

3. MATERIAIS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Nesse capítulo são apresentadas as ligas estudadas e a metodologia empregada para a determinação de temperaturas de têmpera e a estimativa das frações de fases presentes possibilitando assim o estudo do fenômeno de partição, conforme apresentado no item 4.3. A fim de embasar a abordagem termodinâmica proposta pela ECC foi realizada uma avaliação dos aspectos relativos à termodinâmica do processo de partição do carbono, utilizando o programa Thermo-Calc® [49], uma vez que as condições bastante específicas de equilíbrio metaestável estão associadas ao processo. No item 3.4 é feita uma detalhada descrição do procedimento experimental de tratamento térmico empregado nas ligas estudadas. Este capítulo descreve ainda a metodologia empregada para a análise do percentual de austenita retida utilizando difração de raio-x, assim como as etapas de análise por microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e transmissão. A avaliação do comportamento mecânico, nas diversas condições estudadas, foi realizada através do ensaio de tração uniaxial em corpos de prova de seção reduzida. Adicionalmente são descritos os procedimentos relacionados com o modelamento difusional (DICTRA™) empregado, visando relacionar informações relativas ao perfil de concentração, atividade de carbono e fluxo de carbono com aspectos característicos da microestrutura.

3.1 MATERIAL

3.1.1 Ligas Projetadas

Para esse trabalho, foram selecionadas quatro ligas projetadas e desenvolvidas na Universidade de Gent na Bélgica. A especificação das composições teve como objetivo inibir a formação da bainita durante o tratamento de partição, suprimindo dessa forma as reações competitivas que levam a um consumo de carbono. A Tabela 3.1 apresenta a composição química projetada para essas ligas, assim como os respectivos valores de M_s e B_s . A base para o desenvolvimento dos materiais estudados se deu a partir da liga 0,40%C-1,39%Mn- 1,37%Si- 1,34%Ni- 0,76%Cr- 0,52%Mo, cujos valores de M_s [30,31] e B_s [31] estimados são 290°C e 450°C, respectivamente. Com base nesses valores, e com o objetivo de evitar a formação da bainita durante o processo de partição, optou-se por aumentar o teor de Mn, e dessa forma diminuir a

temperatura Bs. Conforme já bastante discutido no Capítulo 2 desse trabalho, a adição de Si teve como objetivo prevenir a formação de carbeto.

A diferença básica no projeto dos pares Q1-Q2, está no percentual de carbono projetado nessas ligas, onde os elementos de liga principais são o Si, Mn, Ni, Cr e Mo. A proposta foi produzir um mesmo teor de carbono na austenita retida, por duas rotas alternativas, uma iniciando com um tratamento de austenitização plena e outra por meio de uma austenitização intercrítica. A adição de maior quantidade de Ni nas ligas Q3 e Q4, com relação as Q1 e Q2, tem por função diminuir o valor da temperatura de início da transformação bainítica (B_s), levando-a para temperaturas inferiores à faixa de temperatura de partição utilizada nesse estudo.

O que se espera como consequência da adição desses elementos de liga, é uma extensão da faixa de predominância da austenita e/ou deslocamentos das curvas de formação dos demais constituintes para tempos mais longos.

Tabela 3.1 Composição química para as amostras projetadas e os respectivos valores de M_s e B_s .

Identificação da Liga	%C	%Si	%Mn	%Ni	%Cr	M_s °C	B_s °C
Q 1	0,4	1,6	1,5	1,4	0,75	287	441
Q 2	0,2	1,6	1,5	1,4	0,75	371	495
Q 3	0,4	1,6	1,5	5	0,75	223	308
Q 4	0,2	1,6	1,5	5	0,75	308	362

3.1.2 Ligas Estudadas

A Tabela 3.1, apresentada se refere às ligas projetada para o estudo. No entanto, as análises químicas realizadas após a fabricação do material indicaram que ocorreram flutuações em torno dos valores planejados. As composições finais das ligas utilizadas estão apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Composição química das amostras em estudo e os respectivos valores de M_s e B_s

Identificação da Liga	%C	%Si	%Mn	%Ni	%Cr	%Mo	M_s °C	B_s °C
Q 1	0,37	2,45	2,27	1,47	0,8	0,58	273	367
Q 2	0,22	2,49	2,42	1,39	0,72	0,49	335	410
Q 3	0,39	2,64	2,39	4,83	0,78	0,5	202	235
Q 4	0,28	3,0	2,37	5,3	0,71	0,6	242	245

O processamento termo-mecânico de fabricação do material constitui da seguinte seqüência: lingotes de 15 kg, aquecidos a 1250°C foram laminados a quente até uma espessura de 25 mm e resfriados ao ar. O material foi então seccionado e novamente aquecido a 1250°C, laminado para uma espessura final de 1,5 mm e resfriado por jato de água para a temperatura de 600°C.

