

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Dissertação de Mestrado

**“Levantamento da cinética de revenimento
de um aço-carbono
ligado ao V, B, Cr, Ni e Mo”**

Autor: Daniel Martins Maia
Orientador: Prof. Vicente Tadeu Lopes Buono

Julho/2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Daniel Martins Maia

“LEVANTAMENTO DA CINÉTICA DE REVENIMENTO
DE UM AÇO-CARBONO
LIGADO AO V, B, Cr, Ni E Mo”

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais

Área de concentração: Metalurgia Física
Orientador: Prof. Vicente Tadeu Lopes Buono

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG

2010

Aos meus pais Bernardino e Lia pela vida.

À minha esposa Juliana pelo carinho e dedicação.

À minha filha Isabelly como incentivo.

Agradecimentos

Agradeço, fundamentalmente, a Deus por permitir realizar este sonho. Nesta oportunidade, homenageio também todas as pessoas que contribuíram na preparação deste trabalho e em especial:

Ao Prof. Vicente Tadeu Lopes Bueno pela dedicação, orientação e apreciadas sugestões.

Ao Prof. Dagoberto Brandão Santos pelas sugestões e críticas.

Aos engenheiros José Antonio de Oliveira Torres e Marcos Antonio de Casto Araujo Sampaio, pela co-orientação, acompanhamento, sugestões e críticas, indispensáveis na conclusão deste trabalho.

Aos amigos e meus gestores Eduardo Cortes Sarmento, Helber Luiz Oliveira Ribeiro e Gláucio Bórtoli da Cruz Rabelo pelo apoio, confiança e incentivo durante todo o percurso do Mestrado.

Aos engenheiros Lúcio Sávio Miranda e Carmos Antônio Gandra pelo acompanhamento e sugestões.

Ao Paulo Huet Alipio, gerente dos Laboratórios, pelo direcionamento dos ensaios realizados.

Ao amigo e engenheiro Adalto Verneck Costa pela especial disposição e liderança na realização dos testes mecânicos.

Aos demais funcionários da Usiminas lotados na Gerência de Laboratórios pela realização dos ensaios solicitados.

Ao Adão Uzai, à Marília Faria de Oliveira Caizer e Larissa Arnold pelas análises de microscopia ótica e de varredura.

Aos Pesquisadores Túlio Magno Füzessy de Melo e Odair José dos Santos pela colaboração e fundamentais sugestões apresentadas.

Ao Pesquisador Fernando de Souza Costa pela dedicação na conclusão das análises de microscopia eletrônica de varredura.

Ao engenheiro Leandro Scheffer Cipriani pelo apoio no processamento industrial do material.

Aos amigos da Gerência de Controle Integrado do Produto pelo esforço em minhas ausências, pelo incentivo e amizade.

Aos colegas, professores e funcionários do departamento de Engenharia Metalúrgica da EEUFMG.

À Usiminas pela oportunidade de realização deste trabalho, pelo fornecimento de materiais e apoio financeiro.

Resumo

Os efeitos da temperatura e do tempo sobre a cinética de revenimento foram avaliados por medidas de dureza, ensaios de tração e de impacto Charpy em amostras de aço-carbono temperado e revenido na faixa de 580 a 680°C. A equação de Johnson, Mehl e Avrami foi aplicada para estudar a lei cinética de revenimento a partir da variação da resistência e dureza Brinell. Os valores encontrados para o expoente do tempo nas temperaturas de 655 e 680°C podem ser expressos pela cinética $t^{1/6}$. Verificou-se que as propriedades mecânicas praticamente não variaram com o tempo de revenimento, mas a temperatura promoveu alterações significativas nessas propriedades. Observou-se uma maior resistência ao revenimento para a dureza e o limite de resistência, se comparados com o limite de escoamento, possivelmente devido ao amaciamento da matriz martensítica no revenimento e o coalescimento de finos precipitados, que tende a abaixar a tensão necessária para o movimento de deslocações e, portanto a densidade de deslocações. Uma leve fragilização ao revenido ocorreu na temperatura de 580°C, identificada pelo aumento na temperatura de transição dúctil-frágil e diminuição da energia absorvida. A energia de ativação para o revenimento, considerando os resultados de dureza, foi de 476,2 kJ/mol e sugere-se que o mecanismo que controla a cinética de revenimento é a difusão na ferrita e ao longo das deslocações dos elementos formadores de carboneto presentes, tais como Mo, V e Cr. A melhor combinação de resistência e tenacidade foi obtida nos tratamentos térmicos com parâmetro Hollomon-Jaffe entre 17,300 e 18,284.

Abstract

The effects of temperature and time on the kinetics of tempering has been evaluated by hardness, tensile and Charpy V-notch tests of specimens quenched and tempered in the range 580 to 680°C. Johnson, Mehl and Avrami's equation was applied to study the kinetics of tempering from the variation of strength and Brinell hardness. The values found for the time exponent at 655 and 680°C can be expressed by a $t^{1/6}$ kinetic law. It was found that the mechanical properties did not change with tempering time, but were strongly influenced by the tempering temperature. A greater resistance to tempering was observed for the tensile strength and hardness as compared to the yield strength, probably associated with the softening of the martensitic matrix during tempering and the coarsening of fine precipitates, which tends to lower the tension required for the dislocation motion, which reduces the density of dislocations. A slight temper embrittlement occurred in the tempering temperature of 580°C, identified by the increase in the ductile-brittle transition temperature and a decrease in the absorbed energy. The activation energy for tempering found in terms of the hardness results was 476.2 kJ/mol and it is suggested that the mechanism which controls the kinetics of tempering is the diffusion in ferrite and along dislocations of the carbide forming elements, such as Mo, V and Cr. The best combination of strength and toughness was obtained in the heat treatments with Hollomon-Jaffe parameter between 17.300 and 18.284.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO.....	1
2 – OBJETIVOS.....	3
2.1 – GERAIS	3
2.2 – ESPECÍFICOS	3
3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 – AÇOS TEMPERADOS E REVENIDOS – ASPECTOS GERAIS.....	4
3.2 – MARTENSITA.....	5
3.2.1 – FORMAÇÃO DA MARTENSITA	5
3.2.2 – RESISTÊNCIA DA MARTENSITA	7
3.3 – TEMPERABILIDADE	10
3.3.1 – DEFINIÇÃO DE TEMPERABILIDADE	10
3.3.2 – FATORES QUE INFLUENCIAM A TEMPERABILIDADE	10
3.4 TRATAMENTOS TÉRMICOS	12
3.4.1 – INTRODUÇÃO	12
3.4.2 – TÊMPERA.....	13
3.4.3 – REVENIMENTO.....	14
3.4.3.1 – Aspectos gerais	14
3.4.3.2 – Estágios do Revenimento.....	15
3.4.3.3 – Fragilização.....	19
3.4.3.4 – Influência dos elementos de liga no revenimento.....	22
3.4.3.5 – Endurecimento secundário.....	25
3.4.3.6 – Relação entre o tempo e a temperatura de revenimento	30
3.4.3.7 – Cinética de Revenimento	31
4 – METODOLOGIA	33
4.1 – PROCESSOS DE FABRICAÇÃO	33
4.1.1 – PRODUÇÃO INDUSTRIAL	33
4.1.2 – TRATAMENTOS TÉRMICOS	34
4.2 – ANÁLISE METALOGRÁFICA	34
4.3 – ENSAIOS MECÂNICOS	35

4.3.1 – ENSAIOS DE DUREZA	35
4.3.2 – ENSAIOS DE TRAÇÃO.....	35
4.3.3 – ENSAIOS DE IMPACTO CHARPY	36
4.4 – CINÉTICA DE REVENIMENTO.....	36
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
5.1 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	39
5.2 – MICROESTRUTURA.....	39
5.3 – PROPRIEDADES MECÂNICAS	45
5.3.1 – DUREZA	46
5.3.2 – TRAÇÃO	48
5.3.3 – TENACIDADE AO IMPACTO.....	52
5.3.4 – COMPARATIVO COM DADOS INDUSTRIAIS	54
5.4 – CINÉTICA DE REVENIMENTO.....	56
5.4.1 – RELAÇÃO TEMPO-TEMPERATURA	56
5.4.2 – AVALIAÇÃO DA CINÉTICA	61
6 – CONCLUSÕES.....	70
7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	71
8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72

Lista de Figuras

Figura 3.1 – Estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado da martensita em ligas Fe-C ⁽⁴⁾	5
Figura 3.2 – Microestrutura da martensita em ripa em um aço 4140 revenido a 150°C (MET) ⁽²⁾	6
Figura 3.3 – Microestrutura da martensita maclada em uma liga Fe-1,86C (MO) ⁽²⁾	6
Figura 3.4 – Aumento na resistência da martensita em ripas com o decréscimo do tamanho do pacote, D. Linha superior é para martensita Fe-0,2C; linha inferior é para martensita Fe-Mn ⁽⁴⁾	8
Figura 3.5 – Dureza da martensita em função do teor de C em aços e ligas Fe-C ⁽³⁾	9
Figura 3.6 – Efeito do carbono no limite de resistência de martensita não revenida ⁽³⁾ ...	9
Figura 3.7 – Temperabilidade, expressa como diâmetro crítico ideal, como função do TGA e do teor de carbono em ligas de ferro-carbono ⁽⁵⁾	11
Figura 3.8 – Curvas de distribuição de durezas em barra de 44,45 mm de diâmetro, mostrando o efeito dos elementos de liga Cr e Ni sobre a temperabilidade, em comparação com um aço-carbono comum ⁽⁶⁾	12
Figura 3.9 – Variação da microestrutura em função da velocidade de resfriamento de um aço eutetóide ⁽⁵⁾	14
Figura 3.10 – Efeito da temperatura de revenimento na dureza de três aços com teores diferentes de carbono ⁽⁵⁾	17
Figura 3.11 – Dureza da martensita de baixo e médio carbono, revenida durante uma hora entre 100 e 700 °C ⁽⁵⁾	17
Figura 3.12 – Entalpia de formação de carbonetos, nitretos e boretos em relação à cementita ⁽¹⁷⁾	23

Figura 3.13 – Efeito de elementos de liga no atraso do amaciamento durante revenimento a 260°C ⁽⁹⁾	24
Figura 3.14 – Efeito de elementos de liga no atraso do amaciamento durante revenimento a 540°C ⁽⁹⁾	25
Figura 3.15 – Quatro tipos principais de curvas de dureza em função do revenimento em aços ferramenta e para matrizes ⁽¹⁸⁾	26
Figura 3.16 – Endurecimento secundário devido à precipitação de carbonetos de liga em aço 0,50%C ⁽¹⁸⁾	28
Figura 3.17 – Efeito do molibdênio no revenimento por 1h de aços 0,1C, Irving e Pickering, apud Honeycombe ⁽¹⁷⁾	29
Figura 3.18 – Efeito do tempo e da temperatura de revenimento na dureza de um aço com 0,82%C e 0,75%Mn ⁽⁵⁾	30
Figura 4.1 – Desenho esquemático da orientação dos CPs para ensaios de impacto Charpy.....	36
Figura 5.1 – Fotomicrografias por microscopia ótica das amostras após ataque com nital 3%. Ampliação: 500X.....	40
Figura 5.2 – Aspecto da microestrutura do aço como temperado na região a ¼ da espessura, após ataque com reagente a base de ácido pícrico. Ampliação: 200X.....	41
Figura 5.3 – Aspecto da microestrutura da amostra revenida a 580°C/30 min, conforme observado via MEV.....	42
Figura 5.4 – Aspecto da microestrutura da amostra revenida a 605°C/30 min, conforme observado via MEV.....	42
Figura 5.5 – Aspecto da microestrutura da amostra revenida a 680°C/30 min, conforme observado via MEV.....	43

Figura 5.6 – Espectro obtido via EDS em partículas encontradas na amostra 580°C/30 min.	43
Figura 5.7 – Espectro obtido via EDS em partículas encontradas na amostra 605°C/30 min.	44
Figura 5.8 – Espectro obtido via EDS em partículas encontradas na amostra 680°C/30 min.	44
Figura 5.9 – Variação da dureza com a temperatura de revenimento.....	46
Figura 5.10 – Variação da dureza com o tempo de revenimento.	47
Figura 5.11 – Distribuição de dureza Vickers (HV5) ao longo da espessura para as condições de revenimento 580°C/30 min e 605°C/90 min e dureza média	48
Figura 5.12 – Variação do limite de escoamento com a temperatura de revenimento ...	49
Figura 5.13 – Variação do limite de escoamento com o tempo de revenimento.....	49
Figura 5.14 – Variação do limite de resistência com a temperatura de revenimento.	50
Figura 5.15 – Variação do limite de resistência com o tempo de revenimento.....	50
Figura 5.16 – Variação da relação elástica com a temperatura de revenimento.....	51
Figura 5.17 – Variação da energia absorvida no ensaio de impacto Charpy a -40°C com a temperatura de revenimento.	52
Figura 5.18 – Variação da energia absorvida no ensaio de impacto Charpy a -40°C com o tempo de revenimento.	53
Figura 5.19 – Curvas de transição dúctil-frágil para temperaturas de revenimento de 580 e 605°C.....	54
Figura 5.20 – Variação da dureza Brinell das amostras revenidas com o parâmetro de revenimento H.....	56

Figura 5.21 – Variação do limite de escoamento das amostras revenidas com o parâmetro de revenimento H.....	57
Figura 5.22 – Variação do limite de resistência das amostras revenidas com o parâmetro de revenimento H.	57
Figura 5.23 – Variação da razão elástica, σ_e/σ_R , das amostras revenidas com o parâmetro de revenimento H.....	58
Figura 5.24 – Variação da energia absorvida no ensaio de impacto Charpy a -40°C das amostras revenidas com o parâmetro de revenimento H.	58
Figura 5.25 – Comparativo da variação das propriedades mecânicas das amostras revenidas com o parâmetro de revenimento H.....	59
Figura 5.26 – Linearização da fração transformada, Y, com o tempo de revenimento, através dos valores de dureza.....	62
Figura 5.27 – Linearização da fração transformada, Y, com o tempo de revenimento, através dos valores de σ_e	63
Figura 5.28 – Linearização da fração transformada, Y, com o tempo de revenimento, através dos valores de σ_R	64
Figura 5.29 – Linearização da equação 3.5 através dos valores de dureza.....	66
Figura 5.30 – Linearização da equação 3.5 através dos valores de σ_e	66
Figura 5.31 – Linearização da equação 3.5 através dos valores de σ_R	67

Lista de Tabelas

Tabela IV.1 – Composição química visada para o aço em estudo (% em peso).	33
Tabela IV.2 – Propriedades mecânicas visadas para o aço em estudo.	35
Tabela IV.3– Energias de ativação para os coeficientes de difusão de C, Fe, Cr, Ni ⁽¹⁷⁾ e Nb ⁽²¹⁾ na ferrita; energias de ativação encontradas por Cota e Hermegenildo ⁽²¹⁾	37
Tabela V.1 – Resultados das análises químicas (% em peso).	39
Tabela V.2 – Propriedades mecânicas médias obtidas no estudo.	45
Tabela V.3 – Resultados de dureza Vickers (HV5) ao longo da espessura.	47
Tabela V.4 – Coeficientes de correlação de Pearson dos ensaios em relação às temperaturas de 580 a 680°C, por 30 min.	55
Tabela V.5 – Comparativo dos dados industriais e de laboratório	55
Tabela V.6 – Coeficientes de correlação de Pearson dos ensaios em relação ao parâmetro de revenimento.	59
Tabela V.7 – Valores do expoente do tempo, n, da taxa de reação, K, e coeficientes de correlação, r, determinados através da variação de dureza com o tempo.	62
Tabela V.8 – Valores do expoente do tempo, n, da taxa de reação, K, e dos coeficientes de correlação, r, determinados através da variação de σ_e com o tempo....	63
Tabela V.9 – Valores do expoente do tempo, n, da taxa de reação, K, e dos coeficientes de correlação, r, determinados através da variação de σ_R com o tempo... ..	64

Lista de Notações

A – constante – equação 3.2

A_1 – Temperatura crítica de transformação da austenita-ferrita

ARBL - Alta resistência baixa liga

CCC – Estrutura cúbica de corpo centrado

CFC – Estrutura cúbica de face centrada

CP – corpo de prova

D – Tamanho de pacote

D_1 – Diâmetro crítico ideal

EDS – Energy dispersive spectrometry – espectrometria dispersiva de energia

e_T – alongamento total

FMR - Fragilização da Martensita Revenida

IF – *Interstitial Free* – aço livre de interstícios

K – constante de velocidade – equação 3.5

K_0 – constante – equação 3.5

MET – Microscópio eletrônico de transmissão

MEV – Microscópio eletrônico de varredura

MO – Microscópio ótico

M_s – Temperatura inicial de formação da martensita

n – expoente do tempo – equação 3.4

Q – energia de ativação

R – constante universal dos gases

RH – Desgaseificador a vácuo

RPM – Recuperação de propriedades mecânicas

T – temperatura absoluta

t – tempo de revenimento

TCC – Estrutura tetragonal de corpo centrado

TGA – Tamanho de grão austenítico

Y – fração transformada

α – ferrita

ϵ' : carboneto épsilon ($Fe_{2,4}C$)

σ_e – limite de escoamento

σ_e/σ_R – relação elástica

σ_R – limite de resistência

γ – austenita

1 – INTRODUÇÃO

O desenvolvimento contínuo de ligas, processamentos e produtos avançados tem sido direcionado e suportado pelo mercado, o qual demanda sempre alta qualidade. A redução de custos durante a fabricação de aço é também uma força motriz para o advento de novos produtos.

Apesar da forte posição do aço nas aplicações estruturais, conhecimentos fundamentais do comportamento de sistemas microestruturais complexos não caminharam com o desenvolvimento aplicado em processamento e fabricação, principalmente, após os anos 70. Entretanto, com a ênfase corrente maior em fabricação e aumento de materiais competitivos, está claro que muitos aspectos tecnológicos e científicos requerem atenção para melhorar as propriedades e o desempenho destes materiais⁽¹⁾.

Microestruturas endurecidas em aços-carbono comuns e aços-baixa liga são amplamente utilizadas e trabalhos científicos combinados com experiência em aplicações práticas devem ajudar a definir os futuros limites de desempenho de microestruturas martensíticas. Martensita tem sido usada por milênios para trabalhar, batalhar e suportar cargas mecânicas. As aplicações variam de partes de alta resistência à tração, fadiga e abrasão para máquinas, ferramentas, matrizes, engrenagens, eixos e aplicações estruturais como guindastes e trem de pouso de aviões⁽²⁾.

Aços endurecidos por têmpera e revenimento continuarão a ser essenciais para componentes de alta resistência. Elementos de liga são adicionados aos aços principalmente para melhorar as propriedades mecânicas depois dos tratamentos térmicos. O objetivo de temperar aços tratáveis termicamente da faixa da austenita é obter uma estrutura de martensita a qual pode, então, ser revenida para alcançar a combinação ótima de resistência e ductilidade⁽³⁾.

As propriedades mecânicas destes aços podem ser alteradas em função da temperatura e do tempo de revenimento os quais produzem mudanças microestruturais. Conhecer a influência destes parâmetros é de fundamental importância para o projeto adequado de aços tratados termicamente, principalmente, com a crescente demanda por produtos mais resistentes e que proporcionem estruturas mais leves. Acrescenta-se ainda o

conhecimento adquirido quando se emprega o tratamento térmico em operações intermediárias de produção como conformação de chapas em temperaturas elevadas, práticas de alívio de tensões após laminação ou soldagem entre outras.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da temperatura e do tempo de revenimento nas propriedades mecânicas de um aço estrutural da classe de 800 MPa de resistência, produzido por têmpera e revenimento na Usiminas. Buscou-se avaliar a cinética de revenimento e determinar janelas de processamento adequadas para tratamento térmico dessa classe de aços.

2 – OBJETIVOS

2.1 – GERAIS

Este trabalho teve como objetivo principal avaliar a influência de diferentes temperaturas e tempos de revenimento nas propriedades mecânicas de um aço estrutural ligado ao V, B, Cr, Ni e Mo, da classe de 800 MPa de resistência, produzido na linha de Chapas Grossas da Usiminas.

2.2 – ESPECÍFICOS

- Estudar a evolução da microestrutura resultante de cada par tempo-temperatura;
- Avaliar a evolução das propriedades mecânicas do aço;
- Determinar os parâmetros cinéticos do revenimento;
- Identificar condições de processamento que evitem fragilização do aço;
- Sugerir janelas de processamento adequadas para tratamento térmico dessa classe de aços.

3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 – AÇOS TEMPERADOS E REVENIDOS – ASPECTOS GERAIS

Aços estruturais temperados e revenidos são caracterizados por uma microestrutura que consiste fundamentalmente de martensita revenida. Esses produtos, correntemente fabricados e usados comercialmente, são produzidos por meio de práticas de refino secundário, como o Forno Panela e o Desgaseificador a Vácuo, e lingotamento contínuo na Aciaria. O processamento termomecânico consiste em laminação comum na região austenítica, têmpera em água e revenimento na faixa de 600 a 640°C.

Microestruturas endurecidas em aço requerem a geração da fase austenita prévia, formação adifusional de cristais de martensita e o ajuste da resistência final e tenacidade por revenimento. As configurações atômicas essenciais não mudam com o tempo, mas as combinações de fases, morfologia cristalina e subestruturas dos cristais são infundáveis e as técnicas de processamento para produzir microestruturas otimizadas evoluem continuamente⁽²⁾.

A alta dureza e a alta resistência associada, resistência à fadiga e ao desgaste são as razões principais para tratamentos térmicos de têmpera que produzem martensita. Quase toda martensita é revenida e, dependendo do revenimento, a dureza de um dado aço temperado e revenido pode variar de um valor próximo ao máximo para martensita ao mínimo associado com a estrutura de carboneto esferoidizado⁽⁴⁾.

Comparados com a excelente ductilidade e conformabilidade de aços laminados a frio, aços recozidos livres de intersticiais (IF) e aços de baixo carbono com grãos ferríticos equiaxiais, aços baixo carbono com microestrutura martensítica possuem muito menor ductilidade⁽¹⁾.

3.2 – MARTENSITA

3.2.1 – FORMAÇÃO DA MARTENSITA

Para se temperar realmente um aço, dois são os fatores necessários: uma concentração adequada de carbono e um resfriamento rápido para produzir a estrutura martensítica⁽⁵⁾.

A transformação martensítica é adifusional e, por isso, a martensita tem exatamente a mesma composição da austenita original. Como a difusão é reprimida, usualmente pelo resfriamento rápido, os átomos de carbono não são partilhados entre a cementita e a ferrita, mas são aprisionados nos sítios octaédricos da estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), assim produzindo uma nova fase, a martensita. A solubilidade do carbono em uma estrutura CCC é grandemente excedida quando se forma a martensita. Por essa razão, a martensita assume uma unidade celular tetragonal de corpo centrado (TCC), na qual o parâmetro c é maior que o parâmetro a , conforme mostrado na Figura 3.1⁽⁴⁾.

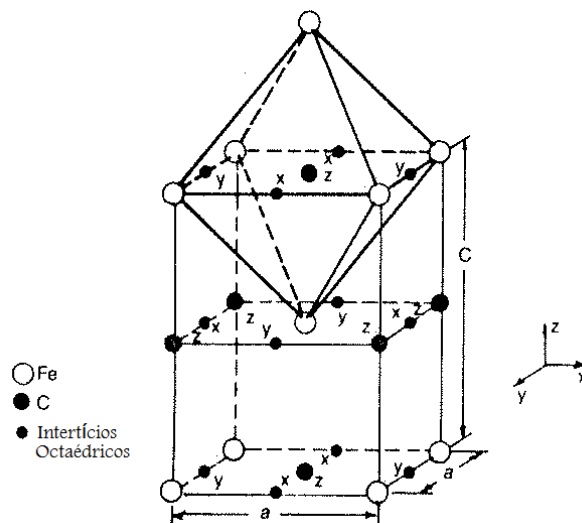


Figura 3.1 – Estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado da martensita em ligas Fe-C⁽⁴⁾.

A martensita dos aços carbono pode apresentar duas morfologias: a martensita em forma de ripas e a martensita lenticular, que é internamente maclada. Uma temperatura de transformação inicial (M_s) mais baixa favorece uma concentração maior da martensita lenticular. Como o aumento da concentração de carbono geralmente abaixa a temperatura M_s , os aços com carbono mais alto tendem a ter grandes frações

volumétricas da componente maclada. Por outro lado, em aços de baixo carbono, a martensita é principalmente do tipo em forma de ripa. Esta se caracteriza por uma alta densidade interna de deslocações, da ordem de 10^{11} a 10^{12} cm^{-2} , para onde os átomos de carbono tendem a difundir-se e segregar. Na estrutura maclada, onde a densidade de deslocações é muito mais baixa, os átomos de carbono são forçados a ocupar os interstícios normais⁽⁵⁾. A subestrutura da martensita em ripas produzida por têmpera em água ou óleo, constituída de altas densidades de deslocações emaranhadas, reflete a invariante deformação na rede e efeitos da acomodação de volume durante a transformação atérmica de altas temperaturas. Exemplos de micrografias de martensita em forma de ripas e maclas são mostrados por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e ótica (MO) nas Figuras 3.2 e 3.3⁽²⁾.

