



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP - UEMG



Dissertação de Mestrado

**"Estudo da Cinética de Transformação Martensítica
em um Aço Microligado USISAR 80T "**



Autor: Samuel da Silva de Souza

Orientador: Prof. Dr. Geraldo Lúcio de Faria

Ouro Preto, setembro de 2018.



Samuel da Silva de Souza

“Estudo da Cinética de Transformação Martensítica em um Aço
Microligado USISAR 80T”

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Análise e Seleção de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Geraldo Lúcio de Faria

Ouro Preto, setembro de 2018.

S729e

Souza, Samuel da Silva de.

Estudo da cinética de transformação martensítica em um aço microligado
USISAR 80T [manuscrito] / Samuel da Silva de Souza. - 2018.
99f.: il.: color; graf; tabs.

Orientador: Prof. Dr. Geraldo Lúcio de Faria.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Pró-Reitoria de
Pesquisa e Pós-Graduação. REDEMAT. Programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Materiais.

Área de Concentração: Análise e Seleção de Materiais.

1. USISAR 80T. 2. Aço microligado. 3. Transformação martensítica. 4.
Dilatometria. I. Faria, Geraldo Lúcio de. II. Universidade Federal de Ouro
Preto. III. Título.

CDU: 620

Catálogo: www.sisbin.ufop.br



**REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS
UFOP - UEMG**


Pós-Graduação em Engenharia de Materiais




**“Estudo da cinético de transformação martensítica em um
aço microligado USISAR 80T”**


Autor: Samuel da Silva de Souza

Dissertação defendida e aprovada, em 27 de setembro de 2018, pela banca
examinadora constituída pelos professores:


Prof. Geraldo Lúcio de Faria (Doutor) - Orientador
Universidade Federal de Ouro Preto


Prof.ª Sara Silva ferreira de Dafé (Doutor)
Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais


Prof. André Barros Cota (Doutor)
Inativo


Prof. Rodrigo Rangel Porcaro (Doutor)
Universidade Federal de Ouro Preto

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, dona Wilma, pelo apoio incondicional. À minha irmã, Simone, e a todos os parentes e amigos que em algum momento contribuíram de forma positiva;

Aos amigos do laboratório de pirometalurgia, onde tive minhas primeiras experiências com a pesquisa científica e que tanto me influenciaram;

Ao Prof. Dr. Geraldo Lúcio de Faria pela orientação, motivação e paciência durante todo o mestrado;

Aos técnicos Paulo Sérgio Moreira e Graciliano Dimas Francisco que tanto contribuíram com esse trabalho e que sempre foram generosos em compartilhar um pouco de sua experiência;

Ao colega Helbert de Oliveira Almeida pela valiosa contribuição técnica com o *software* Minitab;

Aos técnicos Denílson, Anísio e Sidney pelas contribuições, disponibilidade e boa vontade;

À Eng. Tamara Caroline Guimarães Vilela pelas contribuições e generosidade;

À Aperam South America pela gentil ajuda nas análises químicas;

Ao Prof. Dr. André Barros Cota pelas contribuições em geral e em especial pela ajuda com a realização da simulação de estabilidade termodinâmica;

À USIMINAS pela doação das chapas do aço USISAR 80T;

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Epígrafe

“A persistência é o menor caminho para o sucesso”.

Charles Chaplin

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS.....	xiv
LISTA DE NOTAÇÕES.....	xvi
RESUMO	xvii
ABSTRACT	xviii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
2.1 Objetivo Geral.....	3
2.2 Objetivos Específicos.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 Aços de Alta Resistência e Baixa Liga	4
3.2 Efeito da Temperatura Sobre as Solubilidade de Elementos Microligantes	5
3.3 Martensita.....	8
3.4 Nucleação Martensítica.....	9
3.5 Temperabilidade.....	12
3.6 Cinética de Transformação Martensítica	14
3.6.1 Efeito de Elementos de Liga na Cinética da Transformação Martensítica.....	15
3.6.2 Efeito da Temperatura de Austenitização na Cinética de Transformação Martensítica.....	18
3.6.3 Efeito da taxa de resfriamento na cinética de transformação martensítica.....	21
3.7 Modelamento Matemático	23
3.8 Morfologia da martensita em aços	26
4 MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1 Materiais.....	37
4.2 Caracterização do Aço no Estado de Entrega	37

4.3	Predição Termodinâmica das Fases Presentes no Equilíbrio.....	38
4.4	Dilatometria	38
4.5	Caracterização Microestrutural e de Microdureza dos Corpos de Prova Ensaia- dos por Dilatometria	42
4.6	Modelamento	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1	Estado de Entrega.....	44
5.2	Predição Termodinâmica das Fases Presentes no Equilíbrio.....	45
5.3	Ensaio Dilatométrico	46
5.3.1	Taxa crítica de resfriamento	46
5.3.2	Influência do tamanho de grão austenítico na cinética de transformação martensítica	49
5.3.3	Efeito da Taxa de Resfriamento na Cinética de Transformação Martensítica	55
5.4	Modelamento da Cinética de Transformação Martensítica	59
5.4.1	Modelamento da temperatura de início de transformação martensítica	59
5.4.2	Modelamento das curvas de fração volumétrica de martensita	62
6	CONCLUSÕES	76
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	78
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	79

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1: Microestrutura do material USISAR 80T, temperado e revenido, obtida por microscopia ótica com aumento de a) 500x e b) 1000x. Ataque Nital 4% por 15 segundos..... 5
- Figura 3.2: Variação dos produtos de solubilidade de alguns carbonetos e nitretos nas fases austenita e ferrita com o inverso da temperatura. Adaptado de Skobir (2011). 6
- Figura 3.3: Estruturas Cristalinas; (a) Austenita (CFC). (b) Ferrita (CCC). (c) Martensita (TCC) (Totten *et al.* 2002). 9
- Figura 3.4: Variação de energia livre de Gibbs das fases austenita e martensita com a temperatura. Adaptada de KAUFMAN e COHEN (1958). 10
- Figura 3.5: Influência do tamanho da falha de empilhamento na energia de falha de empilhamento. OLSEN e COHEN (1976). 12
- Figura 3.6: Diagrama TTT e TRC do aço 45 M 5, similar ao SAE 1548M (CRUZ, 2005). ... 13
- Figura 3.7: Desenhos esquemáticos de tipos de transformações martensíticas típicas observáveis em ligas ferrosas tratadas termicamente. Adaptada de Guimarães (1981)..... 14
- Figura 3.8: a) Influência da concentração de carbono nas temperaturas de início e fim de transformação martensítica e b) Influência da presença de elementos de liga na temperatura de início de transformação martensítica. Maalekin (2007). 16
- Figura 3.9: Temperatura M_s em função do tamanho de grão austenítico para um aço baixa liga. Lee e Lee (2005) 19

Figura 3.10: Mudança no comprimento em função da temperatura de resfriamento devido a formação de martensita em um aço, cuja composição química é dada na Tabela 3.5, resfriado naturalmente a partir de diferentes temperaturas de austenitização. (BOHEMEN e SIESTMA, 2014).....	20
Figura 3.11: Variação da temperatura de início de transformação martensítica, M_S com a taxa de resfriamento para altas taxas de resfriamento. Adaptada de ZHAO (1995).....	21
Figura 3.12: Temperatura de início de transformação martensítica, M_S , em função da taxa de resfriamento e da temperatura de austenitização para o aço 9Cr-1,7W-0,4Mo-Co. Adaptado de GAO <i>et al.</i> (2014).....	22
Figura 3.13: Taxa de transformação martensítica, df/dt (s^{-1}), em função da fração de martensita para o aço 9Cr-1,7W-0,4Mo-Co.....	23
Figura 3.14: Influência da composição química na morfologia da fase martensita. Adaptada de KRAUSS(1999).	26
Figura 3.15: Divisão da morfologia da martensita em ripas. Adaptada de Kitahara <i>et al.</i> (2006).....	27
Figura 3.16: Micrografia de martensita em ripas no Fe-0,2C. Microscópio ótico. Krauss (1999).....	27
Figura 3.17: Distribuição das larguras dos cristais de martensita em ripas no aço Fe-0,2C. A linha vertical ilustra a resolução limite do microscópio ótico. Adaptada de Krauss (2005)...	28
Figura 3.18: Martensita em ripas no aço Fe-0,2C. Microscópio eletrônico de transmissão. Krauss (2005).....	29
Figura 3.19: Micrografia de uma liga Fe-1,86%C apresentando morfologia em placas. Adaptada de Krauss (1999).	29

Figura 3.20: a) Morfologia em ripas. 0,32% C. Temperada e revenida a 623K. b) Transição entre as morfologias em ripas e em placas. 0,81%C. Temperada e revenida a 473K. c) Morfologia da martensita em placas. 1,67%C. Temperada até a temperatura ambiente. MO. Stormvinter <i>et al.</i> (2011).	30
Figura 4.1: Dilatômetro de têmpera R.I.T.A L78.....	39
Figura 4.2: Variação relativa do comprimento do corpo de prova em função da temperatura durante a têmpera.	40
Figura 4.3: Aplicação da regra da alavanca aos dados dilatométricos.	41
Figura 4.4: Variação da fração de martensita em função da temperatura de têmpera.	41
Figura 4.5: (a) Fração de martensita em função do tempo transcorrido desde o início do resfriamento a partir da temperatura de austenitização; (b) Curva de taxa de transformação martensítica em função da fração de martensita.	42
Figura 5.1: Microestrutura do estado de entrega temperado e revenido do aço USISAR 80T. Ataque nital 2%. 1000x.....	44
Figura 5.2: Frações de fases em função da temperatura calculados em condições de equilíbrio termodinâmico por meio da utilização do <i>software</i> Matcalc.	45
Figura 5.3: Curvas de variação relativa dos comprimentos dos corpos de prova em função da temperatura.....	46
Figura 5.4: Curvas de variação relativa do comprimento dos corpos de prova em função da temperatura para as taxas de resfriamento 1°C/s (a), 3°C/s (b), 5°C/s (c), 10°C/s (d), 25°C/s (e) e 50°C/s (f).....	47
Figura 5.5: Microestrutura relativa à temperatura de austenitização de 920°C e taxa de resfriamento de 25°C/s MEV. 3000x. Nital 2%.....	48

Figura 5.6: Microestrutura relativa à temperatura de austenitização de 920°C e taxa de resfriamento de 1°C/s. MEV. (a) 3000x e (b) 7000x. Nital 2%.....	48
Figura 5.7: Contornos dos grãos austeníticos prévios para as temperatura de austenitização de a) 920°C, b) 1000°C, c) 1150°C e d) 1300°C. Ataque com Teepol. 200x.....	49
Figura 5.8: Influência da temperatura de austenitização no TGAP	50
Figura 5.9: Temperaturas de início e final de transformação martensítica em função do TGAP médio para as taxas de resfriamento de 25°C/s, 50°C/s, 75°C/s e 100°C/s.	51
Figura 5.10: Taxa de transformação martensítica em função da fração de martensita para a taxa de resfriamento de 25°C/s.....	52
Figura 5.11: Taxa de transformação martensítica em função da fração de martensita para a taxa de resfriamento de 50°C/s.....	52
Figura 5.12: Taxa de transformação martensítica em função da fração de martensita para a taxa de resfriamento de 75°C/s.....	53
Figura 5.13: Taxa de transformação martensítica em função da fração de martensita para a taxa de resfriamento de 100°C/s.....	53
Figura 5.14: Micrografia de uma amostra resfriada a 25°C/s a partir da temperatura de austenitização de 920°C MEV. 3000x.	55
Figura 5.15: Micrografia de uma amostra resfriada a 25°C/s a partir da temperatura de austenitização de 1000°C. MEV. 3000x.	55
Figura 5.16: Micrografia de uma amostra resfriada a 25°C/s a partir da temperatura de austenitização de 1150°C.MEV. 3000x..	55

Figura 5.17: Micrografia de uma amostra resfriada a 25°C/s a partir da temperatura de austenitização de 1300°C. MEV. 3000x.	55
Figura 5.18: Influência da taxa de resfriamento nas temperaturas de início e final de transformação martensítica para as temperaturas de austenitização estudadas.....	56
Figura 5.19: Micrografia relativa a amostra resfriada a 100°C/s a partir da temperatura de austenitização de 920°C. MEV. 3000x.	57
Figura 5.20: Influência da taxa de resfriamento na taxa de transformação martensítica em função da fração de martensita já formada para os ensaios realizados a 920°C.	58
Figura 5.21: Influência da taxa de resfriamento na taxa de transformação martensítica em função da fração de martensita já formada para os ensaios realizados a 1000°C.	58
Figura 5.22: Influência da taxa de resfriamento na taxa de transformação martensítica em função da fração de martensita já formada para os ensaios realizados a 1150°C.	58
Figura 5.23: Influência da taxa de resfriamento na taxa de transformação martensítica em função da fração de martensita já formada para os ensaios realizados a 1300°C.	59
Figura 5.24: Valores de M_s calculados por meio da aplicação da Equação 5.1 versus valores experimentais.	62
Figura 5.25: Fração de martensita em função da temperatura de austenitização para a taxa de resfriamento de 25°C/s.	62
Figura 5.26: Fração de martensita em função da temperatura de austenitização para a taxa de resfriamento de 50°C/s.	63
Figura 5.27: Fração de martensita em função da temperatura de austenitização para a taxa de resfriamento de 75°C/s.	63

Figura 5.28: Fração de martensita em função da temperatura de austenitização para a taxa de resfriamento de 100°C/s.....	63
Figura 5.29: Efeito da taxa de resfriamento sobre as curvas de fração de martensita em função da temperatura para a temperatura de austenitização de 920°C.....	64
Figura 5.30: Efeito da taxa de resfriamento sobre as curvas de fração de martensita em função da temperatura para a temperatura de austenitização de 1000°C.....	64
Figura 5.31: Efeito da taxa de resfriamento sobre as curvas de fração de martensita em função da temperatura para a temperatura de austenitização de 1150°C.....	65
Figura 5.32: Efeito da taxa de resfriamento sobre as curvas de fração de martensita em função da temperatura para a temperatura de austenitização de 1300°C.....	65
Figura 5.33: Modelamento da curva referente a taxa de resfriamento de 25°C/s e temperatura de austenitização de 920°C pelos modelos apresentados pelas Equações 3.8.1, 3.8.6 e 3.8.7.	66
Figura 5.34: Modelamento da curva referente a taxa de resfriamento de 50°C/s e temperatura de austenitização de 920°C pelos modelos apresentados pelas Equações 3.8.1, 3.8.6 e 3.8.7.	66
Figura 5.35: Modelamento da curva referente a taxa de resfriamento de 75°C/s e temperatura de austenitização de 920°C pelos modelos apresentados pelas Equações 3.8.1, 3.8.6 e 3.8.7.	67
Figura 5.36: Modelamento da curva referente a taxa de resfriamento de 100°C/s e temperatura de austenitização de 920°C pelos modelos apresentados pelas Equações 3.8.1, 3.8.6 e 3.8.7.	67
Figura 5.37: Parâmetros Ω (a) e c (b), da Equação 3.8.7, em função da taxa de resfriamento para os ensaios realizados com temperatura de austenitização de 920°C.....	73
Figura 5.38: Parâmetros Ω (a) e c (b), da Equação 3.8.7, em função da taxa de resfriamento para os ensaios realizados com temperatura de austenitização de 1000°C.....	73

Figura 5.39: Parâmetros Ω (a) e c (b), da Equação 3.8.7, em função da taxa de resfriamento para os ensaios realizados com temperatura de austenitização de 1150°C.....	74
Figura 5.40: Parâmetros Ω (a) e c (b), da Equação 3.8.7, em função da taxa de resfriamento para os ensaios realizados com temperatura de austenitização de 1300°C.....	74
Figura 5.41: Valores de M_S previstos pela aplicação da Equação 3.8.7 versus valores experimentais.	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Produtos de solubilidade para alguns carbonetos e nitretos na fase austenita.	6
Tabela 3.2: Alguns sistemas onde a transformação martensita está presente e as respectivas mudanças de estruturas cristalinas verificadas entre a fase matriz e a fase produto.	8
Tabela 3.3: Elementos gamagêneos e alfa-gêneos em ligas ferrosas.	14
Tabela 3.4: Equações empíricas de temperatura de início de transformação martensítica em função da composição química. Liu <i>et al.</i> (2001).	17
Tabela 3.5: Composição química do aço Fe-0,80%C estudado por Bohemen e Siestma (2014).	20
Tabela 4.1: Especificação química do aço USISAR 80T (% peso) para placas com espessuras de 6,00mm a 50,80mm.	37
Tabela 5.1: Composição química do aço USISAR 80T (% em peso).	44
Tabela 5.2: Temperaturas de início e final de transformação martensítica em função do TGAP médio para as diferentes taxas de resfriamento estudadas.	51
Tabela 5.3: Valores de M_s calculados para o aço USISAR 80T por meio das equações apresentadas na Tabela 3.3.	60
Tabela 5.4: Temperaturas de início de transformação martensítica em função do TGAP e da taxa de resfriamento. Valores experimentais e valores calculados por meio da equação 5.1 ..	61
Tabela 5.5: Valores dos parâmetros do modelo apresentado pela Equação 3.8.1 para o dos dados concernentes à temperatura de austenitização de 920°C.	67

Tabela 5.6: Valores dos parâmetros do modelo apresentado pela Equação 3.8.6 para o modelamento dados concernentes à temperatura de austenitização de 920°C.....	68
Tabela 5.7: Valores dos parâmetros apresentados pela Equação 3.8.7 para o modelamento dos dados concernentes à temperatura de austenitização de 920°C.	68
Tabela 5.8: Valores dos parâmetros do modelo apresentado pela Equação 3.8.1 para o dos dados concernentes à temperatura de austenitização de 1000°C.	68
Tabela 5.9: Valores dos parâmetros do modelo apresentado pela Equação 3.8.6 para o modelamento dados concernentes à temperatura de austenitização de 1000°C.....	69
Tabela 5.10: Valores dos parâmetros apresentados pela Equação 3.8.7 para o modelamento dos dados concernentes à temperatura de austenitização de 1000°C.....	69
Tabela 5.11: Valores dos parâmetros do modelo apresentado pela Equação 3.8.1 para o dos dados concernentes à temperatura de austenitização de 1150°C.	69
Tabela 5.12: Valores dos parâmetros do modelo apresentado pela Equação 3.8.6 para o modelamento dados concernentes à temperatura de austenitização de 1150°C.....	70
Tabela 5.13: Valores dos parâmetros apresentados pela Equação 3.8.7 para o modelamento dos dados concernentes à temperatura de austenitização de 1150°C.....	70
Tabela 5.14: Valores dos parâmetros do modelo apresentado pela Equação 3.8.1 para o dos dados concernentes à temperatura de austenitização de 1300°C.	70
Tabela 5.15: Valores dos parâmetros do modelo apresentado pela Equação 3.8.6 para o modelamento dados concernentes à temperatura de austenitização de 1300°C.....	71
Tabela 5.16: Valores dos parâmetros apresentados pela Equação 3.8.7 para o modelamento dos dados concernentes à temperatura de austenitização de 1300°C.....	71

LISTA DE NOTAÇÕES

TRC: *transformação em resfriamento contínuo;*
TTT: *temperatura-tempo-transformação;*
ARBL: *alta resistência e baixa liga;*
CCC: *estrutura cristalina cúbica de corpo centrado;*
CFC: *estrutura cristalina cúbica de face centrada;*
TCC: *estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado;*
ASTM: *American Society for Testing and Materials;*
TFC: *Tetragonal de face centrada;*
TGAP: *Tamanho de grão austenítico prévio;*
TGA: *Tamanho de grão austenítico.*

RESUMO

O aço USISAR 80T, de alta resistência e baixa liga, estrutural, de alta temperabilidade e boa soldabilidade é recomendado para aplicações, com alto desempenho, em caldeiras e vasos de pressão. Esse aço é geralmente empregado como temperado e revenido e frequentemente soldado em suas aplicações. A cinética da transformação martensítica atérmica, que é verificada para aços baixo carbono e baixa liga, é determinada pela composição química da fase austenita, pelo tamanho de grão austenítico (TGA) e pela taxa de resfriamento aplicada. No contexto apresentado e com o objetivo de contribuir para o melhor entendimento da cinética de transformação martensítica do aço USISAR 80T, o presente trabalho se propôs a estudar, por dilatometria, como ela é influenciada pela temperatura de austenitização e pela taxa de resfriamento. Quatro temperaturas de austenitização (920°C, 1000°C, 1150°C e 1300°C) foram estudadas e, para cada uma delas, quatro taxas de resfriamento (25°C/s, 50°C/s, 75°C/s e 100°C/s). Simulações termodinâmicas foram realizadas com o *software* Matcalc com o objetivo de avaliar a estabilidade relativa de fases e precipitados em condição de equilíbrio. Não foi observada alteração significativa da composição química da fase austenita no intervalo de temperaturas de austenitização estudado. O tamanho de grão austenítico aumentou com o aumento da temperatura de austenitização, sendo acompanhado por um aumento das temperaturas de início e fim de transformação martensítica, M_S e M_f , respectivamente, e do tamanho médio dos pacotes de martensita. A taxa de transformação martensítica não foi afetada significativamente pelo TGA. O aumento da taxa de resfriamento foi acompanhado da diminuição de M_S e M_f e do aumento na taxa de transformação martensítica. Um modelo de cinética de transformação martensítica disponível na literatura apresentou boa concordância com os dados experimentais de fração de martensita em função da temperatura, permitindo a obtenção de constantes características da transformação martensítica para cada uma das condições estudadas. Por fim, foi possível a obtenção de uma equação empírica, por regressão linear múltipla, correlacionando a temperatura de início de transformação martensítica, com o tamanho de grão austenítico e a taxa de resfriamento para o aço em estudo. Acredita-se que os resultados do presente estudo são dados de base que poderão contribuir para o melhor entendimento metalúrgico da zona termicamente afetada deste aço por processos de soldagem e até mesmo no possível planejamento de tratamentos térmicos pós-soldagem, quando se fizer necessário.

