

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão revistos alguns aspectos relativos ao processamento de aços multifásicos, sua evolução microestrutural e comportamento mecânico, com enfoque direcionado ao efeito TRIP. Serão também descritos os aspectos termodinâmicos relacionados com o fenômeno de partição do carbono e com o conceito de equilíbrio denominado “Equilíbrio Constrito de Carbono” (ECC), e como este pode ser empregado para descrever o limite para o enriquecimento da austenita pelo carbono durante o processo de têmpera e partição. Serão ainda abordados alguns aspectos relacionados com processos competitivos tais como, formação de carbeto e aprisionamento de carbono pelas discordâncias.

2.1 Concepção e Processamento dos Aços Multifásicos

A concepção de novas ligas está sempre associada às exigências e aos contínuos desafios do mercado de aço. Quando se combina um bom projeto de liga com um processamento termomecânico adequado, conseguem-se inúmeras combinações de propriedades, tais como: alta resistência associada à ductilidade, tenacidade e conformabilidade. A coexistência de tais características mecânicas só se torna possível em decorrência da presença de diferentes constituintes microestruturais [4,6-11]

A questão do desenvolvimento de novas ligas para uso da indústria automotiva é tão latente que nos últimos 20 anos vários projetos estão em andamento, envolvendo a comunidade científica e grandes fabricantes de aço no mundo. O grande objetivo desse setor tem sido oferecer materiais cada vez mais inovadores, bem como métodos de produção e técnicas de montagem mais adaptadas às suas necessidades, com enfoque na obtenção de um nível cada vez mais alto de segurança e de redução do peso do veículo [12].

Destaque pode ser dado ao projeto intitulado *Ultra Light Steel Auto Body –ULSAB* sob a liderança da *Porsche Engineering* que conta com a parceria de 35 companhias siderúrgicas de 18 países. Um dos benefícios oriundos dessa grande iniciativa foi à introdução dos aços de alta resistência – HSS nas estruturas dos automóveis, destacando-se entre esses os aços Bake-Hardening - BH e os Aços de Alta Resistência e Baixa Liga – HSLA. Esse projeto finalizado

em 1998, foi avaliado satisfatoriamente em relação aos objetivos almejados principalmente no que se refere à segurança e redução no consumo de combustível [11,13,14].

Na continuação do projeto *ULSAB*, o novo programa *ULSAB-AVC* (*Advanced Vehicle Concepts*) propõe a aplicação de novos tipos de aços HSLA, os chamados “aços de última geração de alta resistência”- AHSS entre os quais encontram-se os aços *Dual Phase – DH*, *Aços de Plasticidade Induzida por Deformação - TRIP*, *Complex Phase - CP*, e os aços *Martensíticos – MART*. Os aços AHSS são materiais multifásicos que podem conter na microestrutura ferrita, martensita, bainita, e/ou austenita retida, em função dos elementos de liga e do processamento utilizado [11].

Os aços TRIP oferecem um compromisso atraente entre resistência e ductilidade devido à sua microestrutura complexa, que associa ferrita pró-eutetóide, bainita e frações significativas de austenita retida, gerada ao final de um esquema de tratamento térmico específico. A exploração do efeito TRIP como um mecanismo particular de deformação constitui um dos aspectos chave do processamento destes materiais. O efeito TRIP resulta da transformação da martensita induzida por deformação a partir da austenita metaestável. Esta transformação constitui um mecanismo de endurecimento por deformação que evita a ocorrência de deformações localizadas, aumentando dessa forma o alongamento uniforme e a taxa de encruamento. Simultaneamente tais efeitos resultam em uma maior absorção de energia no ensaio de impacto [4,15-17]

As primeiras observações sobre o aumento inesperado da conformabilidade como consequência de uma transformação da austenita em martensita foram relatadas por Gunther Wassermann no Instituto de Metalurgia Kaiser-Wilhelm no ano de 1937 [5]. Em 1967 Zackay [5] descreveu como o processo de transformação da austenita em martensita leva a um aumento da ductilidade em aços austeníticos de alta resistência e chamaram a este efeito como “Plasticidade Induzida por Deformação”- TRIP.

Inicialmente, as pesquisas sobre o uso tecnológico do efeito TRIP foram realizadas nos anos 70 e, nessa ocasião, estavam focadas nos aços inoxidáveis austeníticos. Já na década de 80 foi proposto que esse efeito poderia ocorrer em aços de baixa liga, quando houvesse uma certa quantidade de austenita retida presente na microestrutura.

Em 1987 Matsumura e colaboradores obtiveram frações significativas de austenita retida em aços contendo cerca de 2% de silício submetido a um tratamento que consiste de um tratamento de recozimento entre A_{r3} e A_{r1} ,

seguido de um tratamento isotérmico no campo bainítico. Esse estudo mostrou que, para a obtenção de valores mais altos de alongamento, é necessário um aumento na fração volumétrica de austenita retida, bem como da sua estabilidade, até um determinado limite. Esses resultados acabaram por criar a base para o desenvolvimento de novas pesquisas em aços alta resistência e baixa liga.

A elevada estabilidade da austenita retida é consequência da sua alta concentração de carbono. Essa ocorrência é possível por meio de um tratamento de austenitização intercrítica, de modo a obter uma estrutura composta por ferrita pró-eutetóide e austenita, seguido de um tratamento isotérmico na faixa de temperatura da bainita superior, onde a austenita intercrítica transforma-se em bainita entremeada de filmes de austenita retida. Em ambas as reações o enriquecimento da austenita se dá por partição do carbono, chegando a alcançar concentrações muito superiores à concentração inicial de carbono na liga [6].

Para efeito comparativo com o processo têmpera e partição aqui proposto se faz necessário descrever as rotas convencionais de processamento de aços para obtenção de austenita retida [1,2-7]. Até agora, a maior parte das atividades de pesquisa esteve concentrada em estudar os efeitos dos parâmetros de resfriamento contínuo, após um ciclo de tratamento termomecânico ou como parte do recozimento após a laminação a frio, de modo a obter uma microestrutura final multiconstituída, contendo suficiente fração volumétrica de austenita retida, para garantir o efeito TRIP posterior. A Figura 2.1 ilustra de forma esquemática duas rotas de obtenção de aços com austenita retida, partindo de uma austenitização plena seguida de um resfriamento contínuo ou isotérmico a uma temperatura geralmente entre 350°C e 500°C, onde a maior parte da austenita é transformada em bainita (Figura 2.1a) ou, como ilustrado na Figura 2.1b, partindo de um tratamento intercrítico seguindo de um tratamento isotérmico na temperatura de transformação bainítica [6].

Vários aspectos das transformações de fase por resfriamento contínuo e da transformação martensítica resultante do efeito TRIP, ainda precisam ser elucidados. Muitos estudos vêm sendo desenvolvidos com o objetivo de otimizar os esquemas de tratamentos termomecânicos para a obtenção desses aços, prestando especial atenção à estratégia do resfriamento controlado para obter a microestrutura e as propriedades mecânicas desejadas [11,16,18,19].