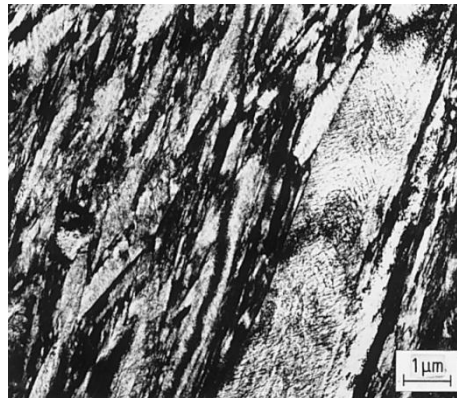


Figura 3.2 – Microestrutura da martensita em ripa em um aço 4140 revenido a 150°C (MET)⁽²⁾.

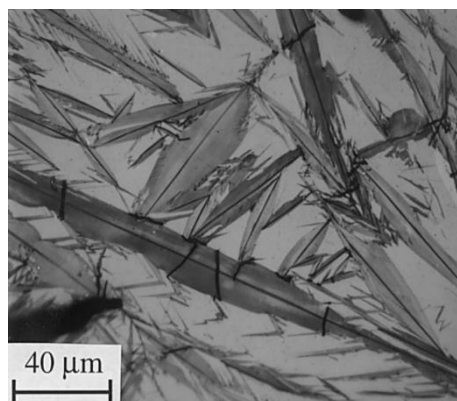


Figura 3.3 – Microestrutura da martensita maclada em uma liga Fe-1,86C (MO)⁽²⁾.

A morfologia da martensita modifica-se de ripa para macla com o aumento do teor de carbono, mas a estrutura fina interna dos maiores cristais martensíticos em uma dada microestrutura revenida a baixa temperatura aparentemente permanece a mesma: carbonetos de transição muito finos dispersos por toda a subestrutura dos cristais de martensita. Com o aumento de C, a densidade dos carbonetos de transição aumenta⁽¹⁾.

Leslie⁽³⁾ mostra que a temperatura Ms pode ser reduzida pelo aumento dos teores de carbono ou elementos de liga, conforme a equação 3.1:

$$M_s (\text{°C}) = 561 - 474(\%C) - 33(\%Mn) - 17(\%Ni) - 17(\%Cr) - 21(\%Mo) \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Quando a temperatura Ms decresce a cerca de 200°C ou abaixo, a martensita muda para a forma maclada.

A conversão da microestrutura austenítica para a martensítica acontece continuamente com o decréscimo da temperatura durante resfriamento ininterrupto. Esse modo de cinética de transformação é apresentado como atérmica (não isotérmica) para diferenciá-la da cinética isotérmica, que caracteriza a transformação controlada pela difusão. A formação da perlita, por exemplo, ocorre continuamente como uma função do tempo se a austenita é mantida em uma temperatura constante abaixo da temperatura de transformação da ferrita (A_1). A formação da martensita, entretanto, é efetuada assim que uma dada temperatura Ms é alcançada. Mesmo se o resfriamento parar nesta temperatura, transformações adicionais não ocorrem. O reinício acontece apenas com o resfriamento para temperaturas mais baixas⁽⁴⁾.

3.2.2 – RESISTÊNCIA DA MARTENSITA

A máxima dureza que pode ser produzida em um dado aço-carbono é aquela associada com uma microestrutura totalmente martensítica⁽⁴⁾.

Tamanho de grão austenítico (TGA) afeta a resistência da martensita em aços baixo-carbono, pois quando ele é reduzido aumentos significativos na resistência ocorrem. As ripas de martensita são arranjadas em pacotes cujo tamanho está diretamente relacionado ao TGA. A Figura 3.4 mostra o aumento no limite de escoamento com o decréscimo no tamanho de pacote de martensita em liga Fe-0,2C. Tamanho de pacote (D) está assinalado como $D^{-1/2}$ em referência a um gráfico de Hall-Petch. Uma

interessante observação é que a curva martensítica Fe-0,2C (linha superior) está mais inclinada que a martensita em ripa na liga Fe-Mn sem carbono (linha inferior). Isso é devido à segregação de átomos de carbono nos contornos de pacotes, onde eles tornam o processo de escoamento mais difícil, formando o tamanho do pacote mais fino⁽⁴⁾.

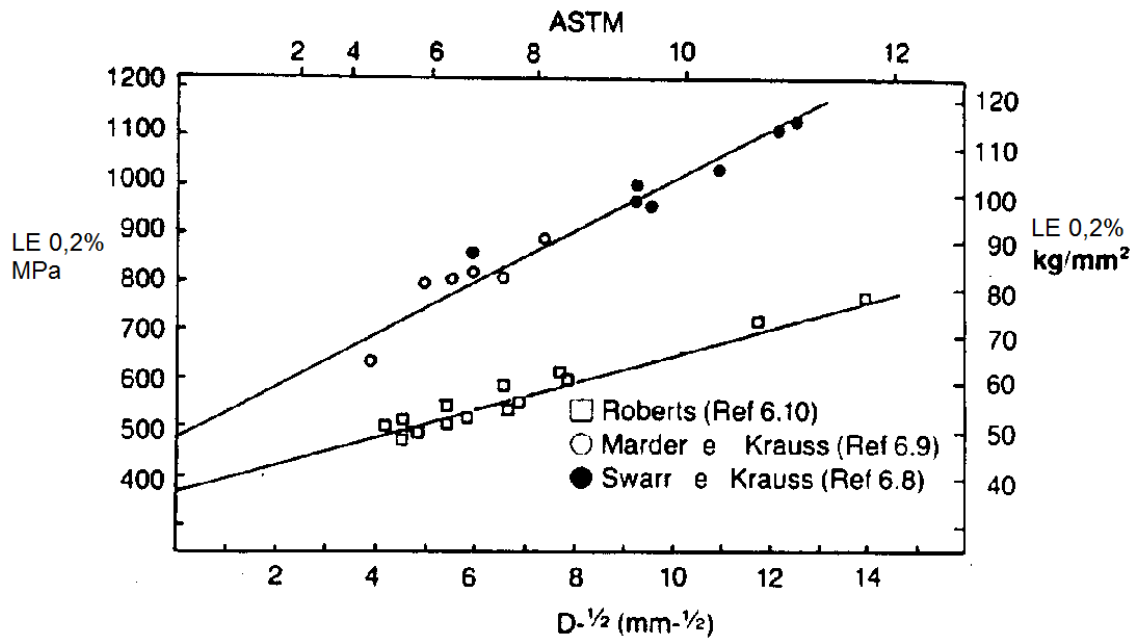


Figura 3.4 – Aumento na resistência da martensita em ripas com o decréscimo do tamanho do pacote, D . Linha superior é para martensita Fe-0,2C; linha inferior é para martensita Fe-Mn⁽⁴⁾.

A resistência da martensita no estado temperado depende primariamente do teor de carbono. Elementos de liga têm pouco ou nenhum efeito na máxima dureza atingível. Krauss, apud Leslie⁽³⁾, mostra na Figura 3.5 a relação entre teor de carbono e a dureza da martensita. Nota-se que a máxima dureza Brinell atingível aumenta linearmente com o teor de carbono até um valor aproximado de 0,40%, ponto no qual austenita retida aparece na microestrutura e a taxa de endurecimento começa a decrescer. A quantidade de austenita retida aumenta marcadamente com o aumento do teor de C e pode diferir de uma investigação para outra. As complexas interações entre a estrutura fina e os átomos de carbono dentro de cristais de martensita sob tensão aplicada levam ao formato parabólico da curva dureza versus teor de carbono⁽²⁾. É razoável estender que a resistência ao escoamento também aumente linearmente. Essa expectativa é trazida por Leslie⁽³⁾ na Figura 3.6.

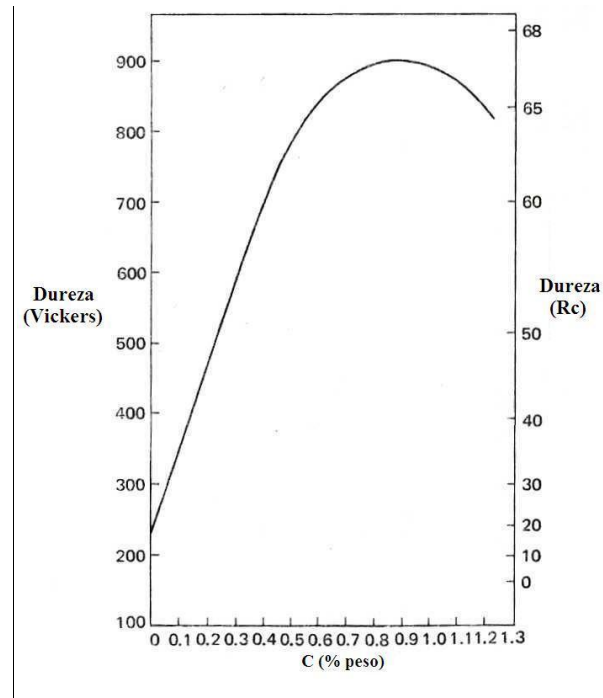


Figura 3.5 – Dureza da martensita em função do teor de C em aços e ligas Fe-C⁽³⁾.

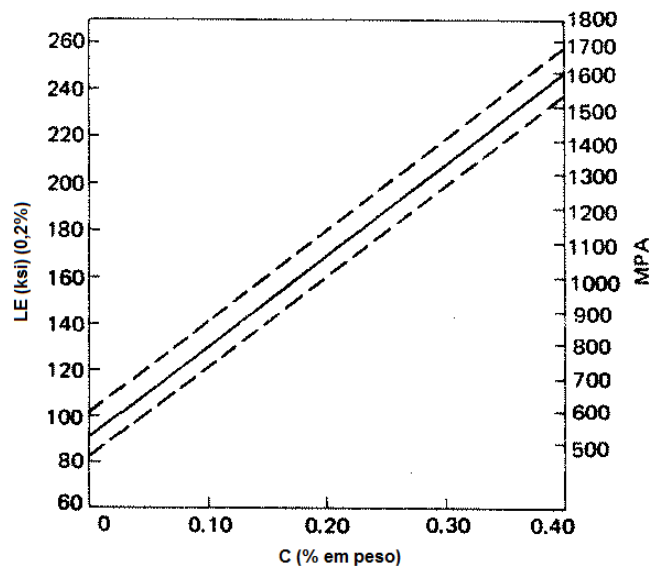


Figura 3.6 – Efeito do carbono no limite de resistência de martensita não revenida⁽³⁾.

Em adição à austenita retida, outras fases que podem estar presentes nas microestruturas de aços de alta resistência endurecidos podem ser carbonetos finos produzidos durante a têmpera de aços baixo carbono com alta temperatura M_s , por exemplo, carbonetos causados por autorevenimento, ou carbonetos de transição produzidos por revenimento em baixas temperaturas. Em uma escala um pouco maior, carbonetos esféricos não

dissolvidos durante a austenitização prévia à têmpera devido ao tempo insuficiente para a dissolução podem ser, também, um significativo componente em microestruturas endurecidas. Variações na prática de tratamentos térmicos levam a difíceis interpretações no relacionamento da dureza com os componentes martensíticos desses aços⁽²⁾.

Reed-Hill⁽⁵⁾ comenta que o carbono aumenta a dureza pela sua interação com as deslocamentos. Isso pode acontecer por segregação nas deslocamentos, nas paredes das células e por endurecimento por solução sólida. Com relação a esse último efeito, a transformação martensítica pode ser vista como um modo de aprisionar uma anormalmente alta concentração de átomos de carbono em solução sólida, o que, por sua vez, produz um grande endurecimento.

3.3 – TEMPERABILIDADE

3.3.1 – DEFINIÇÃO DE TEMPERABILIDADE

Temperabilidade do aço pode ser definida como a propriedade a qual determina a profundidade e distribuição de dureza produzida pela têmpera^(6, 7, 8). Leslie⁽⁸⁾ também a define baseado na microestrutura desenvolvida pela têmpera tal que a profundidade pela qual a austenita se transforma em 50% de martensita + 50% de outros produtos de transformação. A temperabilidade determina quão rápido o aço deve ser resfriado para evitar a formação de perlita ou bainita inferior. Conforme Krauss⁽⁷⁾, temperabilidade é a suscetibilidade ao endurecimento por rápido resfriamento e, ainda, a capacidade do aço de se transformar parcialmente ou completamente da austenita para alguma porcentagem de martensita em uma dada profundidade, quando resfriada sob condições determinadas.

3.3.2 – FATORES QUE INFLUENCIAM A TEMPERABILIDADE

Segundo Krauss⁽⁷⁾, três fatores, TGA, teor de carbono e elementos de liga afetam o diâmetro ideal (D_I), que é uma medida da temperabilidade de um aço. Fundamentalmente, um aumento em qualquer um desses fatores reduz a taxa pela qual a transformação da austenita controlada pela difusão ocorre e, por isso, possibilita a formação da martensita a uma determinada taxa de resfriamento. A Figura 3.7 apresenta a variação do diâmetro ideal com o teor de carbono para três diferentes tamanhos de

grão. Além de mostrar que a temperabilidade aumenta com o teor de carbono, as curvas evidenciam a baixa temperabilidade das ligas simples ferro-carbono⁽⁵⁾.

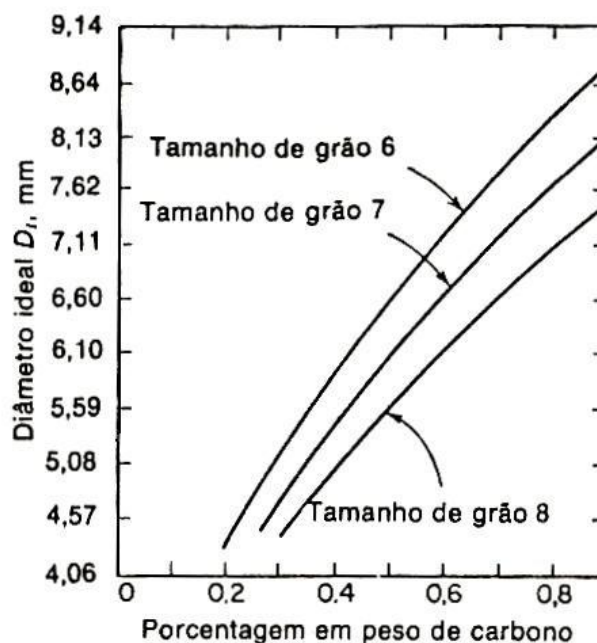


Figura 3.7 – Temperabilidade, expressa como diâmetro crítico ideal, como função do TGA e do teor de carbono em ligas de ferro-carbono⁽⁵⁾.

Contornos de grãos são sítios preferenciais para a nucleação de fases proeutetóides e perlita. Por isso, se o tamanho de grão austenítico em um aço é grosseiro, menos sítios de nucleação estão disponíveis e a transformação difusional da austenita é retardada. Como resultado, a temperabilidade é aumentada^(5,7).

A influência considerada mais importante é a dos elementos de liga dissolvidos na austenita. Todos comumente usados nos aços aumentam, em graus variados, a temperabilidade até seu limite de solubilidade no ferro. O cobalto é o único que diminui a temperabilidade. A presença do cobalto no aço aumenta tanto a velocidade de nucleação como a velocidade de crescimento da perlita⁽⁵⁾. A Figura 3.8 mostra, através de três curvas de distribuição de durezas, o efeito de elementos de liga sobre a temperabilidade. O efeito destes elementos segue aproximadamente a seguinte ordem ascendente: níquel, silício, manganês, cromo, molibdênio, vanádio e boro. Os elementos Cr, Mo e V são fortes formadores de carbonetos⁽⁶⁾.

Boro é adicionado aos aços estruturais tratados termicamente pela única razão de aumentar a temperabilidade. Com a diminuição do tamanho de grão austenítico, o efeito da temperabilidade do B aumenta. Por outro lado, austenitização em temperaturas elevadas reduz esse efeito. Para otimizar o efeito boro, a concentração deve estar entre 5 e 30 ppm, mas para ser efetivo, B precisa estar em solução sólida e, devido à sua baixa solubilidade na austenita, B pode estar altamente concentrado nos contornos de grão. Devido à forte tendência do B combinar com N, aços com adição de B devem ser tratados com outros elementos formadores de nitretos preferenciais, tais como Al, Ti e Zr⁽⁸⁾, deixando-o o livre. Na prática, utiliza-se $Al/N > 6,5$ e $Ti/N > 3,4$.

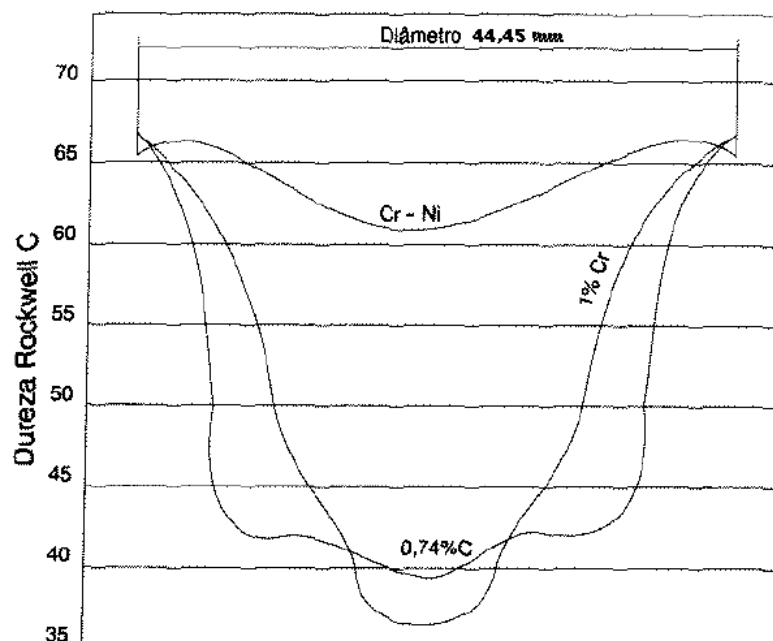


Figura 3.8 – Curvas de distribuição de durezas em barra de 44,45 mm de diâmetro, mostrando o efeito dos elementos de liga Cr e Ni sobre a temperabilidade, em comparação com um aço-carbono comum⁽⁶⁾.

3.4 TRATAMENTOS TÉRMICOS

3.4.1 – INTRODUÇÃO

Chiaverini⁽⁶⁾ define tratamento térmico como o conjunto de operações de aquecimento a que são submetidos os aços, sob condições controladas de temperatura, tempo, atmosfera e velocidade de esfriamento, com o objetivo de alterar as suas propriedades

ou conferir-lhes características determinadas, as quais dependem, em princípio, da sua estrutura.

Os principais objetivos dos tratamentos térmicos são os seguintes: remoção de tensões; aumento ou diminuição da dureza; aumento da resistência mecânica; melhora da ductilidade; usinabilidade; resistência ao desgaste; das propriedades de corte; resistência à corrosão; ao calor; modificação das propriedades elétricas e magnéticas.

3.4.2 – TÊMPERA

A têmpera do aço consiste no aquecimento até sua temperatura de austenitização seguido de resfriamento rápido.

O diagrama de transformação no resfriamento contínuo de um aço eutetóide é mostrado por Reed-Hill⁽⁵⁾ na Figura 3.9, juntamente com algumas curvas qualitativas de resfriamento, produzindo diferentes microestruturas. A curva denominada “recozimento pleno” representa um resfriamento muito lento, usualmente no forno desligado. À medida que aumenta a taxa de resfriamento, a microestrutura se modifica para estruturas mais finas. A curva mais a esquerda e denominada têmpera em água representa uma velocidade de resfriamento tão rápida que não se forma perlita, e a estrutura resultante é inteiramente martensítica.

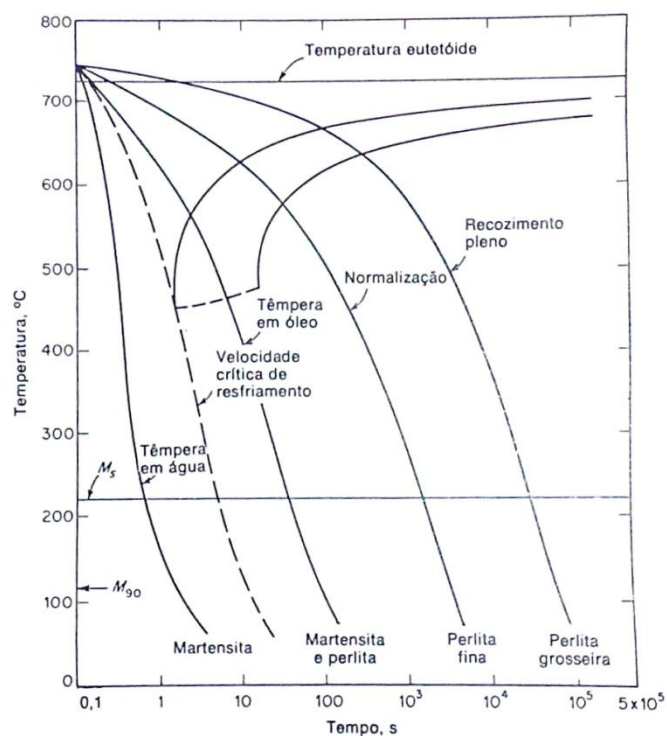


Figura 3.9 – Variação da microestrutura em função da velocidade de resfriamento de um aço eutetóide⁽⁵⁾.

3.4.3 – REVENIMENTO

3.4.3.1 – Aspectos gerais

Revenimento é o processo de aquecimento de aços martensíticos para que se tornem mais dúcteis. Os vários processos envolvidos são segregação de carbono nos defeitos da rede, precipitação de carbonetos, transformação de austenita retida, recuperação e recristalização da estrutura martensítica⁽⁸⁾. Para Reed-Hill⁽⁵⁾, o revenimento é quase sempre usado para melhorar as propriedades físicas dos aços temperados. Nesse tratamento, o aço é aquecido até uma temperatura inferior à eutetóide, nela mantido durante certo tempo e, a seguir, novamente resfriado até a temperatura ambiente. O intuito é permitir que processos de difusão produzam uma estrutura dimensionalmente mais estável e menos frágil.

Na martensita como temperada, átomos de carbono, aprisionados em sítios intersticiais octaédricos da rede tetragonal de corpo centrado ou segredados às deslocações ou interfaces dominam o endurecimento. Entretanto, em martensita revenida a baixa

temperatura, carbonetos de transição substituem átomos de carbono individuais como características estruturais e controlam o endurecimento dependente do carbono⁽¹⁾.

Existem duas faixas de temperatura de revenimento que produzem significativas melhorias na tenacidade de aços temperados. Revenimento na faixa de 150 a 200°C produz um modesto aumento na tenacidade e é adequado para aplicações que requerem alta resistência à tração e à fadiga. Revenimento acima de 425°C é usado onde alta tenacidade é o maior objetivo, e dureza e resistência são importantes, mas de consideração secundária, pois reduzem significativamente⁽⁹⁾.

3.4.3.2 – Estágios do Revenimento

Segundo Reed-Hill⁽⁵⁾, é comum agrupar as reações que ocorrem durante o revenimento em cinco estágios. No primeiro, um carboneto de transição, diferente da cementita, precipita-se na martensita e o teor de carbono dissolvido na martensita se reduz. Essa reação ocorre entre a temperatura ambiente e cerca de 200°C. O segundo estágio corresponde à decomposição da austenita retida em bainita, de cerca de 100 até 300°C. Para temperaturas abaixo de 100°C, a austenita se transforma em martensita. A formação de ferrita e cementita a partir dos produtos de reação dos estágios anteriores constitui o terceiro estágio, em temperaturas acima de 200°C. O quarto estágio envolve o crescimento das partículas de cementita e o quinto estágio se aplica aos aços-liga, onde se formam compostos intermediários e carbonetos complexos.

Os estudos de Krauss⁽⁹⁾ identificaram quatro estágios de revenimento. Estágio I, onde há a formação de carboneto de transição, carboneto épsilon e o abaixamento do teor de carbono na matriz martensítica para cerca de 0,25%. No estágio II, transformação de austenita retida para ferrita e cementita. O estágio III envolve a substituição dos carbonetos de transição e martensita de baixo carbono por cementita e ferrita. A formação de carbonetos de liga responsáveis pelo endurecimento secundário é algumas vezes referenciada como quarto estágio de revenimento. As faixas de temperatura para os três primeiros estágios se sobrepõem, dependendo dos tempos de revenimento utilizados, mas as faixas de 100 a 250°C, 200 a 300°C e 250 a 350°C são geralmente aceitas para o primeiro, segundo e início do terceiro estágios, respectivamente.

