; LEE, D. L. Improvement of rolling contact fatigue life of bearing steel by quenching and partitioning process. *Materials Science Forum*, v. 706-709, p. 2152–2157, jan 2012. ISSN 16629752. Disponível em: <<https://www.scientific.net/MSF.706-709.2152>>. Citado 2 vezes nas páginas 42 e 56.

- KIM, K.-H. H.; LEE, J.-S. S.; LEE, D.-L. L. Effect of silicon on the spheroidization of cementite in hypereutectoid high carbon chromium bearing steels. *Metals and Materials International*, v. 16, n. 6, p. 871–876, dec 2010. ISSN 15989623. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s12540-010-1203-4>>. Citado 2 vezes nas páginas 44 e 47.
- KIM, S. et al. Transformation kinetics and density models of quenching and partitioning (Q&P) steels. *Acta Materialia*, v. 109, p. 394–404, 2016. ISSN 13596454. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 33.
- KOISTINEN, D. P.; MARBURGER, R. E. A general equation prescribing the extent of the austenite-martensite transformation in pure iron-carbon alloys and plain carbon steels. *Acta Metallurgica*, v. 7, n. 1, p. 59–60, jan 1959. ISSN 00016160. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0001616059901701>>. Citado na página 64.
- KONYAEVA, M. A.; MEDVEDEVA, N. I. Electronic structure, magnetic properties, and stability of the binary and ternary carbides (Fe,Cr)<sub>3</sub>C and (Fe,Cr)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. *Physics of the Solid State*, v. 51, n. 10, p. 2084–2089, 2009. ISSN 10637834. Citado na página 12.
- KRAUSS, G. Heat Treated Martensitic Steels: Microstructural Systems for Advanced Manufacture. *ISIJ International*, v. 35, n. 4, p. 349–359, 1995. ISSN 09151559. Disponível em: <<http://joi.jlc.jst.go.jp/JST.Journalarchive/isijinternational1989/35.349?from=CrossRef>>. Citado na página 114.
- LAI, J. ping et al. Two-body abrasion resistance of high carbon steel treated by quenching-partitioning-tempering process. *Wear*, v. 440-441, p. 203096, dec 2019. ISSN 00431648. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043164819308440>>. Citado na página 56.
- LI, L. et al. Modified quenching temperature selection method for partial austenitization quenching and partitioning steel. *Materials Research Express*, v. 5, n. 6, p. 066553, jun 2018. ISSN 2053-1591. Disponível em: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/aacd1a>>. Citado na página 125.
- LI, Z. X. et al. Influence of Initial Pearlite Morphology on the Microstructure Evolution During Heat Treatment of 1.0C–1.5Cr Steel. *Metals and Materials International*, v. 25, n. 1, p. 9–17, jan 2019. ISSN 20054149. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s12540-018-0171-y>>. Citado na página 43.
- LIN, S. E. N. et al. In-Situ High-Energy X-ray Diffraction Study of Austenite Decomposition During Rapid Cooling and Isothermal Holding in Two HSLA Steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 52, p. 1812–1825, 2021. Citado na página 97.
- LIU, L. et al. Optimum properties of quenching and partitioning steels achieved by balancing fraction and stability of retained austenite. *Scripta Materialia*, v. 150, p. 1–6, jun 2018. ISSN 13596462. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S135964621830109X>>. Citado na página 137.
- LIU, S. et al. The significance of multi-step partitioning: Processing-structure-property relationship in governing high strength-high ductility combination in medium-manganese steels. *Acta Materialia*, Elsevier Ltd, v. 124, p. 159–172, feb 2017. ISSN