Palavras chave: USISAR 80T; Aço microligado; Transformação martensítica; Dilatometria.

ABSTRACT

The USISAR 80T steel is a high strength and low alloy, structural, high hardenable, great weldable steel. This steel is usually used as quenched and tempered and often welded in its applications. The kinetics of athermal martensitic transformation, which is verified for low carbon and low alloy steels, is determined by the chemical composition of the austenite phase, the austenitic grain size and the cooling rate applied. In the context presented and with the objective of contributing to a better understanding of the kinetics of the martensitic transformation of the USISAR 80T steel, the present work has proposed to study, by dilatometry, how it is influenced by the austenitization temperature and the cooling rate. Four austenitization temperatures (920°C, 1000°C, 1150°C and 1300°C) were studied and, for each of them, four cooling rates (25°C/s, 50°C/s, 75°C/s and 100°C/s). Thermodynamic simulations were performed with the Matcalc software in order to evaluate the relative stability of phases and precipitates under equilibrium conditions. There was no significant change in the chemical composition of the austenite phase in the austenitization temperature range studied. The austenitic grain size increased with increasing austenitization temperature and was accompanied by an increase in the martensitic transformation start and end temperatures, M_S and M_f , respectively, and in the average size of the martensite packages. The rate of martensitic transformation was not significantly affected by the austenite grain size. The increase in the cooling rate was accompanied by a decrease of M_S and M_f temperatures and by an increase in the rate of martensitic transformation. A martensitic transformation kinetic model available in the literature showed good agreement with the experimental data of martensite fraction as a function of temperature, allowing the obtaining of constant characteristics of martensitic transformation for each of the studied conditions. Finally, it was possible to obtain an empirical equation, by multiple linear regression, correlating the martensitic transformation start temperature with the austenitic grain size and the cooling rate for the steel under study. It is believed that the results of the present study are base data that may contribute to the better metallurgical understanding of the thermally affected zone of this steel by welding processes and even in the possible planning of post-weld heat treatments when necessary.

Keywords: USISAR 80T; Microalloyed steel; Martensitic transformation; Dilatometry.

1 INTRODUÇÃO

A têmpera é um tratamento térmico de grande aplicabilidade e importância tecnológica na atualidade. Apesar de ser utilizada no meio industrial há muito tempo, a transformação martensítica ainda não é completamente entendida. Vários trabalhos foram desenvolvidos ao longo dos anos com o objetivo de esclarecer os mecanismos e eventos físicos que envolvem a nucleação da martensita, assim como melhor compreender os efeitos de alguns parâmetros operacionais sobre esta transformação, mas, ainda assim, algumas particularidades do evento carecem de entendimento e aprofundamento.

A cinética da transformação martensítica foi investigada em diversos aços e por diferentes autores. Phadhan e Ansell (1978) verificaram que a composição química tem forte influência na cinética da transformação. Brofman e Ansell (1983), Junceda *et al.* (2007) e Yang e Bhadeshia (2008), investigaram a influência do tamanho de grão austenítico sobre a temperatura de início de transformação martensítica e concluíram que a mesma decresce com o decréscimo do tamanho de grão austenítico. Bohemen e Siestma (2014) estudaram a influência do tamanho de grão austenítico no desenvolvimento da transformação martensítica para aços carbono-manganês e concluíram que ele só tem influência sobre a fração de martensita transformada no início da transformação. No caso estudado por Bohemen e Siestma (2014), a fração de martensita transformada se tornou independente do tamanho de grão austenítico para frações transformadas maiores que 15%. Por fim, Gao *et al.* (2014) verificaram, estudando um aço ferrítico 9Cr-1,7W-0,4Mo-Co, que a temperatura de início de transformação martensítica diminui com o aumento da taxa de resfriamento. Além disso, Gao *et al.* (2012) verificaram experimentalmente, para o aço ferrítico supracitado, que a taxa de transformação martensítica em função da fração já transformada aumenta com o aumento da taxa de resfriamento.

O aço estudado neste trabalho foi o USISAR 80T, que se enquadra no grupo dos aços de alta resistência e baixa liga. Esses aços são projetados para apresentar melhor resistência mecânica ou à corrosão atmosférica quando comparados aos aços carbono convencionais. Eles são produzidos de forma a atender a critérios específicos de propriedades mecânicas e não uma determinada composição química. Assim, placas com diferentes espessuras de um aço de alta resistência e baixa liga específico, podem apresentar diferentes composições químicas (SHOBIR, 2011).

O USISAR 80T é, segundo o manual do fabricante, geralmente aplicado para a fabricação de componentes que possuem microestrutura martensítica, possui alta temperabilidade, boa soldabilidade e é frequentemente soldado em suas aplicações. A influência de parâmetros operacionais, como temperatura de austenitização e taxa de resfriamento, sobre a cinética de transformação martensítica e sobre as características microestruturais do aço USISAR 80T, no entanto, ainda não é bem conhecida. Durante a soldagem de aços, devido aos gradientes térmicos impostos ao longo da zona termicamente afetada (ZTA), gradientes composicionais poderão ser criados, gradientes de tamanho de grão austenítico e diferentes regiões da ZTA serão submetidas a diferentes taxas de resfriamento. Em resumo, a cinética de decomposição da austenita poderá sofrer alterações locais, as quais poderão acarretar em diferenças microestruturais ao longo da ZTA, podendo, inclusive, resultar no desenvolvimento de tensões residuais elevadas, que podem prejudicar o desempenho da junta soldada.

É no contexto apresentado e com o objetivo de contribuir para o melhor entendimento da cinética de transformação martensítica no aço em questão, que o presente trabalho se propôs a estudar como ela é afetada pela temperatura de austenitização e pela taxa de resfriamento. Acredita-se que os resultados do presente estudo são dados de base que poderão contribuir para o melhor entendimento metalúrgico da zona termicamente afetada deste aço por processos de soldagem e até mesmo no possível planejamento de tratamentos térmicos pós-soldagem, quando se fizer necessário.

2 OBJETIVOS

Nesta seção serão apresentados os objetivos gerais e específicos da dissertação de mestrado.

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a influência da temperatura de austenitização e da taxa de resfriamento sobre a cinética da transformação martensítica do aço USISAR 80T.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar química e microestruturalmente o aço no estado de entrega;
- Avaliar a influência da temperatura de austenitização sobre a estabilidade das fases presentes, sobre o tamanho de grão austenítico e sobre a cinética de transformação martensítica do aço USISAR 80T;
- Avaliar a influência da taxa de resfriamento sobre a cinética de transformação martensítica do aço USISAR 80T;
- Avaliar a eficiência de modelos cinéticos disponíveis na literatura para modelar as curvas de fração de martensita em função da temperatura.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentado o embasamento teórico para a discussão do trabalho.

3.1 Aços de Alta Resistência e Baixa Liga

Os aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) são projetados para apresentar melhores propriedades mecânicas e/ou melhor resistência à corrosão atmosférica do que os aços carbono convencionais. Esses aços são, ao contrário do usual, projetados para atender certos requisitos de propriedades mecânicas para aplicações específicas, e não uma determinada composição química. Assim sendo, a composição química de um determinado aço desse grupo pode variar para diferentes espessuras do produto desejado, de forma a atender a critérios definidos pelas propriedades mecânicas (SKOBIR, 2011).

Uma característica comum a eles é o baixo teor de carbono, geralmente entre 0,05% e 0,25% em peso, propiciando uma melhor soldabilidade quando comparados a outros aços na mesma faixa de resistência mecânica. O teor de manganês é geralmente menor que 2% em peso e pequenas adições de cromo, níquel, molibdênio, cobre, nitrogênio, vanádio, nióbio, e titânio são utilizados em variadas combinações. Skobir (2011) destaca que os elementos adicionados promovem aumento da resistência mecânica por meio da formação de carbonetos, nitretos e carbonitretos estáveis. Além disso, segundo Bhadeshia e Honeycombe (2006), as fases precipitadas possuem um papel fundamental na laminação controlada de aços microligados, sendo esse um processo por meio do qual a resistência mecânica é fortemente influenciada devido ao refino do tamanho de grão. Por fim, os elementos adicionados também influenciam a temperabilidade dos aços. Segundo Skobir (2011), os fatores que motivaram o desenvolvimento dos ARBL durante a década de 1960, foram:

- Redução de custos;
- Benefícios operacionais e de transporte devido à diminuição do peso das peças produzidas (redução de espessura de parede);
- Melhor soldabilidade quando comparados com aços carbono convencionais da mesma faixa de resistência mecânica.

O aço estudado neste trabalho foi o USISAR 80T, produzido pela Empresa USIMINAS. O manual do fabricante destaca o aço supracitado como sendo de alta resistência mecânica e boa soldabilidade, com a possibilidade de sua aplicação com elevado desempenho em caldeiras e em vasos de pressão. O limite de escoamento deste aço é de no mínimo 700MPa e

o de resistência varia entre 760MPa e 950MPa. Por fim, esse aço é fornecido na forma temperado e revenido.

A Figura 3.1, extraída do trabalho de Viana (2015), apresenta a microestrutura do aço USISAR 80T temperado e revenido. Nesse caso o aço foi aquecido a 910°C por um tempo de 30 minutos. Posteriormente o aço foi temperado em água, aquecido a 600°C por 190 minutos e resfriado ao ar.

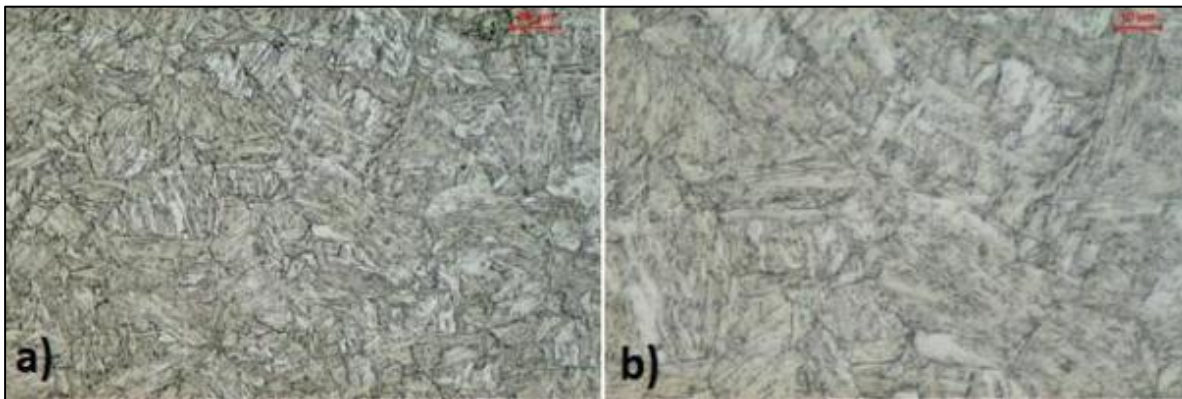


Figura 3.1: Microestrutura do material USISAR 80T, temperado e revenido, obtida por microscopia ótica com aumento de a) 500x e b) 1000x. Ataque Nital 4% por 15 segundos.

3.2 Efeito da Temperatura Sobre as Solubilidade de Elementos Microligantes

É comum a adição de elementos formadores de carbonetos ou nitretos aos aços com o propósito de formar precipitados que atuam inibindo o crescimento de grão austenítico prévio ou promovendo endurecimento por precipitação.

O particionamento de um elemento de liga entre a solução e o precipitado é controlado pelo produto de solubilidade, que é dado pela Equação 3.2.1.

$$\log k_s = \log[M][X] = A - B/T \quad (3.2.1)$$

Onde, segundo Lagneborg *et al.* (1999), $[M]$ representa a concentração em massa do metal formador do carboneto ou nitreto em solução, $[X]$ a concentração em massa de carbono ou nitrogênio em solução, A e B são constantes associadas à entalpia, $T(K)$ é a temperatura absoluta e k_s é uma constante de equilíbrio denominada produto de solubilidade. Quanto maior o produto de solubilidade, maior a fração do elemento de liga presente em solução.

Equações como a 3.2.1 estão disponíveis na literatura para diversos elementos químicos e ajudam a estimar a estabilidade dos precipitados em função da temperatura. A Tabela 3.1 lista essas equações para alguns carbonetos e nitretos que poderão ocorrer na fase austenita para o aço USISAR 80T.

Tabela 3.1: Produtos de solubilidade para alguns carbonetos e nitretos na fase austenita.

$\log([Nb][C]) = -7900/T + 3,42$	Wang (1990)	(3.2.2)
$\log([Nb][N]) = -8500/T + 2,80$	Wang (1990)	(3.2.3)
$\log([Ti][C]) = -7000/T + 2,75$	Wang (1990)	(3.2.4)
$\log([Ti][N]) = -8000/T + 0,32$	Wang (1990)	(3.2.5)
$\log([V][N]) = -8300/T + 3,46$	Wang (1990)	(3.2.7)
$\log([Mo][C]) = -523/T + 1,29$	Pavlina <i>et al.</i> (2012)	(3.2.8)
$\log([Mo][C]^{0,5}) = -2814/T + 3,04$	Pavlina <i>et al.</i> (2012)	(3.2.9)

A Figura 3.2 ilustra como os produtos de solubilidade de alguns carbonetos e nitretos variam com o inverso da temperatura nas fases austenita e ferrita.

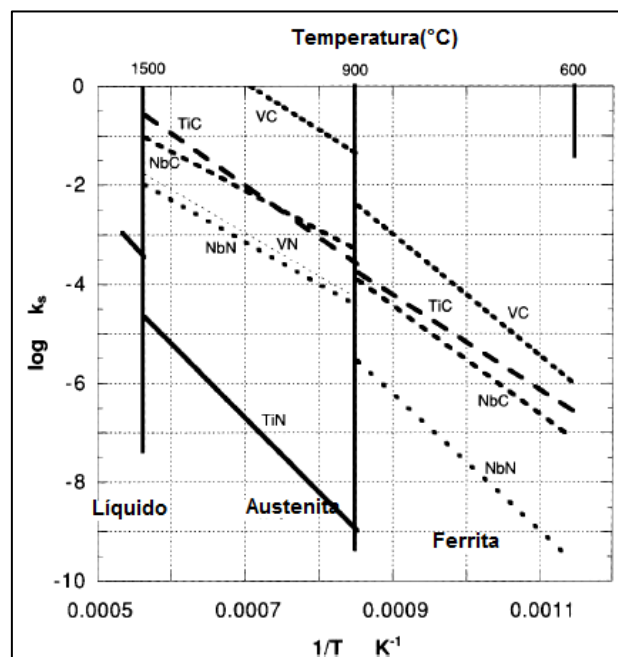


Figura 3.2: Variação dos produtos de solubilidade de alguns carbonetos e nitretos nas fases austenita e ferrita com o inverso da temperatura. Adaptado de Skobir (2011).

Porém, segundo Lagneborg *et al.* (1999), várias equações estão disponíveis na literatura para alguns compostos, como: VC, VN, NbC, TiN e AlN. O autor destaca ainda que diferenças expressivas nos resultados obtidos, de até 150°C em alguns casos, podem ocorrer quando a solubilidade de um determinado composto, em um sistema específico, é avaliada por meio da aplicação dos diferentes modelos disponíveis na literatura. Além disso, Lagneborg *et al.* (1999) destacam que a análise da solubilidade em termos de produtos de solubilidade assumem de forma implícita que os coeficientes de atividade dos elementos de liga, assim como do carbono e nitrogênio, são iguais a unidade. Em outras palavras: a utilização dessas equações exige que os efeitos das interações entre solutos sejam ignorados. Por fim deve-se ressaltar, segundo Lagneborg *et al.* (1999), que os carbonetos e nitretos não são estequiométricos e que suas composições podem variar quando precipitados nos aços. Segundo Wang (1990), a cinética de precipitação de alguns precipitados pode ser alterada caso já exista em solução algum precipitado com a mesma estrutura cristalina e parâmetros de rede similares, que funcionaria como um núcleo. O autor cita como exemplo que as partículas de TiN podem atuar como núcleos para a precipitação de V(C,N).

Segundo Xu *et al.* (2010), a solubilidade geralmente decresce na sequência: carbonetos, nitretos, sulfetos e óxidos, sendo que dentro de cada grupo ela varia de acordo com o metal presente no composto. Lagneborg *et al.* (1999) também ressaltam que a precipitação de uma fase depende da existência de uma força motriz que seja favorável à sua ocorrência, ou seja, do abaixamento da energia livre de Gibbs do sistema. Assim sendo, a solubilidade de um elemento químico é dependente da fase matriz na qual ele se encontra inserido.

Segundo Bhadeshia e Honeycombe (2006), as partículas dos precipitados são usualmente encontradas nos contornos de grão, pois uma interação ocorre entre elas e os contornos. Uma pequena parte do contorno de grão é então substituída pela partícula de precipitado e a energia interfacial garante uma configuração estável. Quando o contorno de grão tenta se mover para longe das partículas, a energia local aumenta e conseqüentemente um arraste é exercido pelas partículas sobre o contorno.

A inibição do crescimento de grão austenítico requer que as partículas precipitadas presentes na matriz metálica sejam pequenas e apresentem alta fração volumétrica. Bhadeshia e Honeycombe (2006) ainda acrescentam que os precipitados não devem se dissolver completamente mesmo nas altas temperaturas de trabalho, de forma a impedir o crescimento do grão austenítico. Um exemplo de bom refinador de grão, segundo Wang (1990), é o TiN, que minimiza o crescimento de grão austenítico mesmo nas altas temperaturas da zona

termicamente afetada por um processo de soldagem, por exemplo. Igualmente importante, segundo Bhadeshia e Honeycombe (2006), é a presença em solução de elementos formadores de carbonetos/nitretos nas temperaturas de austenitização desses aços, de forma que a precipitação ocorra durante a etapa de laminação controlada, impedindo assim que ocorra o crescimento exagerado dos grãos após a recristalização.

3.3 Martensita

Segundo Meyers e Chawla (1981), o tratamento térmico de têmpera do aço é um processo conhecido a mais de 3000 anos, tendo como produto a martensita que é o nome dado a qualquer produto de uma transformação na qual uma fase estável em altas temperaturas é resfriada bruscamente sem que haja tempo para a formação de produtos difusionais.

Meyers e Chawla (1981) ilustram que a transformação martensítica está presente em vários sistemas, como: metais puros, soluções sólidas, compostos intermetálicos e materiais cerâmicos. A Tabela 3.2 ilustra alguns sistemas nos quais a transformação martensítica foi verificada.

Tabela 3.2: Alguns sistemas onde a transformação martensita está presente e as respectivas mudanças de estruturas cristalinas verificadas entre a fase matriz e a fase produto.

Sistema	Mudança estrutural
Fe-Ni	CFC→CCC
Fe-C, Fe-Ni-C, Fe-Cr-C e Fe-Mn-C	CFC→TCC
In-Tl, Mn-Cu	CFC→TFC
Cu-Zn, Cu-Sn	CCC→TFC

Fonte: Adaptada de Meyers e Chawla (1981).