Na têmpera e nos estágios iniciais do revenimento, o carbono se difunde e se aglomera em torno das deslocações. Para os aços que contêm menos de 0,2%C, pode-se admitir que o carbono esteja quase que completamente associado às deslocações e contornos das ripas. Para composições acima de 0,2%C, uma fração do soluto não consegue segregar dessa maneira, permanecendo nos interstícios e precipitando o carboneto épsilon⁽⁵⁾.

No terceiro estágio, os carbonetos também se dissolvem e a martensita de baixo carbono perde seu carbono e sua tetragonalidade, transformando-se em ferrita. Pode-se desenvolver entre 200 e 250°C uma partícula de carboneto em forma de bastão. A 400°C, esses carbonetos são substituídos pelo precipitado esferoidal Fe₃C. As partículas deste carboneto tendem a se nuclear preferencialmente nos contornos de ripa e nos antigos contornos de grão da austenita. Na matriz ferrítica, entre 500 e 600°C, ocorre a recuperação das deslocações dos contornos de ripa, o que produz uma estrutura ferrítica acicular de baixa densidade de deslocações. No aquecimento posterior até 600 a 700°C, os grãos de ferrita acicular recristalizam, formando uma estrutura ferrítica equiaxial. O resultado final do terceiro estágio do revenido de um aço-carbono é um agregado de grãos ferríticos equiaxiais, contendo um grande número de partículas de Fe₃C⁽⁵⁾.

As Figuras 3.10 e 3.11 mostram a variação da dureza em função da temperatura de revenimento, para tempos constantes de 1h. A Figura 3.10 de Lement *et al.*, citada por Reed-Hill⁽⁵⁾, mostra curvas para aços de médio e alto teor de carbono. Um leve aumento na dureza (não devido à austenita retida) pode ser observado para carbono mais alto (1,4%), quando a temperatura é de cerca de 93°C, associado à precipitação de carboneto épsilon durante o primeiro estágio. Um aumento semelhante não é observado nos aços de carbono mais baixo (0,4%), porque se tem uma quantidade muito menor de carboneto épsilon que pode precipitar. Um amaciamento real da amostra ocorre quando as reações associadas ao terceiro estágio se tornam apreciáveis, demonstrado pela queda acentuada de dureza a partir de 200°C.

Quando o aço atinge a estrutura ferrita e cementita, outro amaciamento se dá, decorrente do aumento de tamanho e diminuição do número de partículas de cementita. Esse amaciamento continua e se torna mais rápido quanto mais próximo da temperatura eutetóide (723°C)⁽⁵⁾.

Na Figura 3.11 de Speich, apud Reed-Hill⁽⁵⁾, em uma liga contendo 0,18%C, há um aumento definitivo na dureza durante o revenimento a 100°C, presumidamente devido à segregação de C nas deslocações. Os vários estágios mostrados na figura são a formação de partículas de cementita Widmanstätten em forma de bastão, recuperação da estrutura, esferoidização de partículas de carboneto, recristalização e crescimento dos carbonetos.

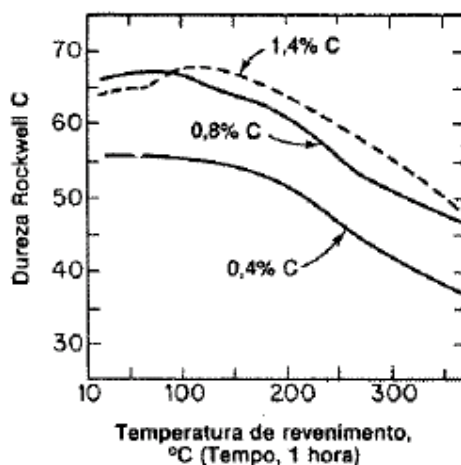


Figura 3.10 – Efeito da temperatura de revenimento na dureza de três aços com teores diferentes de carbono⁽⁵⁾.

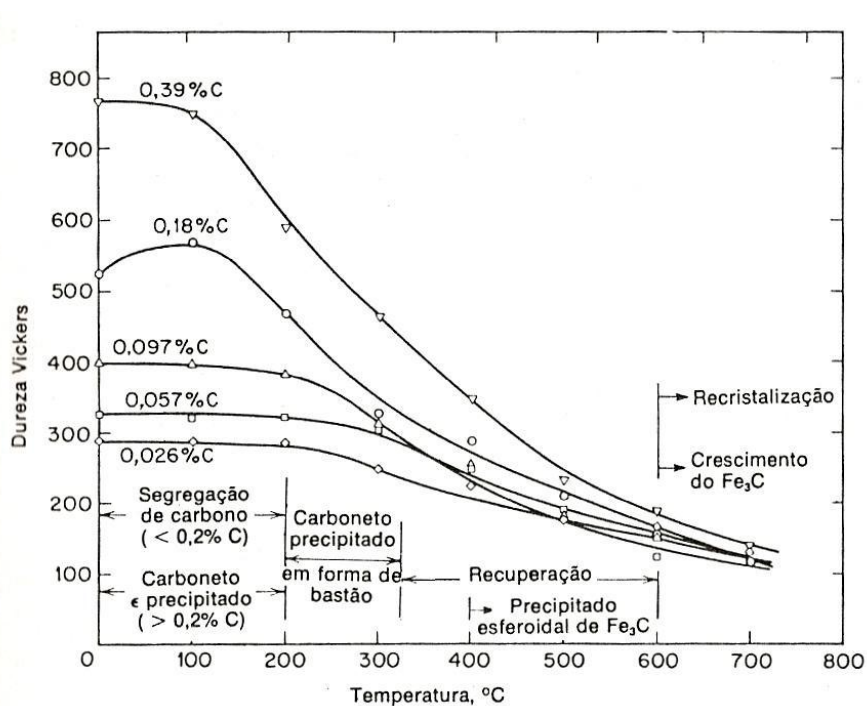


Figura 3.11 – Dureza da martensita de baixo e médio carbono, revenida durante uma hora entre 100 e 700 °C⁽⁵⁾.

O trabalho de Yamasaki⁽¹⁰⁾ revelou que o revenimento da martensita é realizado geralmente na faixa de 150-600°C. Extensos estudos têm sido executados sobre o comportamento do revenimento de aços martensíticos. Para um aço-carbono, este é dividido em três estágios:

1. Precipitação de carboneto ϵ na faixa de temperatura de 70-150°C. Este carboneto tem uma estrutura cristalina hexagonal ($a = 2,755 \text{ \AA}$, $c = 4,349 \text{ \AA}$) e a composição $\text{Fe}_{2,4}\text{C}$, e se forma como placas estreitas com uma relação de orientação bem definida.
2. Decomposição da austenita retida em 150-280°C, possivelmente em bainita e cementita.
3. Precipitação de cementita acima de 200°C. À medida que a cementita cresce, dissolvem-se os carbonetos ϵ .

No entanto, o revenimento de aços ligas é dividido em quatro estágios. Os três primeiros são os mesmos que os de aço-carbono, mas a temperatura em que ocorre cada etapa depende da composição da liga. Por exemplo, Si e Cr estabilizam carbonetos de modo que a terceira fase ocorre a uma temperatura mais elevada (acima de 300°C). Si e Cr também retardam o crescimento da cementita, e aços contendo estes elementos resistem ao amaciamento até 500°C. A adição de elementos formadores de carboneto, tais como Mo, V, Nb, mesmo em pequenas quantidades, proporciona uma resistência ao amaciamento acentuado. Estes elementos retardam a escalada das deslocações e mantêm a alta densidade de deslocações, mesmo se o aço é revenido acima de 500°C. Isto favorece a precipitação de carbonetos de liga no quarto estágio subsequente.

A quarta etapa do revenimento da martensita é o processo durante o qual os carbonetos de liga complexos precipitam com a dissolução complementar da cementita. Estes carbonetos de liga podem dissolver-se em momentos posteriores a esta fase e carbonetos mais estáveis começam a precipitar.

O mecanismo de nucleação de carbonetos de liga é classificado em duas categorias: (1) a transformação *in-situ* e (2) nucleação separada. No primeiro caso, carbonetos nucleiam no mesmo local da cementita existente, e o efeito de endurecimento é reduzido porque a distribuição dos carbonetos de nucleação é dominada pela cementita existente. No cenário alternativo, carbonetos nucleiam independentemente da cementita, e podem

produzir um efeito de endurecimento considerável se os precipitados são coerentes com a matriz.

Os precipitados metaestáveis iniciais são aqueles para os quais a nucleação é mais fácil. Em tempos mais prolongados, outras fases mais estáveis podem formar. Embora a nucleação destas fases seja mais difícil, a formação leva a uma redução da energia livre do sistema e é, portanto, termodinamicamente favorável.

A formação dos precipitados mais estáveis é acompanhada pela dissolução dos precipitados metaestáveis existentes. No entanto, também é possível para a fase termodinamicamente estável precipitar no estágio inicial da seqüência de revenimento (por exemplo, Nb (C, N)). Tais fases não se dissolvem durante o revenimento posterior.

3.4.3.3 – Fragilização

Aços temperados e revenidos de alta resistência são susceptíveis a um número de diferentes tipos de fragilização. Alguns desses mecanismos são devido à interação do ambiente com as microestruturas temperadas e revenidas, e alguns são devido a mudanças estruturais introduzidas durante o processamento e revenimento. Exemplos do primeiro tipo são a fragilização por hidrogênio e a fragilização de metal líquido. Exemplos do segundo tipo são a fragilização da martensita revenida, a fragilização ao revenido e a fragilização devido à formação de nitreto de alumínio⁽⁹⁾.

As partículas grosseiras de segunda fase embutidas na matriz martensítica, ou carbonetos esferoidizados ou inclusões, desempenham um papel relativamente pequeno no endurecimento, mas desempenham um papel importante na fratura de aços endurecidos. Se a matriz de martensita é capaz de fluir plasticamente e partículas de segunda fase estão bem dispersas, então, as partículas tornam-se locais para a formação de microvazios e a coalescência leva à fratura dúctil. Outras matrizes de partículas de segunda fase, tais como carbonetos formados nos contornos de grão da austenita ou entre ripas de martensita podem levar à ruptura frágil e vários tipos de fragilização de aços endurecidos⁽²⁾.

Krauss⁽⁹⁾ explica que a fragilização por hidrogênio pode causar nos aços: a redução no limite de resistência, da ductilidade (medida pelo alongamento total à fratura), ou da redução de área, e o crescimento de trincas poder ser acelerado. O hidrogênio pode estar

presente no ambiente externo ao aço ou internamente como resultado do processo de fabricação.

A exposição de aços a metais líquidos, como chumbo, cádmio, bronze, alumínio, cobre, zinco, soldas de estanho-chumbo e lítio, pode causar fratura frágil por trinca intergranular. A iniciação da fratura não é dependente do tempo, mas começa imediatamente no contato com o aço.

Outro tipo de fragilização intergranular, algumas vezes encontrada em aços endurecidos, está associada com precipitação de nitreto de alumínio nos contornos de grão prévios da austenita. Onde uma fina dispersão de partículas de nitreto de alumínio é desejada para controlar o crescimento de grãos nos aços, nitreto de alumínio precipitado na forma de partículas tipo folha, no resfriamento da solidificação ou reprecipitado após austenitização em altas temperaturas, pode reduzir significativamente a tenacidade. Essa fratura intergranular é mais frequentemente encontrada em aços fundidos e forjados⁽⁹⁾.

A fragilização da martensita revenida (FMR) ocorre após o revenimento entre 260 e 370°C, conforme Krauss⁽⁹⁾, ou entre 250 a 350°C, de acordo com Leslie⁽⁸⁾. Aços médio C martensíticos mostram um decréscimo na tenacidade e um aumento na temperatura de transição nestas faixas de temperatura. Quando P, Sb, Sn, As e N estão ausentes do aço, a fragilização não ocorre. Também, o problema pode ser evitado adicionando Si ao aço para inibir a formação de cementita na faixa de temperatura crítica. O processo pode iniciar com segregação de P e N nos contornos de grão da austenita, talvez promovido pelo Mn. A combinação provável é que segregação de impurezas enfraquece a adesão dos contornos de grão prévios da austenita e trincas de carbonetos iniciam fratura intergranular^(9, 11).

Adicionando, os estudos de Baerji *et al.*, apud Krauss e Materkowki⁽¹¹⁾, mostraram, pela análise de uma série de aços 4340 de purezas diferentes, que fratura intergranular associada com FMR era primariamente um resultado de segregação de P, e talvez N, nos contornos de grão da austenita prévia. Apesar do esmagador corpo de evidências que liga a FMR à fratura intergranular, alguns estudos recentes têm mostrado que o fenômeno da FMR está associado à fratura transgranular relativa à estrutura do grão de austenita prévia. A fratura transgranular pode ser entre ripas, isto é, entre as unidades

paralelas de martensita ou ripas que tipicamente formam em aços médio e baixo carbono. Ou pode ser através das ripas martensíticas ao invés de entre elas.

A fragilização ao revenido para Dieter⁽¹²⁾ refere-se ao decréscimo em tenacidade em aços-liga quando aquecidos ou resfriados lentamente através do intervalo de temperaturas de 430 a 590°C. Para Krauss⁽⁹⁾, a faixa se estende de 375 a 575°C, ou entre 350 a 600°C, por Leslie⁽⁸⁾. Enquanto, Clarke e Wirth^(13, 14) definem como 375 a 600°C.

Dieter⁽¹²⁾ menciona que a presença de fragilização ao revenido é geralmente determinada medindo-se a temperatura de transição através do ensaio de impacto. A dureza e a tração não são sensíveis à fragilização, exceto em casos extremos. A fratura em um aço fragilizado ao revenido é intergranular e se propaga ao longo dos contornos de grãos austeníticos prévios. Os principais elementos fragilizantes (em ordem decrescente de importância) são: antimônio, fósforo, estanho e arsênio. Os aços com menos de 0,5% de manganês não são susceptíveis à fragilização ao revenido. A susceptibilidade é garantida principalmente pelo Cr e Mn e menos ativamente pelo Ni.

Hertzberg, citado por Marcomini⁽¹⁵⁾, menciona que a falha catastrófica de dois discos forjados, na estação nuclear de Hinkley Point, utilizados no rotor da turbina de vapor, em 1969, foi causada por fragilização ao revenido. O fenômeno ocorreu devido ao resfriamento lento na faixa crítica de temperatura durante a fabricação dos discos. A combinação da fragilização ao revenido com a nucleação de trincas assistidas pelo meio, oriundas de condensação durante o processamento das peças, levou à fratura catastrófica. Em um aço AISI 3340M foi encontrada uma quantidade de antimônio na superfície de fratura, cem (100) vezes maior do que no material como um todo, o que evidencia a influência deste elemento.

Conforme Bott⁽¹⁶⁾, pequena quantidade de Mo (até 0,5%) inibe a fragilização, pela forte afinidade por P. Entretanto, grandes quantidades deste elemento podem intensificá-la e este efeito está relacionado com a presença de elementos de liga, tais como Ni e Cr. O aumento deste último em solução intensifica a segregação de P para os contornos de grão devido ao aumento de carbonetos mais estáveis do tipo M_2C precipitados, deixando uma menor quantidade de Mo em solução.

Clarke e Wirth⁽¹⁴⁾ assinalaram o fato de que como não tem sido observadas evidências metalográficas de diferenças na estruturas e contornos de grãos entre aços fragilizados e não fragilizados, o mecanismo de fragilização envolve alguma forma de segregação de átomos nos contornos.

Sendo esse processo reversível, mesmo aços que tenham sido severamente fragilizados podem retornar ao seu estado original em poucos minutos se aquecidos a uma temperatura superior à da fragilização.

3.4.3.4 – Influência dos elementos de liga no revenimento

Quando se adicionam elementos de liga aos aços, eles podem se dissolver na ferrita ou nos carbonetos, em quantidades variadas, dependendo do elemento de liga. Entretanto, alguns elementos não são encontrados nos carbonetos, como alumínio, cobre, silício, fósforo, níquel e zircônio. A ordem crescente de tendência para formar carbonetos é: manganês, cromo, tungstênio, molibdênio, vanádio e titânio⁽⁵⁾.

A entalpia de formação de alguns desses compostos em relação à da cementita está listada na Figura 3.12, apud Honeycombe⁽¹⁷⁾, onde o carboneto de ferro é o menos estável situado à direita do diagrama. Os elementos Cr, Mo, V, W e Ti formam carbonetos com mais altas entalpias de formação, enquanto o elemento Ni não forma carboneto de fase. Quando fortes formadores de carbonetos estão presentes no aço em suficiente concentração, seus carbonetos deveriam se formar preferencialmente à cementita. Todavia, durante o revenimento dos aços liga, carbonetos de liga não se formam até a faixa de temperatura de 500 a 600°C, porque abaixo disso, os elementos ligantes metálicos não podem difundir rapidamente o suficiente para permitir a nucleação de carbonetos. Consequentemente, maiores temperaturas são necessárias para a difusão de elementos de liga prévia à nucleação e crescimento de carbonetos de liga. Na prática, para a maioria dos elementos formadores de carboneto, esta faixa é de 500 – 600°C.

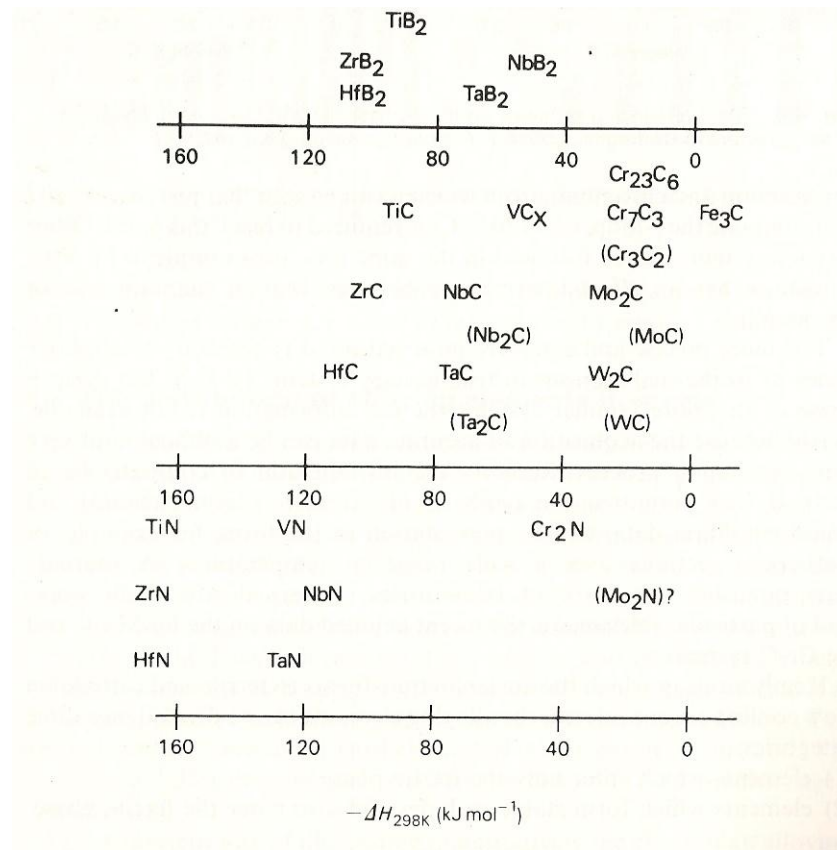


Figura 3.12 – Entalpia de formação de carbonetos, nitretos e boretos em relação à cementita⁽¹⁷⁾.

A maioria dos elementos de liga dos aços tende a aumentar a sua resistência ao amaciamento a quente. Quando esses aços são revenidos em temperaturas abaixo de 540°C, as reações de revenido tendem a formar partículas de carboneto do tipo Fe₃C. Entretanto, quando a temperatura de revenido for superior a 540°C, precipitam-se quantidades apreciáveis de carbonetos de elementos de liga. Essa precipitação é designada de quinto estágio do revenimento. A precipitação desses novos carbonetos que, em geral, não se adaptam à fórmula (Fe, M)₃C, induz uma nova forma de endurecimento que se acredita ser devido à coerência⁽⁵⁾.

Em acréscimo ao aumento da temperabilidade, certos elementos ligantes também ajudam a retardar a taxa de amaciamento durante o revenimento. Os elementos mais efetivos são fortes formadores de carbonetos tais como Cr, Mo e V⁽⁹⁾. O efeito dos elementos de liga nas mudanças de dureza produzido pelo revenimento de aços carbono e aços baixa-liga martensíticos foi investigado por Grange *et al.*, apud Krauss⁽⁹⁾. Adições até 1,5% de cada elemento foram examinadas e gráficos da diferença de dureza

(ΔH_v) relativas à ligas Fe-C revenidas, em função dos teores dos elementos ligantes foram obtidos. Utilizaram-se temperaturas de revenimento entre 200 e 700°C e tempo constante de 1h.

As Figuras 3.13 e 3.14 refletem interessantes diferenças devido aos elementos ligantes, para martensita revenida a 260 e 540°C, respectivamente. Os fortes formadores de carboneto, relacionados ao endurecimento secundário, não apresentam um grande efeito até que altas temperaturas sejam alcançadas. Níquel tem um pequeno e constante efeito na dureza revenida em todas as temperaturas e, como não é um elemento formador de carboneto, sua influência se deve ao fraco efeito de endurecimento por solução sólida. Silício tem um substancial efeito no atraso do amaciamento por volta de 316°C, um efeito atribuído a sua inibição da transformação de carboneto de transição a baixa temperatura para a cementita mais estável. Manganês em baixas temperaturas de revenimento tem um pequeno efeito no amaciamento, mas em mais altas temperaturas possui um forte efeito, talvez devido à incorporação de Mn dentro dos carbonetos e à resistência ao coalescimento da cementita, que está associada à difusão do manganês.

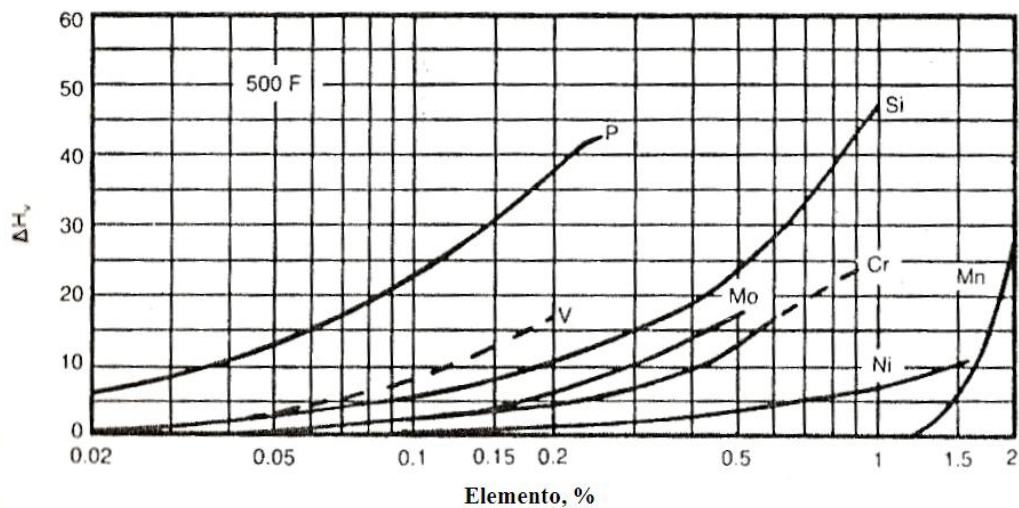


Figura 3.13 – Efeito de elementos de liga no atraso do amaciamento durante o revenimento a 260°C⁽⁹⁾.

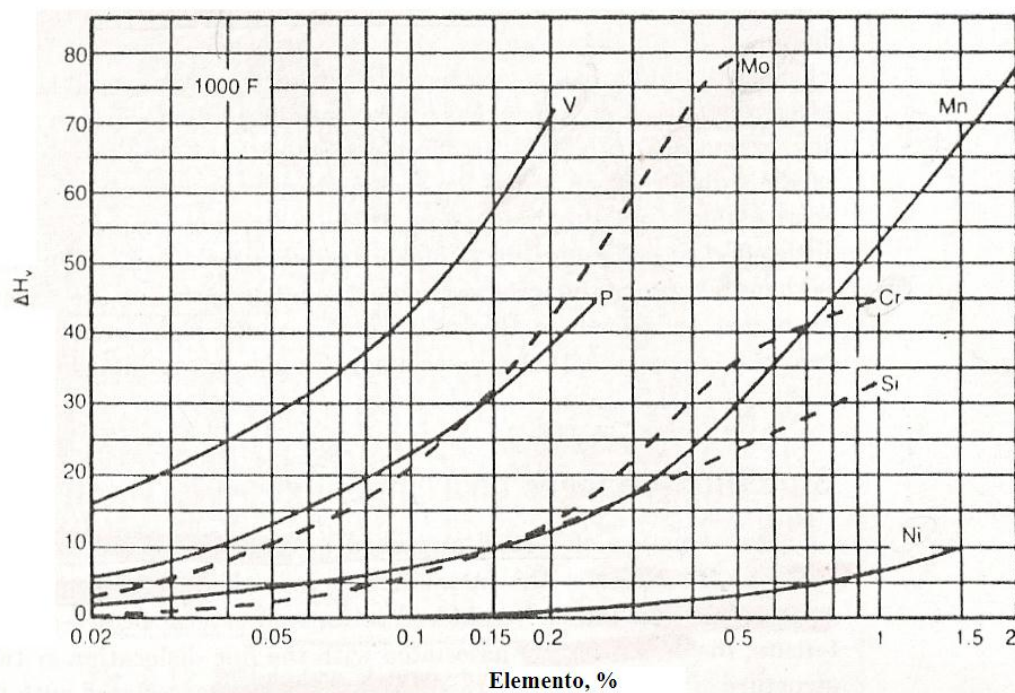


Figura 3.14 – Efeito de elementos de liga no atraso do amaciamento durante revenimento a 540°C⁽⁹⁾.