13596454. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.10.067https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645416308448>>. Citado na página 35.
- LIU, X. W. et al. Iron carbides in Fischer-Tropsch synthesis: Theoretical and experimental understanding in epsilon-iron carbide phase assignment. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 121, n. 39, p. 21390–21396, 2017. ISSN 19327455. Citado na página 12.
- LU, W. et al. Formation of eta carbide in ferrous martensite by room temperature aging. *Acta Materialia*, v. 158, p. 297–312, oct 2018. ISSN 13596454. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645418306128>>. Citado na página 115.
- LÜ, Z. Q. et al. Effect of Cyclic Annealing on Microstructure and Mechanical Properties of Medium Carbon Steel. *Journal of Iron and Steel Research International*, v. 23, n. 2, p. 145–150, feb 2016. ISSN 1006706X. Disponível em: <[http://link.springer.com/10.1016/S1006-706X\(16\)30026-7](http://link.springer.com/10.1016/S1006-706X(16)30026-7)>. Citado na página 43.
- LUZGINOVA, N.; ZHAO, L.; SIETSMA, J. Evolution and thermal stability of retained austenite in SAE 52100 bainitic steel. *Materials Science and Engineering A*, v. 448, n. 1-2, p. 104–110, mar 2007. ISSN 09215093. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509306021319>>. Citado na página 56.
- LUZGINOVA, N. V.; ZHAO, L.; SIETSMA, J. The cementite spheroidization process in high-carbon steels with different chromium contents. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, v. 39 A, n. 3, p. 513–521, mar 2008. ISSN 10735623. Citado 2 vezes nas páginas 44 e 56.
- MARCOMINI, B. *Caracterização da nova liga Fe-C-Mn-Si-Cr: fragilização da martensita revenida e curvas de revenimento*. 1–182 p. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2012. Citado 4 vezes nas páginas 15, 16, 17 e 51.
- MARCOMINI, J. B.; GOLDENSTEIN, H. NOVA LIGA Fe-C-Mn-Si-Cr PARA ROLAMENTOS: CURVAS DE REVENIMENTO E FRAGILIZAÇÃO DA MARTENSITA REVENIDA. *Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração*, v. 9, n. 4, p. 324–329, 2012. ISSN 2176-1523. Disponível em: <<http://tecnologiamm.com.br/doi/10.4322/tmm.2012.043http://dx.doi.org/10.4322/tmm.2012.043>>. Citado na página 43.
- MARCOMINI, J. B.; GOLDENSTEIN, H. Characterization of a new Fe-C-Mn-Si-Cr bearing alloy: Tempered martensite embrittlement susceptibility. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 23, n. 3, p. 780–785, 2014. ISSN 10599495. Citado na página 43.
- MARTIN, J. A.; BORGESSE, S. F.; EBERHARDT, A. D. Microstructural alterations of rolling-bearing steel undergoing cyclic stressing. *Journal of Fluids Engineering, Transactions of the ASME*, v. 88, n. 3, p. 555–565, sep 1966. ISSN 1528901X. Disponível em: <<https://asmedigitalcollection.asme.org/fluidsengineering/article/88/3/555/397052/Microstructural-Alterations-of-RollingBearing>>. Citado 2 vezes nas páginas 42 e 56.
- MATAS, S.; HEHEMANN, R. F. Retained austenite and the tempering of martensite. *Nature*, v. 187, n. 4738, p. 685–686, aug 1960. ISSN 00280836. Disponível em: <<http://www.nature.com/articles/187685a0>>. Citado 4 vezes nas páginas 18, 19, 83 e 118.

- MATSUDA, H. et al. Effects of auto-tempering behaviour of martensite on mechanical properties of ultra high strength steel sheets. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 577, n. SUPPL. 1, p. S661–S667, nov 2013. ISSN 09258388. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838812007839>>. Citado na página 83.
- MENG, F. et al. Role of Eta-carbide Precipitations in the Wear Resistance Improvements of Fe-12Cr-Mo-V-1.4C Tool Steel by Cryogenic Treatment. *ISIJ International*, v. 34, n. 2, p. 205–210, 1994. ISSN 0915-1559. Citado na página 115.
- MILLER, M. K. et al. An atom probe study of the aging of iron- nickel- carbon martensite. *Metallurgical Transactions A*, v. 14, n. 5, p. 1021–1024, may 1983. ISSN 0360-2133. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF02659850>>. Citado na página 114.
- MILLER, M. K.; BEAVEN, P. A.; SMITH, G. D. Study of the Early Stages of Tempering of Iron-Carbon Martensites By Atom Probe Field Ion Microscopy. *Metallurgical transactions. A, Physical metallurgy and materials science*, v. 12 A, n. 7, p. 1197–1204, jul 1981. ISSN 03602133. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF02642333>>. Citado 2 vezes nas páginas 7 e 10.
- MITTEMEIJER, E. J. Analysis of the kinetics of phase transformations. *Journal of Materials Science*, v. 27, n. 15, p. 3977–3987, 1992. ISSN 0022-2461. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF01105093>>. Citado na página 136.
- MITTEMEIJER, E. J. et al. Analysis of Nonisothermal Transformation Kinetics; Tempering of Iron-Carbon and Iron-Nitrogen Martensites. *Metallurgical transactions. A, Physical metallurgy and materials science*, v. 19 A, n. 4, p. 925–932, apr 1986. ISSN 03602133. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF02628377>>. Citado na página 8.
- MOOR, E. de 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. ISSN 10735623. Citado na página 17.
- MORRA, P. V.; BÖTTGER, A. J.; MITTEMEIJER, E. J. Decomposition of iron-based martensite: A kinetic analysis by means of differential scanning calorimetry and dilatometry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 64, n. 3, p. 905–914, 2001. ISSN 14182874. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1023/A:1011514727891>>. Citado na página 10.
- NAGAKURA, S. et al. Crystallographic study of the tempering of martensitic carbon steel by electron microscopy and diffraction. *Metallurgical Transactions A*, v. 14, n. 6, p. 1025–1031, jun 1983. ISSN 03602133. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF02670441>>. Citado na página 8.
- NAYAK, S. S. et al. Microstructure–hardness relationship in quenched and partitioned medium-carbon and high-carbon steels containing silicon. *Materials Science and Engineering: A*, v. 498, n. 1-2, p. 442–456, dec 2008. ISSN 09215093. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509308010484>>. Citado 3 vezes nas páginas 47, 50 e 115.