A transformação martensítica, segundo Meyers e Chawla (1981), consiste num processo de acomodação em que a fase estável em alta temperatura se distorce dando origem a uma fase metaestável. De acordo com Porter (2009), nesse tipo de transformação os átomos de soluto experimentam uma mudança de posição menor que a distância interatômica e pelo fato de o movimento se dar de forma cooperativa, ele é denominado displacivo ou por

cisalhamento. Por outro lado, nas reações difusionais em que os átomos se movimentam de forma aleatória, o movimento é denominado reconstutivo.

Nos aços, a transformação martensítica clássica se dá por meio do resfriamento brusco da austenita (CFC), dando origem à martensita (TCC). Por ser uma transformação que ocorre fora do equilíbrio, a martensita não é representada no diagrama ferro-cementita. A Figura 3.3 ilustra as células unitárias das supracitadas fases.

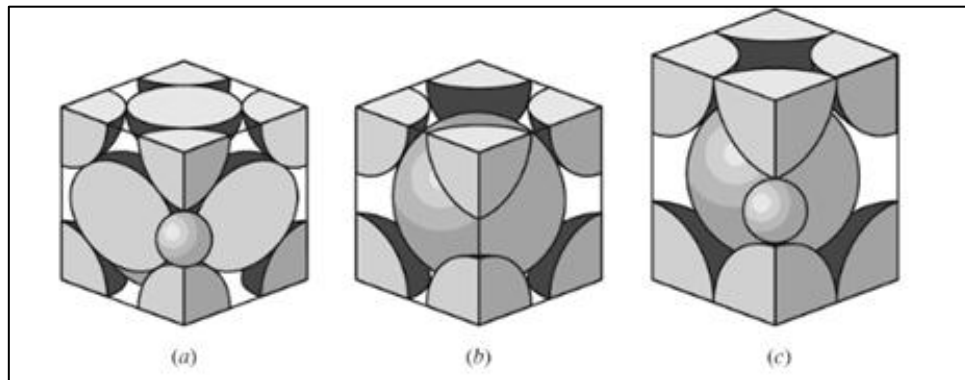


Figura 3.3: Estruturas Cristalinas; (a) Austenita (CFC). (b) Ferrita (CCC). (c) Martensita (TCC) (Totten *et al.* 2002).

Segundo Krauss (1999), a martensita é, no caso do aço, uma solução sólida supersaturada de carbono na ferrita. Caso o resfriamento se desse de forma lenta, o produto da reação seria, no caso de um aço carbono, ferrita e cementita.

3.4 Nucleação Martensítica

A nucleação martensítica é um processo ainda não muito bem entendido nas ligas ferrosas. A dificuldade de entendimento do processo advém do fato de que a velocidade de nucleação é muito alta, assim como a velocidade de crescimento que é comparável à velocidade do som no metal. Segundo Porter (2009), uma placa de martensita atinge seu tamanho máximo num intervalo de tempo entre 10^{-5} a 10^{-7} segundos.

A transformação martensítica é acompanhada de uma variação da energia do sistema, que deve diminuir para que o processo seja espontâneo. A energia livre de natureza química da fase austenita, e da fase fim, martensita, são funções apenas da temperatura, tendo em vista que a transformação martensítica é um processo adifusional. Desta forma, existe uma temperatura T_0 na qual a energia livre da fase austenita é igual a energia livre da fase

martensita, ou seja, $G^\gamma = G^{\alpha'}$. No entanto, a transformação não tem início na temperatura T_0 e sim numa temperatura $M_S < T_0$. A Figura 3.4 ilustra esse raciocínio.

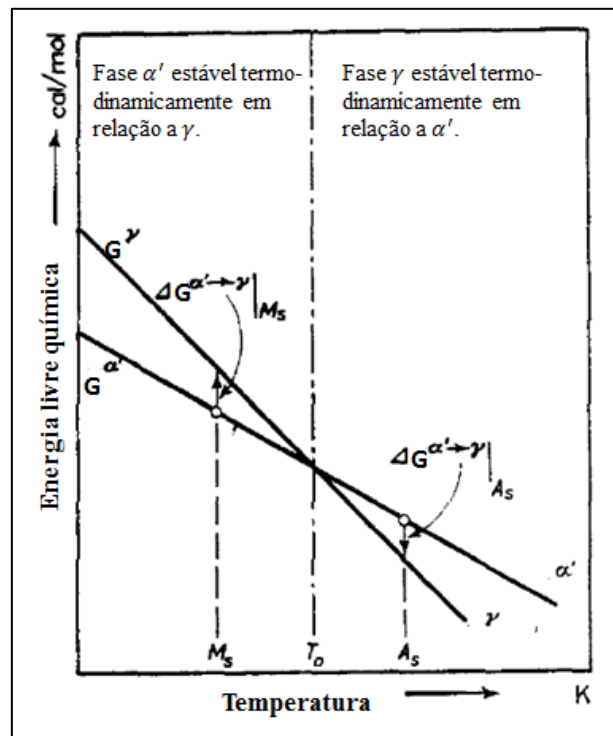


Figura 3.4: Variação de energia livre de Gibbs das fases austenita e martensita com a temperatura. Adaptada de KAUFMAN e COHEN (1958).

Esse super-resfriamento é necessário devido a presença de energias contrárias à ocorrência da transformação martensítica e que devem ser compensadas por uma variação da energia química maior em módulo do que a soma de tais energias. Nessas circunstâncias, o balanço energético pode ser escrito como apresenta a inequação 3.4.1.

$$\Delta G_C^{\gamma \rightarrow \alpha'} + \Delta F^{\gamma \rightarrow \alpha'} + \Delta S^{\gamma \rightarrow \alpha'} + \Delta D^{\gamma \rightarrow \alpha'} < 0 \quad (3.4.1)$$

Onde $\Delta G_C^{\gamma \rightarrow \alpha'}$ é a variação energia de natureza química, $\Delta F^{\gamma \rightarrow \alpha'}$ é a variação de energia devido à deformação elástica da austenita remanescente de forma a acomodar a expansão volumétrica que acompanha a transformação martensítica, $\Delta S^{\gamma \rightarrow \alpha'}$ é a variação de energia devido à criação da interface austenita/martensita e $\Delta D^{\gamma \rightarrow \alpha'}$ é a variação de energia necessária para cisalhar a rede austenítica de forma a produzir um núcleo de martensita.

Diferentes teorias foram propostas para explicar o fenômeno de nucleação da martensita. Segundo Porter (2009), existem muitas evidências de que a nucleação seja heterogênea. Segundo Bohemen (2014), é comumente aceito que os contornos de grãos austeníticos não representam locais preferencias à nucleação martensítica. Olson e Cohen (1976) propuseram um mecanismo no qual a fase martensita se originaria a partir de uma falha de empilhamento produzida a partir de um defeito pré-existente. A falha de empilhamento representaria um núcleo da nova fase que cresceria com o aumento do super-resfriamento. Segundo Olsen e Cohen (1976), a taxa de diminuição da energia do sistema que contém a falha de empilhamento é proporcional ao tamanho dela, de forma que aquelas que apresentam um tamanho maior exigem menor super-resfriamento para que a transformação martensítica ocorra, ou seja, a temperatura de início de transformação martensítica aumenta quando a energia de falha de empilhamento diminui. A energia de uma falha de empilhamento por unidade de área da falha (no plano da falha) para uma falha composta por n planos de espessura, segundo Olsen e Cohen (1976), pode ser escrita como ilustra a Equação 3.4.2.

$$\beta = n\rho_A \left(\Delta G_C^{\gamma \rightarrow \alpha'} + E^{Deformação} \right) + 2\varphi(n) \quad (3.4.2)$$

Onde β representa a energia da falha de empilhamento, ρ_A é a densidade de átomos num plano compacto em mols por unidade de área, $\Delta G_C^{\gamma \rightarrow \alpha'}$ e $E^{Deformação}$ são quantidades molares que representam, respectivamente, a variação de energia livre química e energia devida a deformação elástica da rede e $\varphi(n)$ é a energia livre por unidade de área da interface entre a partícula e a matriz. A Figura 3.5 ilustra a variação da energia de falha de empilhamento com a temperatura para falhas de diferentes tamanhos. T_0^{coh} é uma temperatura na qual as falhas de empilhamento, independente de seus tamanhos, apresentam a mesma energia igual a 2φ . Segundo Olsen e Cohen (1976), para que a transformação martensítica seja atérmica a energia de falha de empilhamento deverá ser baixa.

Outro fator que deve ser considerado é o fenômeno conhecido como autocatálise: a formação das unidades martensíticas é acompanhada pela inserção de defeitos, como discordâncias, na austenita remanescente. Esses defeitos atuam como locais propícios à nucleação de novos cristais na fração remanescente da fase austenita. Esses defeitos possuem diferentes energias de ativação e, conseqüentemente, são ativados em diferentes graus de superresfriamento. A consideração desse fator é crucial para explicar a cinética de transformação martensítica, uma vez que a densidade inicial de sítios propícios à nucleação é

muito pequena. A nucleação dos novos cristais de martensita ocorre na proximidade de cristais já formados, evidenciando o papel da autocatálise na transformação (BHADESHIA e KLAN, 1990).

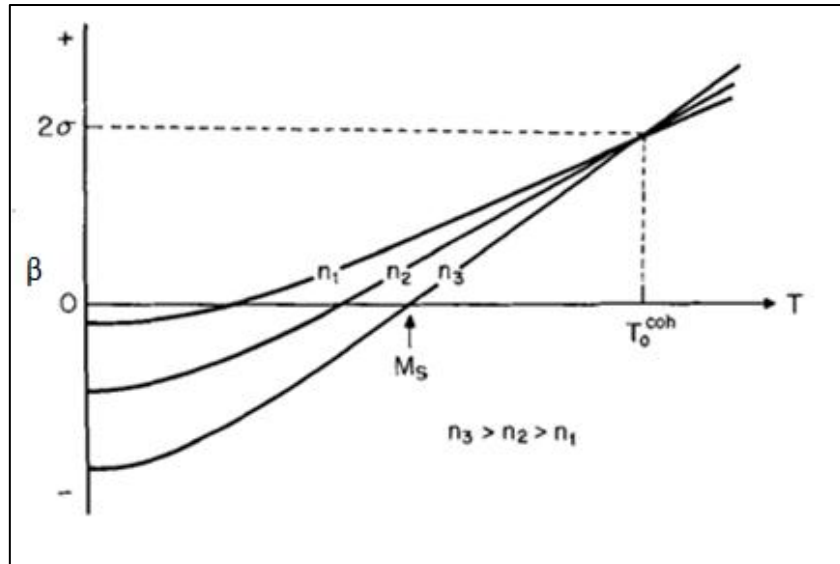


Figura 3.5: Influência do tamanho da falha de empilhamento na energia de falha de empilhamento. OLSEN e COHEN (1976).

3.5 Temperabilidade

A temperabilidade é a capacidade de um aço formar martensita quando temperado e é avaliada em termos da profundidade da camada martensítica formada a partir da superfície da peça. Segundo Bhadeshia e Honeycombe (2006), os fatores que influenciam a temperabilidade são: dimensões da peça, tamanho de grão austenítico, composição química da fase austenita, homogeneidade da austenita e presença de inclusões não metálicas e carbonetos não dissolvidos.

De acordo com Bhadeshia e Honeycombe (2006), para que a transformação martensítica ocorra, a taxa de resfriamento imposta à austenita deve ser alta o suficiente para limitar a ocorrência de processos difusionais, de forma que a temperabilidade aumenta com o deslocamento para a direita da curva de início de decomposição da austenita em ferrita e cementita nos diagramas TTT (Tempo Temperatura Transformação) e TRC (Transformação em Resfriamento Contínuo). A Figura 3.6 ilustra exemplos dos supracitados diagramas para um aço 45 M 5.

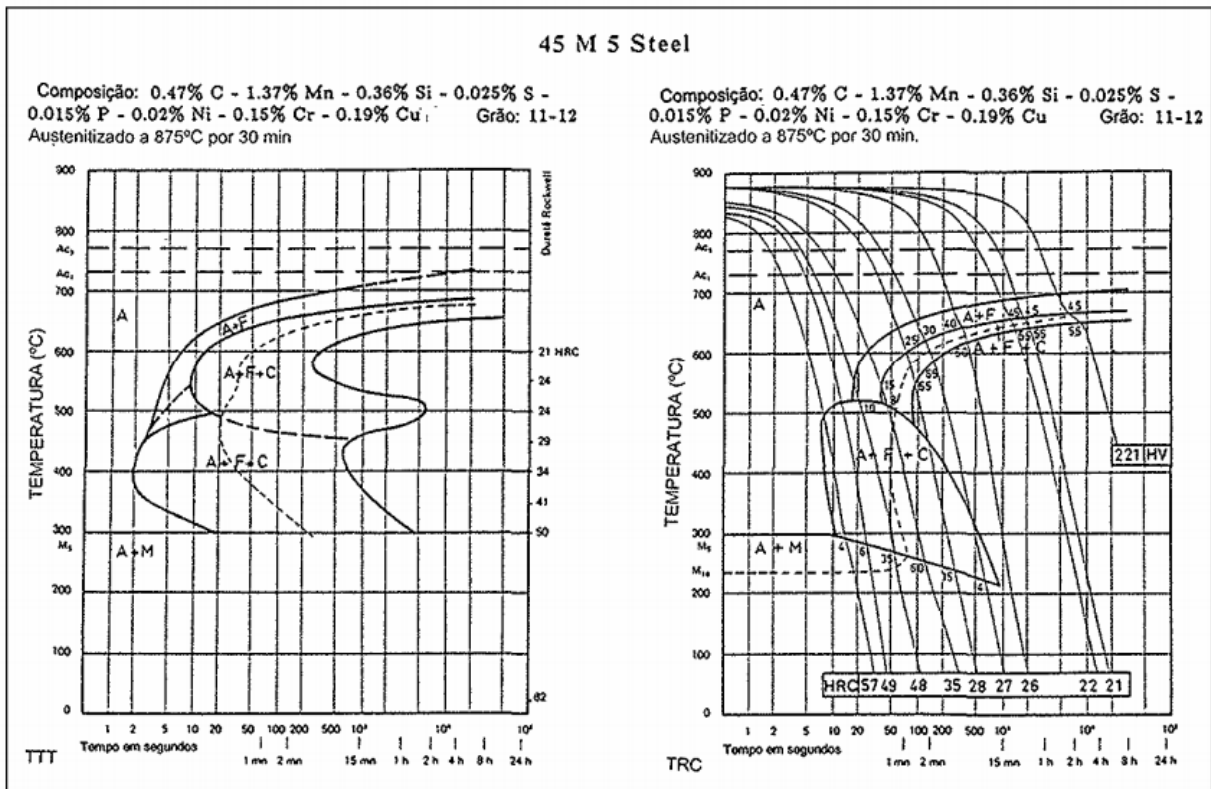


Figura 3.6: Diagrama TTT e TRC do aço 45 M 5, similar ao SAE 1548M (CRUZ, 2005).

Como no resfriamento de uma peça o centro geralmente é submetido a uma menor taxa de resfriamento, a temperabilidade do aço está diretamente relacionada com a espessura da camada martensítica obtida. Num material com maior temperabilidade, o centro da peça pode ser resfriado numa taxa mais lenta e ainda assim não atingir a curva de decomposição da austenita em ferrita e cementita. Os contornos de grãos austeníticos representam sítios preferenciais para a nucleação das fases ferrita e cementita, de forma que a diminuição da densidade de contornos de grãos disponíveis (aumento do tamanho de grão austenítico) acarreta, por consequência, um aumento da estabilidade da fase austenita, ou seja, da temperabilidade do aço. Inclusões também podem representar locais preferenciais para a nucleação de nódulos perlíticos, diminuindo assim a temperabilidade (KRAUSS, 2005).

A temperabilidade das ligas ferrosas também é afetada pela adição de elementos de liga. Eles podem ser classificados em gamagêneos e alfavagêneos. Sob o ponto de vista termodinâmico, os elementos gamagêneos tendem a aumentar a estabilidade da fase austenita, enquanto que os elementos alfavagêneos tendem a aumentar a estabilidade da fase ferrita, aumentando e diminuindo a temperabilidade, respectivamente. Porém, devido ao aumento da dificuldade para que os átomos de ferro se difundam, toda adição de elementos de liga acaba

por aumentar a temperabilidade do ponto de vista cinético (BHADESHIA e HONEYCOMBE, 2006). A Tabela 3.3 apresenta alguns elementos gamagêneos e alguns alfafêneos

Tabela 3.3: Elementos gamagêneos e alfafêneos em ligas ferrosas.

Ferritizante			Austenitizante	
Cr	Mo	Ti	Ni	Cu
Si	Al	Nb	C	N
V	W	B	Mn	Co

Fonte: Bhadeshia e Honeycombe (2006).

3.6 Cinética de Transformação Martensítica

No que se refere à transformação martensítica, ela pode ocorrer de três modos em ligas ferrosas tratadas termicamente: atérmica, isotérmica e por explosão, sendo o modo de ocorrência dependente da composição química da liga. Segundo Bohemen e Siestma (2014), apesar da existência de algumas características comuns entre esses modos de ocorrência da transformação martensítica, não existe uma teoria cinética que os unifique. A Figura 3.7 apresenta desenhos esquemáticos dos tipos de transformações martensíticas típicos observáveis em ligas ferrosas tratadas termicamente.

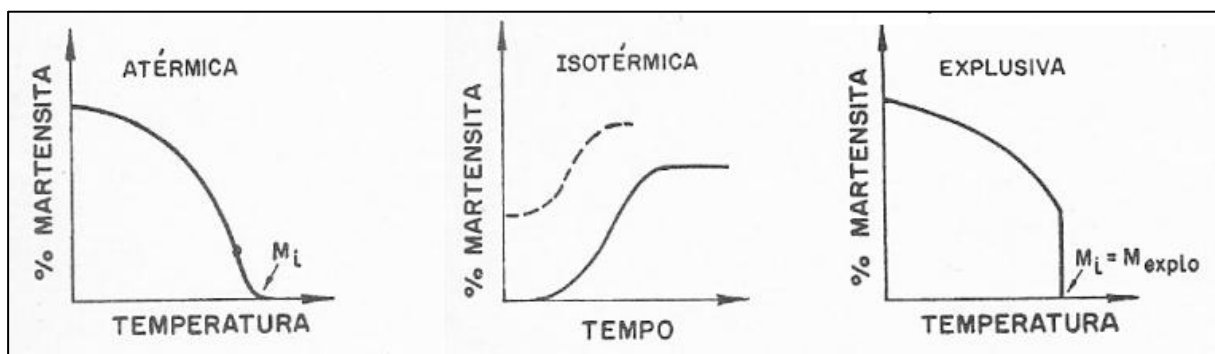


Figura 3.7: Desenhos esquemáticos de tipos de transformações martensíticas típicas observáveis em ligas ferrosas tratadas termicamente. Adaptada de Guimarães (1981).

A transformação atérmica é caracterizada por um aumento da fração martensítica de forma gradual com o aumento do super-resfriamento e é observada nos aços carbono baixa

liga. A velocidade de crescimento dos cristais, nesse caso, é independente do tempo. Esse é o modo de transformação esperado para um aço microligado. Destaca-se que nesse texto, a não ser que seja dito o contrário, sempre que for utilizado o termo “transformação martensítica”, estar-se-á referindo ao modo atérmico da transformação.

A transformação isotérmica ocorre numa temperatura específica e nesse caso com ativação térmica. Essa transformação é característica de ligas ferrosas com alta concentração de níquel, acontece geralmente em temperaturas sub-zero e pode ser precedida por uma transformação de parte da austenita em martensita de forma atérmica ou por explosão.

O modo de transformação por explosão ocorre quando uma grande quantidade de martensita é formada num intervalo de tempo muito pequeno, da ordem de milissegundos. A fração martensítica transformada nesse caso pode variar desde pequenas frações volumétricas até mais de 50% em volume. Segundo Bohemen e Sietma (2014) esse modo de transformação é considerado um caso extremo de autocatálise.

3.6.1 Efeito de Elementos de Liga na Cinética da Transformação Martensítica

O critério termodinâmico para que a transformação martensítica tenha início é expresso pela inequação 3.4.1, segundo o qual as energias contrárias a ocorrência da transformação martensítica (soma das energias dispendidas para cisalhar a austenita de forma a produzir e fazer crescer um cristal de martensita, para deformar a austenita remanescente de forma a acomodar a expansão volumétrica que acompanha a transformação martensítica e da energia dispendida para criar interfaces entre os cristais de martensita), devem ser superadas pela energia química, representada pela diferença de energia livre de Gibbs entre as fases austenita e martensita.