3.4.3.5 – Endurecimento secundário

Em aços carbono comuns, como nas ligas Fe-C mostradas anteriormente na Figura 3.11, se os elementos formadores de carbonetos Cr, Mo, V, Ti ou W são adicionados ao aço, um importante e adicional mecanismo chamado endurecimento secundário ocorre na faixa de 500 a 600°C. Como resultado, dureza próxima à de material temperado pode ser alcançada, mas com tenacidade muito melhor. Esse endurecimento ocorre devido à re-dissolução de Fe_3C e a precipitação de carbonetos de liga tais como V_4C_3 , Mo_2C e W_2C . Esses se formam inicialmente como partículas coerentes muito finas, principalmente nas deslocações herdadas da martensita como temperada⁽⁸⁾.

Roberts⁽¹⁸⁾ mostra através da Figura 3.15 as quatro formas principais de curvas de revenimento encontradas em aços ferramentas e para matrizes. Classe 1 é típica de aços carbono e aços baixa liga, onde a perda progressiva de dureza ocorre com o aumento da temperatura devido à precipitação e crescimento de carbonetos de ferro ou de baixa liga. Classe 2 representa aços para matrizes para trabalho a frio de média a alta liga, nos quais a precipitação de carboneto e o amaciamento têm sido retardados pelas adições de ligas. Classe 3 é representativa de aços rápidos altamente ligados, onde certos elementos

de liga produzem o fenômeno de endurecimento secundário. Classe 4, representando matrizes para trabalho a quente de média a alta liga, exibe um endurecimento secundário similar ao da classe 3, porém com um menor teor de carbono.

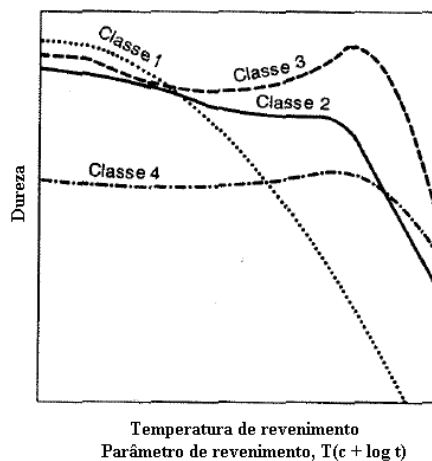


Figura 3.15 – Quatro tipos principais de curvas de dureza em função do revenimento em aços ferramenta e para matrizes⁽¹⁸⁾.

O endurecimento secundário é produzido por uma combinação de dois processos⁽¹⁸⁾:

- Condicionamento da austenita retida e sua transformação em martensita no resfriamento da temperatura de revenimento;
- Precipitação de uma dispersão extremamente fina de carbonetos de liga.

De acordo com Roberts⁽¹⁸⁾, todo aço na condição temperada contém um percentual de austenita retida. Em aços baixo a médio carbono, esta austenita se transforma em bainita ou é parcialmente estabilizada em revenimento a baixas temperaturas. Em aços de endurecimento secundário de alta-liga, a austenita retida permanece não transformada até 427 a 538°C, onde uma reação de condicionamento ocorre. A austenita se transforma em martensita no subsequente resfriamento da temperatura de revenimento. Como esta nova martensita está na condição não revenida, a dureza aumenta.

O outro fator contribuinte ao endurecimento secundário, precipitação de carbonetos de liga submicroscópicos, ocorre na faixa de 482 a 649°C. Pesquisas indicam que apenas três carbonetos de liga são capazes de produzir esse efeito: W_2C , Mo_2C ou VC. Quantidades suficientes dos elementos tungstênio, molibdênio ou vanádio devem estar

presentes para que seus carbonetos possam precipitar e obter o efeito de endurecimento.

A Figura 3.16 ilustra o pronunciado endurecimento secundário devido à precipitação de carbonetos de liga, produzido pela adição de V, Mo, W e Cr. Os aços envolvidos nesse estudo de Roberts⁽¹⁸⁾ foram temperados até o oxigênio líquido (-184°C) para minimizar a austenita retida e isolar o efeito da precipitação de carboneto de liga. Pode-se notar que, na falta de grande quantidade de austenita retida, cromo rapidamente retarda a taxa de amaciamento, mas não produz um verdadeiro pico de endurecimento secundário. Silício tem um similar, embora ligeiramente menos pronunciado, efeito na curva de revenimento.

Vanádio, molibdênio e tungstênio decrescem em eficácia nessa ordem, aproximadamente em proporção ao peso do elemento em seu respectivo carboneto de precipitação (para cada 0,5% C, 2,1% V é requerido em VC; 8% Mo é requerido em Mo₂C e 15,3% W em W₂C). Na mesma base, o retardamento do amaciamento por Cr fica entre V e Mo, com um fator de aproximadamente 5% Cr para cada 0,5% C no carboneto.

Dos elementos remanescentes comumente empregados em ligas de aços ferramentas, manganês e níquel são relativamente ineficientes em promover a resistência ao revenimento.

Miyata⁽¹⁹⁾ esclarece que os carbonetos do tipo MC tais como VC, NbC e TiC podem promover meios efetivos de endurecimento por precipitação em aços baixa liga. Como a solubilidade destes carbonetos é muito menor na ferrita que na austenita, precipitam na interface γ/α durante a transformação de fase. Em martensita revenida, a deslocação é considerada o sítio de precipitação para carbonetos de liga.

O carboneto MC, que tem sido projetado para maximizar a densidade de nucleação e retardar o coalescimento, é recomendado para aumentar a resistência ao amaciamento em altas temperaturas. Seguindo a teoria de precipitação, a taxa de coalescimento de carbonetos do tipo MC é qualitativamente ranqueado pelos produtos de solubilidade, na seguinte ordem ascendente: NbC < TiC < VC. Os aços liga complexos, entretanto, complicam o comportamento de precipitação. Nos estudos citados por Miyata⁽¹⁹⁾,

quando um aço Nb e Mo foi revenido em altas temperaturas, por exemplo, 700°C, NbC e Mo₂C precipitaram separadamente em sítios de nucleação diferentes.

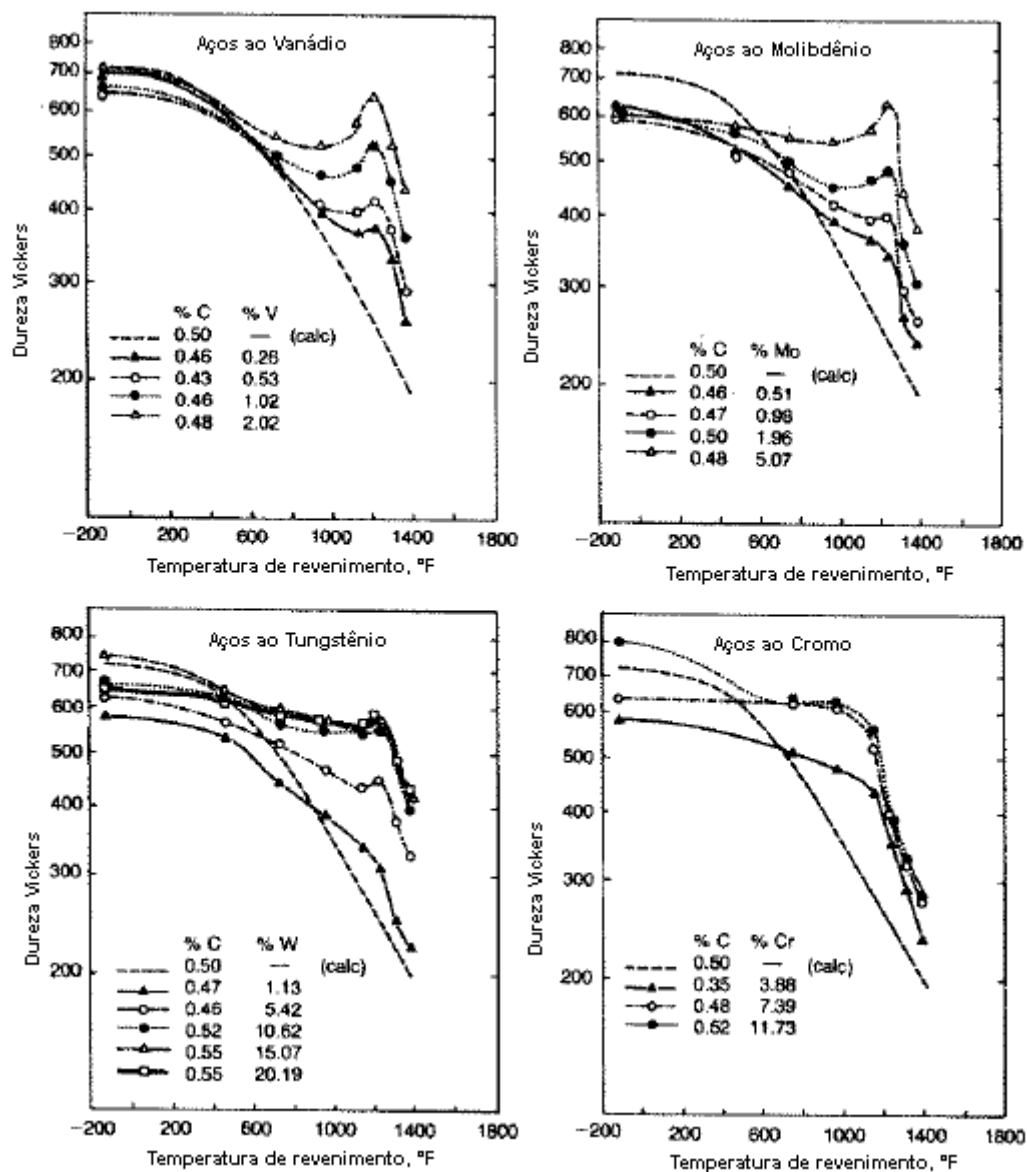


Figura 3.16 – Endurecimento secundário devido à precipitação de carbonetos de liga em aço 0,50%C⁽¹⁸⁾.

Para aços Fe-C-Mo, Yamasaki⁽¹⁰⁾ mostra que um grande esforço tem sido feito para esclarecer o comportamento da precipitação de carbonetos. Em ligas que contêm uma grande quantidade (mais de 3%) de Mo, precipitação fina de Mo₂C é observada logo após o início do endurecimento secundário. Por outro lado, em condições normais de aços alta resistência baixa liga (ARBL), em que o teor de Mo não exceda 1% em peso,

geralmente, é difícil observar a precipitação de carbonetos de liga, antes ou durante o pico de endurecimento.

Na Figura 3.17, o efeito do aumento do teor de molibdênio é assim efetivamente demonstrado em uma série de aços contendo 0,1% de C.

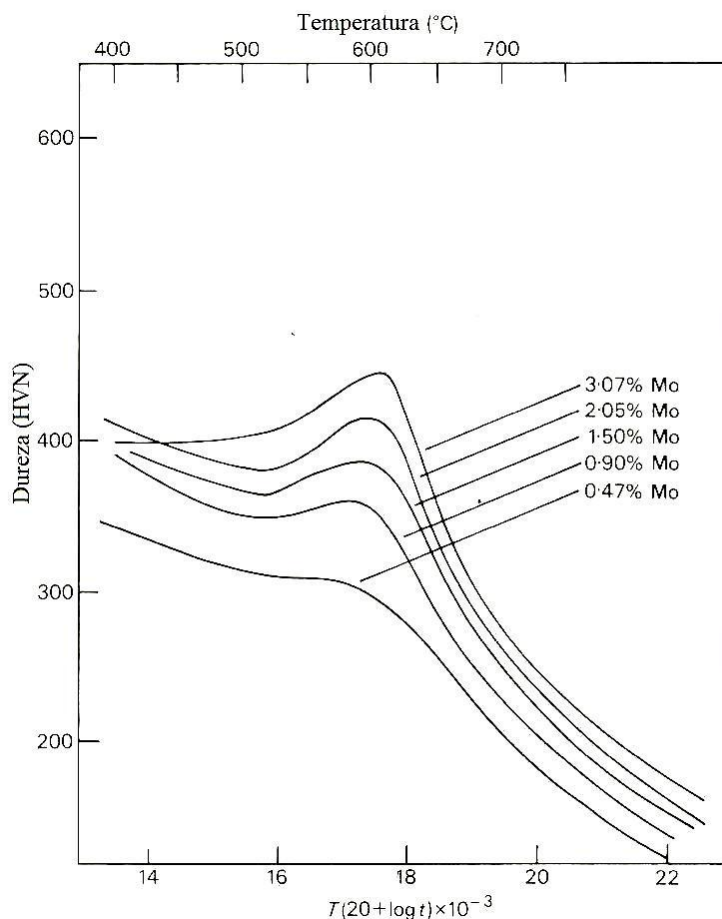


Figura 3.17 – Efeito do molibdênio no revenimento por 1h de aços 0,1C, Irving e Pickering, apud Honeycombe⁽¹⁷⁾.

Em relação aos aços Fe-C-V, apenas uma pequena quantidade de V (0,2%) é necessária para dar o notável endurecimento secundário, introduzido pela precipitação de carboneto de V em que os átomos do metal adotam uma estrutura CFC e os átomos intersticiais ocupam os sítios octaédricos.

Em resumo, os elementos ligantes podem produzir endurecimento secundário ou atraso no amaciamento ou ambos aproximadamente na seguinte ordem decrescente de eficácia: V, Mo, Cr, W, Si, com pouco ou nenhum efeito para Ni e Mn. Esses elementos

dependem fortemente do carbono e ligas dissolvidas na austenita durante o endurecimento prévio e são reduzidos pelo excesso de carbonetos remanescentes na estrutura⁽¹⁸⁾.

3.4.3.6 – Relação entre o tempo e a temperatura de revenimento

O revenimento dos aços depende de tempo e temperatura, especialmente no terceiro estágio, que envolve agregados de cementita e ferrita. Isso está demonstrado na Figura 3.18, onde são dadas várias curvas mostrando o efeito do tempo em diferentes temperaturas de revenimento sobre a dureza⁽⁵⁾.

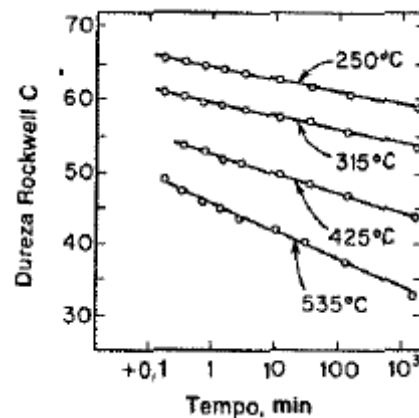


Figura 3.18 – Efeito do tempo e da temperatura de revenimento na dureza de um aço com 0,82% C e 0,75% Mn⁽⁵⁾.

Os mesmos resultados podem ser também relacionados por uma equação exponencial simples^(5, 8):

$$\frac{1}{t} = A \cdot \exp(-Q/RT) \quad (\text{Eq. 3.2})$$

onde t é o tempo para se atingir uma determinada dureza, Q a energia de ativação empírica do processo, A uma constante e R e T têm seus significados habituais.

A permutabilidade de tempo e temperatura é acompanhada pelo uso do parâmetro de revenimento H , desenvolvido por Hollomon e Jaffe (1945), citado por Leslie⁽⁸⁾ e

Krauss⁽⁹⁾, onde T é a temperatura em graus Kelvin e t é o tempo em horas, enquanto C é uma constante, que pode ser considerada como 20 para aços ligados.

$$H = T(C + \log t) \times 10^{-3} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

Bhadeshia⁽²⁰⁾ acrescenta que esse é um método empírico de expressar dados de revenimento usando um parâmetro tempo-temperatura usual, porque permite interpolação entre dados experimentais e um método de estimação do efeito de tratamentos térmicos isotérmicos comuns na prática industrial.

3.4.3.7 – Cinética de Revenimento

No revenimento, o estado dos elementos de liga, se dissolvidos ou na forma de precipitados, é o principal fator que afeta as propriedades mecânicas dos aços. O revenimento pode ser considerado como uma transformação de fases promovida pela difusão, de um estado instável (martensita), para o estado de quase equilíbrio constituído de ferrita e carbonetos⁽²¹⁾.

Do ponto de vista da cinética de envelhecimento após deformação, associada à presença de solutos intersticiais, Buono *et al.*⁽²²⁾ citam o modelo proposto por Cottrell e Bilby. De acordo com este modelo, o processo de envelhecimento inicia com a formação de atmosferas de átomos intersticiais ao redor das deslocações. A migração destes átomos para as deslocações acontece sob a ação de seus campos de potencial elástico. Durante os estágios iniciais da formação de atmosfera, o número de átomos chegando às deslocações por unidade de tempo t, por comprimento linear de deslocações, é proporcional a $t^{2/3}$. Este modelo é comumente chamado de lei cinética $t^{2/3}$, entretanto, não se aplica completamente ao envelhecimento, pois não considera os efeitos de saturação e difusão de retorno da atmosfera de saturação. Harper, citado por Sales⁽²³⁾ e Buono⁽²²⁾, modificou a equação proposta como uma tentativa de aumentar sua aplicabilidade. Os autores afirmam que a taxa de segregação dos solutos intersticiais é proporcional à fração de soluto remanescente na solução.

Os desvios e limitações dos modelos discutidos anteriormente parecem estar associados com a formação de precipitados nas deslocações ou na matriz, especialmente em aços Fe-C e Fe-N temperados. Entretanto, em ligas resfriadas lentamente e em alguns aços temperados, mesmo quando a precipitação ocorre, se segue a formação de atmosferas, a

equação de Harper pode oferecer uma descrição precisa da cinética até quase saturação do fenômeno.

Na verdade, a equação empírica de Johnson-Mehl-Avrami, Y , que tem sido empregada em alguns estudos para descrever envelhecimento após deformação em aços alto carbono, é uma forma generalizada da equação de Harper, na qual o expoente de tempo, originalmente proposto para descrever o fenômeno em aços baixo carbono ($2/3$), pode agora assumir outros valores. Isso permite refletir as diferenças na geometria do caminho de difusão e no potencial de interação.

Cota e Hermegenildo⁽²¹⁾ mencionam que esta relação descreve a cinética de transformação de fase no estado sólido controlado por difusão e de recristalização em materiais metálicos e pode ser avaliada pela equação^(21, 22, 23):

$$Y = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad (\text{Eq. 3.4})$$

onde Y é a fração transformada (por precipitação ou envelhecimento), t é o tempo, n é expoente de tempo da lei cinética e k é uma taxa constante dada por

$$k = k_0 \exp(-Q/RT) \quad (\text{Eq. 3.5})$$

onde k_0 é uma constante, Q é a energia de ativação aparente do processo, R é a constante universal dos gases e T , a temperatura absoluta.

De acordo com Cota e Hermegenildo⁽²¹⁾, a dureza pode ser usada para definir o estado de revenimento dos aços. Contudo, a dureza não pode indicar, de forma clara, o amaciamento do estado temperado para o estado de equilíbrio. Assim, a fração transformada, Y , é o parâmetro adequado para se avaliar a cinética de revenimento, a partir dos valores de dureza das amostras no estado temperado, revenido e recozido:

$$Y = \frac{H_{\text{temp}} - H_{\text{rev}}}{H_{\text{temp}} - H_{\infty}} \quad (\text{Eq. 3.6})$$

onde H_{temp} é o valor da dureza após têmpera, H_{rev} é o valor após um revenimento intermediário com o tempo t e a temperatura T e H_{∞} é o valor da dureza após saturação do revenimento. O valor de Y varia de 0 a 1.

4 – METODOLOGIA

4.1 – PROCESSOS DE FABRICAÇÃO

Estudou-se um aço temperado e revenido da classe de 800 MPa de resistência, processado industrialmente na planta de Ipatinga da Usiminas, com exceção do revenimento, realizado em escala laboratorial na mesma localidade.

4.1.1 – PRODUÇÃO INDUSTRIAL

A produção da corrida na Aciaria envolveu refino secundário, sendo utilizados o Forno Panela e o Desgaseificador a Vácuo (RH), objetivando a redução de elementos prejudiciais à qualidade do aço, como enxofre e hidrogênio. O lingotamento contínuo foi efetuado em máquina tipo vertical-curva. Foi selecionada uma placa de aproximadamente 252 mm de espessura com a composição química visada na Tabela IV.1

Tabela IV.1 – Composição química visada para o aço em estudo (% em peso).

C	Mn	Si	P	S	Al	V	Cr	Mo	Ni	N (ppm)	B (ppm)	Ca (ppm)
0,12	1,30	0,30	≤	≤	0,020	0,020	0,40	0,20	0,10	≤	13	10
a	a	a	0,020	0,004	a	a	a	a	a	80	a	a
0,14	1,40	0,50			0,050	0,040	0,60	0,40	0,20		30	40

Posteriormente, a placa foi laminada a quente no laminador de chapas grossas reversível para a espessura final de 31,50 mm. Foi selecionada uma chapa com as dimensões 31,50 x 2440 x 11.084 mm para ser temperada no forno de tratamento térmico da linha de produção.

Realizou-se inspeção superficial e dimensional, além de avaliação da sanidade interna através de ultrassom por meio da norma SEL-072/77 classe 3, não sendo detectados defeitos superficiais e descontinuidades internas em níveis significativos.

Foram retiradas aleatoriamente 20 amostras nas dimensões 300 x 800 mm, com a maior dimensão no sentido transversal ao da laminação. Uma das amostras foi utilizada para ensaios na condição temperada para registrar as condições originais das chapas. Nas demais, foram realizados tratamentos de revenimento em forno de tratamento térmico

laboratorial, avaliando a influência da variação do tempo e temperatura e suas contribuições sobre a microestrutura e as propriedades mecânicas em tração, dureza e Charpy.

4.1.2 – TRATAMENTOS TÉRMICOS

Para o tratamento térmico de revenimento, foi utilizado um forno elétrico tipo câmara, marca Combustol, com atmosfera controlada com nitrogênio, velocidade de aquecimento/resfriamento controlada, capacidade máxima de 1100°C, resolução de 1°C. O controle de temperatura é realizado automaticamente com termopar com tubo de proteção de cerâmica e indicação digital.

Foram escolhidos os seguintes parâmetros de processo: temperaturas de 580, 605, 630, 655 e 680°C; intervalos de tempo 30, 60 e 90 min. Inicialmente, foi determinado o intervalo de tempo para que as amostras atingissem o equilíbrio térmico com o forno e, a partir desse valor, é que foi considerado o intervalo de tempo de permanência. Após cada processamento, as amostras foram retiradas do forno e deixadas resfriar ao ar.

A partir de cada par tempo-temperatura, totalizando 15 condições, foram confeccionados os corpos de prova (CPs) de tração, dureza e Charpy, com três repetições cada. Foram ainda obtidos CPs para análises de microscopia ótica e eletrônica de varredura para cada situação, retirados a ¼ da espessura. Além disso, amostras foram reservadas para construção de curvas de transição dúctil-frágil nas temperaturas de revenimento de 580 e 605°C, com tempo de 30 min. Estes parâmetros foram definidos após os resultados iniciais serem concluídos.

4.2 – ANÁLISE METALGRÁFICA

A caracterização microestrutural foi realizada em seções orientadas na direção de laminação, no plano da espessura das amostras. Os constituintes foram analisados, utilizando-se ataque com reagente químico nital 3% (ácido nítrico HNO₃ 65% P.A., com álcool etílico absoluto CH₃CH₂OH). O tamanho de grão austenítico (TGA) foi medido conforme procedimento descrito na norma ASTM E112, utilizando-se ataque químico com reagente a base de ácido pícrico (C₆H₃N₃O₇), com cloreto de ferro (FeCl₃) e imersão de 15 a 20 min. As amostras foram observadas com um microscópio ótico (MO), marca Olympus, modelo BX41M e ampliação máxima de 1000x.

Após uma nova preparação metalográfica com nital 4%, as amostras foram analisadas via Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), marca Zeiss, modelo EVO 50. Foram realizadas também análises por EDS Oxford, Inca 300, com o objetivo de confirmar o teor de alguns precipitados presentes.