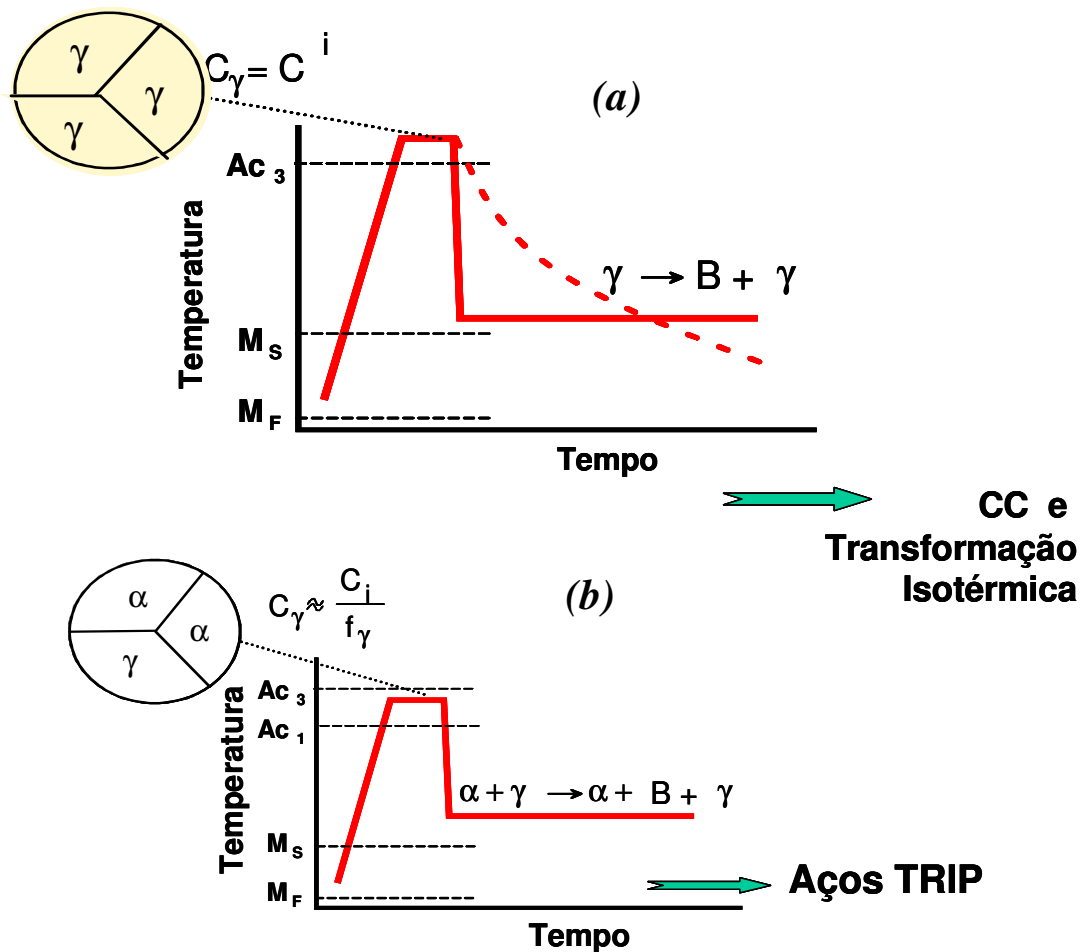


Figura 2.1 Representação esquemática de duas rotas convencionais utilizadas para a obtenção de aços multifásicos. (a) austenitização plena seguida de resfriamento contínuo ou tratamento isotérmico. (b) austenitização intercrítica seguido de tratamento isotérmico.

2.2 Aspectos Microestruturais do Fenômeno de Plasticidade Induzida por Deformação

Um dos aspectos mais importantes para definir o comportamento mecânico dos aços multifásicos assistidos pelo efeito TRIP é o controle da transformação da austenita retida em martensita durante a deformação plástica. Uma transformação prematura da austenita, i.e., durante os primeiros estágios da deformação pode ser deletério para a ductilidade [19]. Em geral isso requer que a deformação seja realizada acima da temperatura de início da transformação martensítica, mas abaixo de uma temperatura que caracteriza a instabilidade mecânica da fase austenítica [19,20].

Durante o resfriamento contínuo até a temperatura ambiente, a austenita pode se transformar espontaneamente em martensita caso não esteja suficientemente enriquecida em carbono, sem a necessidade de aplicação de esforços que promovam deformação. A aplicação de tensões ou deformações produz um aumento na quantidade de defeitos cristalinos na austenita, especialmente no número de discordâncias, aumentando assim o número de sítios para o início da transformação martensítica. No entanto a deformação plástica excessiva pode estabilizar mecanicamente a austenita e suprimir a transformação, já que um aumento na densidade de discordâncias poderia, de início, provocar um aumento dos sítios potenciais de nucleação, mas muita deformação poderia introduzir restrições ao crescimento dos núcleos, em decorrências das tensões internas produzidas [5,6].

Acima da temperatura de início da transformação martensítica (M_s) a austenita pode se transformar sob efeito de deformação. De acordo com a Figura 2.2 as temperaturas M_s^σ e M_d (sob aplicação de tensão ou quando deformada) são normalmente usadas para descrever a estabilidade da austenita, visto que elas definem a resistência que o material oferece à transformação na presença de tensão ou deformação. Podemos definir a temperatura M_s^σ como aquela na qual a natureza da transformação da austenita retida em martensita muda de assistida por tensão para induzida por deformação [4, 15]. Na faixa de temperatura entre M_s e M_s^σ (trecho AB) da Figura 2.2, a nucleação é originada somente por esforços do tipo elástico, e ocorre em muitos sítios, tais como, subestruturas de deformação e configurações de discordâncias. Na temperatura M_s^σ a tensão necessária para iniciar a transformação martensítica é igual ao limite de escoamento da austenita (ponto B da Figura). Acima desta temperatura (trecho BC) a austenita é deformada e a nucleação da martensita é induzida por deformação plástica, sendo que a tensão correspondente, permanece aproximadamente constante (início do trecho BC). Neste caso, a nucleação da martensita dependerá da formação de novos sítios, os quais aparecem como produto das interações entre as discordâncias. As interações das bandas de cisalhamento na austenita metaestável têm-se mostrado como sítios efetivos para a nucleação da martensita induzida por deformação. As bandas de cisalhamento podem se apresentar como maclas mecânicas, grupos de defeitos de falhas de empilhamento [4,15]. Ao atingir a temperatura M_d , a transformação da austenita em martensita é suprimida devido à estabilidade mecânica da austenita nessa temperatura.

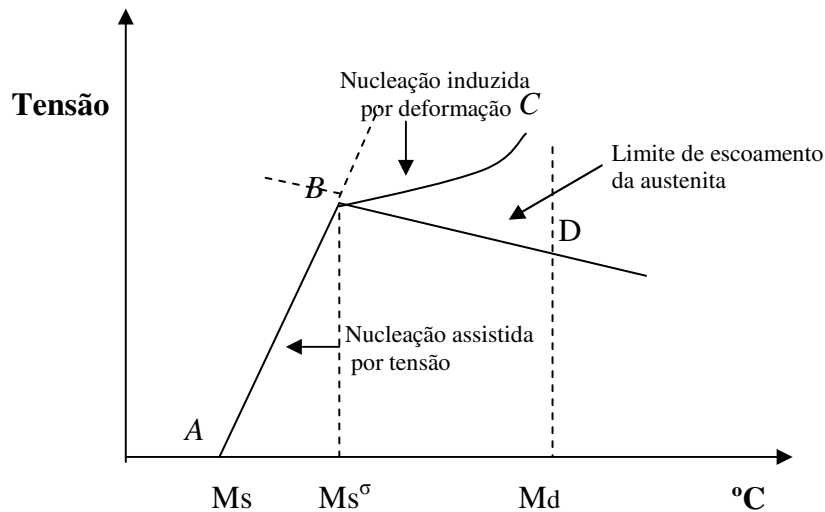


Figura 2.2 Esquema que ilustra a mudança da nucleação da martensita assistida por tensão para induzida por deformação, dependendo da tensão e da temperatura [15].