A adição de elementos de liga faz, no entanto, com que a diferença de energia livre entre as fases austenita e martensita mude em relação à situação em que se considera somente a presença de ferro puro no sistema em estudo. A Equação 3.6.1. ilustra isso.

$$\Delta(\Delta G_C) = [\Delta G_C^{Y \rightarrow \alpha'}]_{FeM} - [\Delta G_C^{Y \rightarrow \alpha'}]_{Fe} \quad (3.6.1.)$$

Onde $[\Delta G_C^{Y \rightarrow \alpha'}]_{FeM}$ e $[\Delta G_C^{Y \rightarrow \alpha'}]_{Fe}$ representam as variações de energia livre de Gibbs para um sistema composto por ferro e um elemento de liga e para um sistema composto apenas por ferro, respectivamente. $\Delta(\Delta G_C)$ representa a diferença de energia livre de Gibbs decorrente da adição do elemento de liga.

Já a contribuição de natureza não química é dada pela soma da energia necessária para criar a interface martensita/austenita, da energia necessária para mover a interface de transformação de forma que as unidades martensíticas formadas cresçam e da energia necessária para deformar a austenita remanescente de forma a acomodar a expansão volumétrica decorrente da transformação martensítica. A adição de elementos de liga conduz a formação de uma solução sólida que por sua vez possui maior resistência à deformação que o ferro puro. O aumento da estabilidade da fase austenita faz com que as energias necessárias para mover a interface austenita/martensita e para acomodar a deformação elástica causada pela transformação martensítica cresçam e, conseqüentemente, M_s diminui.

Os elementos químicos presentes na liga podem também se combinar e assim alterar a cinética da transformação. Capdevilla (2003) verificou que a presença de vanádio e nióbio em concentrações adequadas tende a aumentar a temperatura de início de transformação martensítica e isso está relacionado com o teor de carbono na liga. Segundo Capdevila (2003), isso se deve ao papel dos elementos supracitados como fortes formadores de carbonetos, diminuindo assim a atividade do carbono em solução.

Maalekin (2007) ressalta que a maioria dos elementos químicos provoca a diminuição da temperatura de início de transformação martensítica, com exceção do Al e do Co, como mostra a Figura 3.8.

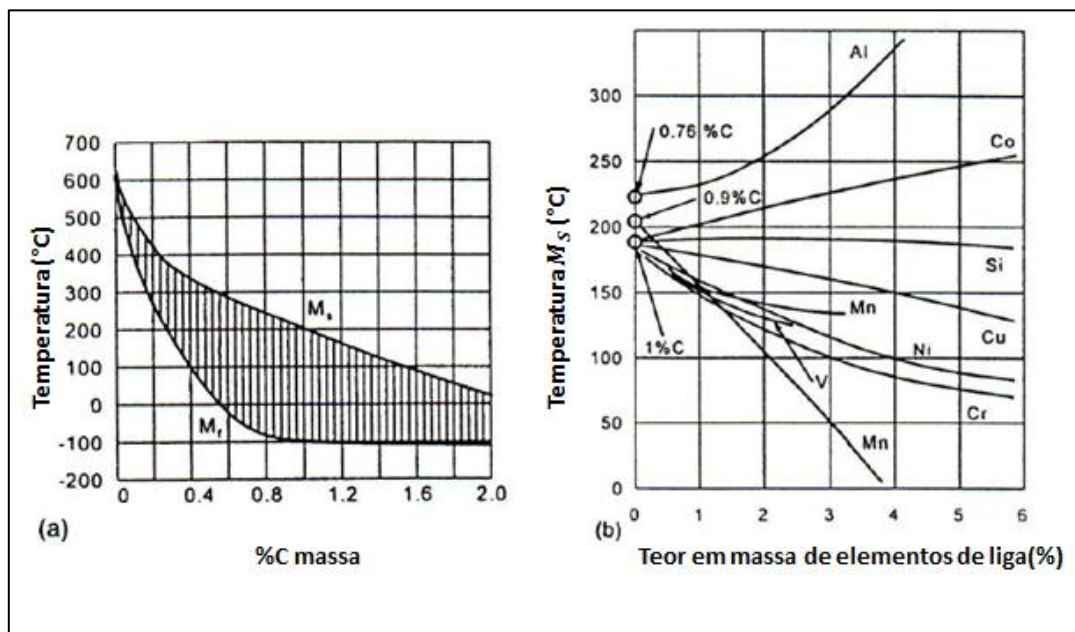


Figura 3.8: a) Influência da concentração de carbono nas temperaturas de início e fim de transformação martensítica e b) Influência da presença de elementos de liga na temperatura de início de transformação martensítica. Maalekin (2007).

A temperatura M_F apresentada é a temperatura na qual a transformação martensítica se completa. Quando a temperatura final de têmpera está situada no intervalo entre M_S e M_F , sendo portanto maior que M_F , haverá a presença de austenita retida.

Devido a forte influência da composição química em M_S para os aços, várias equações empíricas, provenientes de trabalhos estatísticos que fazem uso de regressão linear múltipla, estão disponíveis na literatura para avaliar a temperatura de início de transformação martensítica em função apenas da composição química, como lista a Tabela 3.4. Porém, segundo Capdevila (2003), essas equações costumam fornecer resultados errôneos quando se trata de um aço microligado, como é o caso em estudo, e isso ocorreria por muitas delas não serem válidas na faixa de composição química desses aços. Deve-se considerar ainda que essas equações não levam em conta os efeitos do tamanho de grão austenítico e da taxa de resfriamento sobre M_S , que serão discutidos em capítulos subsequentes.

Tabela 3.4: Equações empíricas de temperatura de início de transformação martensítica em função da composição química. Liu *et al.* (2001).

$M_S = 499 - 308\%C - 32,4\%Mn - 27\%Cr - 16,2\%Ni - 10,8\%Si - 10,8\%W$	(3.6.2)
$M_S = 499 - 324\%C - 32,4\%Mn - 27\%Cr - 16,2\%Ni - 10,8\%Si - 10,8\%Mo - 10,8\%W$	(3.6.3)
$M_S = 538 - 350\%C - 37,7Mn - 37,7Cr - 18,9Ni - 27Mo$	(3.6.4)
$M_S = 499 - 292\%C - 32,4\%Mn - 22\%Cr - 16,2\%Ni - 10,8\%Si - 10,8\%Mo$	(3.6.5)
$M_S = 561 - 474\%C - 33\%Mn - 17\%Cr - 17\%Ni - 21\%Mo$	(3.6.6)
$M_S = 539 - 423\%C - 30,4\%Mn - 12,1\%Cr - 17,7\%Ni - 7,5\%Mo$	(3.6.7)
$M_S = 550 - 361\%C - 39\%Mn - 20\%Cr - 17\%Ni - 5\%Mo - 5\%W - 35\%V - 10\%Cu - 30\%Al$	(3.6.8)
$M_S = 538 - 317\%C - 33\%Mn - 28\%Cr - 17\%Ni - 11\%Si - 11Mo - 11\%W$	(3.6.9)

A taxa de transformação, de acordo com Phadham e Ansell (1978), também é dependente da composição química da fase austenita, pois ela depende da taxa de variação com a temperatura da diferença de energia livre de Gibbs entre as fases austenita e martensita e da energia de deformação da austenita remanescente (energia de deformação volumétrica + energia de deformação cisalhante).

3.6.2 Efeito da Temperatura de Austenitização na Cinética de Transformação Martensítica

Segundo Unemoto e Owen (1974) *apud* Brofman e Ansell (1983), a temperatura de austenitização não tem influência direta sobre a cinética da transformação martensítica. O experimento conduzido por Brofman e Ansell (1983) consistiu na realização de um tratamento térmico em duas etapas em ligas Fe-Ni e Fe-Ni-C. Os autores austenitizaram as amostras em altas temperaturas de forma a produzir grãos grosseiros e posteriormente mantiveram as amostras por um intervalo de tempo numa temperatura mais baixa. Por fim, as amostras foram temperadas. Eles observaram que a temperatura de início de transformação martensítica foi independente da temperatura de austenitização utilizada. Atualmente é consenso que as condições de austenitização, em casos em que não houver alteração da composição química da fase austenita devido à dissolução de precipitados previamente presentes, só influenciam M_s por meio do tamanho de grão austenítico, enquanto a taxa de transformação martensítica não é significativamente influenciada.

Segundo Brofman e Ansell (1983), a diminuição do tamanho de grão austenítico prévio acarreta um aumento do limite de escoamento da fase austenítica, como ilustra a Equação de Hall –Petch, 3.6.10.

$$\sigma = \sigma_0 + k \cdot d^{-1/2} \quad (3.6.10)$$

Onde σ é a tensão limite de escoamento, σ_0 e k são valores característicos do material e d o diâmetro do grão.

Por consequência do aumento da energia de natureza mecânica se opondo a ocorrência da transformação, um maior super-resfriamento é necessário de forma que o balanço energético representado pela inequação 3.4.1 seja favorável à ocorrência da transformação, ou seja, a diminuição do tamanho de grão austenítico resultaria na diminuição da temperatura de início de transformação martensítica. Vários autores verificaram isso experimentalmente: Brofman e Ansell (1983), Lee e Lee (2005), Junceda *et al* (2007), Yang e Bhadeshia (2008) e Bohemen e Siestma (2014). A Figura 3.9 ilustra a influência do tamanho de grão austenítico na temperatura de início de transformação martensítica, M_s , para o aço 1,8%Ni-0,80%Cr-0,23%Mo (em peso).

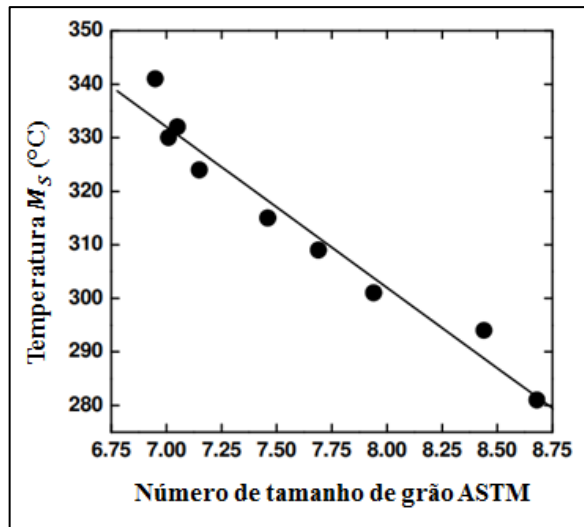


Figura 3.9: Temperatura M_S em função do tamanho de grão austenítico para um aço baixa liga. Lee e Lee (2005)

A diminuição do tamanho de grão austenítico prévio não influencia a energia necessária para cisalhar a rede austenítica de forma a produzir a martensita, pois os cristais de martensita produzidos no processo não ultrapassam os limites determinados pelos contornos de grãos. No entanto, a energia necessária para acomodar a expansão volumétrica decorrente da transformação martensítica aumenta com a diminuição do tamanho de grão austenítico. Isso acontece, segundo Kajiwara (1986), porque a deformação da fração de austenita remanescente de forma a acomodar a expansão volumétrica decorrente da transformação martensítica extrapola os limites definidos pelos contornos de grãos austeníticos. Assim sendo, qualquer barreira que propicie um aumento da resistência à deformação ocasiona um aumento da energia contrária à ocorrência da transformação martensítica.

A taxa de transformação martensítica, por outro lado, é pouco dependente do tamanho de grão austenítico. Isso acontece porque, segundo Bohemen e Siestma (2014), os contornos de grão não representam locais preferenciais para a nucleação de cristais martensíticos. Além disso, apesar da austenita com granulação mais fina possuir, à princípio, maior resistência à deformação, após certa fração transformada essa diferença se torna pouco significativa. Isso ocorre porque os cristais martensíticos provenientes de grãos austeníticos maiores possuem um efeito mais intenso no sentido de aumentar a resistência à deformação da fração da austenita remanescente.

A Figura 3.10 extraída do trabalho de Bohemen e Siestma (2014), ilustra a influência do tamanho de grão austenítico prévio na cinética de transformação martensítica para um aço carbono cuja composição química é dada na Tabela 3.5.

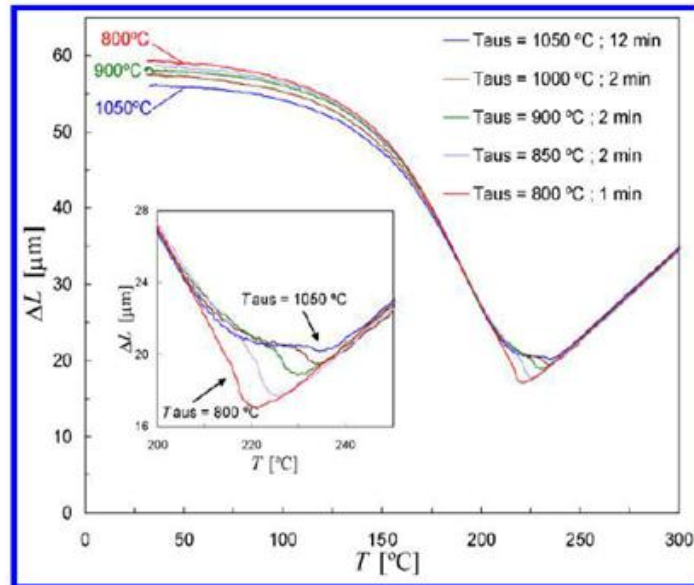


Figura 3.10: Mudança no comprimento em função da temperatura de resfriamento devido a formação de martensita em um aço, cuja composição química é dada na Tabela 3.5, resfriado naturalmente a partir de diferentes temperaturas de austenitização. (BOHEMEN e SIESTMA, 2014).

Tabela 3.5: Composição química do aço Fe-0,80%C estudado por Bohemen e Siestma (2014).

Fe	C	Mn	Si	Ni	Cr	Cu	P	S
Balanco	0,80	0,61	0,3	0,2	0,3	0,23	0,012	0,04

Fonte: Bohemen e Siestma (2014).

A Figura 3.10 indica que a influência do tamanho de grão austenítico sobre M_s foi maior para os menores tamanhos de grãos estudados. Além disso, observa-se que a cinética da transformação é independente do tamanho de grão austenítico no intervalo intermediário das curvas. Por fim, para temperaturas abaixo de cerca de 160°C, as curvas se separam. Isso se deve, segundo Bohemen e Siestma (2014), aos diferentes níveis de deformação plástica verificados para cada tamanho de grão austenítico.

3.6.3 Efeito da taxa de resfriamento na cinética de transformação martensítica

A Figura 3.11 ilustra a influência da taxa de resfriamento na temperatura de início de transformação martensítica para uma liga Fe-0,75%C quando austenitizada a 1040°C por quatro minutos e resfriada em taxas da ordem de milhares de graus Celsius por segundo.

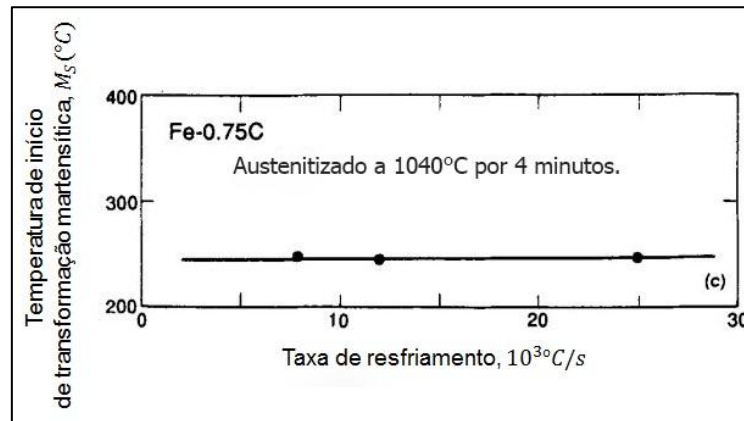


Figura 3.11: Variação da temperatura de início de transformação martensítica, M_S com a taxa de resfriamento para altas taxas de resfriamento. Adaptada de ZHAO (1995).

No caso apresentado pela Figura 3.11, M_S não foi influenciada pela taxa de resfriamento. Segundo Totten (2006), Nishiyama (1978) e Zhao (1995) a temperatura de início de transformação martensítica independe da taxa de resfriamento, para altas taxas de resfriamento.

Segundo Zhao (1995) o intervalo de taxas de resfriamento no qual a transformação martensítica ocorre é delimitado por um limite superior e um limite inferior, \dot{T}_S^M e \dot{T}_i^M , respectivamente. Para taxas de resfriamento acima de \dot{T}_S^M seria possível congelar a estrutura cristalina da fase austenita sem a ocorrência da transformação martensítica. O intervalo de taxas de resfriamento de ocorrência da transformação bainítica, da mesma forma, seria limitado por uma taxa superior e uma taxa inferior de resfriamento, \dot{T}_S^B e \dot{T}_i^B , respectivamente. Entretanto, segundo o autor, \dot{T}_S^B não é necessariamente menor que \dot{T}_i^M , de forma que pode haver um intervalo de taxas de resfriamento em que as transformações martensítica e bainítica ocorrem conjuntamente. De acordo com Zhao (1995), para taxas de resfriamento nas quais a martensita se forma diretamente a partir da austenita original sem ser acompanhada pela formação de bainita, M_S é independente da taxa de resfriamento, como ilustra a Figura 3.11. Para taxas de resfriamento situadas no intervalo em que a martensita se forma conjuntamente à bainita, porém, M_S poderia depender da taxa de resfriamento.

Esse comportamento de M_S em função da taxa de resfriamento, no intervalo de taxas de resfriamento em que a martensita e a bainita se formam conjuntamente, sugere que a composição química da fase austenita seria, nesse intervalo, uma função da taxa de resfriamento. Nesse contexto, as grandezas apresentadas na Equação 3.4.1 seriam afetadas e consequentemente M_S .

Gao *et al.* (2014) estudaram o efeito da temperatura de austenitização e da taxa de resfriamento sobre a temperatura de início de transformação martensítica para um aço ferrítico 9Cr-1,7W-0,4Mo-Co. Os resultados obtidos pelos autores são apresentados na Figura 3.12. As temperaturas de início de transformação martensítica foram determinadas por análise térmica diferencial.

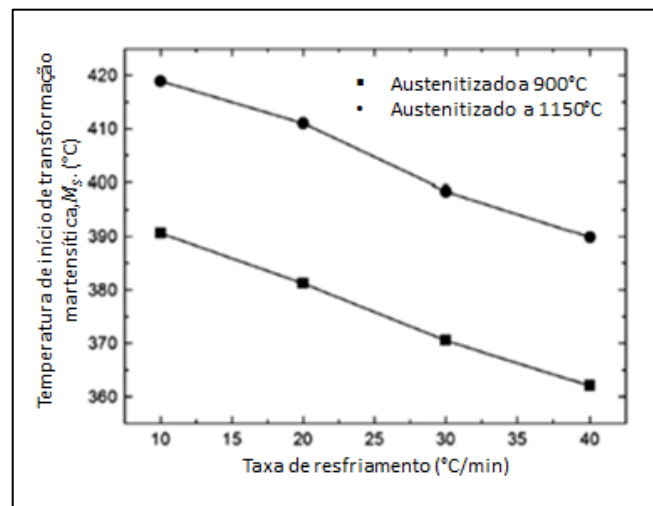


Figura 3.12: Temperatura de início de transformação martensítica, M_S , em função da taxa de resfriamento e da temperatura de austenitização para o aço 9Cr-1,7W-0,4Mo-Co. Adaptado de GAO *et al.* (2014).

Verifica-se que o aumento da taxa de resfriamento é acompanhado da diminuição da temperatura de início de transformação martensítica. Gao *et al.* (2014) justificaram esse resultado apenas com o argumento de que a transformação martensítica é restringida pelo aumento da taxa de resfriamento. No entanto, segundo os autores, o aço 9Cr-1,7W-0,4Mo-Co forma ferrita δ para temperaturas de austenitização da ordem de 1100°C. Além disso, segundo Gao *et al.* (2014) e Gao *et al.* (2012), a migração de elementos químicos através interface $\delta \rightarrow \gamma$ é dependente do tempo e, dessa forma, com o aumento da taxa de resfriamento o sistema tende a um desequilíbrio químico entre os dois lados da supracitada interface. Segundo Gao *et al.* (2012), a diminuição da concentração de elementos de liga na fase austenita faz com que a precipitação de carbonetos, previamente ao início da transformação

martensítica, seja restringida para o supracitado aço ferrítico. Nesse contexto, a composição química da fase austenita na temperatura de início de transformação martensítica, para o aço ferrítico 9Cr-1,7W-0,4Mo-Co, seria afetada pela taxa de resfriamento.