4.3 – ENSAIOS MECÂNICOS

Os ensaios de dureza, tração e impacto Charpy foram realizados conforme norma ASTM-A-370-2007. As propriedades mecânicas visadas para o material em análise, considerando um aço comercial, estão listadas na Tabela IV.2. A dureza não é comumente especificada para essa classe de aço.

Tabela IV.2 – Propriedades mecânicas visadas para o aço em estudo.

σ_e (MPa)	σ_R (MPa)	e_T (%)	Charpy (J) (- 40°C)
≥ 690	770 a 940	≥ 14	≥ 30

4.3.1 – ENSAIOS DE DUREZA

Ensaio de dureza Brinell foram realizados em superfícies paralelas ao plano de laminação, após usinagem de 1,20 mm da superfície das amostras, retirando assim a região descarbonetada. As indentações foram realizadas a no mínimo 20,0 mm das extremidades, evitando a influência do corte. Utilizou-se durômetro, marca EMCO, modelo M5U-300, com capacidade de 3000 kgf, resolução de 0,1 HB, com penetrador de aço.

Foram levantados também os perfis de dureza Vickers com carga de 5 kgf (HV5) ao longo da espessura das amostras, com um durômetro LECO V100C1. Foram realizadas 10 medições de dureza em cada amostra, para nove tipos de tratamento térmico.

4.3.2 – ENSAIOS DE TRAÇÃO

Ensaio de tração foram realizados na direção transversal à da laminação em equipamento da marca Shimadzu, com capacidade de 200 tf e resolução de 1 kgf. Foram usinados 45 CPs, sendo obtido o valor médio dos resultados dos ensaios de três corpos de prova por amostra.

4.3.3 – ENSAIOS DE IMPACTO CHARPY

Ensaio de impacto Charpy-V foram realizados a -40°C , com o emprego de corpos de prova do tipo *full size*, nas dimensões 10 x 10 x 55 mm, entalhe em V. Para cada condição de tratamento térmico, foram testados nove CPs orientados com o eixo maior na direção longitudinal à laminação e com os entalhes na direção da espessura, conforme ilustrado na Figura 4.1, desenho A.

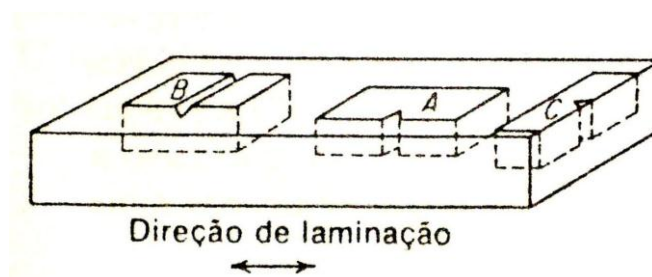


Figura 4.1 – Desenho esquemático da orientação dos CPs para ensaios de impacto Charpy.

Esta etapa do experimento foi desenvolvida em máquina Zwick, com capacidade de 450 J, resolução de 0,1 J, cutelo ASTM de 8,0 mm.

Com o intuito de identificar a possível existência de fragilização ao revenido, as curvas de transição dúctil-frágil foram elaboradas para as temperaturas de revenimento de 580 e 605°C , com os CPs (em triplicata) retirados a $\frac{1}{4}$ e $\frac{1}{2}$ da espessura, orientados nas direções longitudinal e transversal. As temperaturas utilizadas foram -20 , -35 , -50 , -65 e -80°C .

4.4 – CINÉTICA DE REVENIMENTO

A determinação da susceptibilidade ao revenimento do aço foi feita a partir da medida da intensidade da variação do limite de escoamento, do limite de resistência, do alongamento total, da dureza e do impacto Charpy, com o tempo e a temperatura de tratamento.

Conforme equação 3.3 apresentada no item 3.4.3.6, com o objetivo de avaliar a resposta do aço aos tratamentos de revenimento, o parâmetro Hollomon-Jaffe foi também

utilizado, o que permitiu descrever a equivalência de tempo e temperatura para processos termicamente ativados.

A cinética de revenimento foi determinada conforme discutido no item 3.4.3.7, utilizando-se para a determinação da fração transformada Y, equação 3.6, os valores de limite de escoamento, limite de resistência e dureza. Para cada temperatura de revenimento, aplicou-se a equação de Johnson-Mehl-Avrami, equação 3.4, linearizando conforme abaixo:

$$\ln \ln \left(\frac{1}{1-Y} \right) = n \ln k + n \ln t \quad (\text{Eq. 4.1})$$

Assim, determinam-se os parâmetros que caracterizam a cinética de revenimento, que são o expoente do tempo, n, e a constante da taxa de reação, k. A variação de k com a temperatura, dada pela equação 3.5, permite calcular a energia de ativação, Q, através da linearização desta equação:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{Q}{RT} \quad (\text{Eq. 4.2})$$

Para se avaliar a consistência dos valores da energia de ativação para a transformação de fases no revenimento, foram utilizados os dados das energias de ativação referentes aos coeficientes de difusão do Fe, C, Cr e Ni na ferrita, em volume (Tabela IV.3), compilados por Honeycombe⁽¹⁷⁾. Foi analisado também o estudo realizado por Cota e Hermegenildo⁽²¹⁾, onde se comparou aço-carbono comum 0,15C-1,39Mn com 0,15C-1,42Mn-0,031Nb, denominados Aço I e Aço I-Nb, respectivamente.

Tabela IV.3– Energias de ativação para os coeficientes de difusão de C, Fe, Cr, Ni⁽¹⁷⁾ e Nb⁽²¹⁾ na ferrita; energias de ativação encontradas por Cota e Hermegenildo⁽²¹⁾.

Elemento	C	Fe	Cr	Ni	Nb⁽²¹⁾	Aço I⁽²¹⁾	Aço I-Nb⁽²¹⁾
Energia de ativação Q (kJ/mol)	84,9	240	343	258	257	130	180
Coefficiente de difusão (m²/s)	1,8 x10 ⁻⁶	6,0 x10 ⁻⁴	-	3,7 x10 ⁻¹¹	1,8 x10 ⁻³	-	-

A partir dos aspectos observados e dos valores obtidos para o expoente do tempo, na equação que relaciona esta variável à fração transformada e à energia de ativação do processo, foi realizada uma tentativa de identificação dos mecanismos envolvidos no revenimento da martensita em aço estrutural da classe de 800 MPa de resistência. Não se pretendia, portanto, desenvolver um modelo cinético completo.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Os resultados da análise química de panela e a composição química de verificação (realizada no produto) estão mostrados na Tabela V.1. A especificação visada para o aço em estudo também está informada nessa tabela. Os elementos Cu, Nb, Ti, Sn, As, Sb e Zr foram analisados, porém com valores considerados residuais. As análises apresentadas estão conforme o esperado e não foram observadas diferenças relevantes entre panela e produto.

Tabela V.1 – Resultados das análises químicas (% em peso).

Análise	C	Mn	Si	P	S	Al	V	Cr	Mo	Ni	N (ppm)	B (ppm)	Ca (ppm)
Visado	0,12 a 0,14	1,30 a 1,40	0,30 a 0,50	≤ 0,020	≤ 0,004	0,020 a 0,050	0,020 a 0,040	0,40 a 0,60	0,20 a 0,40	0,10 a 0,20	≤ 80	13 a 30	10 a 40
Panela	0,13	1,35	0,44	0,018	0,003	0,061	0,030	0,52	0,28	0,14	44	21	20
Produto	0,13	1,33	0,44	0,019	0,005	0,059	0,031	0,53	0,28	0,16	41	17	20

5.2 – MICROESTRUTURA

O aspecto da microestrutura na região a $\frac{1}{4}$ da espessura da chapa está mostrado a seguir. Utilizando-se ataque com reagente químico nital 3%, foram analisadas todas as 15 condições de tempo-temperatura e a amostra na condição temperada. Entretanto, para exemplificar, estão mostradas na Figura 5.1, alíneas (a), (b), (c) e (d), apenas os tratamentos nas condições como temperado, revenido a 580, 630 e 680°C, respectivamente, com tempo de revenimento de 30 min. A microestrutura temperada é constituída por ripas de martensita, como descrito por Krauss⁽²⁾, não apresentando modificações relevantes durante os tratamentos de revenimento.

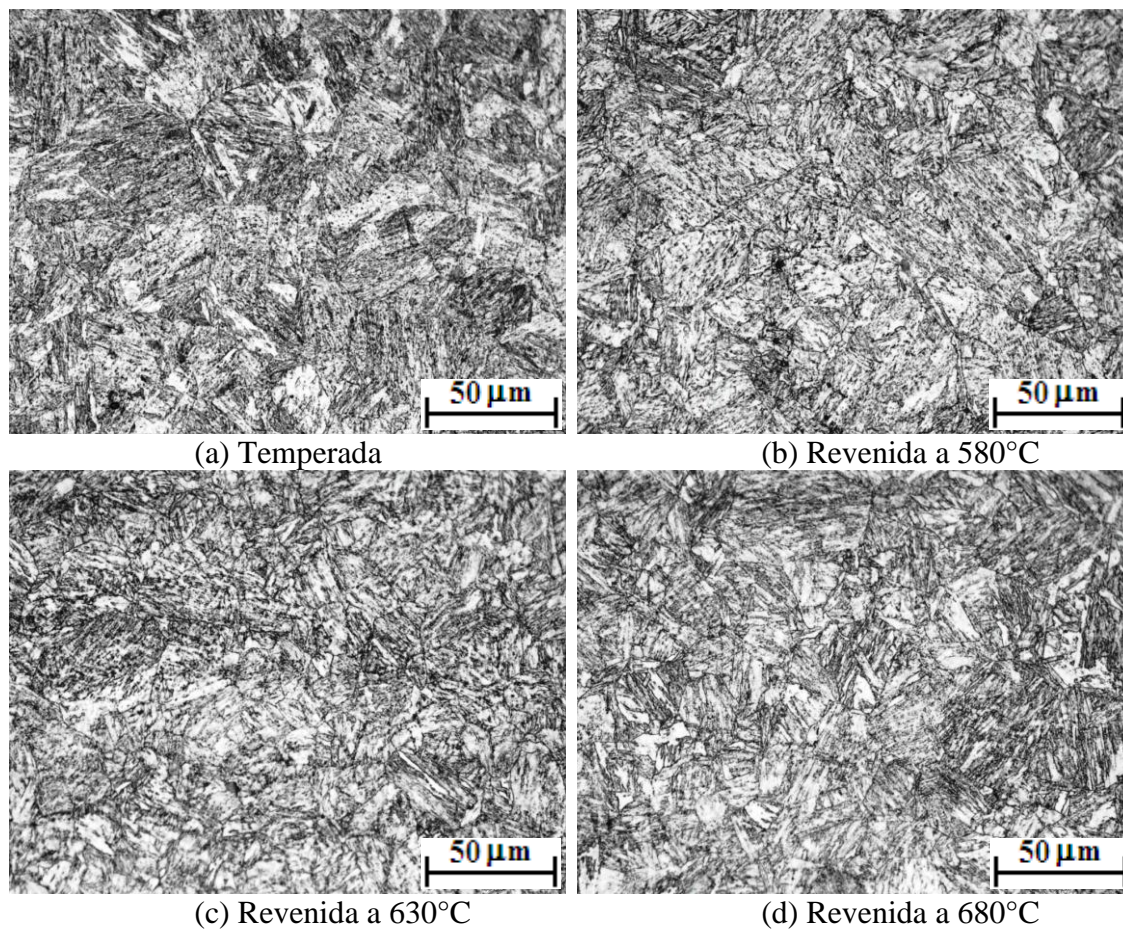


Figura 5.1 – Fotomicrografias por microscopia ótica das amostras após ataque com nital 3%. Ampliação: 500X.

Utilizando procedimento descrito na norma ASTM E112, relativo a ataque químico com reagente à base de ácido pícrico para revelação do TGA, a Figura 5.2 mostra a microestrutura da amostra como temperada na região a $\frac{1}{4}$ da espessura. Foi determinado nessa amostra um TGA prévio igual a ASTM 8, correspondendo a um diâmetro médio de 22,5 µm.

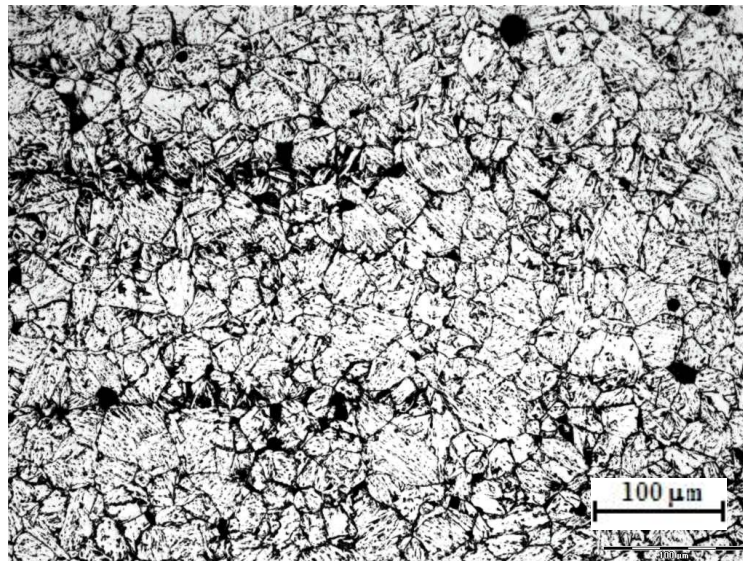


Figura 5.2 – Aspecto da microestrutura do aço como temperado na região a $\frac{1}{4}$ da espessura, após ataque com reagente a base de ácido pícrico. Ampliação: 200X.

O aspecto da microestrutura de algumas amostras, conforme observado via MEV após ataque com nital a 4%, e os espectros de EDS de alguns dos precipitados encontrados, (cromo), estão mostrados nas Figuras 5.3 a 5.8. As análises realizadas evidenciaram a ocorrência do revenimento da martensita, principalmente quando se considera a grande quantidade de partículas de carboneto de ferro presentes na microestrutura das amostras, encontradas nas análises via MEV/EDS. Estão exemplificadas abaixo as condições de revenimento 580, 605 e 680°C, durante 30 min. Os finos precipitados podem ser encontrados dentro dos pacotes de martensita e nos contornos de grão da austenita.

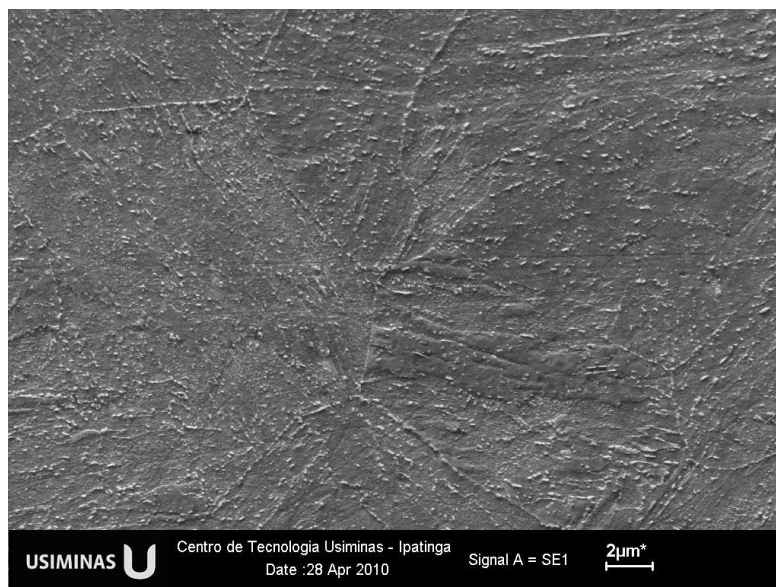


Figura 5.3 – Aspecto da microestrutura da amostra revenida a 580°C/30 min, conforme observado via MEV.

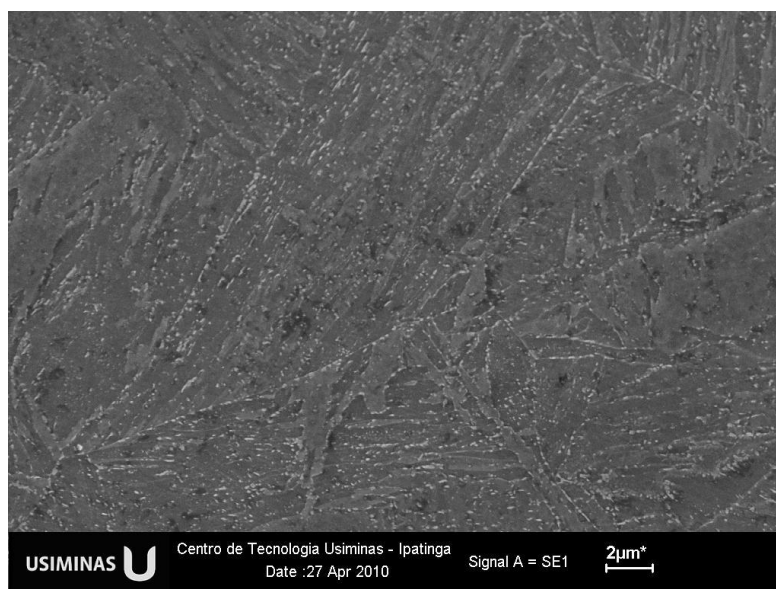


Figura 5.4 – Aspecto da microestrutura da amostra revenida a 605°C/30 min, conforme observado via MEV.

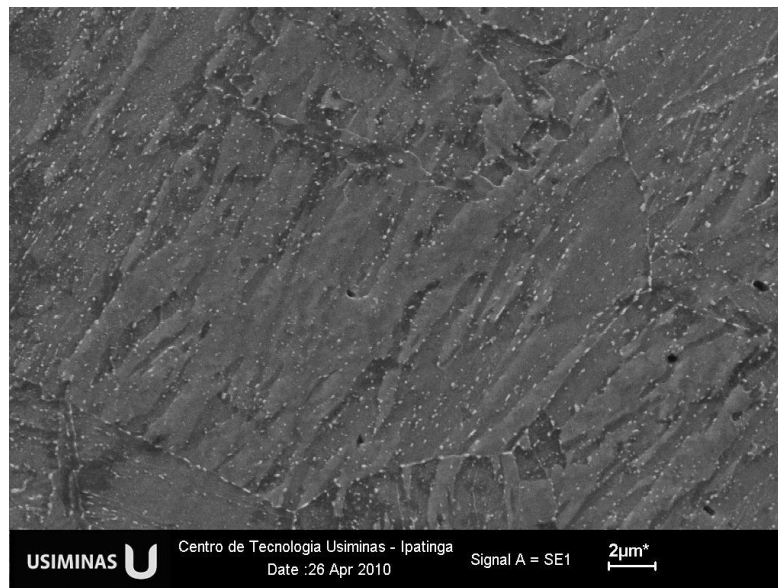


Figura 5.5 – Aspecto da microestrutura da amostra revenida a 680°C/30 min, conforme observado via MEV.

Conforme Reed-Hill⁽⁵⁾, na matriz ferrítica, entre 500 e 600°C, ocorre a recuperação da subestrutura de deslocamentos, o que produz uma estrutura ferrítica acicular de baixa densidade de deslocamentos. No aquecimento posterior até 600 a 700°C, os grãos de ferrita acicular recristalizam-se, formando uma estrutura ferrítica equiaxial. O resultado final é um agregado de grãos ferríticos equiaxiais, contendo um grande número de partículas de Fe₃C, como pode ser visto também pelos espectros de EDS a seguir.

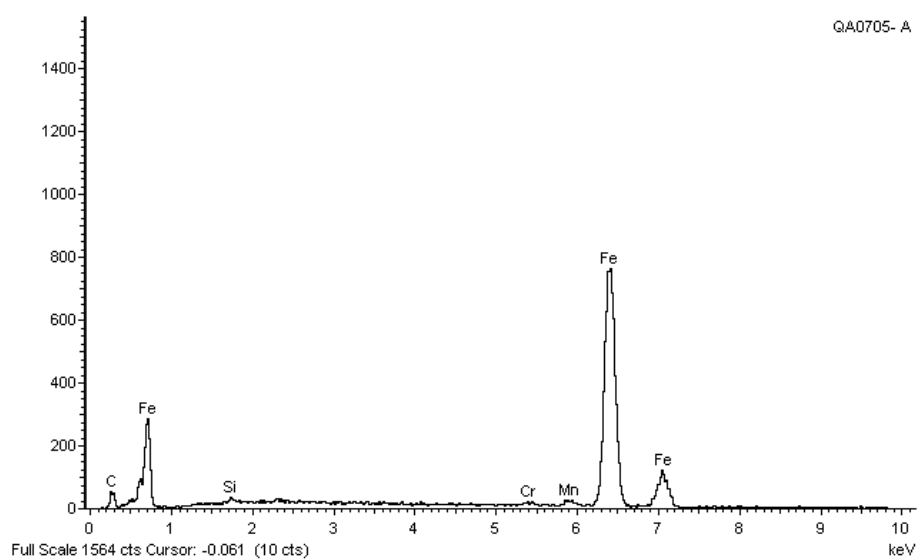


Figura 5.6 – Espectro obtido via EDS em partículas encontradas na amostra 580°C/30 min.

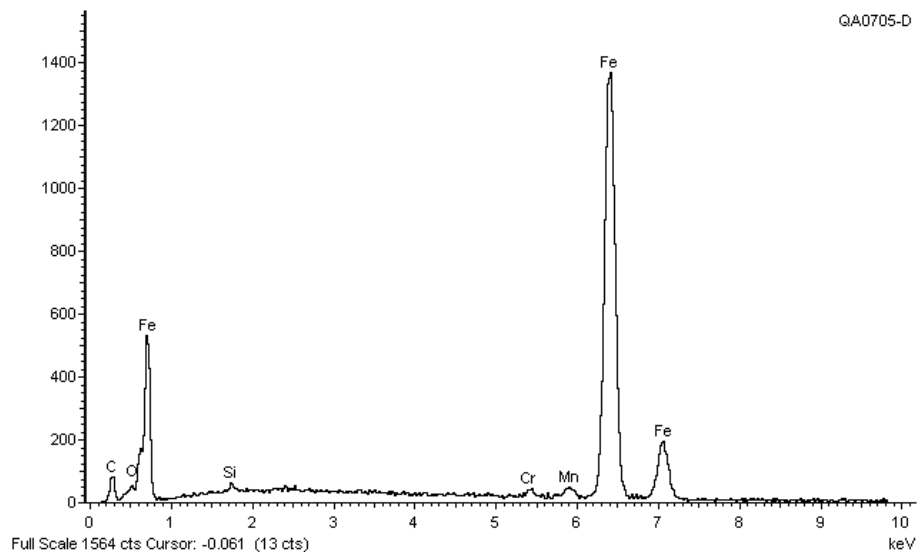


Figura 5.7 – Espectro obtido via EDS em partículas encontradas na amostra 605°C/30 min.

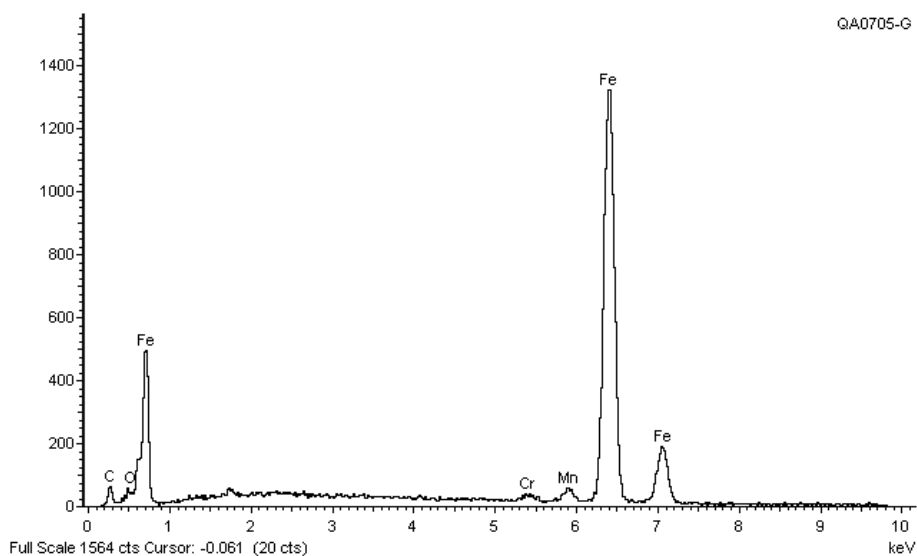


Figura 5.8 – Espectro obtido via EDS em partículas encontradas na amostra 680°C/30 min.

No quarto estágio do revenimento ocorre o coalescimento dos carbonetos precipitados nos estágios anteriores. O empobrecimento da matriz martensítica, pela precipitação e pela recuperação estática, leva ao aumento da tenacidade, como comprovado pelos elevados valores de energia absorvida (acima de 100 J) nas temperaturas de revenimento de 655 e 680°C (seção 5.3).