Bleck e colaboradores [21] determinaram a estabilidade da austenita retida, em aços TRIP de baixa liga, a partir das medidas da temperatura M_s^σ durante ensaios de resistência a tração, variando a temperatura do ensaio entre 50 e -70°C , e monitorando o limite de escoamento 0,2% em função da temperatura de ensaio. A temperatura M_s^σ é definida pela transição do limite de escoamento do material, de contínuo (sem patamar de escoamento) para descontínuo (com patamar de escoamento).

2.3 Comportamento Mecânico dos Aços TRIP: uma Comparação com outros Materiais Recentemente Desenvolvidos

Apesar dos desafios inerentes ao controle dos parâmetros de processamento, os aços de baixa liga assistidos pelo efeito TRIP oferecem combinações de resistência e ductilidade mais altas que os aços Dual Phase (ferrita e martensita). Uma comparação entre as propriedades mecânicas de uma variedade de famílias de aços de alta resistência, aplicadas nas estruturas dos automóveis, é mostrada na Figura 2.3, ilustrando os atributos favoráveis dos aços TRIP [13].

Alguns resultados relativos ao comportamento mecânicos de aços submetidos ao tratamento de têmpera e partição indicaram uma combinação extremamente promissora de propriedades mecânicas. A Figura 2.4 ilustra, de forma similar ao apresentado na Figura 2.3, o comportamento esperado para os aços submetido ao processo de têmpera e partição. O que se observa é um

aumento significativo da combinação das propriedades limite de escoamento-alongamento% para o grupo de aços TRIP quando incorporado os aços submetidos ao processo de têmpera e partição [2].

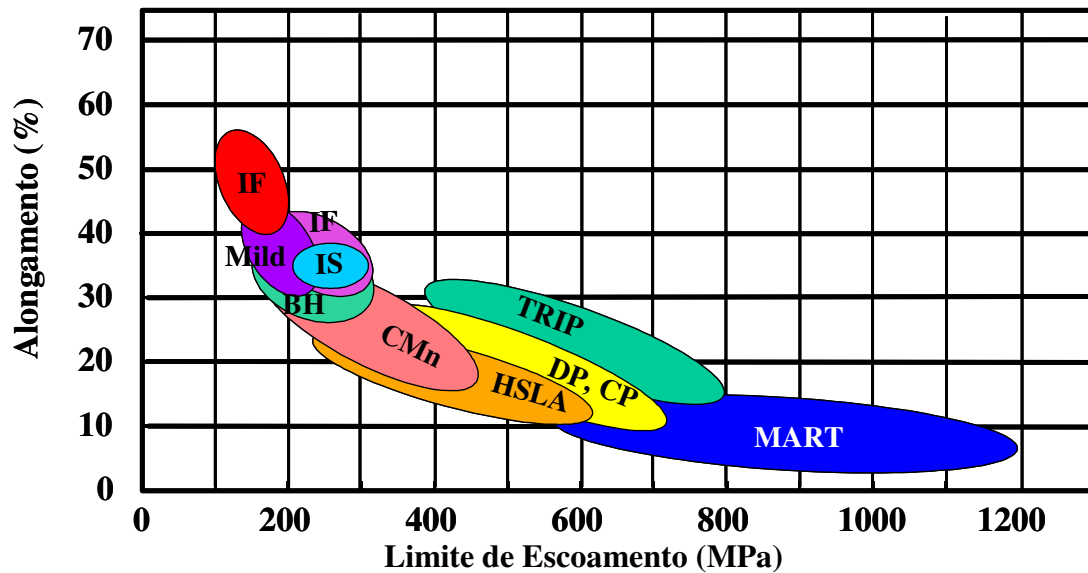


Figura 2.3 Relação entre ductilidade e resistência de várias categorias de aços amplamente utilizados na estrutura dos automóveis [13].

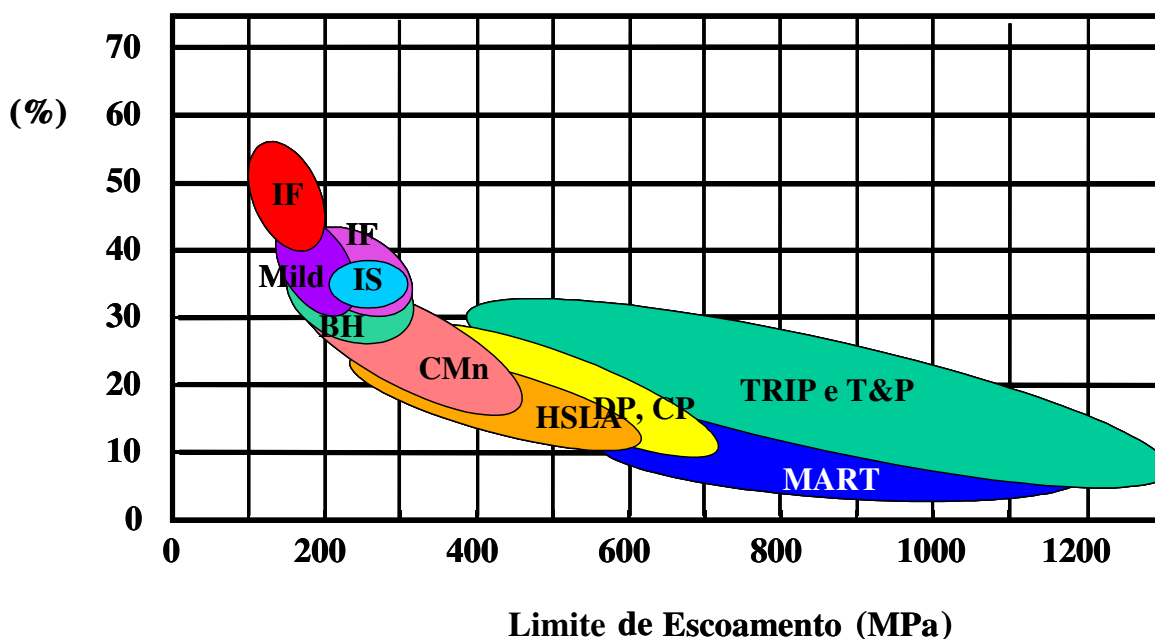


Figura 2.4 Relação entre ductilidade e resistência de várias categorias de aços amplamente utilizados na estrutura dos automóveis considerando os novos aços TRIP e os submetidos ao processo de têmpera e partição [13].

Um outro ponto que merece grande ênfase e que é amplamente relatado na literatura é uma notável taxa de encruamento dos aços TRIP 400/600,

quando comparados com os aços Dual Phase 350/600 e com um aço convencional ARBL 350/450. O maior valor do coeficiente de encruamento “n” dos aços TRIP e DP permitem que esses materiais absorvam mais energia que o aço ARBL convencional [14].

Em particular, a austenita retida desempenha um importante papel no aumento da absorção de energia nos aços multifásicos. Matlock e colaboradores [22] determinaram uma correlação entre a fração volumétrica de austenita retida e o comportamento mecânico de dois aços de baixa liga, contendo 0,32%Si e 0,76%Si. Ambos os materiais foram submetidos a tratamento intercrítico seguido de tratamento isotérmico no campo bainítico. A fração de austenita retida obtida foi de 4% para o aço com menor teor de Si e de 23% para o aço com teor de Si mais alto. O estudo mostra ainda que o aço com maior fração volumétrica de austenita retida exibe um limite de escoamento um pouco mais baixo e um aumento significativo do limite de resistência, quando comparado com o aço que contém menor fração de austenita. Com relação ao comportamento desses dois aços durante o ensaio charpy, Matlock [22] mostrou que o aço que contém maior fração volumétrica de austenita retida possui maior capacidade de absorção de energia no ensaio de impacto. Essa combinação de propriedades no aço de alto teor de Si pode ser atribuída à transformação martensítica induzida por deformação [22].