A taxa de resfriamento também influencia a taxa de transformação martensítica. Segundo Gao *et al.* (2012), com o aumento da taxa de resfriamento ocorre um aumento da derivada com relação à temperatura da diferença de energia livre entre as fases austenita e martensita, acarretando num aumento da taxa de nucleação martensítica. Gao *et al.* (2012) observaram esse fenômeno para um aço 9Cr-1,7W-0,4Mo-Co, como mostra a Figura 3.13.

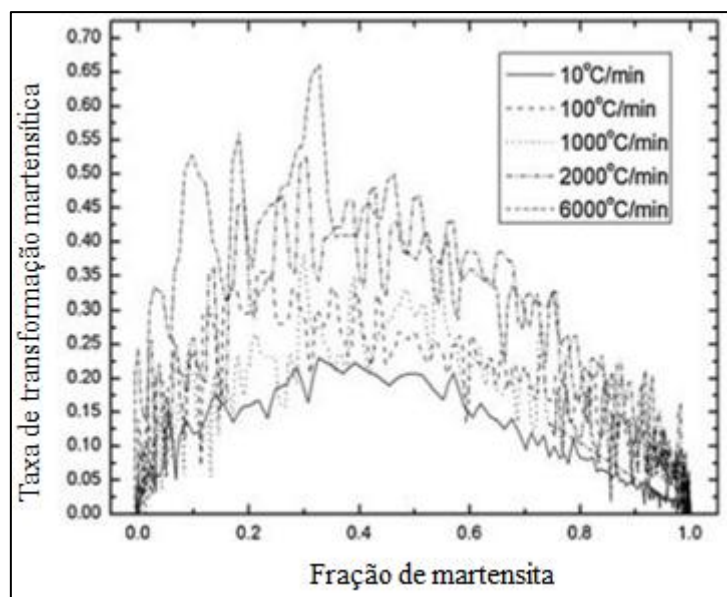


Figura 3.13: Taxa de transformação martensítica, df/dt (s^{-1}), em função da fração de martensita para o aço 9Cr-1,7W-0,4Mo-Co.

3.7 Modelamento Matemático

O modelo cinético mais utilizado para descrever a transformação martensítica atérmica é o que foi proposto por Koistain-Marburger (1959) e que é representado pela Equação 3.8.1.

$$f = 1 - \exp[\alpha_m(M_s - T)] \quad (3.8.1)$$

Onde f representa a fração de martensita, α_m é uma constante de ajuste, M_s a temperatura de início de transformação martensítica e T a menor temperatura alcançada no resfriamento.

Segundo Bohemen e Siestma (2009), o modelo de Koistain-Marburger só é válido quando se conhece como α_m varia com a composição química da fase autenita.

Segundo Magee (1970) *apud* Bohemen *et al.* (2003), a equação de Koistain-Marburger pode ser deduzida teoricamente. Assumindo que o número de novos cristais martensíticos que são formados, (dN), é proporcional ao aumento da energia de natureza química, $d(\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha'})$, devido ao aumento do super-resfriamento, dT , pode-se escrever, como indica a Equação 3.8.2.

$$\frac{dN}{dT} = -C_2 \cdot \frac{d(\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha'})}{dT} \quad (3.8.2)$$

Onde C_2 é uma constante de ajuste. A derivada da fração volumétrica de austenita transformada em martensita em relação a temperatura é então dada pela Equação 3.8.3.

$$\frac{df}{dT} = \Omega \cdot (1 - f) \cdot \frac{dN}{dT} \quad (3.8.3)$$

Onde $(1 - f)$ é a fração de austenita remanescente que ainda poderá sofrer a transformação martensítica e Ω é o volume médio de cada novo cristal formado. Assumindo que Ω , C_2 e $\frac{d(\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha'})}{dT}$ são constantes no intervalo de integração de M_s ($f = 0$) até T e integrando a Equação 3.8.3, obtém-se a equação 3.8.4.

$$\ln(1 - f) = -\Omega \cdot C_2 \cdot \frac{d(\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha'})}{dT} \cdot (M_s - T) \quad (3.8.4)$$

Daí vem que a constante α_m do modelo de Koistain-Marburger (1959) será dada pela Equação 3.8.5.

$$\alpha_m = -\Omega \cdot C_2 \cdot \frac{d(\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha'})}{dT} \quad (3.8.5)$$

No entanto, o volume médio dos cristais de martensita não é necessariamente constante ao longo de toda a transformação. Magee *et al.* (1970) *apud* Bhadeshia e Klan (1990) mostraram experimentalmente que para as ligas Fe-23,8%Ni-0,42%C (em peso) e Fe-28,5%Ni-0,4%C (em peso), que apresentam morfologia em placas, o volume médio dos

cristais de martensita é praticamente independente da fração transformada até frações da ordem de 0,55. No entanto, para frações transformadas maiores o efeito de particionamento tende a ser relevante, e o volume médio dos cristais de martensita tende a diminuir. Segundo Gao *et al.* (2012), o volume médio dos cristais de martensita também decresce com o aumento da fração de martensita para a morfologia em ripas. De acordo com Guimarães (1981), a consideração de volume dos cristais de martensita constante durante toda a transformação martensítica só é válida para granulações finas da fase austenita.

Por outro lado, a consideração de que a derivada da diferença de energia livre de Gibbs entre as fases austenita e martensita com relação a temperatura é constante, parece razoável. Bhadeshia e Klan (1990), calcularam a essa grandeza para o aço 300 M (Fe-0,44%C-1,74%Si-0,67%Mn-1,85%Ni-0,83%Cr-0,39%Mo-0,09%V) contendo uma variedade de concentrações de carbono na fase austenita devido a diversas transformações bainíticas parciais precedendo a transformação martensítica. Segundo os autores, os valores obtidos foram praticamente constantes nos intervalos de ocorrência da transformação martensítica. No entanto, segundo Phadham e Ansell (1978), esse valor pode decrescer para baixas temperaturas.

Guimarães e Rios (2013) propuseram o modelo apresentado pela Equação 3.8.6, que diferentemente do modelo de Koistinen-Marburger, foi obtido teoricamente.

$$f = 1 - \exp\left(Z \frac{(M_S - T)}{T}\right) \quad (3.8.6)$$

Nela os parâmetros M_S e T possuem os mesmos significados que na Equação 3.8.1. Além disso, o parâmetro Z possui significado semelhante àquele apresentado pelo parâmetro α_m na equação 3.8.1. Assim como o modelo de Koistinen-Marburger, o modelo apresentado pela Equação 3.8.6 considera que o volume médio dos cristais de martensita e que a derivada da diferença de energia livre com relação à temperatura entre as fases austenita e martensita são constantes.

Por fim, Lee e Tyne (2012) propuseram o modelo empírico apresentado pela Equação 3.8.7.

$$f = 1 - \exp(\Omega(M_S - T)^c) \quad (3.8.7)$$

Onde os parâmetros M_S e T possuem significados semelhantes àqueles apresentados na Equação 3.8.1. Além disso, o parâmetro Ω possui significado análogo ao parâmetro α_m , da Equação 3.8.1. Por fim, o expoente c é uma constante de ajuste.

Segundo Lee e Tyne (2012) o modelo de Koistinen-Marburger, apresentado pela Equação 3.8.1, apresenta curva em formato próximo a um “C”. Já o modelo apresentado pela Equação 3.87 apresenta formato sigmoidal, ou seja, em “S”. Devido à maior facilidade de nomenclatura, essas terminologias, que já foram utilizadas em casos semelhantes por outros autores, serão utilizadas ao longo deste trabalho.

3.8 Morfologia da martensita em aços

Segundo Krauss (2005) duas morfologias da martensita se destacam em aços carbono tratados termicamente: em ripas e em placas, sendo os intervalos de composição química em que as duas morfologias ocorrem ilustrados na Figura 3.14.

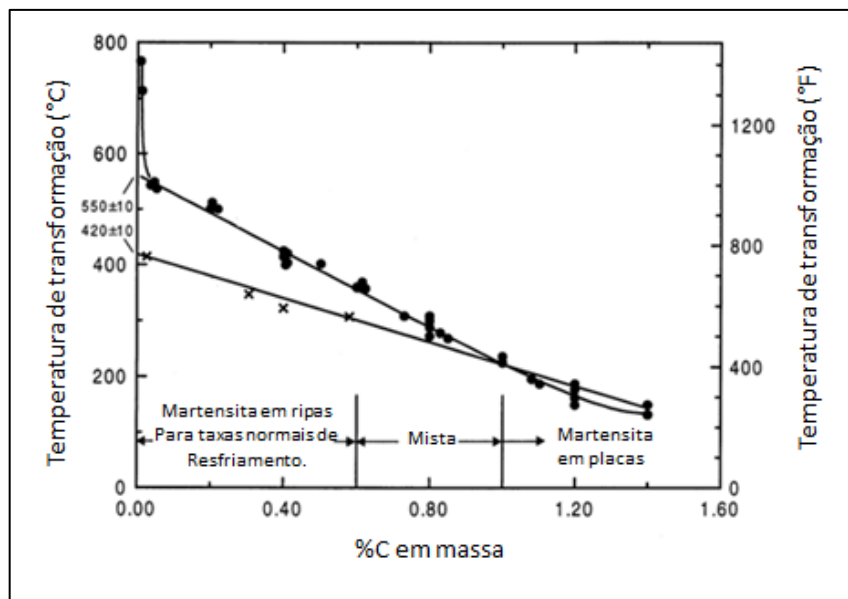


Figura 3.14: Influência da composição química na morfologia da fase martensita. Adaptada de KRAUSS(1999).

A martensita em ripas, segundo Krauss (1999), consiste em empilhamentos de cristais na forma de ripas. Em aços baixo carbono, a maior parte dos cristais num grupo possuem a mesma orientação cristalográfica e esses grupos são denominados blocos. A medida que a concentração de carbono aumenta, os cristais paralelos ou quase paralelos nos grupos podem apresentar diferentes planos de hábito, que são comumente variações dos planos da família

$\{557\}_A$, próximos de planos da família $\{111\}_A$. Esse grupos, que podem ser entendidos como um conjunto de blocos, são denominados pacotes. A Figura 3.15 ilustra as divisões acima descritas e a Figura 3.16 a microestrutura em ripas obtida por microscopia óptica para um aço Fe-0,2%C.

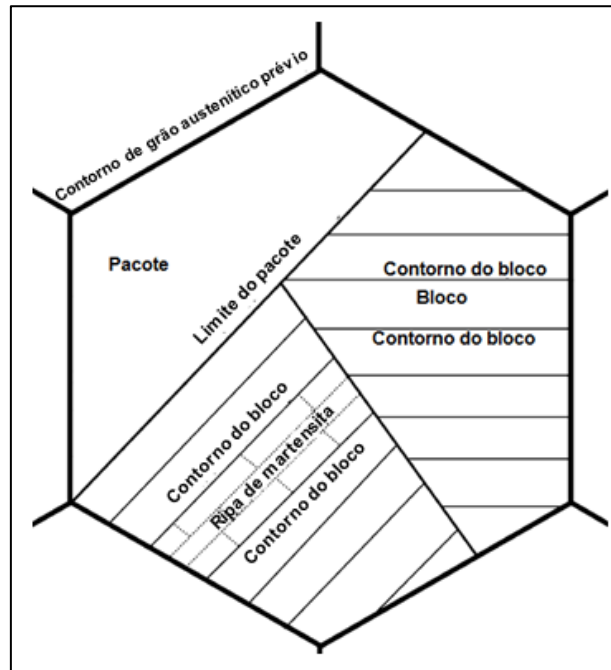


Figura 3.15: Divisão da morfologia da martensita em ripas. Adaptada de Kitahara *et al.* (2006).



Figura 3.16: Micrografia de martensita em ripas no Fe-0,2C. Microscópio ótico. Krauss (1999).

É possível perceber a dificuldade em se distinguir as unidades martensíticas na Figura 3.16. Isso acontece porque, segundo Krauss (2005), grande parte das ripas possuem largura menor que a resolução do microscópio óptico. A Figura 3.17 mostra a frequência com que ocorrem, para o aço representado na Figura 3.16, os cristais com as diferentes larguras. Nesse caso, duas técnicas de preparação de amostras para microscopia eletrônica de transmissão foram utilizadas: folhas finas e réplicas. Observa-se que a maior parte das ripas apresenta largura menor que $0,5\mu\text{m}$, que é o limite do microscópio óptico representado na Figura 3.17 pela linha vertical.

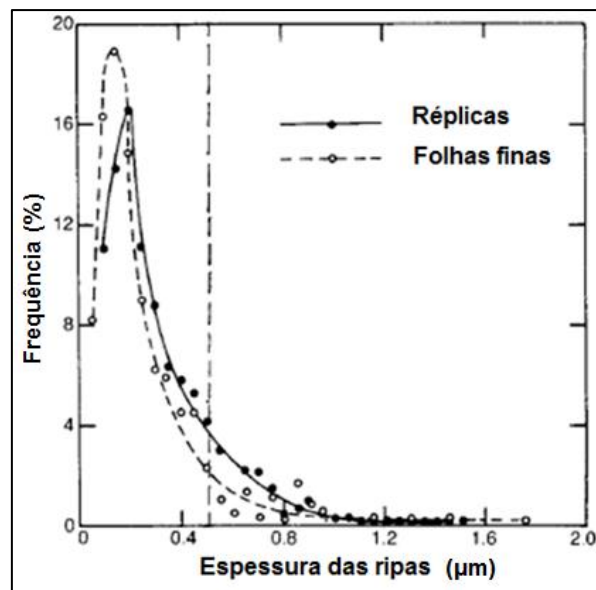


Figura 3.17: Distribuição das larguras dos cristais de martensita em ripas no aço Fe-0,2C. A linha vertical ilustra a resolução limite do microscópio óptico. Adaptada de Krauss (2005).

Nesse contexto, a utilização do microscópio óptico não oferece poder de resolução suficiente para que se possa analisar as ripas individualmente. A Figura 3.18 ilustra a microestrutura da martensita em ripas analisada com o auxílio do microscópio eletrônico de transmissão. Mesmo as unidades mais finas foram resolvidas por meio dessa técnica.

A martensita em ripas é caracterizada por uma alta densidade de discordâncias, da ordem de $10^{12}/\text{cm}^2$, que aumenta com o aumento da concentração de carbono e que se apresentam em emaranhados, consistente com as altas temperaturas de início de transformação martensítica nos aços baixo carbono (KRAUSS, 2005).

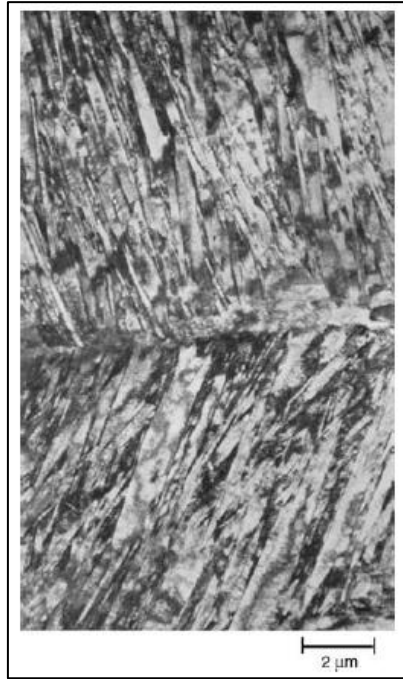


Figura 3.18: Martensita em ripas no aço Fe-0,2C. Microscópio eletrônico de transmissão. Krauss (2005).

Segundo Krauss (2005), os cristais de martensita em placas se encontram dentro da faixa de resolução do microscópio óptico. A Figura 3.19 ilustra a martensita em placas num aço Fe-1,86%C. A morfologia em placas é caracterizada por unidades não paralelas e que possuem planos de hábito irracionais. Segundo Krauss (1999), a baixa temperatura de início de transformação martensítica faz com que as placas de martensita se formem em temperaturas nas quais a deformação invariante do retículo cristalino ocorre por maclagem e com uma movimentação limitada das discordâncias.

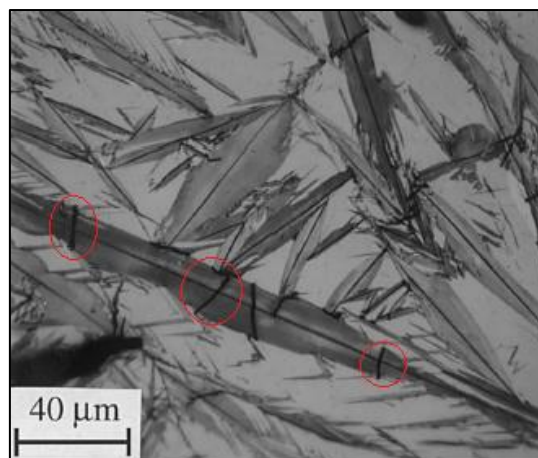


Figura 3.19: Micrografia de uma liga Fe-1,86%C apresentando morfologia em placas. Adaptada de Krauss (1999).

Uma importante consequência, segundo Krauss (2005), da não existência de paralelismo entre as placas de martensita formada em ligas Fe-C é o desenvolvimento de microtrincas, como as indicadas na Figura 3.19, como consequência do choque entre placas que possuem diferentes planos de hábito. Segundo Krauss (1999), grandes quantidades de austenita retida geralmente ocorrem associadas a martensita em placas.

A Figura 3.20 ilustra uma gradual mudança morfológica da martensita em ripas para a martensita em placas para aços carbono com diferentes concentrações de carbono. As ligas com as diferentes concentrações de carbono foram obtidas a partir de processos de decarburização de amostras obtidas inicialmente de um aço Fe-1,67%C-0,47%Cr-0,27%Si-0,23%Mn (em massa).

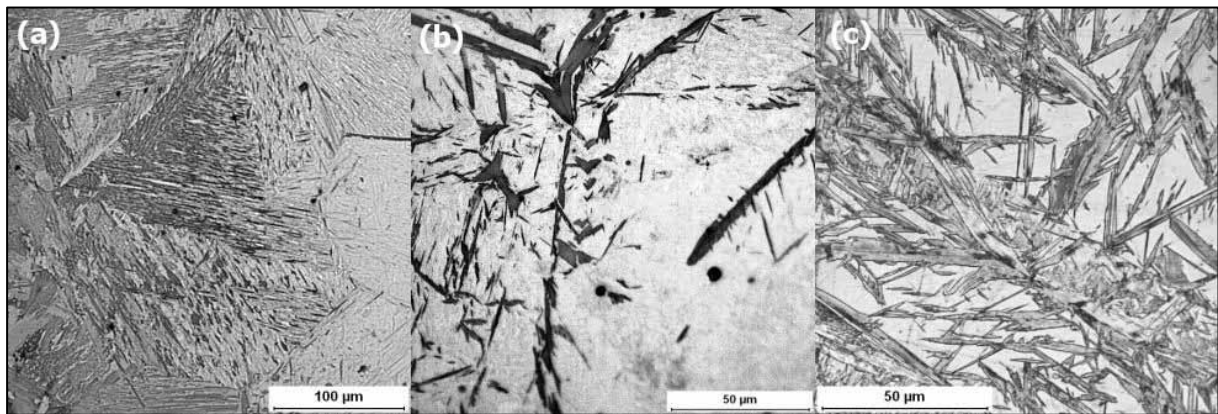


Figura 3.20: a) Morfologia em ripas. 0,32% C. Temperada e revenida a 623K. b) Transição entre as morfologias em ripas e em placas. 0,81%C. Temperada e revenida a 473K. c) Morfologia da martensita em placas. 1,67%C. Temperada até a temperatura ambiente. MO. Stormvinter *et al.* (2011).