3.2 ESTUDO TERMODINÂMICO

O Thermo-Calc® [49] é um software usado para cálculos termodinâmicos, que trabalha interativamente com vários bancos de dados. Nesse estudo o programa foi empregado para a verificação de algumas condições de equilíbrio termodinâmico entre a austenita e a ferrita (martensita) nas diferentes temperaturas utilizadas para partição do carbono. Vale lembrar que a martensita por não se encontrar disponível no banco de dados, optou-se então por trabalhar com a ferrita.

Os diagramas de equilíbrio para essas ligas foram calculados utilizando o programa de cálculos termodinâmicos. As informações fornecidas pelo diagrama são muito importantes para determinar a temperatura de austenitização completa e a temperatura intercrítica para uma determinada fração de ferrita inicial desejada. Para a melhor visualização do efeito da adição de cada elemento de liga, foram calculados diversos diagramas Fe-C ilustrando a contração ou expansão do campo austenítico. Foram ainda calculados diagramas de para-equilíbrio, incluindo informações relativas à curva T_0 , cujos valores foram comparados com o enriquecimento de carbono na austenita durante o processo têmpera e partição.

A fim de confrontar os resultados teóricos, apresentados na revisão bibliográfica, relativos a proposta termodinâmica da partição do carbono entre a martensita e a austenita, foram realizadas simulações da condição de ECC utilizando o programa Thermo-Calc®. O objetivo dessa etapa foi verificar o limite de solubilidade do C nas duas fases, composição das fases e atividade química, em função da temperatura e do percentual de fases presentes.

Para a realização de todos os cálculos acima descritos foram utilizados o programa Thermo-Calc® e as bases de dados TCFE3 e SSOL2.

3.3 METODOLOGIA PARA SELEÇÃO DA TEMPERATURA DE TÊMPERA

Conforme previamente descrito, o processo de têmpera e partição pode ter início pela aplicação de um tratamento de austenitização plena, ou ainda pela realização de tratamentos intercríticos, seguidos de têmpera. A etapa seguinte consiste no tratamento de partição e finalmente um resfriamento até a temperatura ambiente. O tratamento de têmpera é realizado numa temperatura entre M_s e M_f , e a fração de martensita formada é controlada pela subresfriamento abaixo da temperatura M_s .

Para a determinação da quantidade máxima possível de austenita estável à temperatura ambiente foi desenvolvida uma metodologia para determinar a temperatura de têmpera “ótima” para cada uma das condições estudadas [50]. As Figuras 3.1 a 3.4 apresentam a fração estimada final de austenita, baseada nos cálculos teóricos apresentados anteriormente, após o tratamento de têmpera e partição em função da temperatura de têmpera para as ligas identificadas na Tabela 3.2. Os cálculos foram realizados com base na metodologia descrita por Koistinen-Marburger [32], que apresenta uma metodologia para a determinação da fração de martensita que vai se transformar em função do resfriamento, a uma temperatura abaixo de M_s . Conforme já comentado anteriormente está sendo considerado, nesse modelo termodinâmico, que todo o carbono presente na martensita difunde para a austenita, e que não existem reações competitivas, como por exemplo a formação de carbeto. Os resultados indicam a existência de uma temperatura de têmpera “ótima” que fornece o maior percentual possível de austenita retida. Ainda de acordo com as Figuras 3.1 a 3.4, a microestrutura final é composta por austenita, martensita (presentes após a têmpera inicial), e uma possível fração adicional de martensita que pode se formar devido ao resfriamento após o tratamento de partição, caso a austenita não tenha se tornado estável durante a partição. Vale a pena destacar que têmperas realizadas acima da temperatura considerada “ótima”, geram uma grande fração de austenita retida. No entanto essa austenita apresenta baixa estabilidade, devido ao baixo enriquecimento de carbono. Assim, durante o resfriamento final ela se transforma em martensita, reduzindo assim a fração final de austenita estável a temperatura ambiente [1,2,35]. No caso do emprego de temperaturas de têmpera inferiores à temperatura considerada ótima, observa-se que muita austenita é transformada em martensita durante a primeira etapa de têmpera. Nesse caso, o enriquecimento dessa austenita durante o processo de partição vai ser muito superior ao necessário para que está se torne estável a temperatura ambiente. Podemos então definir como temperatura “ótima” a temperatura na

qual a formação da martensita é inibida durante o resfriamento final. Essa temperatura corresponde a austenita enriquecida em carbono cujo valor de M_s é 25°C (temperatura ambiente) após a etapa de partição.