Na Europa, o critério decisivo para a fabricação da estrutura dos carros modernos é a segurança [11,13]. Isso pode ser alcançado utilizando-se aços de alta resistência especialmente adequados para a absorção de energia durante a aplicação de cargas dinâmicas, como por exemplo, durante um impacto provocado por colisão. Por esta razão é necessário que ao final da fabricação destas partes nem toda a austenita esteja transformada, deixando uma quantidade significativa para a transformação durante o impacto, de forma que se tenha alta absorção de energia no momento da colisão. Isso é avaliado através do desempenho dos veículos em testes de impacto, como mostrado na Figura 2.5



Figura 2.5 Fotografia de um veículo submetido a cargas dinâmicas em um ensaio de impacto [11].

2.4 Partição de Carbono e o Conceito de Equilíbrio Constrito de Carbono (ECC)

O fenômeno de difusão de carbono entre a ferrita e a austenita durante transformações difusionais em temperaturas elevadas está relativamente bem compreendido. Essas reações são referidas freqüentemente como transformações reconstrutivas, devido à difusão, em curta escala, dos átomos de ferro (e outros substitucionais) que acompanham a mudança na estrutura cristalina entre ferro CCC e CFC. No entanto particularidades relacionadas ao fenômeno de partição do carbono, durante ou após a transformação martensítica, ainda geram dúvidas e mesmo opiniões controversas [1,6], particularmente com respeito à formação da bainita. No caso da transformação martensítica é fato que esta ocorre sem a difusão de átomos de carbono, e de outros átomos intersticiais, e que sendo assim a nova fase formada vai se encontrar supersaturada de carbono. Nos tratamentos térmicos convencionais, a subsequente partição de carbono entre a martensita e a austenita retida é geralmente ignorada, uma vez que as temperaturas usadas são muito baixas para permitir a difusão significativa após a têmpera e principalmente devido à supersaturação ser geralmente eliminada por processos competitivos, sendo o

mais comum deles a precipitação de carbeto durante a etapa de revenido [1,2,6].

O fenômeno de partição de carbono da ferrita supersaturada, que se formou durante a formação da bainita superior, para a austenita foi relatada, por Le Houillier e colaboradores [23], para um aço a base de Si após tratamento isotérmico numa temperatura de 400°C. No entanto foi verificado que o enriquecimento de carbono alcançado pela austenita foi inferior ao obtido durante um tratamento a 275°C para obtenção bainita inferior. Em um trabalho similar Matas e Hehemann [24] relataram que em temperaturas acima de 340°C foi verificada a partição significativa de carbono para a austenita, a partir de ferrita supersaturada, e ainda que, para tempos longos, uma precipitação de cementita a partir de uma austenita enriquecida é possível. Foi ainda observado que a precipitação do carbeto de transição ϵ , em temperaturas inferiores a 340°C, ocorre de forma extremamente rápida a partir da ferrita supersaturada, enquanto a austenita se enriquece lentamente de carbono.

Em 1960 Matas e Hehemann [26] mostraram que a partição de carbono da martensita para a austenita era um fenômeno possível, e o excesso de carbono da martensita seria transferido para a austenita devido à diferença de solubilidade entre essas duas fases. Sarikaya e colaboradores [27] também relataram o fenômeno de partição do carbono para a austenita após o revenido a 200°C por cerca de 1 hora.

Para dar embasamento ao fenômeno de partição acima descrito a abordagem termodinâmica da partição de carbono entre a martensita/ferrita e a austenita, teve que ser revista e um novo modelo termodinâmico foi proposto para explicar esse fenômeno. Esse modelo não descreve a cinética do processo de partição, mas propõe que um “ponto final” para a partição de carbono ocorre quando o equilíbrio metaestável entre a martensita e a austenita é alcançado[1]. A microestrutura, isto é, as frações iniciais de martensita e austenita retida são um ponto de partida para os cálculos propostos a seguir, e podem ser controladas pela relação entre a temperatura de têmpera empregada e a temperatura de início de formação da martensita (M_s). A condição básica do modelo se baseia no fato da difusão em temperaturas baixas estar limitada aos átomos intersticiais e que adição de elementos de liga apropriados promovem uma supressão da precipitação de carbeto [1,2,7].

Considerando condições onde a precipitação de carbeto é suprimida, o diagrama de equilíbrio é de pouca utilidade para descrever as condições de equilíbrio metaestável para um sistema composto por martensita e austenita

retida numa temperatura abaixo da temperatura eutetóide. Se considerarmos um sistema binário Fe-C, e aplicarmos a condição de energia mínima, correspondente ao equilíbrio, as frações de γ e α , assim como suas respectivas composições, vão se ajustar para igualar o potencial químico de cada um dos componentes na ferrita e na austenita. Em sistemas de mais alta ordem, considerando uma situação específica em que ocorra difusão lenta de átomos substitucionais, o valor de energia mínimo vai ser modificado para representar uma condição de paraequilíbrio na qual a razão Fe/X (onde X representa os demais elementos substitucionais) é considerada fixa enquanto o potencial de carbono é igual nas duas fases. Em ambos os casos, para se alcançar a condição de equilíbrio é necessário que ocorra migração da interface para ajustar os percentuais das fases. Numa situação em que a interface é considerada imóvel, que é o caso da partição do carbono após a transformação martensítica, fica claro a impossibilidade para a mistura atingir o equilíbrio (considerando um sistema Fe-C) ou um paraequilíbrio num sistema Fe-C-X. Dessa forma, é necessário repensar um novo modelo termodinâmico para avaliar essa situação específica [7-10]

Essa condição metaestável foi denominada inicialmente de “Constrained Paraequilibrium” e mais recentemente de “Constrained Carbon Equilibrium” (CCE), e foi proposta por Speer [1, 7-10]. De forma simplificada, podemos resumir o conceito como um estado no qual não ocorre movimento dos átomos de Fe, e demais substitucionais, mas apenas difusão em larga escala dos átomos de carbono. Vale a pena enfatizar que as transformações que ocorrem em condições de equilíbrio, ou mesmo paraequilíbrio, envolvem necessariamente migração da interface e dessa forma movimentação, mesma que em curta escala, de Fe e outros átomos substitucionais. Numa situação onde a interface martensita/austenita é considerada fixa, a difusão, mesmo que em curta escala, de elementos substitucionais não ocorre, não sendo então possível para a ferrita e a austenita atingir uma condição de paraequilíbrio. O conceito de Equilíbrio Constrito de Carbono (ECC) difere ainda do conceito de paraequilíbrio uma vez que pode ser aplicado a sistema binário Fe-C assim como a sistemas de mais alta ordem contendo outros átomos substitucionais [7-9].