NISHIKAWA, A. S. *Arthur Seiji Nishikawa Têmpera E Partição De Ferros Fundidos Nodulares : Microestrutura E Cinética*. 1–174 p. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2018. Citado 6 vezes nas páginas 18, 90, 95, 120, 138 e 141.

NISHIKAWA, A. S. et al. Phase transformation mechanisms during Quenching and Partitioning of a ductile cast iron. *Acta Materialia*, v. 179, p. 1–16, 2019. ISSN 13596454. Citado 9 vezes nas páginas 30, 57, 64, 83, 90, 95, 100, 141 e 146.

NISHIKAWA, A. S. et al. Influence of bainite reaction on the kinetics of carbon redistribution during the Quenching and Partitioning process. *Acta Materialia*, v. 142, p. 142–151, jan 2018. ISSN 13596454. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645417308145>>. Citado 6 vezes nas páginas XVII, 35, 36, 37, 117 e 146.

OLSON, G. B.; COHEN, M. Early Stages of Aging and Tempering of Ferrous Martensites. *Metallurgical Transactions A*, v. 14, n. 5, p. 1057–1065, may 1983. ISSN 0360-2133. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF02659854>><<http://link.springer.com/10.1007/BF02642333>>. Citado 2 vezes nas páginas 7 e 8.

PENG, F. et al. Interaction of martensite and bainite transformations and its dependence on quenching temperature in intercritical quenching and partitioning steels. *Materials & Design*, v. 181, p. 107921, nov 2019. ISSN 02641275. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0264127519303594>>. Citado 3 vezes nas páginas 56, 124 e 137.

PIERCE, D. T. et al. Characterization of transition carbides in quench and partitioned steel microstructures by Mössbauer spectroscopy and complementary techniques. *Acta Materialia*, Acta Materialia Inc., v. 90, p. 417–430, may 2015. ISSN 13596454. Citado 3 vezes nas páginas 30, 31 e 115.

PIERCE, D. T. et al. Mössbauer spectroscopy investigation of transition carbides in quenched and partitioned steel. In: *PTM 2015 - Proceedings of the International Conference on Solid-Solid Phase Transformations in Inorganic Materials 2015*. Whistler: [s.n.], 2015. v. 14, n. 2015-03-19, p. 91–98. ISBN 9780692437360. Citado na página 57.

QUIDORT, D.; BRECHET, Y. J. M. A Model of Isothermal and Non Isothermal Transformation Kinetics of Bainite in 0.5% C Steels. *ISIJ International*, v. 42, n. 9, p. 1010–1017, 2002. ISSN 0915-1559. Citado na página 136.

RAMOS, D. d. R. *Investigação de novas rotas de tratamento térmico em aço para rolamento*. 1–119 p. Tese (Dissertação (Mestrado)) — Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 15.