5.3 – PROPRIEDADES MECÂNICAS

Os resultados das propriedades mecânicas do aço em estudo, como temperado e após os tratamentos de revenimento nas temperaturas de 580 a 680°C, durante tempos de 30 a 90 min, estão mostrados na Tabela V.2.

Tabela V.2 – Propriedades mecânicas médias obtidas no estudo.

T (°C)	Tempo (min)	σ_e (MPa)	σ_R (MPa)	σ_e/σ_R (%)	e_T (%)	Dureza (HB)	Charpy (J)
Têmpera		1179 ± 22,6	1209 ± 20	97,5 ± 0,9	9,6 ± 0,3	408 ± 11,3	39 ± 5,4
580	30	878 ± 7,1	932 ± 6,9	94,2 ± 0,1	15,2 ± 0,3	297 ± 4,0	66 ± 17,7
580	60	870 ± 3,8	914 ± 6,1	95,2 ± 0,2	14,2 ± 0,6	292 ± 3,1	44 ± 9,0
580	90	860 ± 2,2	908 ± 3,2	94,8 ± 0,2	16,2 ± 0,8	292 ± 3,1	48 ± 4,7
605	30	834 ± 3,1	880 ± 5,6	94,7 ± 0,3	15,2 ± 0,3	289 ± 2,9	79 ± 14,1
605	60	832 ± 13,0	875 ± 14,6	95,0 ± 0,4	15,7 ± 1,3	279 ± 1,5	67 ± 6,7
605	90	810 ± 8,0	860 ± 4,6	94,1 ± 0,4	15,5 ± 0,5	280 ± 4,0	65 ± 6,7
630	30	773 ± 5,8	829 ± 4,6	93,3 ± 0,2	15,8 ± 0,8	268 ± 1,7	89 ± 11,1
630	60	753 ± 8,3	809 ± 5,0	93,1 ± 0,8	15,8 ± 1,0	265 ± 2,0	86 ± 11,3
630	90	741 ± 3,4	803 ± 2,2	92,2 ± 0,2	16,3 ± 0,3	262 ± 4,4	101 ± 5,3
655	30	721 ± 20,9	786 ± 17,5	91,7 ± 0,6	17,0 ± 1,3	259 ± 2,6	118 ± 18,2
655	60	688 ± 20,5	761 ± 15,4	90,5 ± 0,9	16,7 ± 0,8	250 ± 1,5	121 ± 8,3
655	90	678 ± 10,2	751 ± 9,7	90,2 ± 0,4	18,5 ± 1,3	249 ± 0,0	139 ± 7,0
680	30	658 ± 18,4	739 ± 14,2	89,1 ± 0,8	18,3 ± 1,4	238 ± 2,5	143 ± 6,2
680	60	640 ± 15,8	720 ± 11,1	88,9 ± 0,8	18,5 ± 1,3	237 ± 1,7	145 ± 8,7
680	90	623 ± 13,6	707 ± 11,2	88,2 ± 0,7	20,5 ± 0,5	228 ± 2,0	157 ± 6,3
Requisito		≥ 690	770 a 940	-	≥ 14	-	≥ 30

Nota-se que, para essa classe de aço em estudo, utilizar tratamentos térmicos em temperaturas a partir de 655°C e tempo de 60 min pode levar ao não atendimento das especificações de projeto, principalmente em referência aos limites inferiores de escoamento e resistência. Para processamentos em temperaturas mais baixas, a ductilidade, mensurada pelo alongamento, pode ser afetada, atingindo valores abaixo do limite inferior de especificação. Pode-se notar que revenimento a 580°C, durante tempo de 60 min, resulta em $e_T = (14,2 \pm 0,6) \%$. Para a condição 580°C-30 min, os valores de limite de resistência obtidos aproximam-se do máximo permitido. Considerando a tenacidade ao impacto Charpy, os valores encontrados superam o mínimo especificado, mesmo em temperaturas baixas.

5.3.1 – DUREZA

A Figura 5.9 mostra a relação entre os valores de dureza Brinell constantes na Tabela V.2 e a temperatura de revenimento, para cada tempo de encharque. A Figura 5.10 revela a relação destes dados com o tempo de revenimento. A dureza após revenimento variou entre 228 e 297 HB. A maior dureza ocorreu para o revenimento a 580°C, por 30 min, reduzindo para o menor valor em 680°C, por 90 min. Observa-se que uma maior temperatura implica em uma menor dureza e que esta propriedade praticamente não varia com o tempo de encharque.

Os ensaios de dureza Vickers foram realizados nas mesmas amostras utilizadas nas análises metalográficas. Os resultados encontrados dos tratamentos térmicos selecionados concentram-se na Tabela V.3. Nota-se uma queda significativa dos valores com o aumento da temperatura, mas a variável tempo, ao se analisar em temperaturas de 580 e 680°C, corrobora o comportamento já identificado anteriormente, com pouca influência. A Figura 5.11 ilustra as condições extremas do estudo 580°C/30 min e 680°C/90 min, com médias de 316 ± 7 e 242 ± 5 HV5, respectivamente e coeficientes de variação de 2,3 e 2,0%. Não se observa queda abrupta de dureza no centro das amostras.

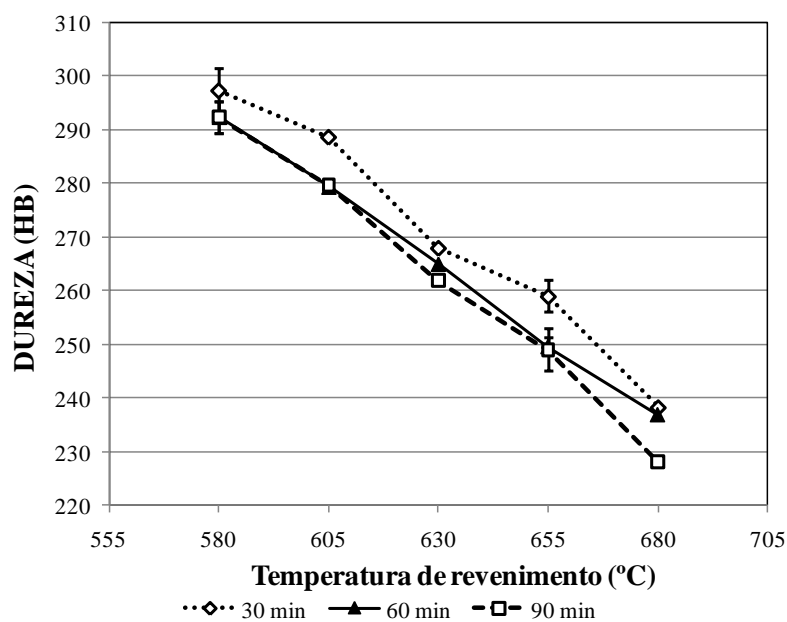


Figura 5.9 – Variação da dureza com a temperatura de revenimento.

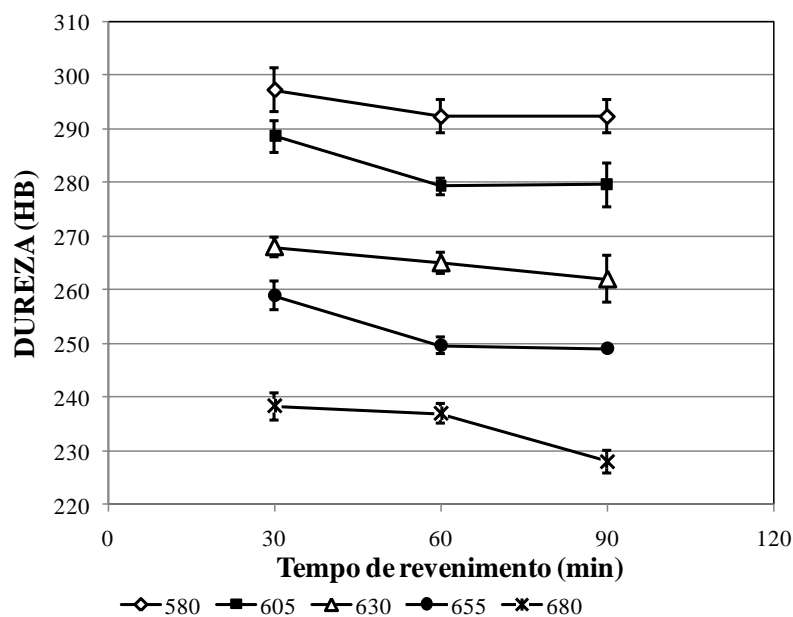


Figura 5.10 – Variação da dureza com o tempo de revenimento.

Tabela V.3 – Resultados de dureza Vickers (HV5) ao longo da espessura.

Distância a partir da superfície (mm)	580°C			605°C		630°C	655°C	680°C		680°C
	30 min	60 min	90 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	60 min	90 min
1	306	313	302	294	278	291	253	250	247	
4	307	319	307	298	284	279	255	249	252	
7	321	312	322	301	281	294	257	252	244	
11	316	325	310	303	281	307	260	248	239	
14	318	313	308	298	281	296	251	260	236	
17	325	316	301	297	285	297	252	263	237	
20	323	308	307	304	274	290	256	243	240	
23	305	325	314	295	273	282	250	246	242	
27	313	314	312	302	273	295	251	247	239	
30	321	307	313	306	277	300	260	249	242	

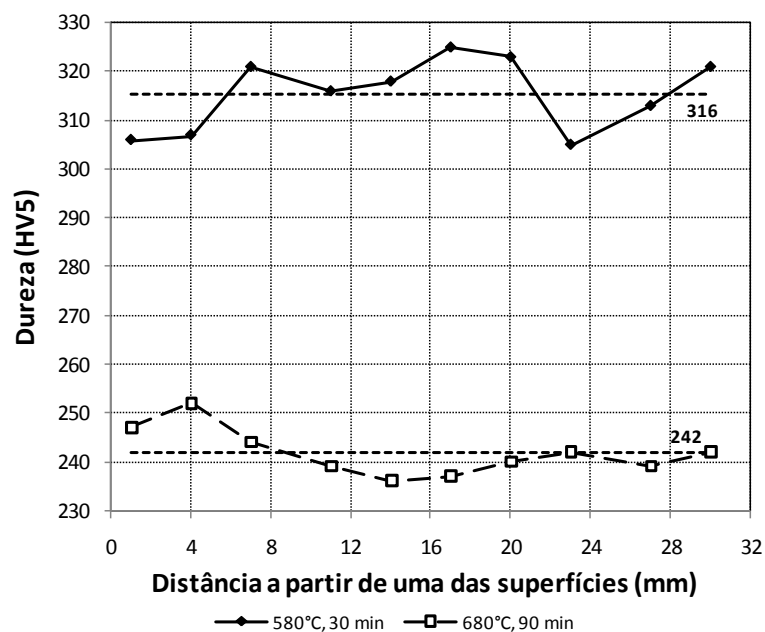


Figura 5.11 – Distribuição de dureza Vickers (HV5) ao longo da espessura para as condições de revenimento 580°C/30 min e 605°C/90 min e dureza média

5.3.2 – TRAÇÃO

As Figuras 5.12 e 5.13 mostram o efeito da temperatura e do tempo de revenimento sobre os valores de limite de escoamento encontrados no estudo. As Figuras 5.14 e 5.15 ilustram a mesma relação para o limite de resistência. Observa-se que estes parâmetros não variam consideravelmente com o tempo de tratamento, da mesma forma como analisado anteriormente para a dureza. O limite de escoamento variou de 878 a 623 MPa (diminuição de 29%), enquanto o limite de resistência teve uma queda de 932 para 707 MPa (24%).

Alguns autores mencionados por Dhua *et al.*⁽²⁴⁾ atribuem o decréscimo na resistência do material ao início dos processos de recuperação e recristalização na matriz e ao coalescimento dos possíveis precipitados formados.

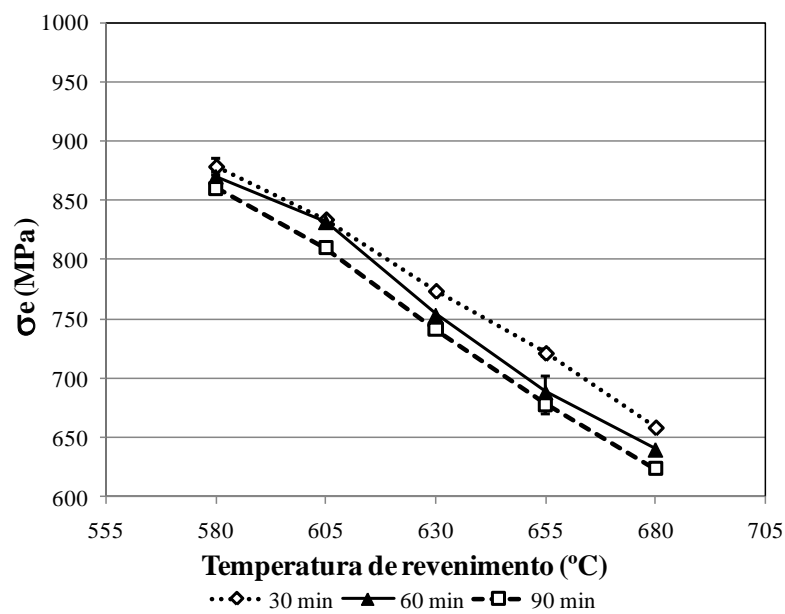


Figura 5.12 – Variação do limite de escoamento com a temperatura de revenimento

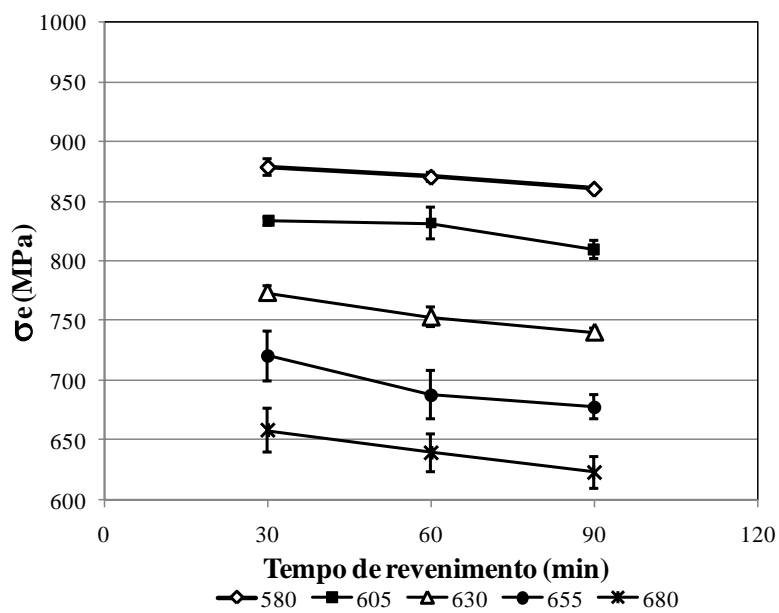


Figura 5.13 – Variação do limite de escoamento com o tempo de revenimento.

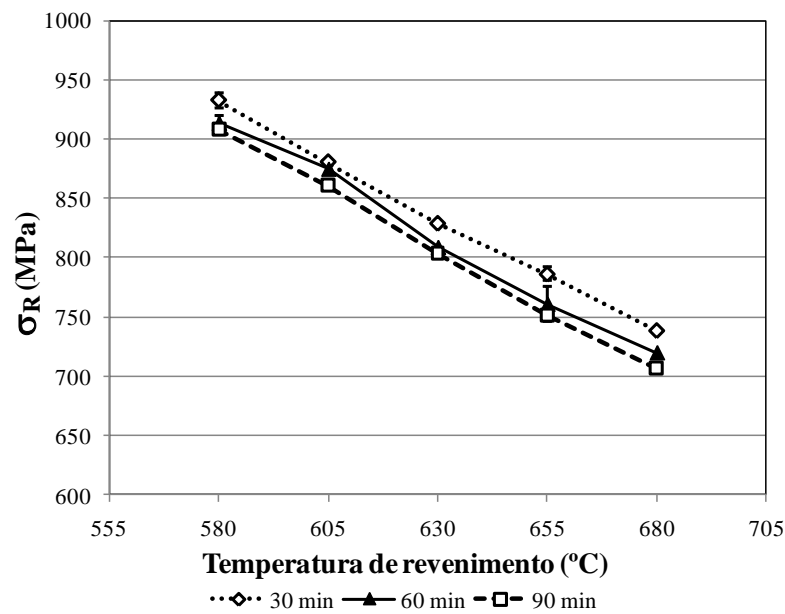


Figura 5.14 – Variação do limite de resistência com a temperatura de revenimento.

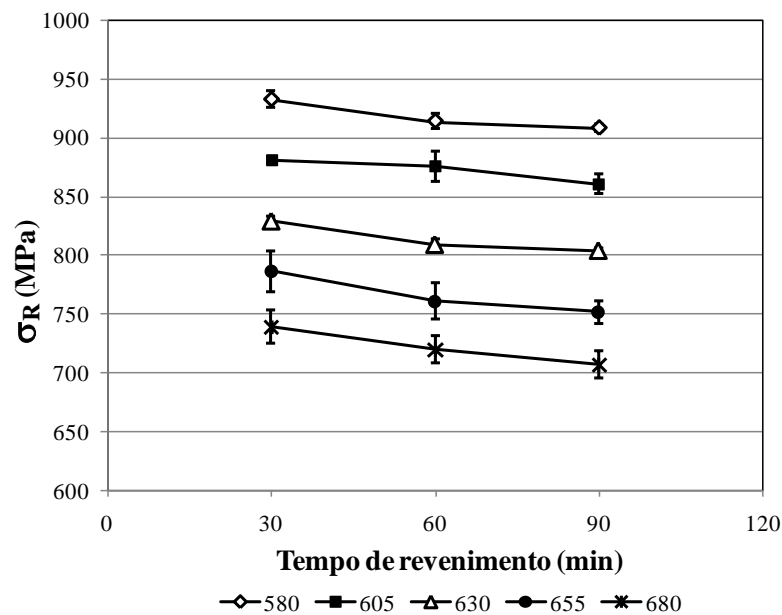


Figura 5.15 – Variação do limite de resistência com o tempo de revenimento.

Os estudos citados por Krauss⁽⁹⁾ para um aço AISI 4340 mostraram que σ_e e σ_R apresentam valores bem afastados entre si após revenimento a baixas temperaturas e tendem a se aproximar à medida que são alcançadas temperaturas mais elevadas, ou seja, a relação elástica, σ_e/σ_R , aumenta. Este efeito está relacionado com as diferenças

no encruamento que se desenvolvem em aços revenidos e pode ser atribuído à interação das deslocações com as partículas relativamente grosseiras de cementita formadas no revenimento. Em aços na condição temperada, deslocações entrelaçam e formam uma compacta subestrutura de células finas com aumento da deformação, mas com grandes partículas de cementita presentes, as deslocações permanecem uniformemente distribuídas e uma estrutura celular de deslocação bem definida nunca se desenvolve.

Entretanto, essa investigação mostrou um comportamento oposto a pesquisas de alguns dos autores citados por Dhua *et al.*⁽²⁴⁾, revelando um afastamento entre o limite de escoamento e o de resistência, com o aumento da temperatura. O amaciamento da estrutura martensítica em ripa no revenimento e o coalescimento de finos precipitados pode ter abaixado a tensão necessária para o movimento de deslocações, o que diminuiria a densidade de deslocações, resultando em um maior decréscimo no escoamento se comparado com a resistência e a dureza⁽²⁵⁾.

No presente estudo, pode-se perceber através da Figura 5.16 o efeito da temperatura e do tempo de revenimento sobre os valores de relação elástica, σ_e/σ_R .

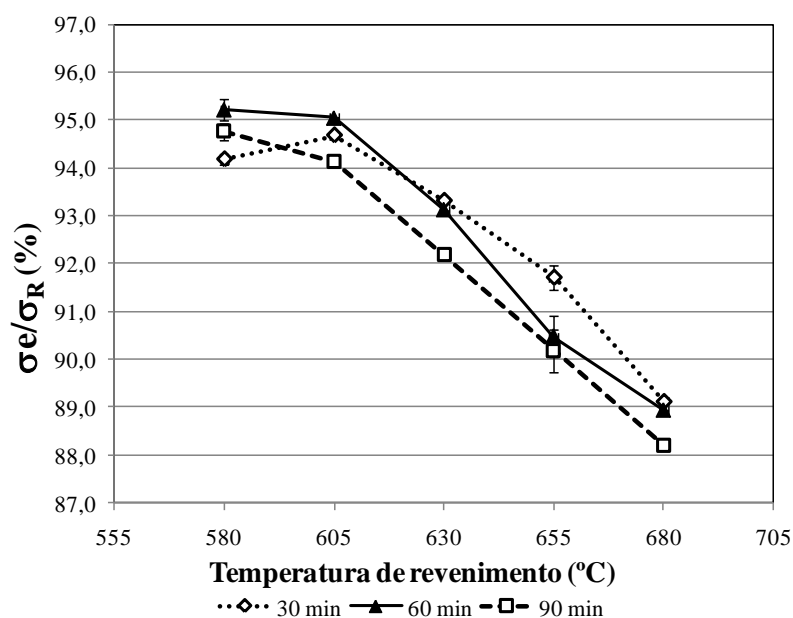


Figura 5.16 – Variação da relação elástica com a temperatura de revenimento.

5.3.3 – TENACIDADE AO IMPACTO

O efeito dos tratamentos térmicos na tenacidade ao impacto medida no ensaio Charpy-V a -40°C pode ser observado nas Figuras 5.17 e 5.18. Os valores variaram do mínimo de 44 ± 9 J, a $580^{\circ}\text{C}/60$ min, para $157 \pm 6,3$ J em $680^{\circ}\text{C}/90$ min. Através da Tabela V.2, percebe-se que o valor mínimo esperado para o revenimento a $580^{\circ}\text{C}/30$ min ($66 \pm 17,7$ J) foi superior ao tempo de 60 min, entretanto, deve-se levar em consideração a variabilidade inerente a este tipo de ensaio, bem como a influência da limpidez interna do material. A partir das temperaturas de revenimento de 630°C , os testes apresentaram uma expressiva melhora na tenacidade, evidenciado pela maior taxa de aumento da energia absorvida com o aumento do tempo de revenimento. Conforme Dhua *et al*⁽²⁴⁾, esse fenômeno é devido à microestrutura de matriz parcialmente recuperada e precipitados grosseiros, os quais podem ter dificultado a propagação de trincas de clivagem.

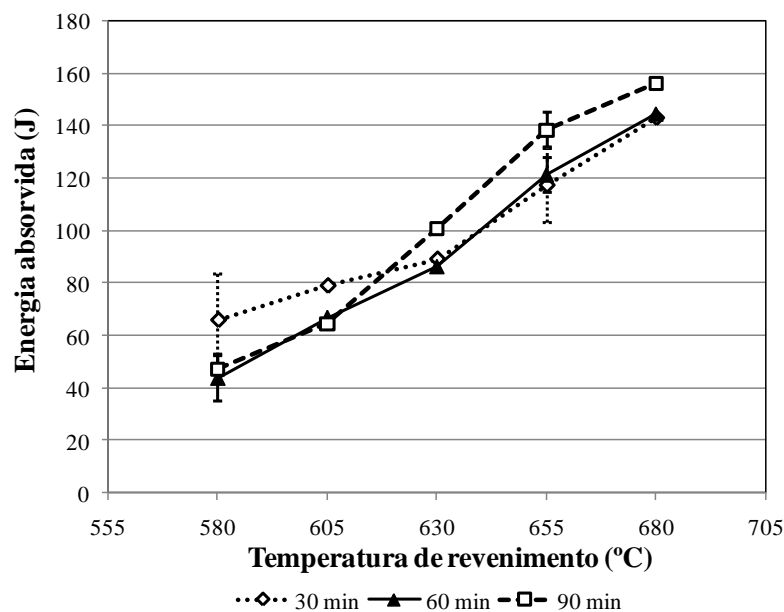


Figura 5.17 – Variação da energia absorvida no ensaio de impacto Charpy a -40°C com a temperatura de revenimento.

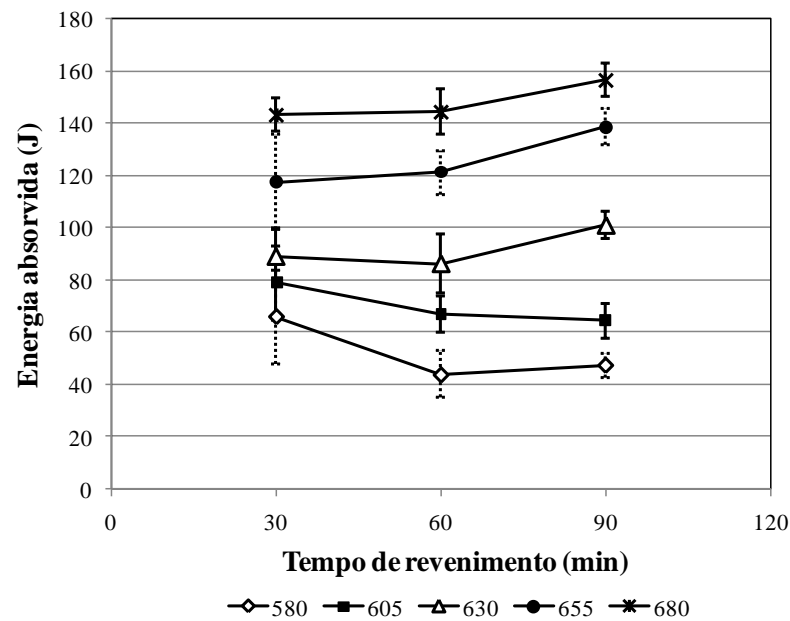


Figura 5.18 – Variação da energia absorvida no ensaio de impacto Charpy a -40°C com o tempo de revenimento.