As condições essenciais para definir uma condição de ECC se baseiam em um balanço de massa e numa exigência termodinâmica [1]. A condição básica de equilíbrio define que a partição de carbono está completa quando o potencial químico do carbono for igual nas duas fases (austenita e martensita), para toda a

extensão da fase. A Figura 2.6 ilustra de forma esquemática o diagrama de Energia Livre de Gibbs x Composição para a ferrita e austenita, para uma dada temperatura e considerando a pressão constante. É importante ressaltar que a condição de equilíbrio para um sistema binário existe uma composição única de ferrita ($X_{Eq.}^{\alpha}$) e austenita ($X_{Eq.}^{\gamma}$), conforme mostrado na Figura 2.6 que satisfazem a condição de igual potencial químico para o carbono e para o Fe nas duas fases ($\mu_C^{\alpha} = \mu_C^{\gamma}$ e $\mu_{Fe}^{\alpha} = \mu_{Fe}^{\gamma}$), dada geometricamente pela construção de uma tangente comum. A Figura 2.7 ilustra as mesmas curvas de Energia Livre, ilustrando dois exemplos onde apenas o potencial químico do carbono ($\mu_C^{\alpha} = \mu_C^{\gamma}$) é o mesmo em ambas as fases, e o potencial do elemento Fe e dos outros elementos substitucionais podem diferir nas fases presentes. O que se pode observar é a existência de uma infinidade de pares de composições para a ferrita e austenita que satisfazem a condição de idênticos potenciais químicos de carbono, impostos pela ECC [1]. Deve-se notar que o equilíbrio metaestável pode ser considerado um caso especial de ECC [1]. Conforme será visto a seguir o balanço de massa é que vai definir as composições das fases para cada uma das situações.

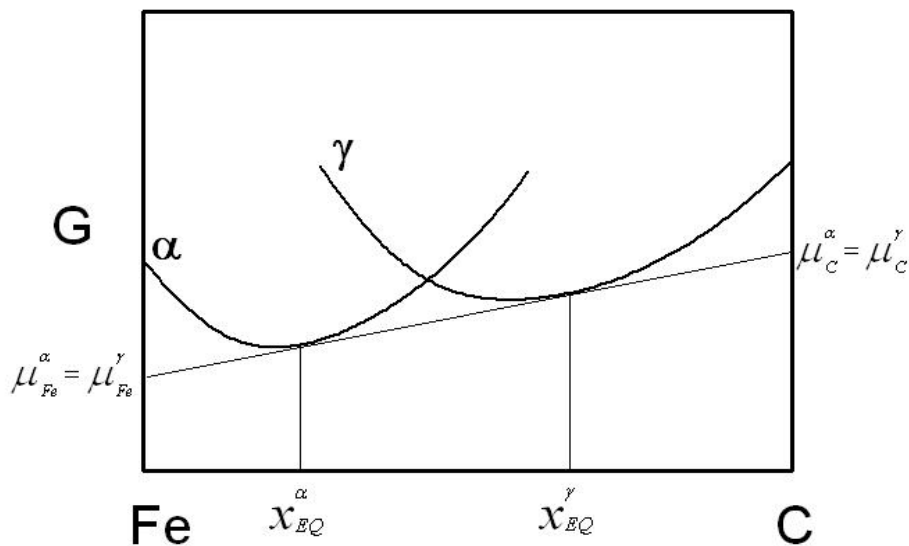


Figura 2.6 Diagrama esquemático de Energia Livre de Gibbs x Composição ilustrando o equilíbrio, a uma determinada temperatura, entre a ferrita e a austenita num sistema Fe-C e as respectivas composições de equilíbrio [1].

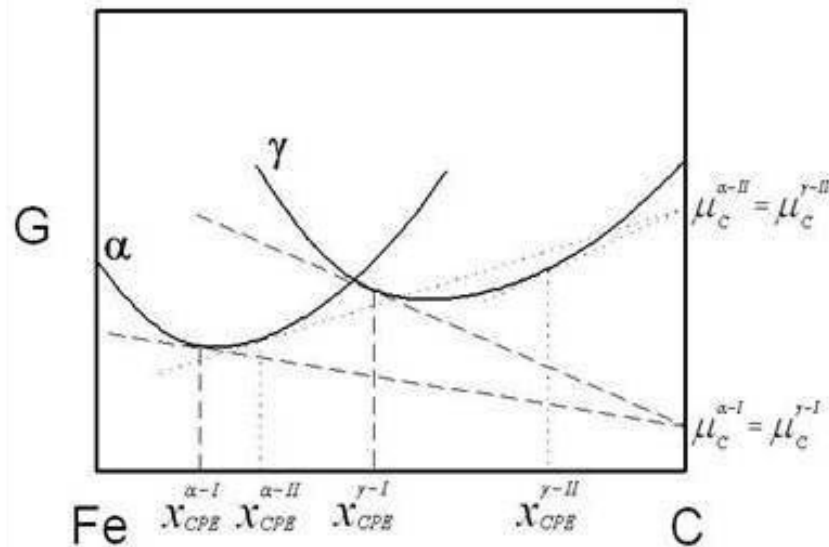


Figura 2.7 Diagrama esquemático Energia Livre de Gibbs x Composição ilustrando condições possíveis de “Equilíbrio Constricto de Carbono” [1]. Estão ilustrados dois exemplos possíveis de composição para a ferrita e para a austenita, com o mesmo potencial químico para o carbono. O potencial químico do ferro na ferrita e austenita não é o mesmo para as composições $X_{ecc}^{\alpha-I}$ e $X_{ecc}^{\gamma-I}$ do exemplo I, ou para as composições $X_{ecc}^{\alpha-II}$ e $X_{ecc}^{\gamma-II}$.

É possível observar que as composições indicadas para a ferrita e a austenita ($X_{ecc}^{\alpha-II}$ e $X_{ecc}^{\gamma-II}$) na Figura 2.7 possuem teores de carbono superior ao previsto no equilíbrio metaestável, enquanto as composições $X_{ecc}^{\alpha-I}$ e $X_{ecc}^{\gamma-I}$ do exemplo da Figura 2.6 possuem teores inferiores. Embora exista uma gama infinita de pares de composições, onde cada par possui o mesmo potencial químico de carbono em ambas as fases, a restrição devido ao balanço de massa vai definir qual a composição a ser alcançada para cada situação. Assumindo que a interface martensita/austenita seja fixa, isso é a quantidade de átomos de Fe, ou outro elemento substitucional, permanece inalterada durante o processo de partição, podemos aplicar um balanço de massa conforme representado pela equação 1 a seguir [1,9]:

$$f_{ECC}^{\gamma} (1 - X_{c/ecc}^{\gamma}) = f_i^{\gamma} (1 - X_C^{liga}) \quad (1)$$

onde X_C^{liga} , é o percentual atômico de carbono na liga, f_i^{γ} , é a fração molar de austenita retida antes da etapa de partição e f_{ECC}^{γ} e X_{ECC}^{γ} representam a fração

de austenita e a sua respectiva concentração de carbono, respectivamente, na ECC, quando a partição de carbono estiver encerrada [1,6].

O balanço de massa, para o carbono, pode ser representado pela equação a seguir:

$$f_{ECC}^{\alpha} X_{C/ECC}^{\alpha} + f_{ECC}^{\gamma} X_{C/ECC}^{\gamma} = X_C^{liga} \quad (2)$$

Considerando ainda que estamos tratando de um sistema bifásico a equação (4) pode ser aplicada:

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

Tomando como base valores de atividade/potencial químico obtidos em trabalhos publicados por Lobo e Geiger [28,29] e ignorando a influência dos efeitos dos elementos de liga nos valores, podemos considerar:

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

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

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

A Figura 2.8 ilustra exemplos de cálculos teóricos utilizando o conceito de ECC, para um aço com 0,5%C [1], mostrando que quase todo o carbono disponível se encontra na austenita após a partição, tornando assim possível um enriquecimento significativo da austenita. Embora os níveis previstos de carbono na austenita sejam muito elevados, existe um limite prático para o enriquecimento possível.