Segundo Krauss (1999), a dureza da martensita é influenciada principalmente pela concentração de carbono. A densidade de discordâncias também tem forte influência sobre a dureza, enquanto que a densidade de interfaces por unidade de área desempenha um papel mais discreto. Segundo Porter (2009), os cristais martensíticos crescem até se chocar com uma barreira de alta energia, como contornos de grão austeníticos ou interfaces com outros cristais. Dessa forma o tamanho médio dos cristais e dos pacotes de martensita diminui (aumento da densidade de interfaces por unidade de área) quando o tamanho de grão austenítico decresce, e, conseqüentemente, segundo Krauss (2005), a dureza aumenta. A taxa de resfriamento, segundo Gao *et al.* (2012), também influencia a densidade de interfaces por unidade de área, uma vez que por consequência do seu aumento, ocorre um crescimento da taxa de nucleação martensítica. Como cada núcleo martensítico dá origem a uma unidade

martensítica, a densidade de discordâncias e de interfaces por unidade de área aumenta, e, conseqüentemente, a dureza.

4 MATERIAIS e MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento do trabalho de forma a atender aos objetivos.

4.1 Materiais

O aço estudado neste trabalho foi o USISAR 80T, cuja a especificação química, para placas de espessuras entre 6,00mm a 50,80mm, é apresentada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Especificação química do aço USISAR 80T (%peso) para placas com espessuras de 6,00mm a 50,80mm.

C	Si	Mn	P	S	Nb+V	B	Cr	Mo
0,19 máx	0,55 máx	0,60- 1,20	0,030	0,030	0,15 máx	0,0060 máx	0,40- 1,00	0,25- 0,60

Fonte: Catálogo de produtos da USIMINAS (2014).

Segundo o manual do fabricante o aço estudado possui boa soldabilidade, e isso se deve ao baixo carbono equivalente. Mesmo tendo baixa concentração de carbono, a temperabilidade desse aço é favorecida pela presença em sua composição química de elementos de liga tais como: manganês, cromo, boro e molibdênio. Deve-se considerar também que a diminuição da taxa de resfriamento aplicada a esse aço deve favorecer a formação de carbonetos, tendo em vista a presença de elementos de liga como Cr, Mn, Mo e V, que possuem maior afinidade química pelo carbono em comparação com o ferro.

Os corpos de prova utilizados neste trabalho foram extraídos de uma placa com espessura inicial de 20,0mm.

4.2 Caracterização do Aço no Estado de Entrega

Amostras representativas do aço USISAR 80T, em seu estado de entrega, foram submetidas a análise química, microestrutural e de microdureza. A análise química foi feita com o auxílio de três equipamentos: LECO–CS844 (determinação das concentrações de carbono e enxofre por absorção de infravermelho após fusão), LECO–TC436DR

(determinação da concentração de nitrogênio por termocondutividade após fusão) e Thermo ARL-4460 (determinação da concentração dos demais elementos por espectrometria de emissão óptica).

A caracterização microestrutural convencional foi realizada numa amostra representativa devidamente polida e atacada com o reativo químico Nital 2% e conduzida em um microscópio óptico de luz refletida, modelo DM 2700M, do fabricante Leica.

4.3 Predição Termodinâmica das Fases Presentes no Equilíbrio

O aço USISAR 80T apresenta em suas composição química a presença de elementos bons formadores de carbonetos e nitretos, que podem ocasionar a alteração da composição da solução sólida devido à formação dos supracitados compostos. Tendo-se em vista a forte influência da composição química da fase austenita na cinética de transformação martensítica, foi realizada uma simulação termodinâmica com o objetivo de avaliar a estabilidade relativa de fases e precipitados em condição de equilíbrio. Para esse fim foi utilizado o *software* Matcalc, versão da base de dados mc_fe_v2.057.tdb.

4.4 Dilatometria

Para a realização dos estudos de cinética de transformação martensítica, corpos de prova cilíndricos foram preparados por usinagem, paralelo ao sentido de laminação, com dimensões de 3mm de diâmetro por 10mm de comprimento. Os ensaios foram realizados num dilatômetro de têmpera R.I.T.A L78 da fabricante Linseis, disponível no Latoratório de Tratamentos Térmicos e Microscopia Óptica (LTM) da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto. A Figura 4.1 ilustra o equipamento. A pressão de vácuo utilizada foi da ordem de $7 \cdot 10^{-2}$ bar e o gás de refrigeração foi hélio analítico 5.0.

A avaliação da velocidade crítica de resfriamento abaixo da qual ocorre a formação significativa de produtos difusionais foi feita na menor temperatura de austenitização estudada, 920°C, com taxa de aquecimento de 3°C/s e tempo de encharque de 180 segundos. As taxas de resfriamento utilizadas foram de 0,5°C/s, 1°C/s, 3°C/s, 5°C/s, 10°C/s, 15°C/s, 25°C/s e 50°C/s. Foi levado em consideração que a temperabilidade deve aumentar com o aumento da temperatura de austenitização, pois essa deverá ser acompanhada do aumento do tamanho do grão austenítico e da possível introdução de elementos de liga em solução sólida devido à dissolução de precipitados previamente presentes.



Figura 4.1: Dilatômetro de têmpera R.I.T.A L78.

Os ensaios dilatométricos foram conduzidos nas temperaturas de 920°C, 1000°C, 1150°C e 1300°C, com taxa de aquecimento de 3°C/s e tempo de encharque de 180 segundos. As taxas de resfriamento estudadas foram superiores a 25°C/s, pois foi verificado experimentalmente, com base nos experimentos descritos no parágrafo anterior, que a taxa crítica de resfriamento, abaixo da qual ocorre a formação significativa de produtos difusionais, é menor do que a supracitada. Para cada uma das temperaturas de austenitização estudadas, quatro ensaios dilatométricos foram realizados, cada um com uma taxa de resfriamento diferente (25°C/s, 50°C/s, 75°C/s e 100°C/s), ou seja, foram realizados dezesseis ensaios dilatométricos. Para as temperaturas de austenitização de 920°C, 1000°C e 1150°C, termopares do tipo K foram utilizados e para a temperatura de austenitização de 1300°C, termopares do tipo S. Dentre os dados de saída fornecidos pelo dilatômetro, foram de interesse: expansão térmica do corpo de prova, contração térmica do corpo de prova, temperatura instantânea e tempo instantâneo. Os dados dilatométricos obtidos foram tratados com o *software* Origin Pro 9.0.

A partir dos dados de variação do comprimento dos corpos de prova em função da temperatura, foram obtidas curvas como a apresentada na Figura 4.2, de variação relativa do comprimento dos corpos de prova ($\Delta L/L_0$) em função da temperatura.

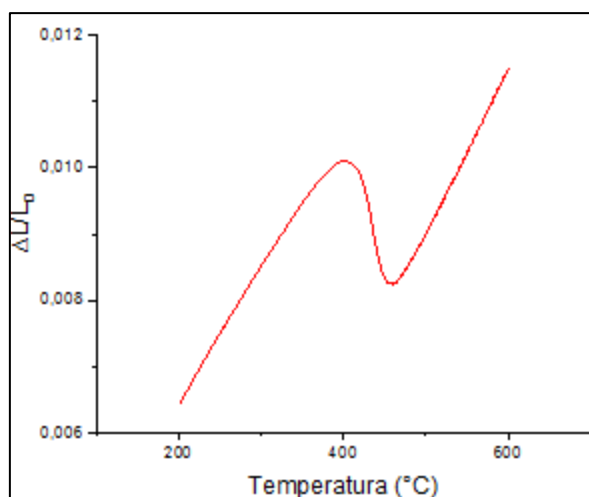


Figura 4.2: Variação relativa do comprimento do corpo de prova em função da temperatura durante a têmpera.

Observa-se que existem, na curva apresentada na Figura 4.2, duas regiões que apresentam um comportamento aproximadamente linear e que delimitam uma região de comportamento não linear, que é o intervalo onde a transformação martensítica ocorre. A fração de martensita é calculada por meio da aplicação da regra da alavanca, que é dada pela Equação 4.3.1, aos dados concernentes à região onde a transformação ocorre.

$$f = \frac{x_2 - x_3}{x_1 - x_3} \quad (4.3.1)$$

Onde f representa a fração de martensita e x_2 , x_3 e x_1 são ordenadas de pontos que estão representados na Figura 4.3. Para a aplicação da regra da alavanca, o comportamento das regiões que apresentam comportamento linear na curva de variação relativa do comprimento do corpo de prova em função da temperatura devem ser extrapolados linearmente. A Figura 4.3 mostra como isso é feito.

Para cada uma das condições estudadas, a regra da alavanca foi aplicada a todos os dados dilatométricos disponíveis no intervalo de ocorrência da transformação martensítica, descrito anteriormente. A coleção de dados obtidos pela aplicação da regra da alavanca permite a construção de curvas de fração de martensita em função da temperatura, como a que é apresentada, a título de exemplo, pela Figura 4.4.

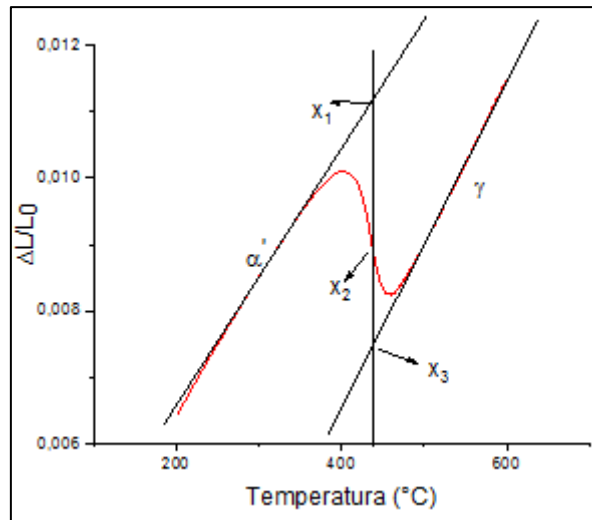


Figura 4.3: Aplicação da regra da alavanca aos dados dilatométricos.

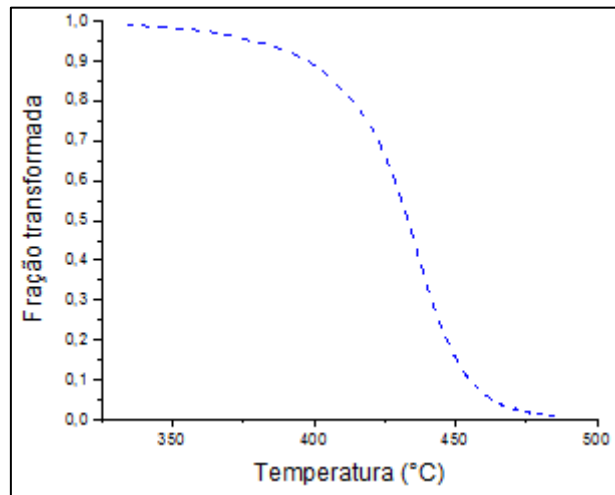


Figura 4.4: Variação da fração de martensita em função da temperatura de têmpera.

As temperaturas de início e fim de transformação martensítica, M_S e M_f , respectivamente, adotadas no presente trabalho foram aquelas nas quais as frações de martensita foram iguais a 1% e 99%, respectivamente. Esses valores foram obtidos por meio de consulta às coleções de dados obtidas pela aplicação da regra da alavanca a cada caso estudado. As temperaturas de início e fim de transformação martensítica também podem ser determinadas graficamente. Nesse método, M_S é considerada como a temperatura na qual o comportamento da fase austenita foge da linearidade, indicando o início da transformação martensítica. M_f , por outro lado, é obtida observando-se o ponto no qual o comportamento da curva de variação relativa do comprimento do corpo de prova em função da temperatura volta

a ser aproximadamente linear, indicando o fim da transformação martensítica. Os dois métodos devem apresentar concordância entre si.

Curvas de taxa de transformação martensítica em função da fração de martensita também foram construídas. Para esse fim, foram obtidas, com o auxílio do *software* Origin Pro 9.0, curvas de fração de martensita em função do tempo decorrido desde o início da transformação martensítica, como a apresentada na Figura 4.5 (a), às quais foi aplicada a ferramenta *smooth*. Na sequência, as curvas supracitadas foram submetidas a um processo de derivação gráfica de primeira ordem, permitindo a obtenção de curvas de taxa de transformação martensítica ($df/dt(s^{-1})$) em função da fração de martensita, como a ilustrada na Figura 4.5 (b).

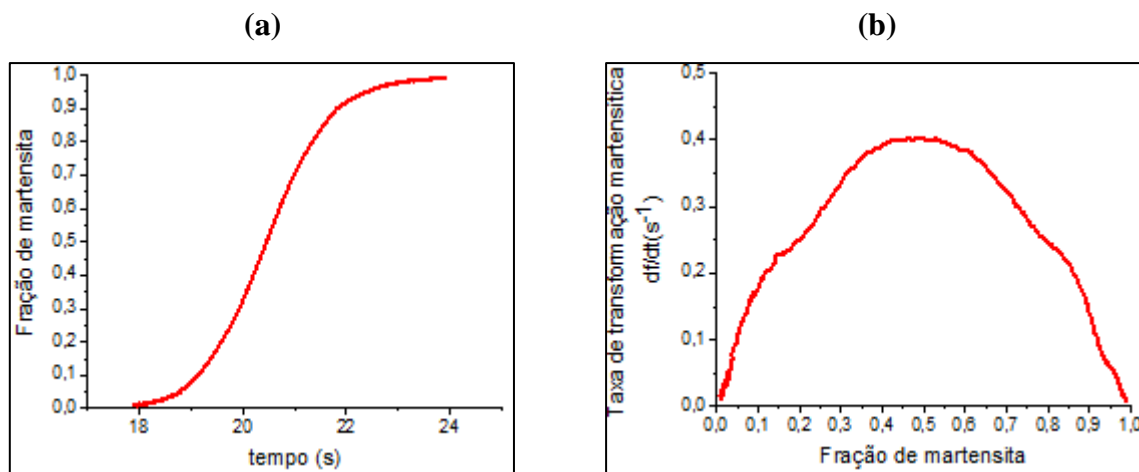


Figura 4.5: (a) Fração de martensita em função do tempo transcorrido desde o início do resfriamento a partir da temperatura de austenitização; (b) Curva de taxa de transformação martensítica em função da fração de martensita.

4.5 Caracterização Microestrutural e de Microdureza dos Corpos de Prova Ensaçados por Dilatometria

As características microestruturais dos corpos de prova ensaiados por dilatometria foram avaliadas nas secções transversais das amostras, no centro dos corpos de prova. Para tal, os corpos de prova foram cortados ao meio manualmente com o auxílio de uma serra, sem aquecimento excessivo. Eles foram embutidos e posteriormente se deu a preparação metalográfica que consistiu no lixamento até a lixa de granulometria 1200# e polimento com suspensão aquosa de alumina de $1\mu\text{m}$, pasta de diamante de $1\mu\text{m}$ e pasta de diamante de $0,25\mu\text{m}$.

Para o estudo das características microestruturais da martensita obtida, o ataque químico foi feito com o reativo Nital 2% e a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura foi utilizada. Para tal, um equipamento VEGA 3 da fabricante Tescan foi usado.

Para a determinação do tamanho de grão austenítico prévio (TGAP), o reativo Teepol (solução de ácido pícrico (2g), detergente neutro (1ml), ácido clorídrico (1ml) e água destilada (100ml)) foi utilizado. Um microscópio óptico de luz refletida, modelo DM 2700M, do fabricante Leica foi utilizado para a aquisição das imagens. Elas foram obtidas de amostras resfriadas a 100°C/s e tratadas com o *software* LAS 4.6, utilizando o método do diâmetro equivalente que é recomendado pelas normas ASTM E112 e ASTM E1382.

4.6 Modelamento

As Equações apresentadas na Tabela 3.4 foram utilizadas para avaliar a temperatura de início de transformação martensítica com base na composição química do aço. Além disso, procurou-se correlacionar os dados experimentais de temperatura de início de transformação martensítica, TGAP e taxa de resfriamento de forma a obter uma equação empírica, por regressão linear múltipla, que descrevesse os dados experimentais. Para esses fins, o *software* Minitab 17 foi utilizado.

Foi verificada a possibilidade de modelamento das curvas de fração de martensita em função da temperatura por meio de ajustes não lineares feitos com os modelos cinéticos apresentados pelas Equações 3.8.1, 3.8.6 e 3.8.7. Para esse fim, o *software* Origin Pro 9.0 foi utilizado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados referentes aos experimentos descritos no capítulo 4.

5.1 Estado de Entrega

A Tabela 5.1 apresenta a composição química do aço USISAR 80T no estado de entrega.

Tabela 5.1: Composição química do aço USISAR 80T (% em peso).

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Nb	Ti	N
0,1	0,3	0,9	0,02	0,003	0,7	0,5	0,005	0,02	0,005

Observa-se a presença de elementos químicos gamagêneos, como o Mn e o C, que favorecem a temperabilidade sob o ponto de vista termodinâmico e cinético e de elementos químicos alfa-gêneos, como o Cr, Mo e Ti, que favorecem a temperabilidade apenas cineticamente. Destaca-se também a presença significativa de elementos bons formadores de carbonetos e nitretos, como o Mo, Nb, Cr e Ti (KRAUSS, 2005).

A Figura 5.1 ilustra a microestrutura do aço USISAR 80T no seu estado de entrega que é temperado e revenido.

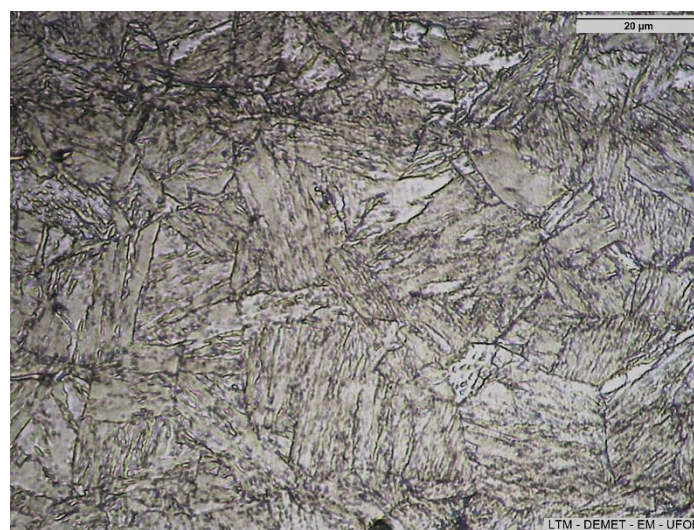


Figura 5.1: Microestrutura do estado de entrega temperado e revenido do aço USISAR 80T. Ataque nital 2%.
1000x.

A microestrutura é majoritariamente martensítica com morfologia aparente em ripas. Essa microestrutura está de acordo com o que era esperado para um aço baixo carbono e baixa liga, como o USISAR 80T, quando temperado e revenido (KRAUSS, 2005).

5.2 Predição Termodinâmica das Fases Presentes no Equilíbrio

A Figura 5.2 ilustra o cálculo das frações em massa das fases presentes no aço em função da temperatura, considerando critérios de equilíbrio termodinâmico. De acordo com ela, os precipitados de VC, Fe₃C e M₆C (M=Mo, Cr ou V) se solubilizariam em temperaturas inferiores a 920°C, na qual a microestrutura será composta por austenita e precipitados de TiN, sendo a composição química da austenita termodinamicamente estável até temperaturas ligeiramente inferiores a 1300°C, como ilustra a Figura 5.2, onde a dissolução dos precipitados de TiN têm início.