SANTOFIMIA, M. J. et al. Influence of interface mobility on the evolution of austenite-martensite grain assemblies during annealing. *Acta Materialia*, Acta Materialia Inc., v. 57, n. 15, p. 4548–4557, sep 2009. ISSN 13596454. Citado 6 vezes nas páginas 23, 24, 32, 57, 58 e 89.

SANTOFIMIA, M. J. et al. Microstructural development during the quenching and partitioning process in a newly designed low-carbon steel. *Acta Materialia*, Acta Materialia Inc., v. 59, n. 15, p. 6059–6068, sep 2011. ISSN 13596454. Citado 5 vezes nas páginas 24, 25, 27, 56 e 87.

- SANTOFIMIA, M. J.; ZHAO, L.; SIETSMA, J. Volume change associated to carbon partitioning from martensite to austenite. *Materials Science Forum*, v. 706-709, p. 2290–2295, jan 2012. ISSN 16629752. Disponível em: <<https://www.scientific.net/MSF.706-709.2290>>. Citado 2 vezes nas páginas 87 e 118.
- SARIKAYA, M. et al. *Solute-element partitioning and austenite stabilization in steels*. Berkeley, CA (United States), 1982. Citado na página 94.
- SEO, E. J.; CHO, L.; De Cooman, B. C. Application of Quenching and Partitioning Processing to Medium Mn Steel. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, v. 46, n. 1, p. 27–31, jan 2015. ISSN 10735623. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11661-014-2657-7>>. Citado na página 56.
- SEO, E. J.; CHO, L.; De Cooman, B. C. Kinetics of the partitioning of carbon and substitutional alloying elements during quenching and partitioning (Q\&P) processing of medium Mn steel. *Acta Materialia*, Elsevier Ltd, v. 107, p. 354–365, 2016. ISSN 13596454. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.01.059>>. Citado 3 vezes nas páginas 32, 33 e 56.
- SEO, E. J. et al. Microstructure-mechanical properties relationships for quenching and partitioning (Q\&P) processed steel. *Acta Materialia*, Elsevier Ltd, v. 113, p. 124–139, 2016. ISSN 13596454. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.04.048>>. Citado 3 vezes nas páginas 33, 34 e 56.
- SHI, G. . et al. Quenching temperature optimization of grade 12.9 quenched and tempered weathering bolt steel. *Cailiao Rechuli Xuebao/Transactions of Materials and Heat Treatment*, v. 43, n. 4, p. 124–130, 2022. Citado 2 vezes nas páginas 125 e 137.
- SHIKO, S.; OKAMOTO, K.; WATANABE, S. Effect of Metallographical Factors on Rolling Fatigue Life of Ball Bearing Steel. *Iron & Steel Inst Japan-J (Tetsu-To-Hagane)*, v. 54, n. 13, p. 1353–1366, 1968. ISSN 0021-1575. Citado na página 94.
- SILVA, W. G. da; CUMINO, R. S.; GOLDENSTEIN, H. Teores controlados de austenita retida em 100Cr6 e seu efeito. In: ABM (Ed.). *51° Congresso Anual da ABM*. Porto Alegre: [s.n.], 1996. Citado na página 2.
- SMITH, S. et al. Effect of surface integrity of hard turned AISI 52100 steel on fatigue performance. *Materials Science and Engineering A*, v. 459, n. 1-2, p. 337–346, jun 2007. ISSN 09215093. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509307000494>>. Citado na página 42.
- SMITH, W. F. *[William\_Fortune\_Smith]\_Structure\_and\_properties\_o(BookZZ.org).pdf*. Second. [S.l.: s.n.], 1993. 512 p. ISBN 0-07-059172-5. Citado 2 vezes nas páginas 5 e 6.
- SONG, W. et al. Atomic-scale investigation of  $\epsilon$  and  $\theta$  precipitates in bainite in 100Cr6 bearing steel by atom probe tomography and ab initio calculations. *Acta Materialia*, v. 61, n. 20, p. 7582–7590, dec 2013. ISSN 13596454. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645413006575>>. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 11.

SOURMAIL, T. et al. *Understanding basic mechanism to optimize and predict in service properties of nanobainitic steels (MECBAIN)*. [S.l.]: European Comission, 2017. v. 9424. 178 p. ISBN 978-92-79-65689-7. Citado 2 vezes nas páginas 5 e 56.

SOURMAIL, T. et al. Influence of Si and prior heat treatment on long-term thermal stability of 100cr6-type bearing steels. *ASTM Special Technical Publication*, STP 1600, p. 192–209, 2017. ISSN 00660558. Citado na página 5.