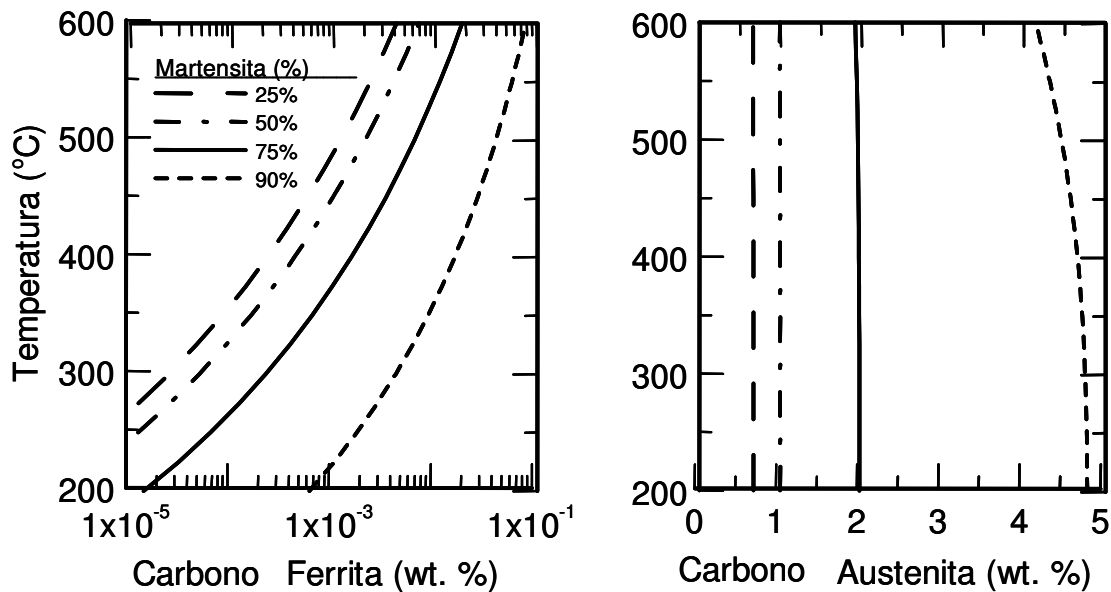


Figura 2.8 Exemplo de cálculos utilizando o conceito de ECC para uma liga com 0,5%C, mostrando a dependência das composições de ferrita e austenita com relação à temperatura de partição e a fração inicial de martensita [1].

Algumas questões precisam ser melhor esclarecidas. Uma questão bastante importante está relacionada com o comportamento da atividade do carbono na interface ferrita (martensita)/austenita durante o tratamento de partição. Esse comportamento vai ser importante uma vez que a difusão do carbono na ferrita é cerca de 100 vezes mais rápida que na austenita. Dessa forma a concentração de carbono de um lado e do outro da interface não vai ser igual, levando a um acúmulo de carbono na interface do lado da austenita. Esses e outros aspectos serão apresentados no Capítulo 4, juntamente com informações relativas à composição das fases em função da composição e da temperatura, gradiente de concentração na interface, a atividade do carbono, entre outros aspectos serão apresentados e discutidos.

2.5 Aplicação do Conceito de ECC ao Processo de Têmpera e Partição

O processo de têmpera e partição foi desenvolvido com o intuito de gerar microestruturas mistas compostas por martensita, ferrita e frações controladas de austenita retida [1]. No processo de T&P a supersaturação de carbono na martensita temperada é utilizada para estabilizar a austenita não transformada, o que acontece durante a etapa de partição pela migração de carbono da martensita supersaturada para a austenita retida [1]. A difusão do carbono é possível porque a precipitação de carbeto é suprimida pela adição de elementos de liga. A supressão da precipitação de carbeto é a grande diferença quando comparado com tratamentos térmicos convencionais como de têmpera e revenido, onde se espera que o carbono forme carbeto durante o revenido. Por outro lado, a possibilidade de estabilizar a austenita pelo enriquecimento de carbono, durante o processo de partição, distingue o processo de T&P dos tratamentos tradicionais de transformação bainítica aplicados em aços TRIP. Conforme visto no item 2.4 desse capítulo, assumindo que todo o carbono da martensita se difunde para a austenita, e aplicando o balanço de massa para o carbono, pode-se determinar a fração estável de austenita à temperatura ambiente [1]. Uma implicação dessa consideração é a existência de um compromisso entre a fração de austenita e o grau de enriquecimento possível para um dado material.

Para tornar viável o processo de partição de carbono entre a martensita e a austenita é necessária a existência de austenita antes e depois da têmpera. Isso é possível através de duas diferentes rotas de tratamento térmico. A primeira é através de uma austenitização completa do material e a segunda é através de um tratamento intercrítico com a presença de frações iniciais de ferrita/austenita. Para um dado aço, a austenita resultante de um tratamento intercrítico possui uma concentração de carbono maior que a austenita proveniente da austenitização plena, sendo assim mais estável.

A seqüência de tratamentos propostos no processo de têmpera e partição, assim como as fases correspondentes, estão esquematizadas na Figura 2.9 [1,3,6]. O exemplo em questão ilustra a situação em que a primeira etapa do processo consiste de uma austenitização completa, embora austenitização intercrítica também possa ser considerada. A fração volumétrica de martensita produzida é controlada pelo resfriamento a uma temperatura

específica entre M_s e M_f após a etapa de austenitização. Os valores de M_s podem ser estimados utilizando equações conhecidas na literatura, equação (6), que incorporam os efeitos da adição dos elementos de liga nos cálculos [30,31].

A determinação das frações de austenita e martensita na condição de têmpera, designada por QT na Figura 2.9, está baseada no resfriamento sofrido abaixo de M_s , conforme descrito pela relação de Koistinen-Marburger [32],

$$f_m = 1 - e^{-1,1 \times 10^{-2} (M_s - QT)} \quad (5)$$

onde f_m é a fração de austenita transformada para martensita devido à têmpera a uma temperatura QT abaixo de M_s . No caso de rotas com início em temperaturas intercríticas, a concentração inicial de carbono na austenita é controlada pela temperatura intercrítica, e pode ser estimado assumindo que todo o carbono do aço se encontra na austenita. Conforme já comentando os valores de M_s e B_s podem ser calculados a partir de equações empíricas presentes na literatura como por exemplo [30,31]:

$$M_s (\text{°C}) = 539 - 423\%C - 30,4\%Mn - 17,7\%Ni - 12,1\%Cr - 7,5\%Mo \quad (6)$$

Os valores de B_s também foram calculados com base em equações presentes na literatura [31].

$$B_s (\text{°C}) = 830 - 270\%C - 90\%Mn - 37\%Ni - 70\%Cr - 83\%Mo \quad (7)$$

Finalmente, o tratamento de partição tem por função viabilizar o transporte de carbono da martensita para a austenita retida. Se considerarmos que a precipitação de carbeto foi de fato suprimida, podemos considerar, de forma simplificada, que todo o carbono se difundiu para a austenita. Utilizando os conceitos acima apresentados foram realizados alguns cálculos, para as ligas estudadas, com o objetivo de determinar uma estimativa das frações das fases ao final da seqüência de tratamentos propostos, assim como do percentual de carbono presente na austenita.