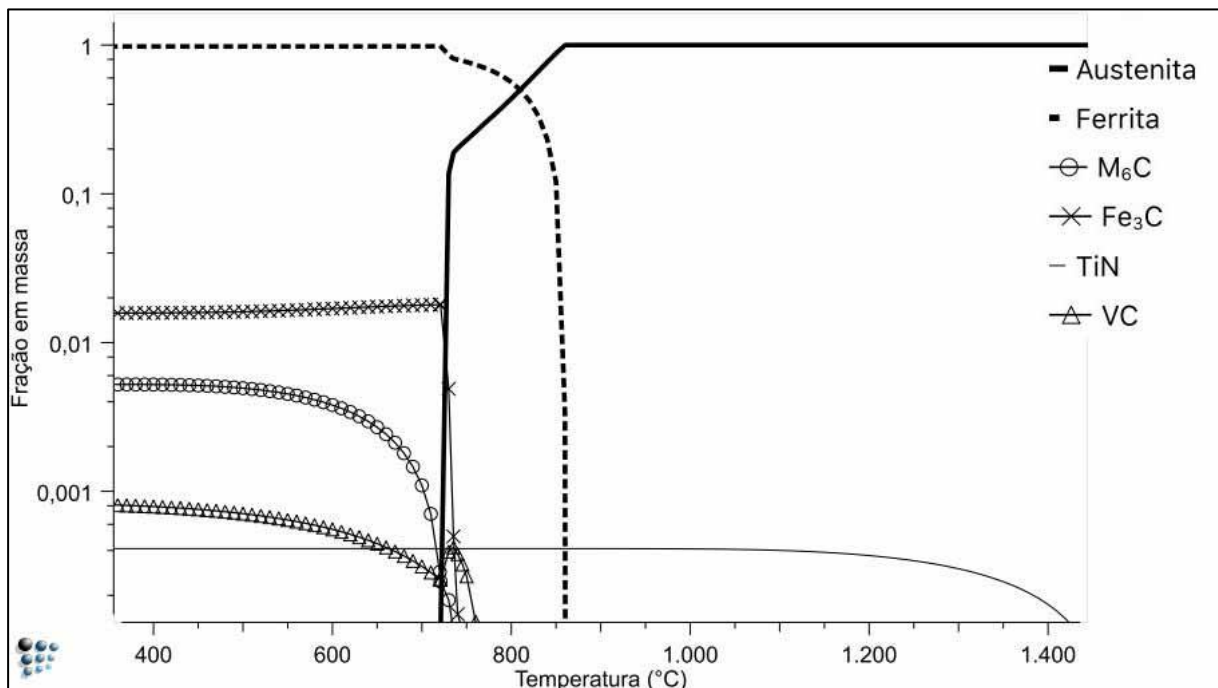


Figura 5.2: Frações de fases em função da temperatura calculados em condições de equilíbrio termodinâmico por meio da utilização do *software* Matcalc.

Nesse contexto, presume-se que não ocorra alteração significativa da composição química da fase austenita no intervalo de temperaturas de austentização de interesse no presente trabalho, ou seja, que não haverá influência da composição química da fase austenita na cinética da transformação martensítica. Deve-se considerar ainda que os experimentos não

foram realizados em condições de equilíbrio termodinâmico, de forma que as temperaturas das transformações de fases podem ser maiores do que aquelas avaliadas para a situação correspondente à existência de equilíbrio termodinâmico.

Presume-se, portanto, que a única influência da temperatura de austenitização, no intervalo de temperaturas estudado, sobre a cinética de transformação martensítica do aço USISAR 80T, será devida ao seu efeito sobre o tamanho de grão austenítico, como afirmaram Unemoto e Owen (1974) *apud* Brofman e Ansell (1983) para os casos em que não há alteração da composição química da fase austenita.

5.3 Ensaio Dilatométricos

5.3.1 Taxa crítica de resfriamento

A Figura 5.3 ilustra curvas de variação relativa do comprimento de corpos de prova em função da temperatura para ensaios realizados com temperatura de austenitização de 920°C e taxas de resfriamento de 50°C/s, 25°C/s, 10°C/s, 5°C/s, 3°C/s e 1°C/s. A Figura 5.4 apresenta, individualmente, as curvas referentes às supracitadas taxas de resfriamento. Nela se observa que para taxas de resfriamento menores que 10°C/s ocorre um desvio nas curvas dilatométricas para temperaturas acima de 550°C, indicando a possibilidade de ocorrência de processos difusionais para as menores taxas de resfriamento.

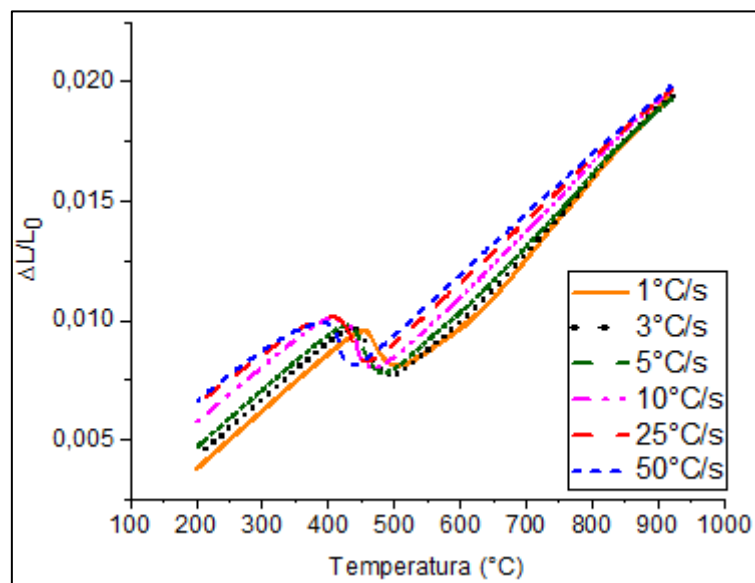


Figura 5.3: Curvas de variação relativa dos comprimentos dos corpos de prova em função da temperatura.

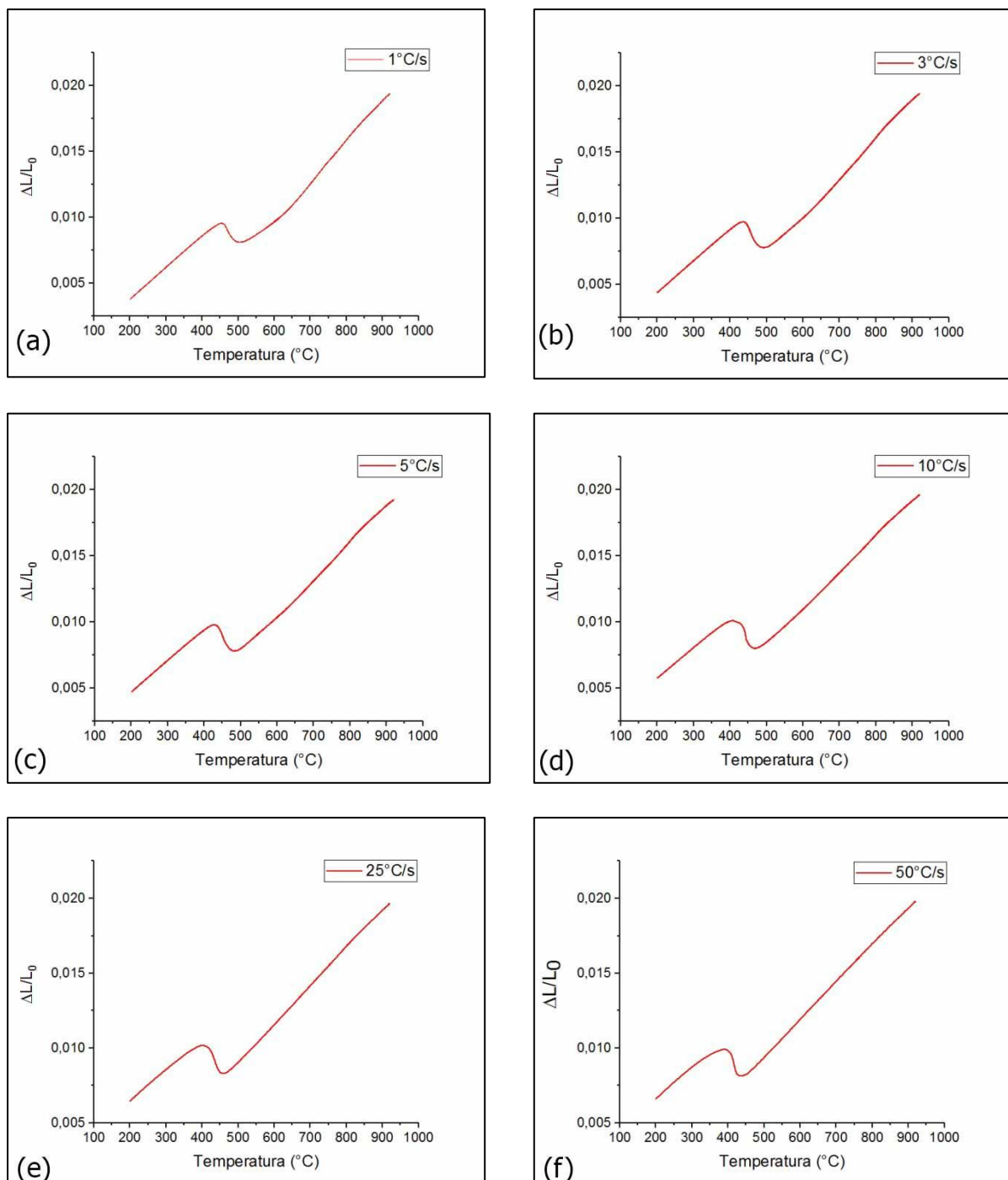


Figura 5.4: Curvas de variação relativa do comprimento dos corpos de prova dilatométricos em função da temperatura para as taxas de resfriamento 1°C/s (a), 3°C/s (b), 5°C/s (c), 10°C/s (d), 25°C/s (e) e 50°C/s (f).

Portanto, pode-se presumir que para taxas de resfriamento maiores que 25°C/s a austenita se transformará majoritariamente em martensita. A Figura 5.5, que ilustra a microestrutura relativa a taxa de resfriamento de 25°C/s, típica da martensita, corrobora o resultado dilatométrico, ou seja, que a taxa crítica de resfriamento para esse aço na condição

de austenitização empregada, abaixo da qual ocorre a formação significativa de produtos difusionais, é menor que 25°C/s . Já para as menores taxas de resfriamento, foi verificada uma microestrutura constituída por ferrita bainítica, como mostra a Figura 5.6 que é relativa à taxa de resfriamento de 1°C/s .

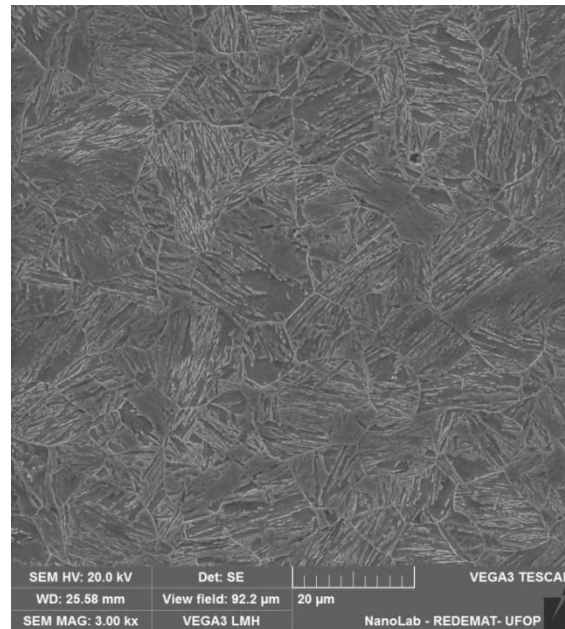


Figura 5.5: Microestrutura relativa à temperatura de austenitização de 920°C e taxa de resfriamento de 25°C/s MEV. 3000x. Nital 2%.

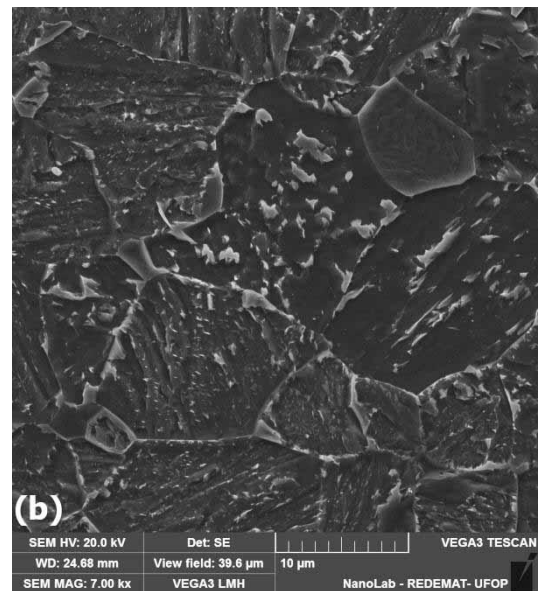
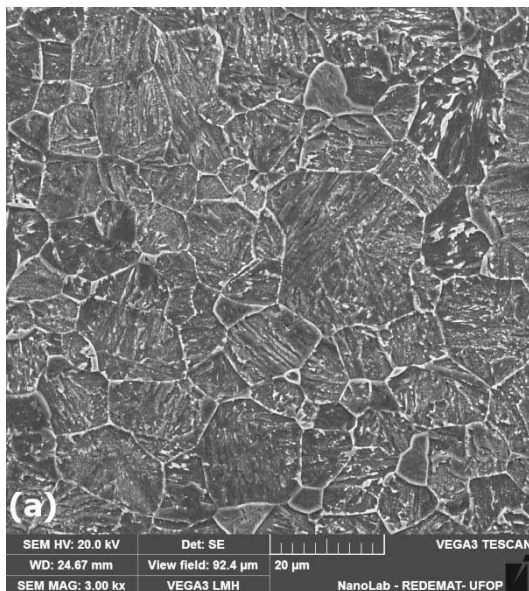


Figura 5.6: Microestrutura relativa à temperatura de austenitização de 920°C e taxa de resfriamento de 1°C/s . MEV. (a) 3000x e (b) 7000x. Nital 2%.

Além disso, considerando que, segundo Bhadeshia e Honeycombe (2006), a temperabilidade aumenta com o aumento do tamanho de grão austenítico, pode-se afirmar que a taxa crítica de resfriamento, abaixo da qual ocorre a formação significativa de produtos difusionais, para as temperaturas de austenitização de 1000°C, 1150°C e 1300°C também será menor que 25°C/s.

5.3.2 Influência do tamanho de grão austenítico na cinética de transformação martensítica

A Figura 5.7 apresenta os contornos dos grãos austeníticos prévios para as temperaturas de austenitização estudadas.

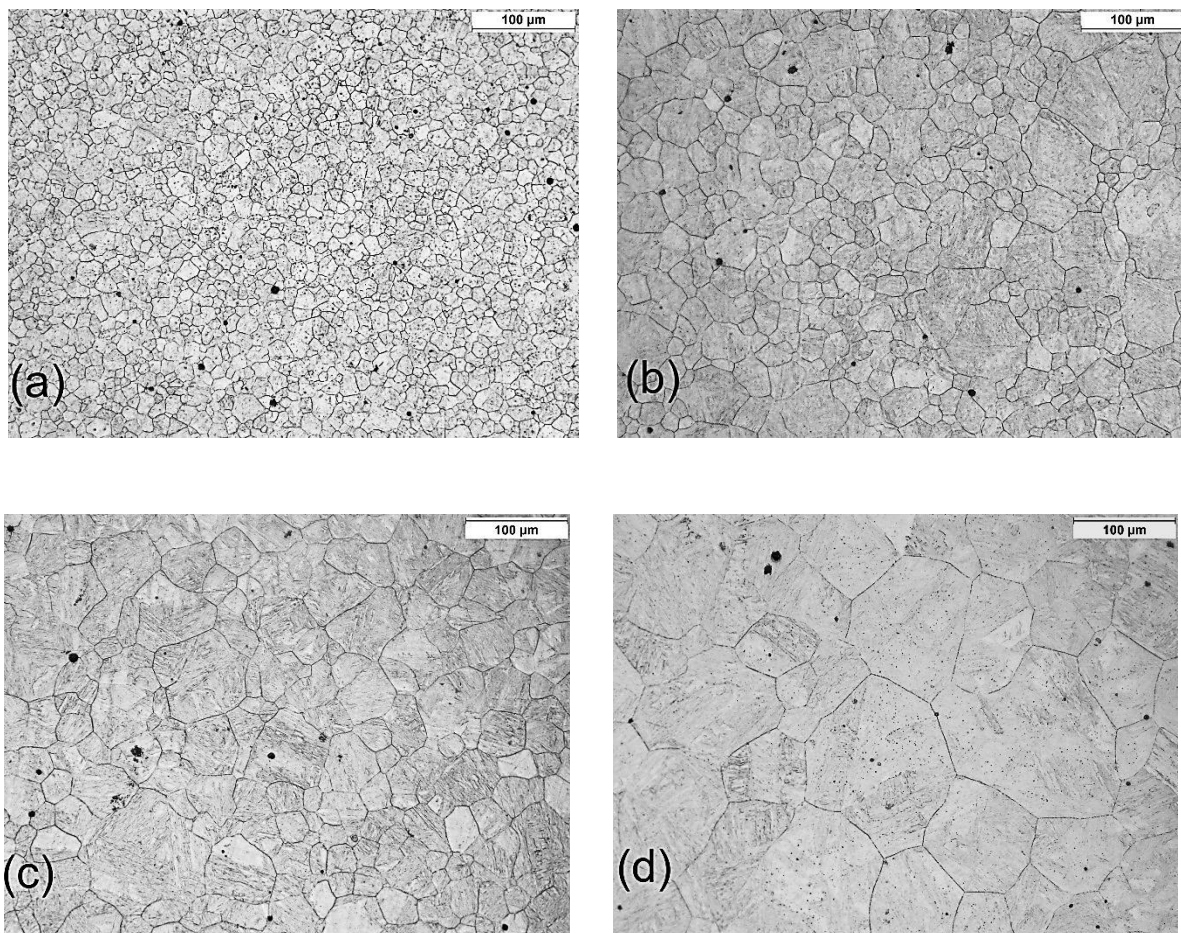


Figura 5.7: Contornos dos grãos austeníticos prévios para as temperatura de austenitização de a) 920°C, b) 1000°C, c) 1150°C e d) 1300°C. Ataque com Teepol. 200x.

Observa-se que o aumento da temperatura de austenitização é acompanhado do aumento do tamanho médio de grão austenítico prévio, o que é coerente com o critério termodinâmico de diminuição da energia do sistema a partir da redução da densidade de contornos de grão, que são, de acordo com Bhadeshia e Honeycombe (2006), regiões de alta energia. O aumento do tamanho de grão austenítico em função do aumento da temperatura de austenitização foi quantificado e é apresentado na Figura 5.8.

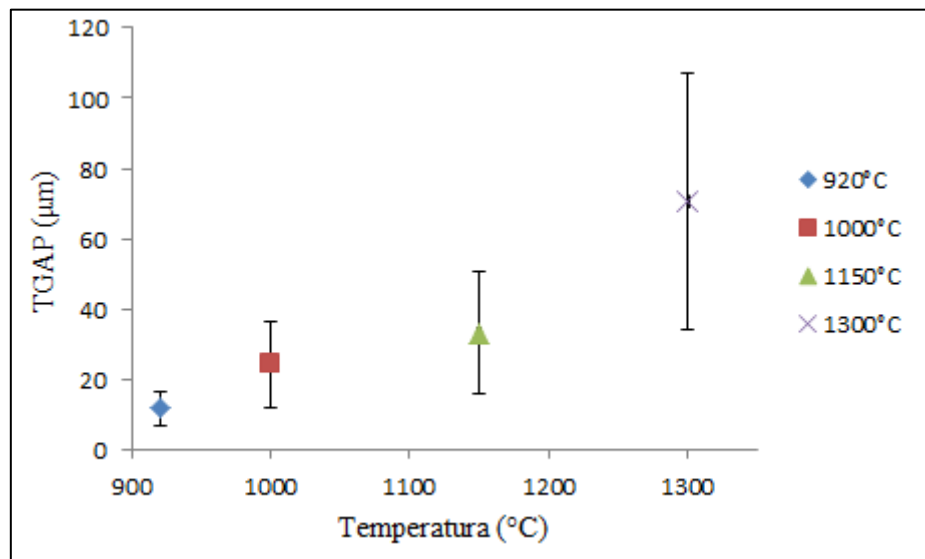


Figura 5.8: Influência da temperatura de austenitização no TGAP

Verifica-se na Figura 5.8 que à medida que se aumenta a temperatura de austenitização também aumenta a dispersão de distribuição dos tamanhos dos grãos austeníticos prévios. Isso ocorre porque os grãos austeníticos maiores crescem às custas dos menores adjacentes, produzindo uma microestrutura heterogênea (BHADESHIA e HONEYCOMBRE, 2006).