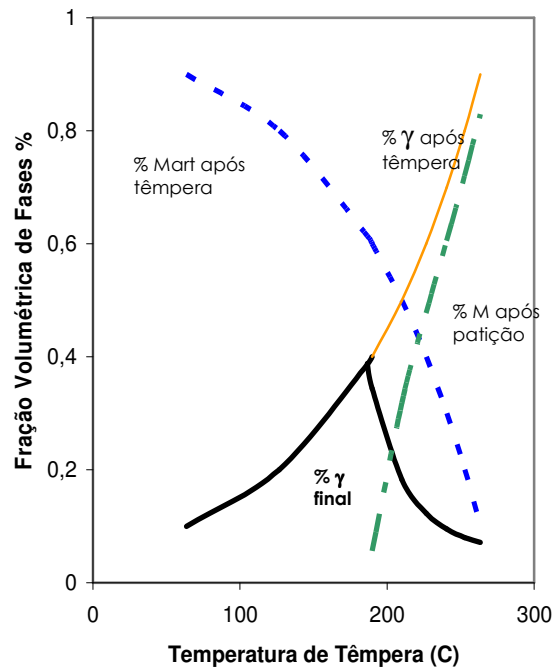


Figura 3.1 Estimativa para as frações de austenita e martensita em função da temperatura de têmpera para o aço identificado por Q1. A fração final de austenita está representada pela linha sólida. As linhas tracejadas representam a austenita e martensita presentes após a têmpera inicial e a martensita adicional formada durante o resfriamento após o tratamento de partição.

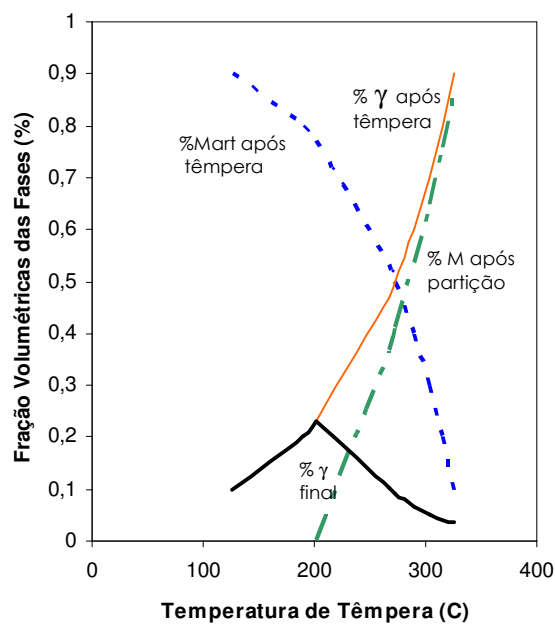


Figura 3.2 Estimativa para as frações de austenita e martensita em função da temperatura de têmpera para o aço identificado por Q2. A fração final de austenita está representada pela linha sólida. As linhas tracejadas representam a austenita e martensita presentes após a têmpera inicial e a martensita adicional formada durante o resfriamento após o tratamento de partição.

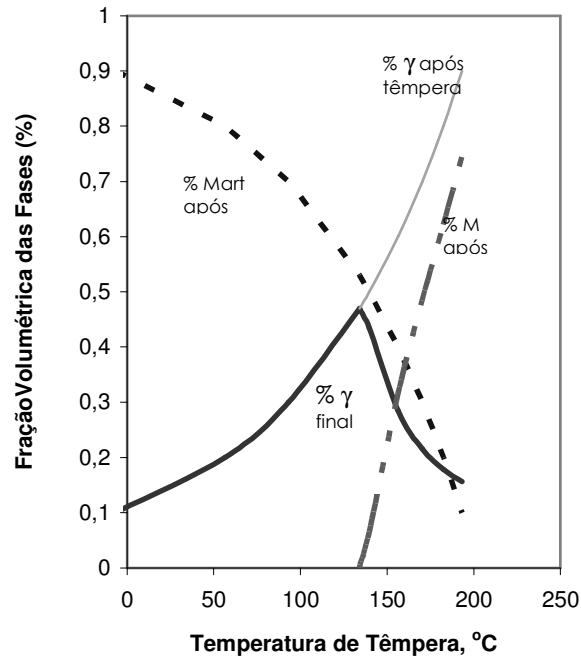


Figura 3.3

Estimativa para as frações de austenita e martensita em função da temperatura de têmpera para o aço identificado por Q3. A fração final de austenita está representada pela linha sólida. As linhas tracejadas representam a austenita e martensita presentes após a têmpera inicial e a martensita adicional formada durante o resfriamento após o tratamento de partição.