SPEER, J. et al. Carbon partitioning into austenite after martensite transformation. *Acta Materialia*, v. 51, n. 9, p. 2611–2622, may 2003. ISSN 13596454. Citado 16 vezes nas páginas 4, 5, 17, 18, 19, 20, 22, 23, 28, 29, 43, 56, 90, 100, 126 e 145.

SPEER, J. G.; De Moor, E.; CLARKE, A. J. Critical assessment 7: Quenching and partitioning. *Materials Science and Technology (United Kingdom)*, v. 31, n. 1, p. 3–9, jan 2015. ISSN 17432847. Citado na página 100.

SPEER, J. G. et al. Partitioning of carbon from supersaturated plates of ferrite, with application to steel processing and fundamentals of the bainite transformation. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v. 8, n. 3-4, p. 219–237, jun 2004. ISSN 13590286. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359028604000749>>. Citado 7 vezes nas páginas 2, 43, 56, 124, 126, 137 e 145.

SPEICH, G. R.; LESLIE, W. C. Tempering of Steel. *Metall Trans*, v. 3, n. 5, p. 1043–1054, may 1972. ISSN 0360-2133. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF02642436>>. Citado 7 vezes nas páginas 7, 8, 53, 83, 84, 85 e 113.

STEWART, R. A. et al. Quenching and Partitioning of Plate Steels: Partitioning Design Methodology. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, v. 50, n. 10, p. 4701–4713, oct 2019. ISSN 10735623. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11661-019-05337-3>>. Citado na página 58.

SUZUKI, S. Features of transmission EBSD and its application. *Jom*, v. 65, n. 9, p. 1254–1263, sep 2013. ISSN 10474838. Citado na página 24.

TAKAHAMA, Y. et al. Phase field simulation of the carbon redistribution during the quenching and partitioning process in a low-carbon steel. *Acta Materialia*, Acta Materialia Inc., v. 60, n. 6-7, p. 2916–2926, 2012. ISSN 13596454. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2012.01.055>>. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 26.

TAYLOR, K. A. et al. Carbide precipitation during stage I tempering of Fe-Ni-C martensites. *Metallurgical Transactions A*, v. 20, n. 12, p. 2749–2765, dec 1989. ISSN 03602133. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF02670168>>. Citado na página 8.

THOMPSON, K. et al. In situ site-specific specimen preparation for atom probe tomography. *Ultramicroscopy*, v. 107, n. 2-3, p. 131–139, feb 2007. ISSN 03043991. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304399106001203>>. Citado na página 63.

TOJI, Y. et al. Atomic-scale analysis of carbon partitioning between martensite and austenite by atom probe tomography and correlative transmission electron microscopy. *Acta Materialia*, Acta Materialia Inc., v. 65, p. 215–228, feb 2014. ISSN 13596454.

Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2013.10.064>>. Citado 6 vezes nas páginas 27, 56, 57, 90, 95 e 146.

TOJI, Y.; MIYAMOTO, G.; RAABE, D. Carbon partitioning during quenching and partitioning heat treatment accompanied by carbide precipitation. *Acta Materialia*, Acta Materialia Inc., v. 86, p. 137–147, 2015. ISSN 13596454. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2014.11.049>>. Citado 11 vezes nas páginas XVII, 28, 29, 30, 56, 57, 90, 95, 100, 141 e 146.

TSCHIPTSCHIN, A. P. Esferoidização de Aço Carbono Eutetóide Por Ciclagem Térmica. In: *36° Congresso Anual da Associação Brasileira de Metais*. Rio de Janeiro: [s.n.], 1981. Citado na página 43.

TSCHIPTSCHIN, A. P. Cinética de formação de Perlita Esferoidizada Em Aço Hipereutetóide. In: *42° Congresso Anual da ABM*. Rio de Janeiro: [s.n.], 1987. Citado na página 43.

VALDEBENITO, D. F. et al. ESTIMANDO A FRAÇÃO DE FASES EM UM AÇO MULTIFÁSICO ATRAVÉS DE MEDIDAS DE SATURAÇÃO MAGNÉTICA. *Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração*, v. 14, n. 2, p. 141–147, 2017. ISSN 2176-1523. Citado 2 vezes nas páginas 46 e 58.