Nos tratamentos a 580 e 605°C, houve uma inversão dos valores de energia entre os tempos de encharque, retornando à tendência encontrada na literatura para as temperaturas mais altas de revenimento. Uma explicação para esse fenômeno é o fato dos testes terem sido realizados em faixas de fragilização ao revenido. Para tentar revelar essa ocorrência, a Figura 5.19 mostra as curvas de transição dúctil-frágil elaboradas para as temperaturas de revenimento de 580 e 605°C, com os CPs (em triplicata) retirados a $\frac{1}{4}$ da espessura, orientados na direção longitudinal à da laminação.

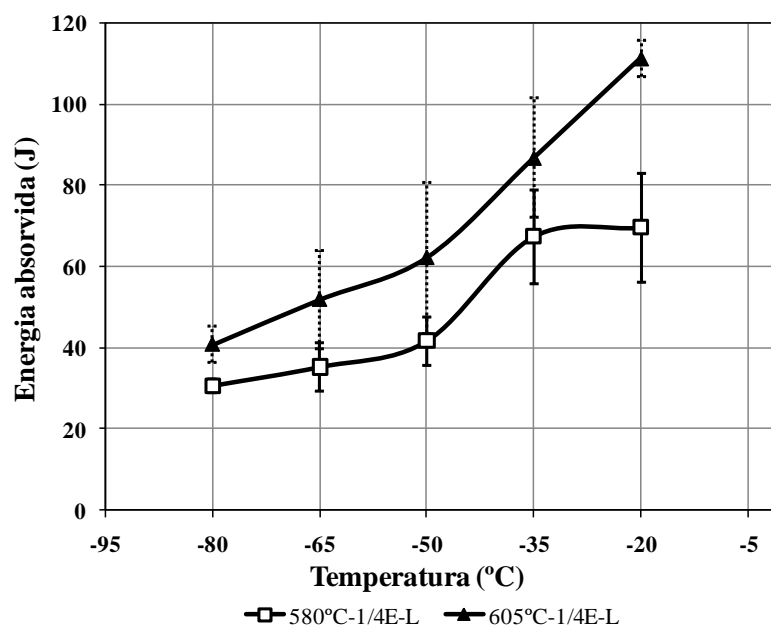


Figura 5.19 – Curvas de transição dúctil-frágil para temperaturas de revenimento de 580 e 605°C.

O resfriamento ao ar a partir de 580°C até a temperatura ambiente causou uma leve fragilização, como mostrado pelo aumento na temperatura de transição ou notado também pela diminuição da energia absorvida. Clarke e Wirth⁽¹⁴⁾ sugerem que a formação de precipitados de contorno de grão é parcialmente responsável pelo aumento na temperatura de transição e a ocorrência de fratura intergranular dúctil durante fragilização ao revenido. Isto é similar ao efeito de filmes de contorno de grão de $M_{23}C_6$ em aços austeníticos, onde é conhecido que esses filmes podem produzir fratura intergranular e abaixar os valores de tenacidade ao impacto, quando os aços são testados a baixas temperaturas.

5.3.4 – COMPARATIVO COM DADOS INDUSTRIAIS

A prática industrial para o aço em estudo é realizar o revenimento à temperatura de 620°C, por 20 min de encharque. Os dados de propriedades mecânicas encontrados neste trabalho a partir das experiências realizadas com revenimento laboratorial foram confrontados com os resultados de tratamentos térmicos realizados em escala de produção. Procurou-se utilizar, para este comparativo, parâmetros de processo os mais semelhantes possíveis, para evitar o acréscimo de variáveis.

Através da regressão linear dos gráficos anteriores de propriedades mecânicas em função da temperatura de revenimento em 30 min, foram calculadas as respostas à temperatura de revenimento de 620°C, A Tabela V.4 relaciona os valores dos coeficientes de correlação de Pearson, medindo o grau de relacionamento entre as propriedades mecânicas e as temperaturas em teste neste trabalho (580 a 680°C). Todas apresentaram forte correlação linear.

A Tabela V.5 apresenta os dados obtidos para 620°C/30 min (por regressão linear) e os resultados encontrados industrialmente. Não há intenção de realizar uma comparação estatística, mas apenas demonstrar a confiabilidade dos testes em escala laboratorial. Para uma amostra de 155 dados, as médias de limite de escoamento, limite de resistência, relação elástica e alongamento total estão muito próximas aos dados calculados. Ressalta-se a exceção para a média industrial do ensaio de tenacidade ao impacto Charpy-V superior ao valor calculado, devido, provavelmente, à variabilidade do próprio ensaio,

Tabela V.4 – Coeficientes de correlação de Pearson dos ensaios em relação às temperaturas de 580 a 680°C, por 30 min.

Parâmetro	σ_e	σ_R	σ_e/σ_R	e_T	Charpy
coef. de correlação - r	- 0,999	- 0,999	- 0,920	- 0,949	0,979

Tabela V.5 – Comparativo dos dados industriais e de laboratório

Parâmetro	σ_e	σ_R	σ_e/σ_R	e_T	Charpy	
Rev. 620°C (calculado)	795	853	93,1	16,0	91	
Rev. Industrial 620°C	Média	805	859	93,7	17,2	133
	n	155	155	155	155	155
	desvio	29	23	1,6	3	36
	coef. var	3,6%	2,7%	1,7%	15,9%	26,8%

5.4 – CINÉTICA DE REVENIMENTO

5.4.1 – RELAÇÃO TEMPO-TEMPERATURA

Com o objetivo de avaliar a permutabilidade de tempo e temperatura para o aço em estudo, as propriedades mecânicas foram correlacionadas com o parâmetro de revenimento Hollomon-Jaffe descrito pela equação 3.3:

$$H = T(20 + \log t) \times 10^{-3}$$

onde T é a temperatura absoluta e t é o tempo de revenimento em horas.

As Figuras 5.20 a 5.24 elucidam esta analogia entre tempo e temperatura com a dureza, o limite de escoamento, limite de resistência, relação elástica e tenacidade ao impacto, respectivamente.

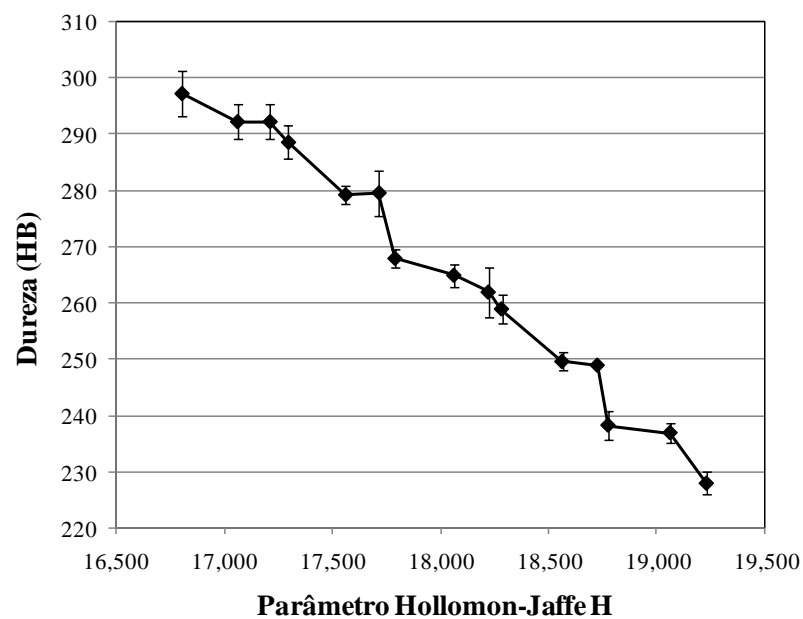


Figura 5.20 – Variação da dureza Brinell das amostras revenidas com o parâmetro de revenimento H.

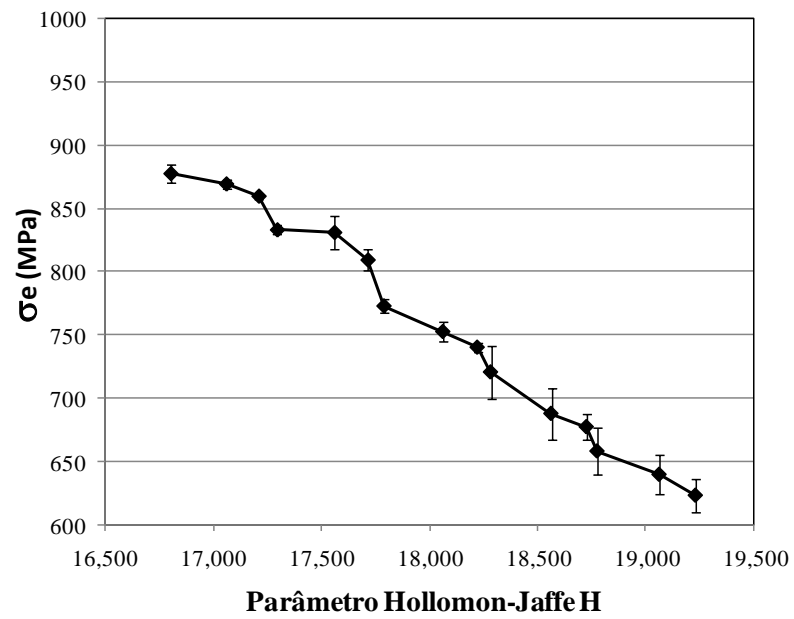


Figura 5.21 – Variação do limite de escoamento das amostras revenidas com o parâmetro de revenimento H.

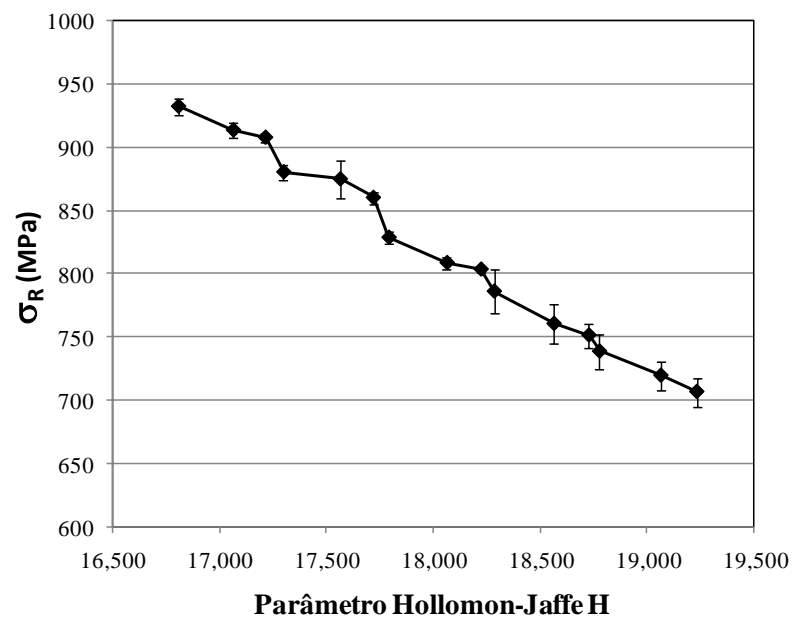


Figura 5.22 – Variação do limite de resistência das amostras revenidas com o parâmetro de revenimento H.

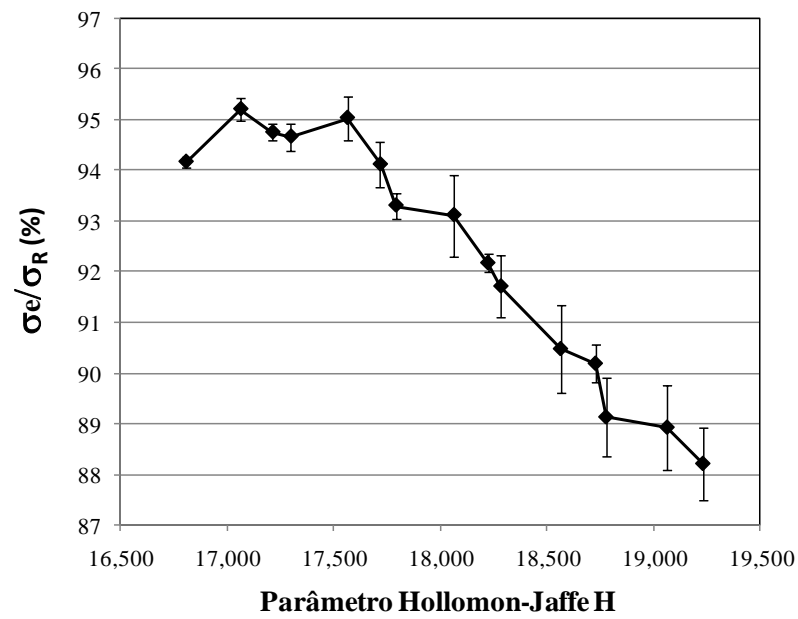


Figura 5.23 – Variação da razão elástica, σ_e/σ_R , das amostras revenidas com o parâmetro de revenimento H.

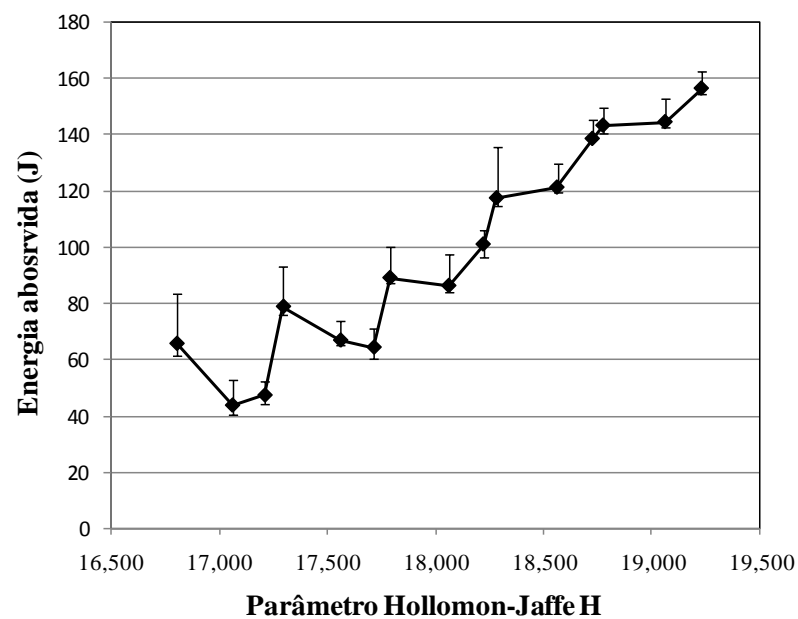


Figura 5.24 – Variação da energia absorvida no ensaio de impacto Charpy a -40°C das amostras revenidas com o parâmetro de revenimento H.

A Tabela V.6 apresenta os valores dos coeficientes de correlação de Pearson, medindo o grau de relacionamento entre as variáveis em análise. Todas apresentaram forte correlação linear.

Tabela V.6 – Coeficientes de correlação de Pearson dos ensaios em relação ao parâmetro de revenimento.

Parâmetro	σ_e	σ_R	σ_e/σ_R	Dureza	Charpy
coef. de correlação - r	- 0,992	- 0,994	- 0,949	- 0,990	0,947

Pode-se notar que o limite de escoamento e o limite de resistência possuem a natural tendência de diminuição com o aumento do parâmetro de revenimento, entretanto, a inclinação é maior para o escoamento, ratificando o que foi esclarecido no item 5.3.2. A Figura 5.23 apresenta o elucidado acima através da redução da razão elástica, σ_e/σ_R , e a Figura 5.25, finalmente, expõe os dados de uma forma mais prática.

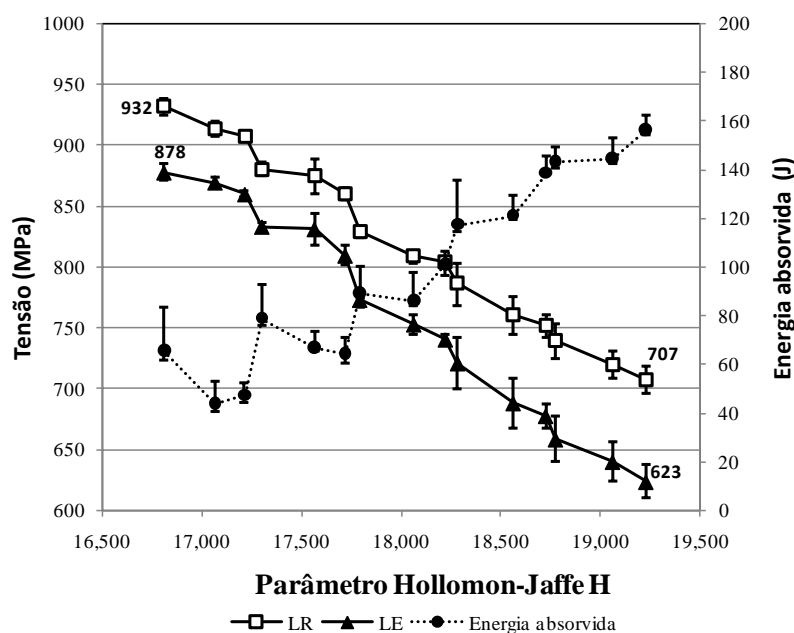


Figura 5.25 – Comparativo da variação das propriedades mecânicas das amostras revenidas com o parâmetro de revenimento H.

Com a evolução do parâmetro de revenimento, a dureza Brinell tem a mesma queda proporcional ao se comparar com σ_R , embora tenha uma resistência ao amaciamento mais pronunciada para os valores correspondentes às temperaturas mais elevadas

(680°C). Alguns autores citados por Bhadeshia⁽²⁰⁾ relataram que o endurecimento secundário é usualmente identificado com o revenimento da martensita em aços contendo elementos fortes formadores de carboneto como Cr, V, Mo e Nb. A formação desses carbonetos necessita de difusão de longo alcance de átomos substitucionais e a precipitação é conseqüentemente lenta. Carbonetos como cementita têm, por isso, uma vantagem cinética, apesar de poderem ser metaestáveis. Revenimento primeiramente causa um decréscimo na dureza com a precipitação da cementita à custa do carbono em solução sólida, mas a dureza começa a aumentar novamente com a formação dos carbonetos complexos, contendo elementos de liga.

Honeycombe⁽¹⁷⁾ afirma que a formação desses carbonetos entre 500 e 600°C é acompanhada por um aumento na resistência, sendo frequente além da martensita como temperada. Esse endurecimento secundário é um tipo de reação na qual uma dispersão de cementita relativamente grossa presente nos aços carbono comuns é substituída por uma nova e muito mais fina dispersão de carbonetos complexos. Assim, a resistência atinge um máximo e apenas com o coalescimento vagaroso da dispersão de carbonetos, a resistência cai.

Vanádio e cromo (este em menor intensidade) são fortes formadores de carboneto, mas necessitam de teores mais elevados do que a quantidade aplicada neste estudo para apresentarem o efeito de endurecimento secundário. Molibdênio (na forma Mo₂C) nucleia nas deslocções na ferrita e nas interfaces Fe₃C/ferrita, mas o endurecimento secundário origina-se primeiramente da dispersão de Mo₂C nucleada nas deslocções⁽¹⁷⁾.

A presença de mais de um elemento formador de carboneto pode complicar o processo de precipitação durante o revenimento. Em termos gerais, o carboneto que é mais estável termodinamicamente irá predominar, assumindo que o equilíbrio é alcançado durante o tratamento⁽¹⁷⁾.

Neste estudo, mesmo não observando picos de endurecimento nas curvas de revenimento, os dados sugerem maior resistência ao amaciamento em relação a aços carbono comuns.

5.4.2 – AVALIAÇÃO DA CINÉTICA

Os resultados apresentados anteriormente serão agora utilizados para a determinação dos parâmetros cinéticos que descrevem a variação das propriedades mecânicas, visando identificar os mecanismos responsáveis pelo revenimento no aço estudado.

Utilizando a abordagem de Buono *et al.*⁽²²⁾ e Baldam *et al.*⁽²⁶⁾, a cinética de revenimento foi avaliada conforme discutido no item 3.4.3.7, utilizando-se para a determinação da fração transformada Y os valores de dureza, limite de escoamento e limite de resistência. Esta formulação foi descrita conforme a equação 3.6 e adaptada para este estudo da seguinte forma:

$$Y = \frac{H_{\text{temp}} - H_{\text{rev}}}{H_{\text{temp}} - H_{\infty}}$$

onde H_{temp} é o valor da propriedade mecânica em avaliação após têmpera, H_{rev} é o valor após um revenimento intermediário com o tempo t e a temperatura T e H_{∞} é o valor da propriedade após saturação do revenimento. Este último valor foi calculado através da regressão linear dos gráficos de propriedades mecânicas em função da temperatura de revenimento em 90 min, Figuras 5.9, 5.12 e 5.14.

Para validação de H_{∞} , foram avaliados, inicialmente, os coeficientes de correlação linear, r, e coeficientes de determinação, r^2 , destas equações. Os dados obtidos foram superiores a 0,99 (em módulo) para r, e acima de 99% para r^2 . Considerou-se, então, a temperatura de 720°C para estimar os resultados, assegurando-se que esse valor encontra-se abaixo da temperatura crítica de transformação A_1 , conforme a equação de Andrews⁽²⁷⁾. Na análise, o valor de H_{∞} em 720°C, 90 min, para dureza, foi de 205 HB. Para σ_e , 524 MPa e para σ_R , 622 MPa.

Para cada temperatura de revenimento, aplicou-se a equação de Johnson-Mehl-Avrami, equação 3.4, linearizando conforme abaixo:

$$\ln \ln \left(\frac{1}{1-Y} \right) = n \ln k + n \ln t$$

Assim, o expoente do tempo, n, é obtido pela inclinação das retas $\ln \ln(1/(1-Y))$ versus $\ln t$. O valor de $\ln k$ é dado pelo intercepto destas retas dividido por n.

As Figuras 5.26, 5.27 e 5.28 mostram a linearização da fração transformada para dureza, σ_e e σ_R , respectivamente. As respostas para o expoente do tempo, n , da constante de velocidade k e dos respectivos coeficientes de correlação linear estão apresentadas nas Tabelas V.7, V.8 e V.9.

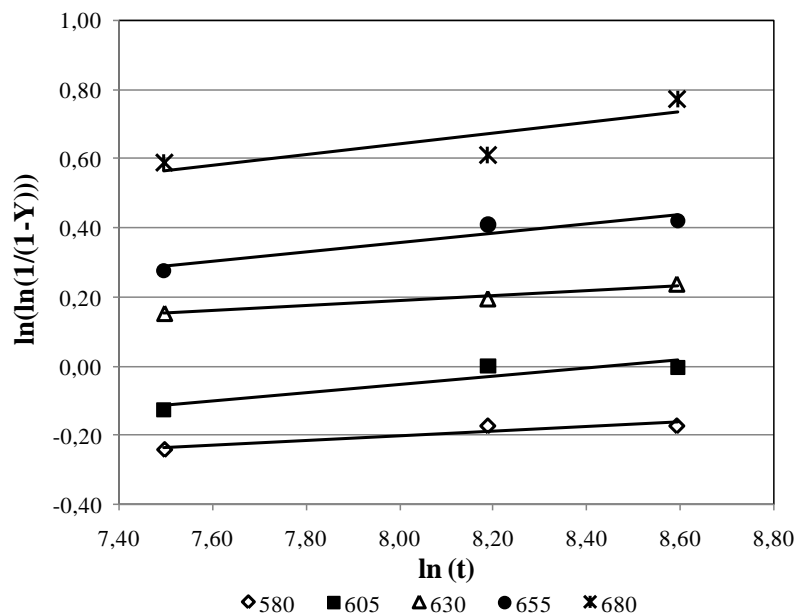


Figura 5.26 – Linearização da fração transformada, Y , com o tempo de revenimento, através dos valores de dureza.

Tabela V.7 – Valores do expoente do tempo, n , da taxa de reação, K , e coeficientes de correlação, r , determinados através da variação de dureza com o tempo.