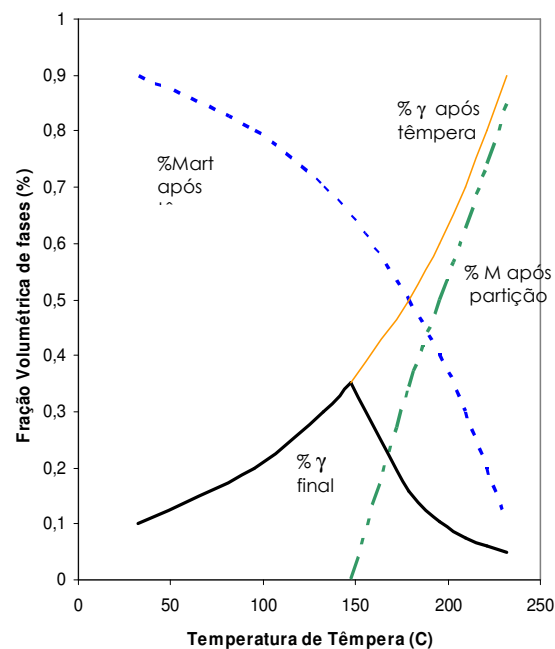


Figura 3.4

Estimativa para as frações de austenita e martensita em função da temperatura de têmpera para o aço identificado por Q4. A fração final de austenita está representada pela linha sólida. As linhas tracejadas representam a austenita e martensita presentes após a têmpera inicial e a martensita adicional formada durante o resfriamento após o tratamento de partição.

Essa metodologia de cálculo foi utilizada como uma orientação para a seleção das temperaturas de têmpera empregadas, de forma a se obter uma quantidade substancial de austenita após os tratamentos térmicos.

Essa mesma metodologia também foi aplicada para a liga Q2 e Q4 considerando a aplicação de tratamentos intercríticos. O objetivo dessa etapa é a obtenção de ferrita intercrítica na microestrutura final, e ainda um enriquecimento prévio da austenita. A fração prevista de austenita, para as duas situações, em função da temperatura de têmpera, estão apresentadas nas Figuras 3.5 e 3.6.

Os resultados teóricos apresentados nas Figuras 3.5 e 3.6 ilustram que o mesmo percentual de austenita final pode ser alcançado por meio de diferentes temperaturas de austenitização, variando assim a fração de ferrita intercrítica, e muito provavelmente as características de resistência do material.

A Tabela 3.3 ilustra um exemplo de diferentes possibilidades de microestruturas para a liga Q1. Foram consideradas diversas opções de microestrutura inicial, e conseqüentemente diferentes temperaturas de têmpera, para se obter diferentes percentuais de austenita retida que variam de 5% e 15%, em condições onde a fração de ferrita intercrítica varia de 0% a 75%. Cálculos semelhantes foram realizados para as outras ligas estudadas.

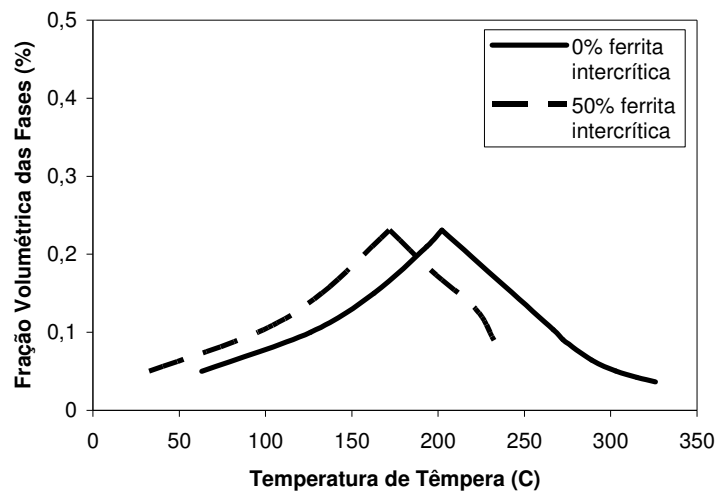


Figura 3.5 Estimativa das frações de austenita em função da temperatura de têmpera para o aço identificado por Q2 considerando austenitização plena e tratamento intercrítico com 50% de ferrita intercrítica

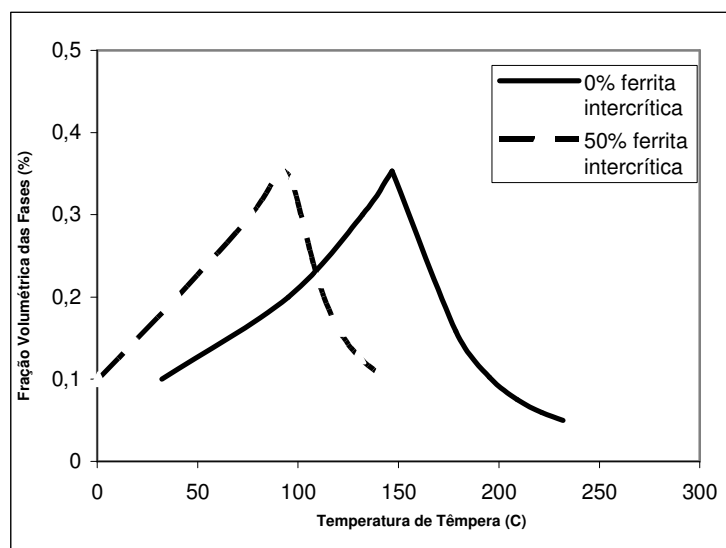


Figura 3.6 Estimativa das frações de austenita em função da temperatura de têmpera para o aço identificado por Q4 considerando austenitização plena e tratamento intercrítico com 50% de ferrita intercrítica

Tabela 3.3 Estimativa da temperatura de têmpera, em função da microestrutura inicial, considerando tratamentos intercríticos, e os percentuais de austenita final, para a liga identificada por Q1.