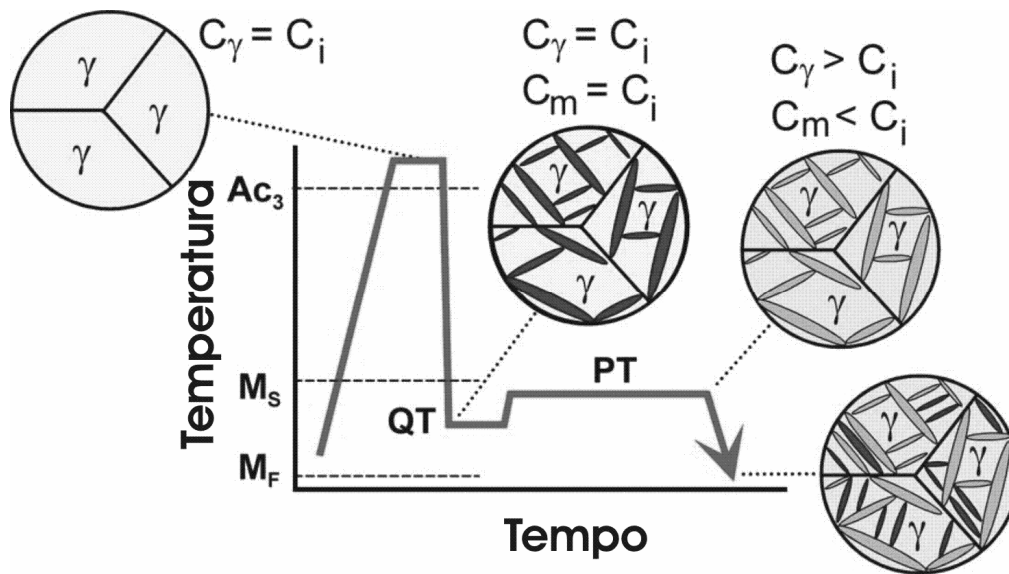


Figura 2.9 Desenho esquemático do processo de Têmpera e Partição. C_i , C_γ , C_m , representam a concentração de carbono na liga, na austenita e na martensita respectivamente. QT representa a temperatura de têmpera e PT temperatura de partição [1].

REDISTRIBUIÇÃO DO CARBONO NUMA TRANSF. BAINÍTICA

Para facilitar a distinção entre o resultado microestrutural obtido com a aplicação da seqüência de tratamentos propostos pela têmpera e partição e o tratamento térmico convencional para obtenção da bainita, algumas observações se mostram necessárias.

Existem basicamente dois modelos para explicar a formação da bainita. Um deles sugere que a transformação bainítica é controlada pela difusão do carbono, enquanto a outra proposta acredita que a transformação bainítica ocorre por uma reação displaciva produzindo uma ferrita supersaturada em carbono, seguida de redistribuição de carbono para a austenita. Não é o intuito de discutir, no momento, os aspectos e as divergências dessas duas abordagens sendo importante apenas destacar que no modelo displacivo a formação da bainita está condicionada ao crescimento ser termodinamicamente viável [7,33].

No entanto, conforme ilustrado na Figura 2.10, num determinado estágio da transformação, a concentração de carbono na austenita atinge a concentração dada pela curva T_0 , cessando assim a formação da bainita. A abordagem termodinâmica mostra que, ao atingir T_0 , as fases presentes

possuem a mesma composição química e energia livre, não possuindo assim força motriz para dar continuidade ao processo de transformação bainítica por processo displacivo. Essa reação é dita incompleta uma vez que é interrompida antes que a austenita atinja a sua composição de equilíbrio dada pela curva Ae_3 (Figura 2.10b). Nesse estágio da transformação bainítica, a austenita já atingiu o máximo de concentração possível de carbono para essa transformação, e em termos microestruturais, a austenita, enriquecida por carbono, se apresenta na forma de filmes entre as placas de bainita.

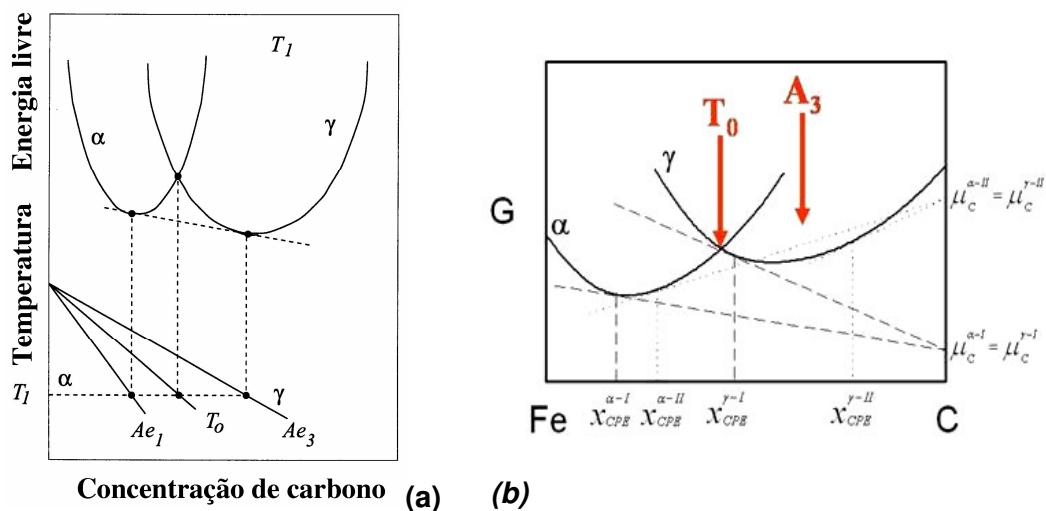


Figura 2.10 (a) e (b) Desenho esquemático ilustrando o conceito da curva T_0 no diagrama Energia de Gibbs vc. %C. (b) Diagrama esquemático ilustrando que no CCE a austenita pode estar mais enriquecida, ou menos enriquecida, que a situação esperada para o ortho-equilíbrio ou para-equilíbrio.

Comparando o processo de formação da bainita descrito acima, com os possíveis resultados obtidos no processo T&P, podemos destacar que a transformação bainítica possui um limite para o enriquecimento do carbono, que é dado pela ausência de força motriz para continuar a transformação quando T_0 é atingido [6]. Por outro lado à distribuição do carbono a fim de alcançar a condição de Equilíbrio Constrito de Carbono não está limitada pela composição dada pela curva T_0 , mas sim pela condição de ECC para a temperatura em questão. No Capítulo 4 serão apresentados alguns resultados que ilustram o acima descrito.

2.6 Supressão da Formação de Carbetos

Conforme já comentado, no processo de partição completa assume-se que não ocorre perda de carbono para outras reações competitivas. Uma vez que o objetivo do processo de têmpera e partição é produzir uma austenita enriquecida em carbono, a presença de microconstituintes que consomem carbono, como por exemplo carbetos de transição e cementita, deve ser evitada. Sendo assim se faz necessária a compreensão do processo de precipitação de carbetos que podem vir a ocorrer durante o tratamento de partição associado com o processo T&P.

Informações presentes na literatura relatam que durante a transformação bainítica a formação da cementita pode ser suprimida através da adição de silício [34,35], e que a presença do alumínio também gera um efeito semelhante [35,36]. Industrialmente esse fenômeno é utilizado no processamento de aços TRIP obtidos através de tratamento isotérmico. A literatura relata que a adição de cerca de 1,5% de Si é suficiente para inibir a precipitação da cementita durante a transformação bainítica na faixa de 350-400 °C [37]. No entanto, para aços com cerca de 0,38%C tratados isotermicamente na mesma temperatura foi observada a precipitação de cementita e, como conseqüência, não ocorreu um enriquecimento da austenita [38]. Sendo assim, é de se esperar que a presença dos elementos Si e Al tenha um papel fundamental na prevenção da formação de carbetos no processo de têmpera e partição. Esse mesmo efeito causado pela adição de Si também é relatado durante o revenido da martensita temperada, suprimindo a formação da cementita, ou retardando a precipitação dos carbetos de transição [38, 39]. No caso da martensita, a presença de carbetos de transição não é considerada deletéria, estando a maior preocupação na etapa seguinte que é a formação da cementita. Dessa forma, maior esforço tem sido feito na tentativa de compreender o momento no qual carbetos de transição são substituídos por cementita [39], do que no processo de início de formação dos carbetos. No entanto para o processo de têmpera e partição a presença de qualquer carbeto acaba por reduzir o potencial para o enriquecimento da austenita pelo carbono. Nesse contexto, o entendimento das condições de formação de carbetos de transição, tais como efeitos composicionais, tempo e temperatura, são essenciais para otimizar o processo de partição do carbono.