VERHOEVEN, J. D. The role of the divorced eutectoid transformation in the spheroidization of 52100 steel. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, v. 31, n. 10, p. 2431–2438, oct 2000. ISSN 10735623. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11661-000-0188-x>>. Citado na página 43.

VIEIRA, I. et al. A Dilatometric Study of Tempering Complemented by Mössbauer Spectroscopy and other Characterization Techniques. *Scientific Reports*, Springer US, v. 7, n. 1, p. 1–14, 2017. ISSN 20452322. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41598-017-17654-x>>. Citado 2 vezes nas páginas 85 e 136.

WANG, L. J. et al. Effects of Si on the stability of retained austenite and temper embrittlement of ultrahigh strength steels. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, v. 18, n. 5, p. 543–550, oct 2011. ISSN 16744799. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s12613-011-0475-0>>. Citado na página 84.

WANG, Y. et al. Effects of quenching temperature on bainite transformation, retained austenite and mechanical properties of hot-galvanized Q&P steel. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier B.V., v. 822, n. December 2020, p. 141643, aug 2021. ISSN 09215093. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141643>>. Citado na página 125.

WANG, Z.; HUANG, M. X. Optimising the strength-ductility-toughness combination in ultra-high strength quenching and partitioning steels by tailoring martensite matrix and retained austenite. *International Journal of Plasticity*, v. 134, p. 102851, nov 2020. ISSN 07496419. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S074964192030156X>>. Citado na página 87.

WENDLER, M. et al. Quenching and partitioning (Q\&P) processing of fully austenitic stainless steels. *Acta Materialia*, Elsevier Ltd, v. 133, p. 346–355, 2017. ISSN 13596454.

Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2017.05.049>>. Citado 2 vezes nas páginas 35 e 56.

XIONG, R. et al. Thermodynamic calculation of stacking fault energy of the Fe-Mn-Si-C high manganese steels. *Materials Science and Engineering A*, Elsevier, v. 598, p. 376–386, mar 2014. ISSN 09215093. Citado na página 27.

XIONG, R. et al. Effect of stacking fault energy on work hardening behaviors in Fe-Mn-Si-C high manganese steels by varying silicon and carbon contents. *Materials and Design*, Elsevier Ltd, v. 85, p. 707–714, nov 2015. ISSN 18734197. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 125.

XIONG, X. C. et al. The effect of morphology on the stability of retained austenite in a quenched and partitioned steel. *Scripta Materialia*, Acta Materialia Inc., v. 68, n. 5, p. 321–324, mar 2013. ISSN 13596462. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.11.003>>. Citado na página 156.

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. ISSN 13596454. Citado na página 26.

ZARETSKY, E. V. Rolling bearing steels - A technical and historical perspective. *Materials Science and Technology*, v. 28, n. 1, p. 58–69, jan 2012. ISSN 02670836. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/1743284711Y.0000000043>>. Citado na página 4.

ZHANG, G. H. et al. Effects of Mn, Si and Cr addition on the dissolution and coarsening of pearlitic cementite during intercritical austenitization in Fe-1mass%C alloy. *Materials Characterization*, v. 81, p. 56–67, jul 2013. ISSN 10445803. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1044580313001009>>. Citado na página 47.

ZHANG, J. et al. Revealing carbide precipitation effects and their mechanisms during quenching-partitioning-tempering of a high carbon steel: Experiments and Modeling. *Acta Materialia*, Elsevier Ltd, v. 217, p. 117176, sep 2021. ISSN 13596454. Citado 2 vezes nas páginas 115 e 146.

ZHANG, Y. et al. Lattice strains and diffraction elastic constants of cubic polycrystals. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, v. 138, p. 103899, may 2020. ISSN 00225096. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022509620301356>>. Citado na página 152.

ZHAO, J. C.; NOTIS, M. R. Continuous cooling transformation kinetics versus isothermal transformation kinetics of steels: a phenomenological rationalization of experimental observations. *Materials Science and Engineering R*, v. 15, n. 4-5, p. 135–207, nov 1995. ISSN 0927796X. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0927796X95001832>>. Citado na página 136.

ZHU, C.; CERESO, A.; SMITH, G. D. Carbide characterization in low-temperature tempered steels. *Ultramicroscopy*, v. 109, n. 5, p. 545–552, apr 2009. ISSN 03043991. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304399108003252>>. Citado na página 114.