Microestrutura a Intercrítica		Ms da austenita inicial (°C)	%C na austenita inicial	Temp. de têmpera para alcançar % γ de desejado (°C)	Microestrutura na temperatura de têmpera			%C na austenita após a partição
% γ	% α				% γ	% α	% Mart.	
100	0	297	0,37	25	5	0	95	7,40
100	0	297	0,37	88	10	0	90	3,70
75	25	245	0,49	61	10	25	65	3,70
50	50	140	0,74	-6	10	50	40	3,70
25	75	-173	1,48	-256	10	75	15	3,70
100	0	297	0,37	124	15	0	85	2,47
75	25	245	0,49	98	15	25	60	2,47
50	50	140	0,74	31	15	50	35	2,47
25	75	-173	1,48	-219	15	75	10	2,47

3.4 TRATAMENTOS TÉRMICOS

A partir dos cálculos teóricos realizados, e apresentados no item anterior, foi realizado um planejamento para a realização dos tratamentos térmicos, com a intenção de alcançar as situações definidas como “ótimas” nas Figuras 3.1 a 3.4. Devido às limitações das faixas operacionais dos equipamentos de tratamentos térmicos disponíveis alguns ajustes com relação às temperaturas determinadas tiveram que ser realizados.

O tratamento térmico de austenitização foi realizado num forno de banho de sal especificado para trabalhos em altas temperaturas, por um período de tempo de 300 segundos a uma temperatura de 890 °C. As amostras foram então temperadas em um banho metálico de estanho-bismuto por um período de 10 segundos, em diferentes temperaturas. A terceira etapa consistiu do tratamento de partição, que foi então realizado num forno de banho de sal nas temperaturas de 350, 400 e 450 °C por tempos de 10, 30, 100 e 1000s.

Uma vez que o valor de M_s , e conseqüentemente da temperatura de têmpera especificada para a obtenção de uma determinada fração de fases, foi determinado através de expressões existentes na literatura, e dessa forma o valor não é preciso, optou-se por trabalhar com uma faixa de valores de temperatura de têmpera situados $\pm 20^\circ\text{C}$, da temperatura estipulada pela equação empregada.

A definição das temperaturas de partição foi feita com base nas temperaturas mais comumente utilizadas nos tratamentos convencionais de austêmpera para produção de aços TRIP. Tempos longos, tipicamente 1000s, foram aplicados para verificar a cinética do processo de partição e por ser industrialmente mais aplicável. Foram tratadas termicamente cerca de 100 corpos de prova de tração de tamanho reduzido, e outras 100 amostras de pequenas dimensões. Os fluxogramas esquemáticos estão apresentados nas Figuras 3.7 a 3.10 e ilustram, de forma resumida, a seqüência de tratamentos térmicos aplicados para cada uma das ligas estudadas. Ainda para facilitar o entendimento as Tabelas 3.4 a 3.7 também apresentam a seqüência de tratamentos realizados. Apenas para orientar na interpretação das microestruturas obtidas a partir do tratamento de têmpera e partição foram ainda realizados alguns tratamentos térmicos em diferentes temperaturas de têmpera tais como água e nitrogênio líquido.