T (°C)	n	k (s ⁻¹)	r
580	0,07	0,00001576	0,931
605	0,12	0,00021462	0,919
630	0,07	0,00442504	0,988
655	0,14	0,00451934	0,952
680	0,15	0,02142073	0,845

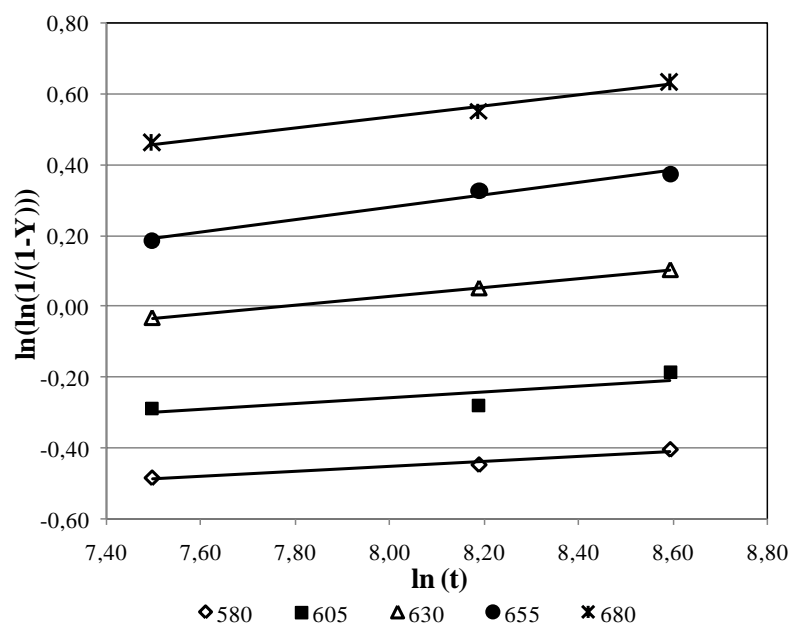


Figura 5.27 – Linearização da fração transformada, Y, com o tempo de revenimento, através dos valores de σ_e .

Tabela V.8 – Valores do expoente do tempo, n, da taxa de reação, K, e dos coeficientes de correlação, r, determinados através da variação de σ_e com o tempo.

T (°C)	n	k (s ⁻¹)	r
580	0,07	0,00000060	0,981
605	0,08	0,00001539	0,828
630	0,12	0,00042125	1,000
655	0,17	0,00164553	0,991
680	0,16	0,01036932	0,991

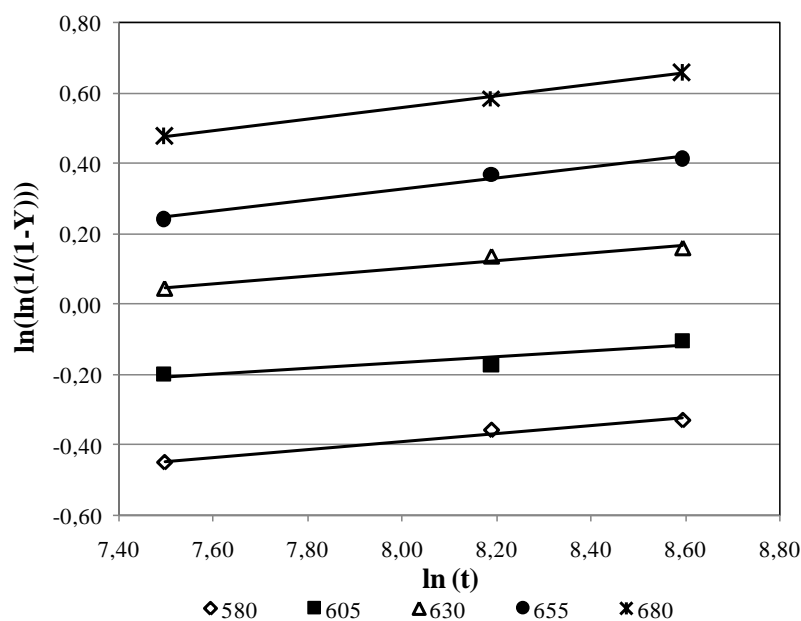


Figura 5.28 – Linearização da fração transformada, Y, com o tempo de revenimento, através dos valores de σ_R .

Tabela V.9 – Valores do expoente do tempo, n, da taxa de reação, K, e dos coeficientes de correlação, r, determinados através da variação de σ_R com o tempo.

T (°C)	n	k (s ⁻¹)	r
580	0,11	0,00001089	0,989
605	0,08	0,00004377	0,921
630	0,11	0,00085826	0,984
655	0,16	0,00264905	0,994
680	0,16	0,01041827	0,998

Examinando-se os valores das Tabelas V.5 a V.7, observa-se que o expoente do tempo, n, varia de 0,07 a 0,17, com médias iguais a 0,11, 0,12 e 0,13 para dureza, σ_e e σ_R , respectivamente, ou, de outra forma, 1/9, 1/8, 1/8. Os coeficientes de correlação médios são superiores a 0,93 para os parâmetros utilizados, indicando que a equação 3.4 representa adequadamente a variação da fração transformada com o tempo.

Miyata *et al.*⁽¹⁹⁾ esclarecem que a cinética de coalescimento de carboneto tipo MC pode ser afetada pela condição de equilíbrio com a matriz e outras fases precipitadas. Em seus estudos, a cementita precipita antes dos carbonetos multicomponentes MC. Por isso, as duas fases co-precipitantes competem pelo C. Tem sido considerado que a

cementita precipita por um estado de paraequilíbrio com a matriz ferrítica nos primeiros estágios do revenimento, seguindo a lei cinética $t^{1/3}$.

Quando a cementita-ferrita estão em um estado de equilíbrio termodinâmico, a taxa de coalescimento do carboneto MC é expressa com sucesso pela cinética $t^{1/5}$. Conforme diversos autores citados por Miyata *et al.*⁽¹⁹⁾, seguindo a teoria de precipitação, a taxa de coalescimento de precipitados é expressa pela cinética $t^{1/m}$, onde:

- $m = 2$ para coalescimento controlado pela reação de interface,
- $m = 3$ para coalescimento controlado pela difusão de rede,
- $m = 4$ para coalescimento controlado pela difusão de contorno de grão,
- $m = 5$ para coalescimento controlado pela difusão ao longo das deslocações.

Ueda *et al.*⁽²⁸⁾ demonstraram que o aumento de deslocações na matriz martensítica contribui para acelerar a precipitação de carbonetos de Mo (Mo_2C) e V (V_4C_3) devido à maior disponibilidade de sítios de nucleação. Neste estudo, os valores encontrados para o expoente do tempo nas temperaturas de 655 e 680°C podem ser expressos pela cinética $t^{1/6}$. Desta forma, sugere-se que a cinética de coalescimento de precipitados de carbonetos no processo de revenimento tenha uma relação com a difusão ao longo das deslocações dos elementos formadores de carboneto presentes, tais como Mo e V.

No estudo de Cota e Hermegenildo⁽²¹⁾, onde se comparou o revenimento de um aço-carbono comum 0,15C-1,39Mn com o de um aço microligado ao Nb, 0,15C-1,42Mn-0,031Nb, os expoentes de tempo encontrados foram 0,169 e 0,094, respectivamente, demonstrando consistência com os resultados obtidos.

A variação de k com a temperatura, dada pela equação 3.5, permite calcular a energia de ativação, Q , através da linearização desta equação:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{Q}{RT}$$

Através dos valores de k listados nas Tabelas V.5, V.6 e V.7, foram elaboradas as Figuras 5.29, 5.30 e 5.31, que expressam a variação de $\ln k$ com $1/T$. A energia de ativação, Q , foi obtida pela inclinação destas retas, multiplicada pela constante universal dos gases, $R = 8,314 \text{ kJ/mol.K}$.

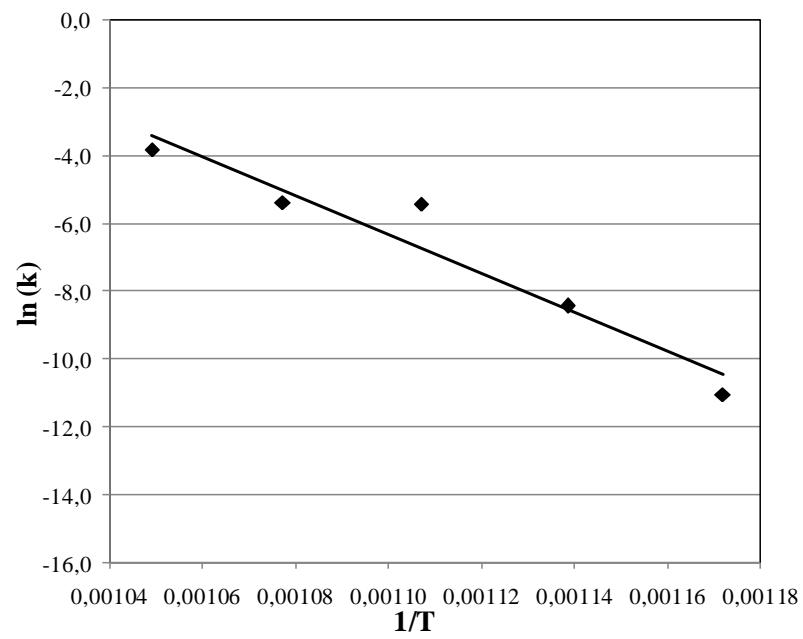


Figura 5.29 – Linearização da equação 3.5 através dos valores de dureza.

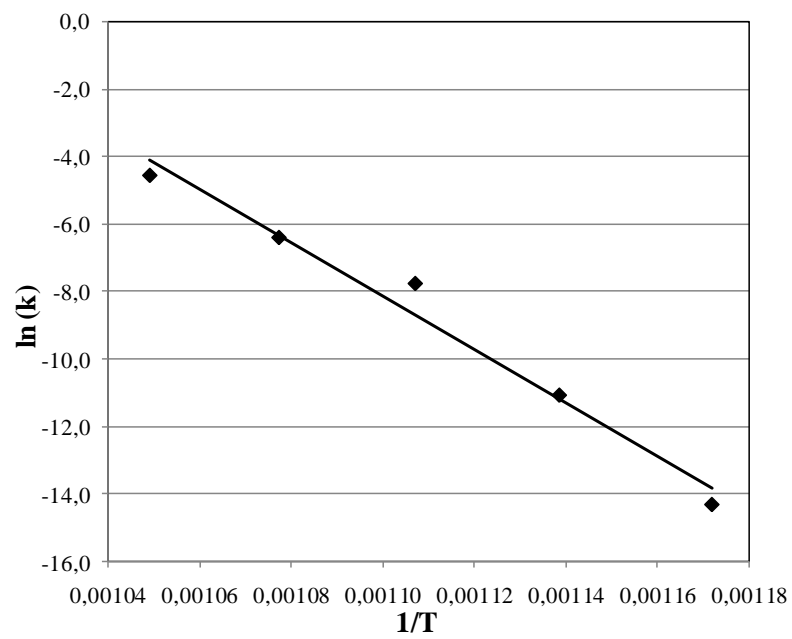


Figura 5.30 – Linearização da equação 3.5 através dos valores de σ_e .

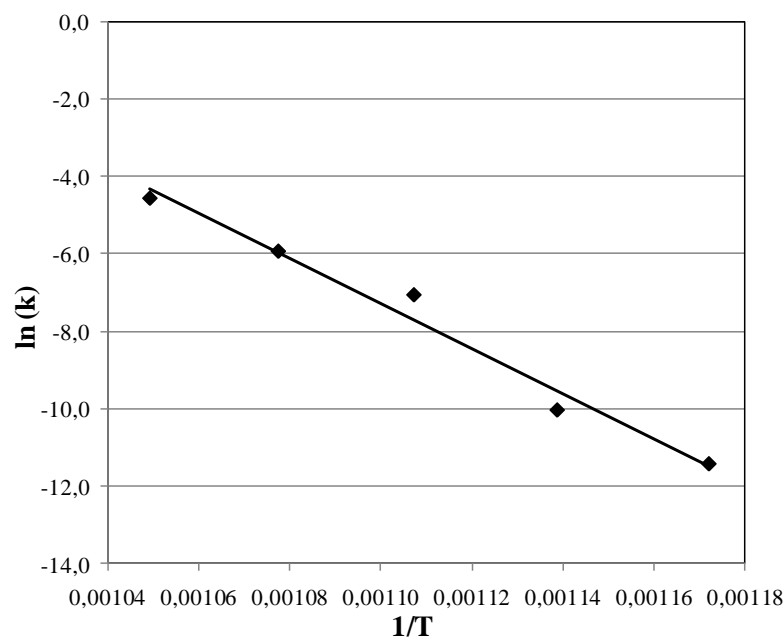


Figura 5.31 – Linearização da equação 3.5 através dos valores de σ_R .

Utilizando o valor da inclinação da reta relativa aos dados de dureza (Figura 5.29) para o cálculo da energia de ativação, encontra-se um valor de Q igual a 476,2 kJ/mol. O valor de Q obtido através da inclinação da reta relativa ao escoamento (Figura 5.30) foi de 657,0 kJ/mol, enquanto, para a resistência (Figura 5.31), 483,2 kJ/mol.

Os coeficientes de correlação, r , das equações situaram-se acima de 0,96 (em módulo), indicando um forte grau de relacionamento entre as variáveis.

Os resultados obtidos neste estudo podem ser comparados com os dados compilados por Honeycombe⁽¹⁷⁾ e o estudo realizado por Cota e Hermegenildo⁽²¹⁾, sobre os valores da energia de ativação para a transformação de fases no revenimento, referentes aos coeficientes de difusão de alguns elementos em volume (Tabela IV.3).

Para os dados de dureza encontrados neste experimento, a energia de ativação para a transformação de fases no revenimento calculada é de 476,2 kJ/mol. Quando se compara este valor com a energia de ativação de difusão intersticial do C na ferrita, 84,9 kJ/mol e a energia de ativação de difusão substitucional de alguns elementos como, por exemplo, o Cr, 343 kJ/mol na ferrita, é razoável concluir que a taxa que limita a cinética de revenimento é a difusão dos elementos de liga na ferrita e está associada à precipitação de seus finos carbonetos. Ao se comparar com a energia de ativação de

autodifusão do Fe na ferrita, 240 kJ/mol, poder-se-ia inferir que a difusão de lacunas tem, também, grande influência no processo de revenimento⁽¹⁷⁾.

O valor de energia de ativação encontrado por Cota e Hermegenildo⁽²¹⁾, para o Aço I, 130 kJ/mol, constante na Tabela IV.3, é inferior ao encontrado para o Aço I-Nb, 180 kJ/mol, e muito inferior ao obtido no presente estudo, demonstrando a influência dos elementos de liga.

Conforme Honeycombe⁽¹⁷⁾, os contornos de ripa da martensita original permanecem estáveis até cerca de 600°C, mas na faixa 350 – 600°C, há um considerável rearranjo das deslocações dentro das ripas e nos contornos de ripa, que são essencialmente contornos de baixo ângulo. Isso leva a uma redução na densidade de deslocações e à recuperação, que é substituída pela recristalização, entre 600 e 700°C, a qual resulta na formação de grãos ferríticos equiaxiais com partículas esferoidizadas de Fe₃C nos contornos e dentro dos grãos.

Elementos de liga podem restringir o coalescimento da cementita na faixa 400 – 700°C, processo do quarto estágio do revenimento. Elementos como Si, Cr, Mo e W levam a cementita a preservar sua fina estrutura Widmanstätten em altas temperaturas, entrando na estrutura da cementita ou por segregação nas interfaces carboneto-ferrita. O efeito é atrasar significativamente o amaciamento durante o revenimento. Essa influência na dispersão da cementita pode, ainda, na medida em que as partículas de carboneto sejam mais finas, retardar a reorganização das deslocações inerentes à martensita⁽¹⁷⁾.

Em aços carbono comuns, partículas de cementita começam a coalescer na faixa 350 – 400°C e a adição dos elementos acima citados atrasa o coalescimento para 500 – 550°C. Deve-se enfatizar que até 500°C, os únicos carbonetos que se formam são aqueles de ferro. Alguns elementos de liga formam carbonetos mais estáveis termodinamicamente que cementita. A entalpia de formação desses compostos em relação à da cementita foi mostrada na Figura 3.12, apud Honeycombe⁽¹⁷⁾, onde o carboneto de ferro é o menos estável situado à direita do diagrama. Os elementos Cr, Mo, V, W e Ti formam carbonetos com mais altas entalpias de formação.

Seria de se esperar, por isso, que quando tais formadores de carbonetos estão presentes no aço em suficiente concentração, seus carbonetos deveriam se formar

preferencialmente à cementita. Todavia, durante o revenimento dos aços liga, carbonetos de liga não se formam até a faixa de temperatura de 500 a 600°C, porque abaixo disso, os elementos de liga metálicos não podem difundir rapidamente o suficiente para permitir a nucleação de carbonetos. Estes elementos metálicos difundem por substituição, em contraste com C e N que se movem através da rede de ferro intersticialmente, com muito maior coeficiente de difusividade. Consequentemente, maiores temperaturas são necessárias para a difusão de elementos de liga prévia à nucleação e crescimento de carbonetos de liga⁽¹⁷⁾.

Conforme Roberts⁽¹⁸⁾, os elementos de liga presentes neste estudo podem produzir resistência ao amaciamento aproximadamente na seguinte ordem decrescente de eficácia: V, Mo e Cr, com pouco ou nenhum efeito para Ni e Mn.

A alta energia de ativação obtida neste estudo, 476,2 kJ/mol, considerando os resultados de dureza, e os valores encontrados para o expoente de tempo entre 0,07 e 0,17 ratificam os resultados de experimentos semelhantes, onde foi sugerido que o mecanismo que limita a cinética de revenimento é a difusão na ferrita dos elementos formadores de carboneto presentes, tais como Mo, V e Cr. Há também uma relação com a difusão ao longo das deslocações dos elementos de liga.

6 – CONCLUSÕES

A análise deste trabalho permite relacionar os seguintes pontos de maior relevância:

- Verificou-se que a dureza, as propriedades em tração e a tenacidade ao impacto Charpy praticamente não variaram com o tempo de revenimento, mas que a temperatura promoveu alterações significativas nessas propriedades.
- Observou-se uma maior resistência ao revenimento para o limite de resistência e dureza se comparados com o limite de escoamento, possivelmente associada à queda da tensão necessária para o movimento de deslocações, o que diminui a densidade de deslocações.
- Os valores encontrados para o expoente do tempo nas temperaturas de 655 e 680°C podem ser expressos pela cinética $t^{1/6}$, relacionados com a difusão dos elementos de liga ao longo das deslocações.
- A energia de ativação para este tratamento térmico, considerando os resultados de dureza, foi de 476,2 kJ/mol. Sugere-se que o mecanismo que limita a cinética de revenimento é a difusão na ferrita e ao longo das deslocações dos elementos formadores de carboneto presentes, tais como Mo, V e Cr.
- Leve fragilização ao revenido pode ter ocorrido na temperatura de revenimento de 580°C, identificada pelo aumento na temperatura de transição dúctil-frágil e diminuição na energia absorvida no ensaio Charpy.
- O aço avaliado possui boa temperabilidade, não apresentando queda de dureza no centro da espessura.
- Os resultados laboratoriais obtidos neste estudo puderam ser comparados com dados industriais demonstrando alta confiabilidade e aplicabilidade.
- A melhor combinação de resistência e tenacidade foi obtida nos tratamentos térmicos com parâmetro Hollomon-Jaffe entre 17,300 e 18,284, correspondendo a revenimentos nas faixas entre 605°C/30 min e 655°C/30 min.

7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudar aços estruturais da classe de 600 MPa de resistência e aços para resistência a abrasão (superiores a 1.000 MPa), comparando o efeito da composição química na cinética de revenimento.

Utilizar temperaturas de revenimento mais baixas para avaliar melhor a fragilização ao revenido neste aço e, para outros aços de maior resistência, avaliar a fragilização da martensita revenida.

Fazer uso de microscópio eletrônico de transmissão com o intuito de avaliar os precipitados formados (tipo, tamanho e localização), entendendo melhor o mecanismo de coalescimento de precipitados no revenimento. Descrever a morfologia dos precipitados através do microscópio de força atômica.

Levantar diagramas CCT para compreender as taxas de resfriamento necessárias para esta classe de aço.

Realizar experiências industriais variando o tempo de revenimento para validar os resultados laboratoriais encontrados.

8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 KRAUSS, G. Heat treated martensitic steel: microstructural systems for advanced manufacture. *ISIJ International*, v.35, n.4, p.349-359. 1995.
- 2 KRAUSS, G. Martensite in steel: strength and structure. *Materials Science and Engineering A*, v.272-275, p.40-57. 1999.
- 3 LESLIE, W.C. *The Physical Metallurgy of Steels*. Michigan: McGraw-Hill Kogakusha Ltd, 1982. p. 211-219.
- 4 KRAUSS, G. *Steels: Heat Treatment and Processing Principles*. 2.ed. Ohio: ASM International, 1990. p.44-50,145-148.
- 5 REED-HILL, R.E. *Princípios de Metalurgia Física*. 2.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1982. p.593-632.
- 6 CHIAVERINI, V. *Aços e Ferros Fundidos*. 7.ed. São Paulo: ABM, 2005. p.54-194.
- 7 KRAUSS, G. *Steels: Heat Treatment and Processing Principles*. 2.ed. Ohio: ASM International, 1990. p.152-181.
- 8 LESLIE, W.C. *The Physical Metallurgy of Steels*. Michigan: McGraw-Hill Kogakusha Ltd, 1982. p. 226-243.
- 9 KRAUSS, G. *Steels: Heat Treatment and Processing Principles*. 2.ed. Ohio: ASM International, 1990. p.205-244.
- 10 YAMASAKI, S. *Modelling Precipitation of Carbides in Martensitic Steels*. Cambridge: University of Cambridge, 2004. 207p. (Tese, Doctor of Philosophy).
- 11 KRAUSS, G., MATERKOWSKI, J.P. Tempered martensitic embrittlement in SAE 4340 steel. *Metallurgical Transactions A*, v.10A, p.1644-1651, nov. 1979.
- 12 DIETER, G. E. *Metalurgia Mecânica*. 2.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1981. p.443-444.

13 CLARKE, B., WIRTH, A. Relationship between microstructure, mechanical properties and fracture morphology in low alloy steels susceptible to temper embrittlement. *International Conference on Advances in the Physical Metallurgy and Applications of Steels*, Liverpool, p. 272-281, 1981.

14 CLARKE, B., WIRTH, A. Evidence for formation of grain-boundary precipitate during temper embrittlement. *Metals Technology*, v.8, n.4, p.161-163, apr. 1981.

15 MARCOMINI, J.B., *Fragilização da martensita revenida no aço SAE 5160H*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2009. 145p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Mecânica).

16 BOTT, I.S. Influência das adições de Mo na fragilização pelo revenido de ligas contendo Ni e Cr. *Metalurgia ABM*, v.45, n.384, p.1168-1170, nov. 1989.

17 HONEYCOMBE, R.W.K. *Steels: Microstructure and Properties*. London: Edward Arnold Ltd, 1980. 244p.

18 ROBERTS, G.A., CARY, R.A. *Tool Steels*. 4.ed. Ohio: American Society for Metals, 1980. p.219-226.

19 MIYATA, K. *et al.*, Coarsening kinetics of multicomponent MC-type carbides in high-strength low-alloy steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.34A, p.1565-1573, aug. 2003.

20 BHADESHIA, H.K.D.H. *Bainite in Steels*. 2.ed. Cambridge: The Institute of Materials, 2001. 454p.

21 COTA, A.B., HERMEGENILDO, T.F.C. Efeito do Nb na cinética de revenimento de aços de baixo carbono. *REM*, v.60, n.3, p.551-556, set. 2007.

22 BUONO, V.T.L., ANDRADE, M.S., GONZALES, B.M. kinetics of strain aging in drawn pearlitic steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.29A, p.1415-1423, may. 1998.

-
- 23 SALES, L. S. *Envelhecimento na Martensita Induzida por Deformação em Aços Tipo AISI 304*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2006. 89p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).
- 24 DHUA, S.K., MUKERJEE, D., SARMA, D.S. Influence of tempering on the microstructure and mechanical properties of HSLA-100 steel plates. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.32A, p.2259-2270, set. 2001.
- 25 HASHIMOTO, T.M., PEREIRA, M.S. Influência do revenimento nas propriedades mecânicas dos aços bifásicos. *Metalurgia e Materiais*, p.584-589, jul. 1994.
- 26 BALDAM, C.A. *et al.*, Estudo da cinética de recristalização de um aço microligado processado via ARB. *Tecnol. Metal. Mater. Miner.*, São Paulo, v.6, n.2, p.113-118, out.-dez. 2009.
- 27 ANDREWS, K.W., Empirical formula for the calculation of some transformation temperatures. *Journal of the Iron and Steel Institute*, jul. 1965.
- 28 UEDA, S. *et al.*, Relation between precipitation behavior of Mo-, V- and Nb-carbide and yield strength in normalized and tempered steel. *Transactions ISIJ*, v.20, p.759-767, 1980.