Para aços médio carbono ao Si, Owen [35] em 1954 já havia mostrado que altas temperaturas de revenido são necessárias para formação de cementita

em larga escala ou para decomposição completa da austenita retida. Estudos [40] realizados indicam que a difusão do Si parece ser o mecanismo controlador desse 3º estágio do revenido da martensita. O fato do Si possuir baixa solubilidade na cementita faz com que este seja rejeitado pela precipitado em crescimento levando a formação de uma região em torno da cementita enriquecida em Si, inibindo dessa forma um crescimento adicional da cementita [35,40]. Com relação ao Al, relatos mostram que seu efeito é bastante similar ao Si, estando sua presença relacionada com a elevação da temperatura e do tempo necessários para a formação da cementita durante o tratamento de revenido [35,41].

Com relação à formação e estabilidade de carbeto de transição, estudos realizados em aços com 0,4%C e diferentes teores de Si, mostram que, quanto maior o teor de Si, mais estável o carbeto epsilon (ϵ) se torna, retardando assim o aparecimento da cementita para temperaturas mais elevadas e/ou tempos mais longos [35,42,43].

Uma vez que o potencial químico do carbono é muito maior na martensita temperada do que na austenita retida, é termodinamicamente mais provável que a nucleação dos carbeto ocorram na fase CCC do que na austenita. No entanto informações relacionadas ao efeito dos elementos de liga na precipitação de carbeto de transição não estão ainda bem esclarecidas [44].

Alguns estudos realizados com ferro fundido dúctil austêmperado (ADI) parecem trazer alguma luz a essa questão. O tratamento térmico nesse material envolve a formação de grafita e austenita seguido de austêmpera em temperatura entre 300°C e 400°C para gerar uma microestrutura complexa composta por ferrita numa matriz de austenita enriquecida em carbono e grafita. O interesse nessa microestrutura está no fato de ser bastante similar àquela obtida num tratamento bainítico onde se obtém ferrita livre de carbeto e austenita. O Si também nesse caso exerce um papel muito importante na retenção da austenita uma vez que retarda a formação dos carbeto. Os carbeto que se formam durante o tratamento de austêmpera são geralmente carbeto de transição que podem vir a se transformar em cementita após tratamentos por longos tempos [35]. Rouns e Rudman [45] mostraram que a formação de carbeto de transição na ferrita acaba por consumir o carbono nos ADI nas baixas temperaturas de austenitização, enquanto foi observado um enriquecimento maior da austenita em temperaturas de austêmpera mais elevadas. Essa observação é consistente com os resultados apresentados por Le Hoillier [23] no estudo de transformações isotérmicas para obtenção de

bainita num aço SAE 9262, com cerca de 2% de silício. Os resultados mostraram que quase todo o carbono sofreu partição para a austenita quando a transformação foi conduzida a 450 °C. No entanto foi observado que a realização do tratamento a 275°C promoveu um baixo enriquecimento da austenita retida.

Os níveis de enriquecimento alcançados pela austenita em aços bainíticos, com adição de Si, e ferros fundidos austêmperados confirmam que a formação de carbeto de transição, assim como da cementita, podem ser suprimidos. As experiências com esses materiais parecem mostrar ainda que em temperaturas mais elevadas a supressão desses carbeto parece ser mais efetiva, provavelmente devido à maior solubilidade das fases de não-equilíbrio, ou ainda devido ao não favorecimento da cinética desses compostos a essas temperaturas. Transpondo essas observações para o processo de têmpera e partição, podemos imaginar que a realização de partição na temperatura de 400 °C deve ser mais eficiente do que em temperaturas mais baixas, onde a precipitação de carbeto de transição é favorecida.

No processo de têmpera e partição a efetividade na supressão da formação de carbeto é um fator crítico que vai influenciar as microestruturas obtidas após o processo. Estudos adicionais são necessários para o melhor entendimento da influência dos elementos de liga e da cinética do processo de precipitação de carbeto nesses aços.

2.7 Aprisionamento do Carbono pelas Discordâncias

A literatura relata que na martensita contendo menos que 0,2%C, a maior parte dos átomos de carbono se segregam nos defeitos como, por exemplo, nas discordâncias [46]. No caso da martensita de baixo carbono (<0,18%C), a precipitação do carbeto epsilon (ϵ) é inibida em temperaturas entre 100 e 200°C para tempos maiores de 1000 segundos. Nessas situações o aprisionamento de carbono pelas discordâncias pode ser de fato um importante sumidouro de carbono. Para martensita com teor de carbono superior a 0,2%, os sítios da rede ficam saturados rapidamente, levando assim à precipitação de carbeto [46]. Dessa forma, teores elevados de carbono precisam de uma alta densidade de discordâncias para promover sítios para segregação do carbono [46]. Durante o tratamento de têmpera e partição a martensita é transformada numa temperatura entre M_s e M_f , resultando assim em uma martensita com baixa densidade de discordâncias quando comparado com martensita temperada a temperatura

ambiente. Sendo assim essa martensita obtida nessa temperatura de têmpera possui menor capacidade para aprisionar o carbono, permitindo assim que mais carbono esteja disponível para enriquecer a austenita, na ausência de precipitação de carbeto.

Kalish e Roberts [47] sugerem nos seus trabalhos que mecanismo de deformação, e/ou adição de elementos de liga podem ter influência na densidade de discordâncias e dessa forma influenciar a formação de carbeto. Um aumento na densidade de discordâncias pelo mecanismo de deformação deve diminuir a força motriz para a precipitação de carbeto epsilon, enquanto um aumento da uma subestrutura maclada (o que, por exemplo, pode ser conseguido com a adição de Ni) reduz a densidade de discordâncias favorecendo assim a precipitação de carbeto. A proposta de Kalish and Roberts [47] é que a interface de maclas são sítios importantes de nucleação de carbeto. Dessa forma a subestrutura na martensita de alto carbono produzida pelo processo de T&P, merece uma consideração adicional, uma vez que a presença de uma martensita maclada pode promover a formação de carbeto epsilon por esse mecanismo. Dessa forma seria de grande interesse propor uma “metodologia” onde ocorra aprisionamento do carbono pelas discordâncias, durante a etapa de têmpera, de forma que a formação de carbeto seja evitada, tornando possível que o carbono se difunda para a austenita durante o tratamento de partição em temperaturas mais elevadas onde este possui maior mobilidade e fica menos segregado nos defeitos.

Relatos mostram que a etapa de recuperação da subestrutura de discordância acaba por promover a precipitação de carbeto uma vez que diminui o aprisionamento de carbono pelas discordâncias [48]. Um outro fenômeno observado durante a etapa de revenido em aços com 0,2%C em temperaturas entre 400-700°C é a redução da área de contorno de grão [48]. Grande parte dessa redução pode ser atribuída a uma diminuição da quantidade de contorno de baixo ângulo logo nos primeiros instantes do processo. Contornos de alto ângulo também sofrem redução mas necessitam de tempos mais longos para ‘diminuírem’. A adição de Si em aços médio carbono resulta em martensita na forma de ripas com maior resistência ao fenômeno de recuperação.