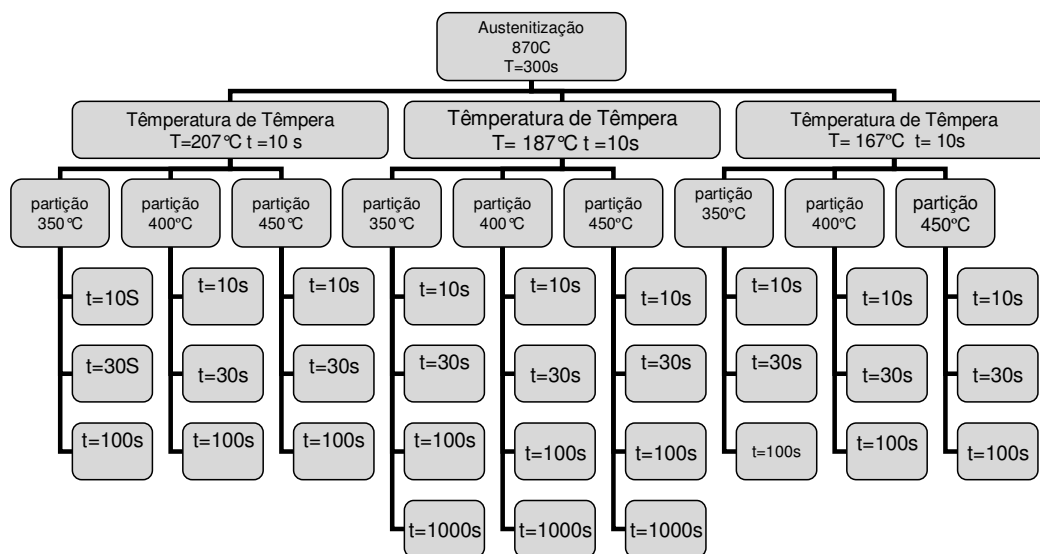


Figura 3.7 Fluxograma de tratamento térmico elaborado para a liga Q1.

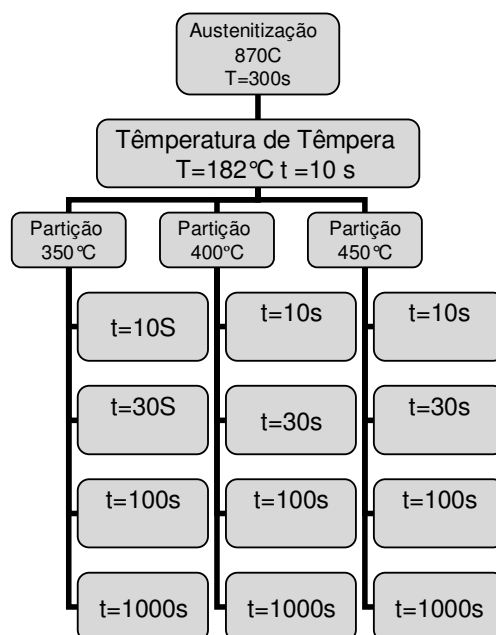


Figura 3.8 Fluxograma de tratamento térmico elaborado para a liga Q2.

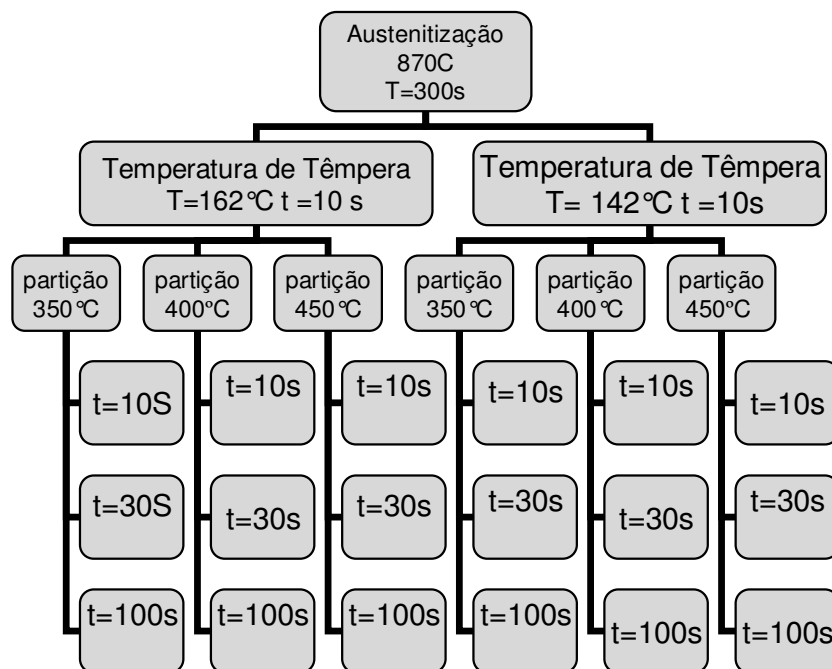


Figura 3.9 Fluxograma de tratamento térmico elaborado para a liga Q3.

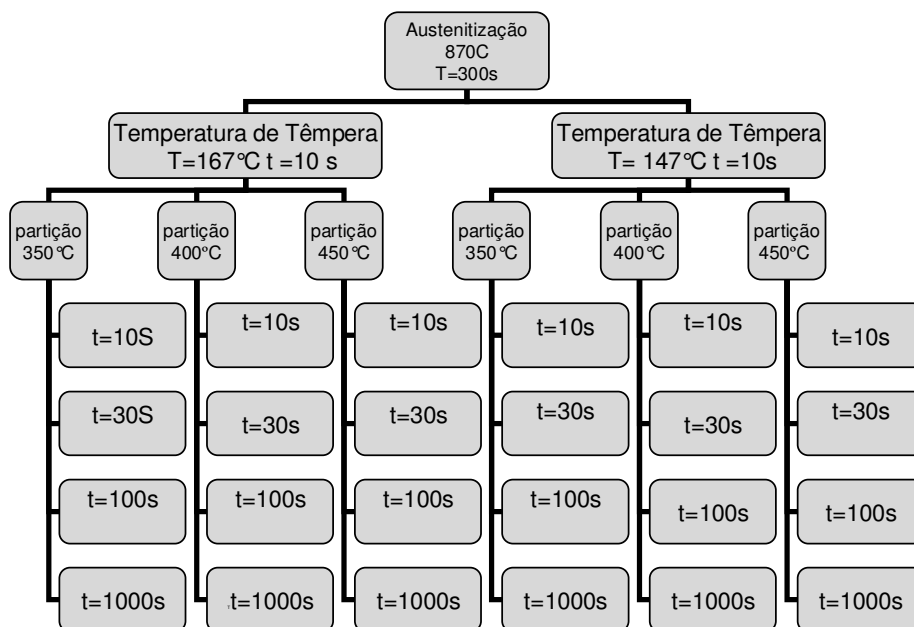


Figura 3.10 Fluxograma de tratamento térmico elaborado para a liga Q4.

Tabela 3.4 Descrição dos tratamentos térmicos realizados para a liga Q1.

Temp. de austenitização (°C)	Tempo (s)	Temp. de Têmpera (°C)	Tempo (s)	Temp. Partição (°C)	Tempo (s)	Meio resfriamento
870	300	207	10	350	10,30,100	ar
870	300	207	10	400	10,30,100	ar
870	300	207	10	450	10,30,100	ar
870	300	187	10	350	10,30,100	ar
870	300	187	10	400	10,30,100	ar
870	300	187	10	450	10,30,100	ar
870	300	167	10	350	10,30,100	ar
870	300	167	10	400	10,30,100	ar
870	300	167	10	450	10,30,100	ar
870	300	187	10, 30, 100	--	--	ar

Tabela 3.5 Descrição dos tratamentos térmicos realizados para a liga Q2.

Temp. de austenitização (°C)	Tempo (s)	Temp. de Têmpera (°C)	Tempo (s)	Temp. Partição (°C)	Tempo (s)	Meio resfriamento.
870	300	182	10	350	10,30,100	ar
870	300	182	10	400	10,30,100	ar
870	300	182	10	450	10,30,100	ar
870	300	182	10	350	10,30,100	ar
870	300	202	10, 30, 100	--	--	ar
770	1800	202	10	400	10,30,100, 1000	ar

Tabela 3.6 Descrição dos tratamentos térmicos realizados para a liga Q3.

Temp. de austenitização (°C)	Tempo (s)	Temp. de Têmpera (°C)	Tempo (s)	Temp. Partição (°C)	Tempo (s)	Meio resfriamento
870	300	167	10	350	10,30,100	ar
870	300	167	10	400	10,30,100	ar
870	300	167	10	450	10,30,100	ar
870	300	147	10	350	10,30,100	ar
870	300	147	10	400	10,30,100	ar
870	300	147	10	450	10,30,100	ar
870	300	147	10, 30, 100	--	--	ar

Tabela 3.7 Descrição dos tratamentos térmicos realizados para a liga Q4.

Temp. de austenitização (°C)	Tempo (s)	Temp. de Têmpera (°C)	Tempo (s)	Temp. Partição (°C)	Tempo (s)	Meio res-friam
870	300	167	10	350	10,30,100,1000	ar
870	300	167	10	400	10,30,100,1000	ar
870	300	167	10	450	10,30,100,1000	ar
870	300	147	10	350	10,30,100,1000	ar
870	300	147	10	400	10,30,100,1000	ar
870	300	147	10	450	10,30,100,1000	ar
870	300	147	10	--	--	--
735	1800	147	10	400	10,30,100 1000	ar

3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

As seções transversais e longitudinais das amostras foram preparadas metalograficamente de acordo com a especificação ASTM E3 e atacadas quimicamente com Nital 2%. As amostras foram então analisadas por microscopia ótica e eletrônica de varredura.

As amostras selecionadas para análise por microscopia de transmissão foram lixadas mecanicamente até uma espessura de aproximadamente 80 μm , seguido de polimento eletrolítico utilizando como eletrólito uma solução de 10% de ácido perclórico, 30% de butoxyethanol e 60% de álcool etílico, em uma temperatura de -15°C. A corrente foi de aproximadamente 15-20mA e a voltagem de 15V.

As amostras foram analisadas por microscopia de transmissão em um microscópio Philips CM 20, operando a 200 kV e por microscopia eletrônica de varredura utilizando um microscópio Zeiss, modelo DM960.

3.6 DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO DE AUSTENITA E CÁLCULO DO PERCENTUAL DE CARBONO

Para a determinação da fração de austenita retida foi utilizado um Difratorômetro Siemens D-5000, com anodo de cobre, operado a 40kW, 35mA e utilizando um monocromador de grafite. A seção longitudinal das amostras foram

varridas de forma contínua na faixa de 40° a 105° , com passo de $0,02^\circ$. As intensidades dos picos {111}, {200}, {220} e {311} da austenita, assim como os {110}, {200}, {211} e {220} da ferrita foram analisadas usando um programa de ajustes conforme proposto por Rietveld [51]. Para a quantificação das fases presentes foi utilizada a proposta de Bish e Howard [52].

A determinação do percentual de carbono presente na austenita foi estimada a partir da posição do pico {220}. Foi empregada a metodologia tradicional que considera que a distorção do parâmetro de rede (a) ocorre devido à presença do carbono, conforme descrito por Cullity [53], na equação 3.1 a seguir:

$$a_0 = 3,555 + 0,044X \quad (3.1)$$

onde a_0 é o parâmetro de rede em Angstrom e X o percentual em peso de carbono da austenita.

3.7 ENSAIO DE RESISTÊNCIA À TRACÃO

A fim de avaliar o comportamento em tração dos materiais em estudo, foram ensaiados corpos de prova com diferentes tratamentos térmicos, conforme Tabelas 3.4 a 3.7. Por conta de limitações do material disponível para ensaio mecânico, nem todas as condições de tratamento térmico foram ensaiadas em tração.

Os ensaios mecânicos foram realizados de acordo com a especificação ASTM E-8, em amostras de dimensões reduzidas, com largura de 6,0 mm e espessura de 1,6 mm. Foi utilizada uma máquina INSTRON 5500 R, com uma velocidade de carregamento de 0,1 in/min e utilizando um extensômetro com base de medida de 25,4 mm.

3.9 ESTUDO DA CINÉTICA DA PARTIÇÃO

A metodologia aplicada e descrita no item 3.3 não leva em consideração os aspectos cinéticos do processo de partição. Com o intuito de complementar, e melhor entender, o processo em estudo foi empregado o programa DICTRA™ [54] para o cálculo dos perfis de concentração e atividade do carbono em função da distância, para diferentes tempos e temperaturas de partição. O programa

DICTRA™ é um software para simulação de transformações controladas por difusão em sistemas multi-componentes.

Para a realização das simulações foram feitas algumas considerações. Considerou-se que a martensita inicial possui o mesmo percentual de carbono que a austenita da qual ela originou [46]. A célula de ferrita (simulando a martensita originada na têmpera), teve seu tamanho definido em função do valor usualmente encontrado na literatura para uma ripa de martensita [55], e considerou-se essa célula adjacente a uma célula de austenita simulando assim um filme de austenita. A interface ferrita/austenita é considerada imóvel, conforme as restrições apresentadas pelo ECC e não ocorre variação do volume das fases durante o processo. No processo são considerados apenas a presença de gradiente de composição, não sendo considerados gradientes de temperatura e pressão no cálculo do fluxo. É importante ressaltar que os cálculos realizados não consideram a ocorrência de reações competitivas como, por exemplo, a formação de carbeto e o aprisionamento de carbono pelas discordâncias.

A definição do tamanho da célula de martensita foi realizada com base nos trabalhos realizados por Krauss [55]. De acordo com suas observações, tendo como base uma liga com 0,2%C, e utilizando microscopia de transmissão, a maior frequência observada para largura das ripas de martensita está na faixa de 0,15 a 0,2 μm . Este foi o valor utilizado para representar a célula de martensita. Quando a martensita apresenta morfologia na forma de placas, dimensões superiores a 0,2 μm são possíveis de serem encontradas, tendo sido então realizados cálculos adicionais considerando dimensões características de martensita na morfologia de placas (2 μm). Dessa forma, diferenças no tempo de partição necessário para a ferrita/martensita sofrer descarbonetação, para diferentes escalas de microestrutura, podem ser comparados. A Figura 3.11 ilustra de forma esquemática a representação do tamanho das células de ferrita e de austenita.

Os cálculos foram realizados nas temperaturas de partição de 350, 400 e 450°C, por tempos de 0.0001, 0.001, 0.1, 1, 10, 30 e 500 segundos. Visando facilitar a etapa de avaliação dos resultados foi elaborada uma interface gráfica para observação e interpretação dos resultados obtidos.

Cálculos adicionais foram realizados para a obtenção das informações relativas a atividade do ferro ao longo do processo. Essas informações tinham como objetivo verificar a condição de equilíbrio proposta pelo ECC com relação à composição e atividade do C e do Fe na interface.

α	γ	Célula de Ferrita	0,2 μm e 2 μm
		Célula de austenita	0,030 μm a 2 μm
		Temperatura:	350 °C, 400°C, 450 °C
		Tempo(s):	0,0001 to 500s

Figura 3.11 Representação esquemática do tamanho da célula de austenita e ferrita (martensita) para os aços estudados para diferentes temperaturas de têmpera. A dimensão da célula de ferrita considerada é de 0,2 μm e 2 μm . Em função do percentual de austenita estimado foi determinado o tamanho da célula de austenita.