A Figura 5.9 apresenta os valores das temperaturas de início e final de transformação martensítica em função do TGAP médio para taxas de resfriamento de 25°C/s, 50°C/s, 75°C/s e 100°C/s. A Tabela 5.2 apresenta de forma resumida os dados apresentados na Figura 5.9. Percebe-se que o tamanho de grão austenítico possui forte influência sobre a temperatura de início de transformação martensítica, sendo o seu aumento acompanhado, em todos os casos, pelo aumento da temperatura de início de transformação martensítica. Esse resultado está de acordo com o que foi verificado por Brofman e Ansell (1983), Junceda *et al.* (2007) e Yang e Bhadeshia (2008) estudando diferentes aços. De acordo com Kaufman e Cohen (1958), para que a transformação martensítica tenha início as energias contrárias à sua ocorrência, que são a soma da energia necessária para cisalhar a austenita, para formar as interfaces entre

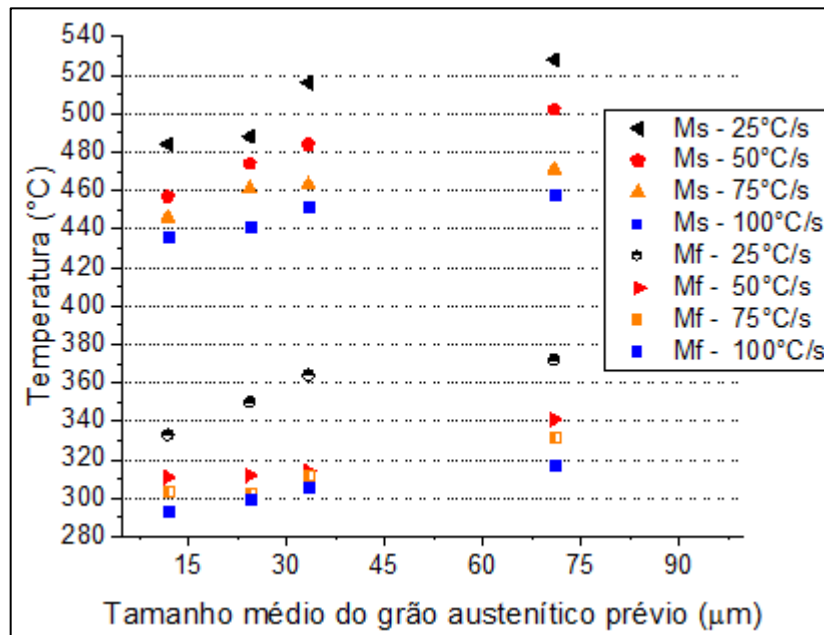


Figura 5.9: Temperaturas de início e final de transformação martensítica em função do TGAP médio para as taxas de resfriamento de 25°C/s, 50°C/s, 75°C/s e 100°C/s.

Tabela 5.2: Temperaturas de início e final de transformação martensítica em função do TGAP médio para as diferentes taxas de resfriamento estudadas.

TGAP(μm)	Taxa de resfriamento(°C/s)							
	25°C/s		50°C/s		75°C/s		100°C/s	
	M_s	M_f	M_s	M_f	M_s	M_f	M_s	M_f
11,88	484	333	457	311	446	304	436	293
24,41	488	350	474	312	461	303	441	300
33,38	516	364	484	314	463	312	452	306
70,92	528	372	502	341	471	332	458	317

as unidades martensíticas e para acomodar a expansão volumétrica decorrente da transformação martensítica, devem ser superadas pela energia química que é dada pela diferença de energia livre de Gibbs volumétrica entre as fases austenita e martensita. O critério de Kaufman e Cohen (1958) é apresentado pela inequação 3.4.1. Além disso, segundo Brofman e Ansell (1983), a diminuição do tamanho de grão austenítico é acompanhada pelo

aumento da resistência da austenita à deformação e, conseqüentemente, do aumento da energia contrária à ocorrência da transformação martensítica, requerendo assim um aumento do super-resfriamento para que, com o aumento da energia química favorável à ocorrência da transformação martensítica ela tenha início.

As Figuras de 5.10 a 5.13 apresentam a influência do tamanho de grão austenítico na taxa de transformação martensítica para as taxas de resfriamento de 25°C/s, 50°C/s, 75°C/s e 100°C/s, respectivamente.

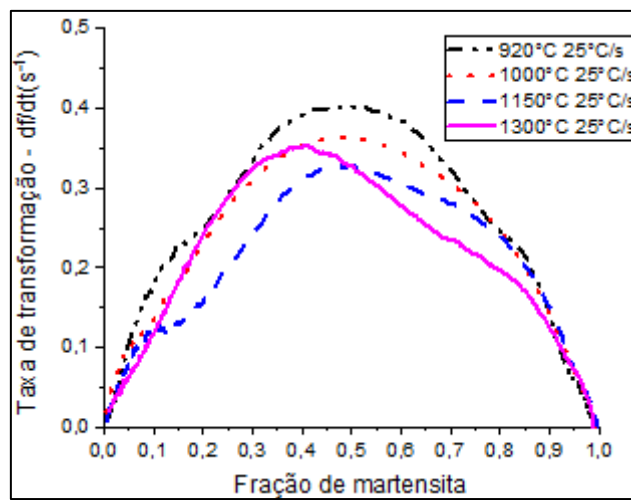


Figura 5.10: Taxa de transformação martensítica em função da fração de martensita para a taxa de resfriamento de 25°C/s.

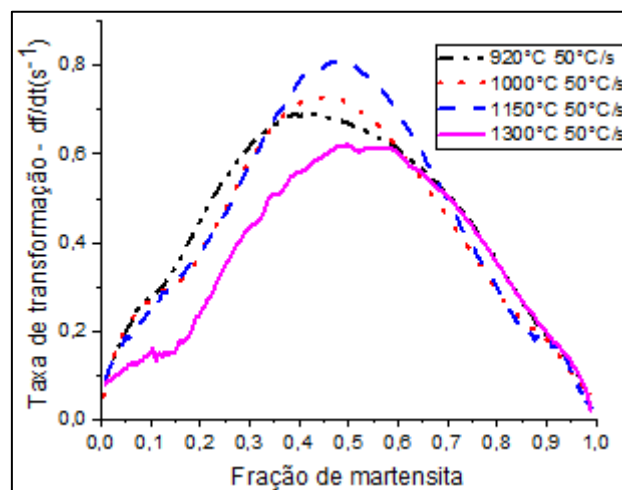


Figura 5.11: Taxa de transformação martensítica em função da fração de martensita para a taxa de resfriamento de 50°C/s.

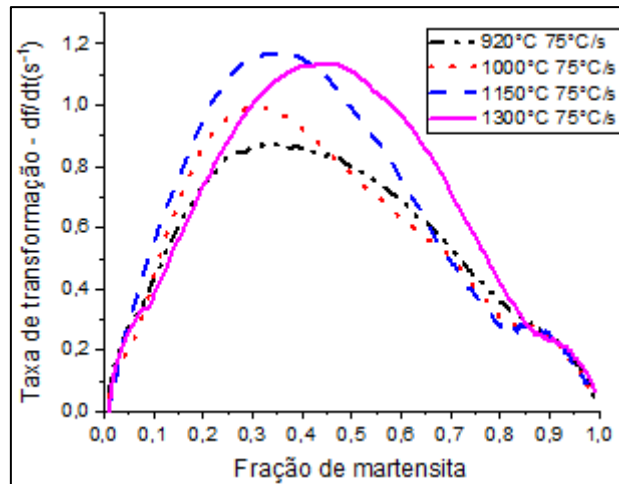


Figura 5.12: Taxa de transformação martensítica em função da fração de martensita para a taxa de resfriamento de 75°C/s.

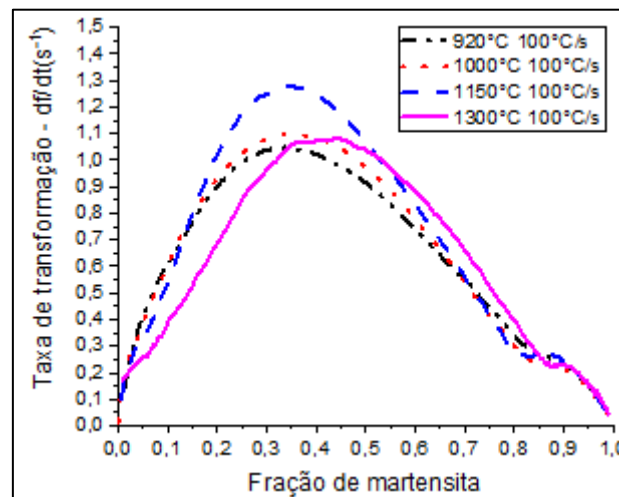


Figura 5.13: Taxa de transformação martensítica em função da fração de martensita para a taxa de resfriamento de 100°C/s.

Observa-se que o tamanho de grão austenítico não influencia fortemente a taxa de transformação martensítica no caso do aço USISAR 80T. Dois pontos devem ser considerados para justificar esse comportamento. Primeiro: Os contornos de grãos austeníticos não representam locais preferenciais para a nucleação da fase martensita. Segundo: A evolução da fração de martensita é dependente da resistência da austenita remanescente à deformação. Previamente ao início da transformação martensítica, a influência do tamanho de grão austenítico sobre a resistência à deformação da austenita é descrita pela Equação 3.6.10, de Hall-Petch, ou seja, diminui com o aumento do tamanho do grão austenítico. No entanto, uma vez iniciada a transformação martensítica, a resistência à deformação da austenita remanescente aumenta, devido à sua contínua deformação, de forma a acomodar a expansão volumétrica decorrente da transformação martensítica. Além disso, a

taxa com que a resistência à deformação da austenita remanescente cresce em função da fração de martensita, no início da transformação martensítica, é maior para granulações mais grosseiras da matriz austenítica até uma certa fração da fase austenita transformada em martensita, a partir da qual a resistência da austenita remanescente à deformação se torna praticamente independente do tamanho de grão austenítico original (BOHEMEN e SIESTMA, 2014).

Observa-se ainda que, para todas as temperaturas de austenitização estudadas, a taxa de transformação martensítica aumenta com o aumento da fração de martensita até atingir um valor máximo, a partir do qual começa a diminuir. Segundo Pradham e Ansell (1978), a evolução da fração da fase austenita transformada em martensita é acompanhada por dois efeitos distintos: i) introdução na austenita remanescente de defeitos, como discordâncias, que assistem a nucleação da martensita, de forma que a taxa de transformação aumenta com o aumento da fração transformada. Fenômeno esse denominado autocatálise; ii) aumento da resistência à deformação da austenita remanescente e conseqüentemente da energia dispendida para deformá-la. Além desses fatores, segundo Phadham e Ansell (1978), a taxa de variação da energia livre de Gibbs tenderia a diminuir para temperaturas mais baixas. Como a taxa de nucleação é influenciada pelo excesso da diferença de energia livre de Gibbs, ela diminuiria e, conseqüentemente, a velocidade de transformação. Deve-se considerar ainda que com o aumento da fração de martensita o tamanho médio dos cristais de martensita tende a diminuir (GAO *et al.* 2012). Quando os efeitos contrários ao avanço da transformação martensítica se tornam preponderantes, a taxa de transformação começa a diminuir.

As Figuras de 5.14 a 5.17 apresentam micrografias, obtidas por MEV, de amostras resfriadas a 25°C/s a partir das temperaturas de austenitização estudadas. Observa-se um aumento do tamanho dos pacotes de martensita com o aumento da temperatura de austenitização. Isso acontece porque a transformação martensítica é displaciva, ou seja, os cristais de martensita crescem até se chocar com uma barreira de alta energia, como contornos de grão austeníticos ou interfaces com outros cristais de martensita. Com o aumento do tamanho dos grãos austeníticos, a distância entre as supracitadas barreiras tende a aumentar (PORTER, 2009).

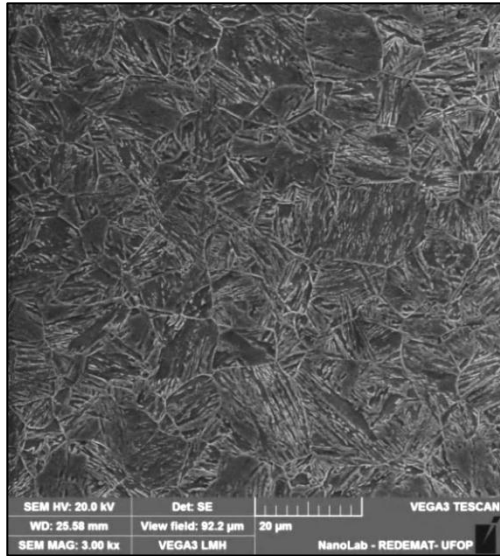


Figura 5.14: Micrografia de uma amostra resfriada a 25°C/s a partir da temperatura de austenitização de 920°C MEV. 3000x.

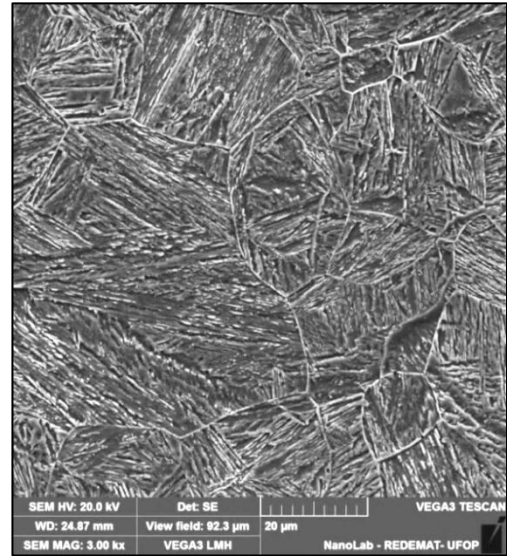


Figura 5.15: Micrografia de uma amostra resfriada a 25°C/s a partir da temperatura de austenitização de 1000°C. MEV. 3000x.



Figura 5.16: Micrografia de uma amostra resfriada a 25°C/s a partir da temperatura de austenitização de 1150°C. MEV. 3000x..

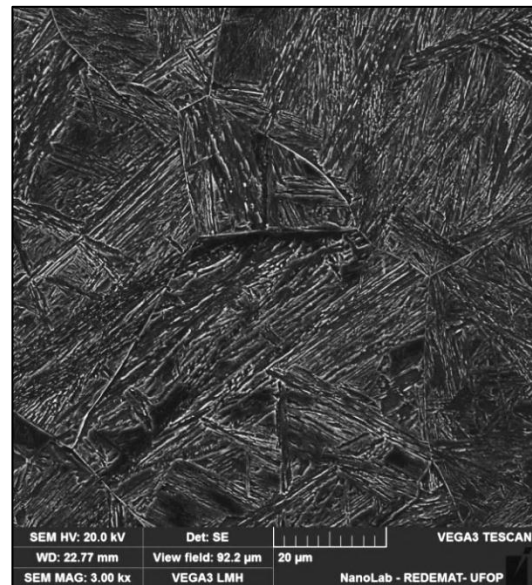


Figura 5.17: Micrografia de uma amostra resfriada a 25°C/s a partir da temperatura de austenitização de 1300°C. MEV. 3000x.

5.3.3 Efeito da Taxa de Resfriamento na Cinética de Transformação Martensítica

A Figura 5.18 apresenta os efeitos da taxa de resfriamento sobre as temperaturas de início e final de transformação martensítica para as temperaturas de austenitização de 920°C, 1000°C, 1150°C e 1300°C.

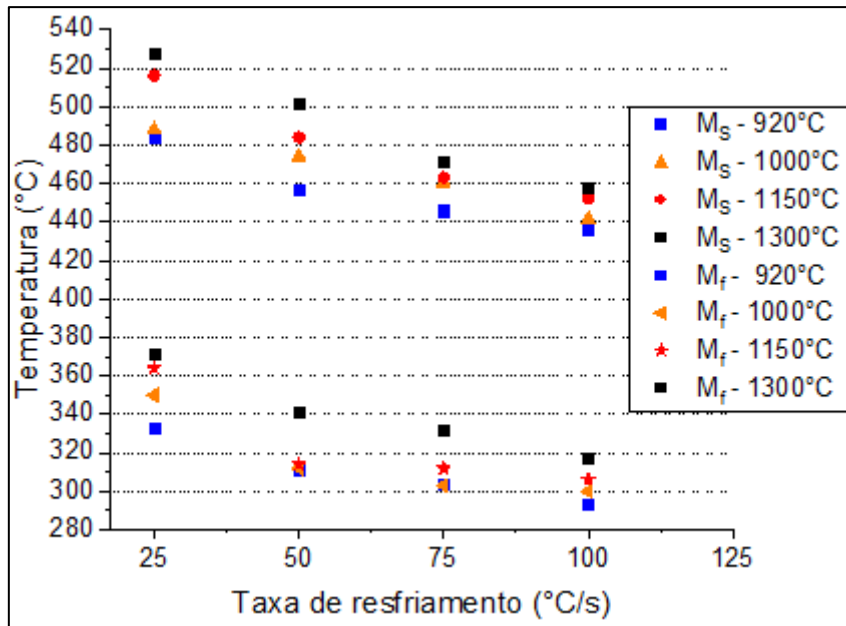


Figura 5.18: Influência da taxa de resfriamento nas temperaturas de início e final de transformação martensítica para as temperaturas de austenitização estudadas.

Observa-se que o aumento da taxa de resfriamento é acompanhado pela diminuição de M_S e M_f . Como discutido anteriormente no capítulo 3.4, para que a transformação martensítica tenha início, segundo Kaufman e Cohen (1958), as energias de natureza não química, ou seja, a soma da energia dispendida para cisalhar a austenita, da energia dispendida para acomodar a expansão volumétrica que acompanha a transformação martensítica e da energia dispendida para criar as interfaces entre os cristais de martensita, devem ser superadas pela energia de natureza química que é dada pela diferença de energia livre de Gibbs entre as fases austenita e martensita. Assim sendo, fica evidente que qualquer alteração da composição química da fase austenita poderá resultar numa alteração em M_S , uma vez que tanto a resistência à deformação da matriz quanto a diferença de energia livre de Gibbs entre as fases austenita e martensita seriam, por consequência, alteradas. Segundo Zhao (1995), a temperatura de início de transformação martensítica, M_S , somente é influenciada pela taxa de resfriamento caso esse parâmetro influencie a composição química da fase austenita em M_S .

A Figura 5.19 apresenta uma microestrutura relativa a temperatura de austenitização de 920°C e taxa de resfriamento de 100°C/s.

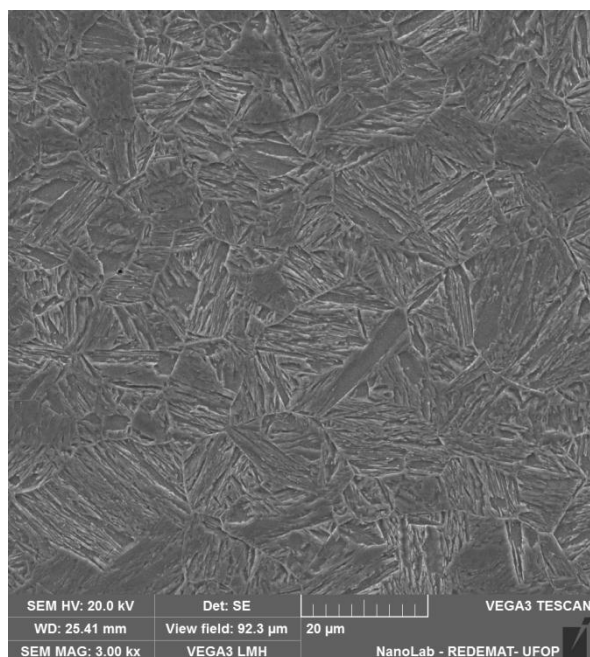


Figura 5.19: Micrografia relativa a amostra resfriada a 100°C/s a partir da temperatura de austenitização de 920°C. MEV. 3000x.

A microestrutura é martensítica, porém, os contornos dos grãos austeníticos não se apresentam de forma destacada como na Figura 5.5, referente à temperatura de austenitização de 920°C e taxa de resfriamento de 25°C/s, indicando a possibilidade de que possa ter ocorrido a precipitação de fases nos contornos de grão austeníticos para a menor taxa de resfriamento, ou seja, alteração da composição química da fase austenita em função da taxa de resfriamento. Gao *et al.* (2014) também observaram, como apresenta a Figura 3.12, uma diminuição de M_s , com o aumento da taxa de resfriamento, quando temperaram um aço ferrítico 9Cr-1,7W-0,4Mo-Co. Nesse caso as taxas de resfriamento foram de 10°C/minuto a 40°C/minuto e a composição química da fase austenita foi afetada pela taxa de resfriamento devido à precipitação de fases previamente ao início da transformação martensítica.

As Figuras de 5.20 a 5.23 apresentam os efeitos da variação da taxa de resfriamento sobre a taxa de transformação martensítica em função da fração de martensita já formada para as temperaturas de austenitização de 920°C, 1000°C, 1150°C e 1300°C, respectivamente.

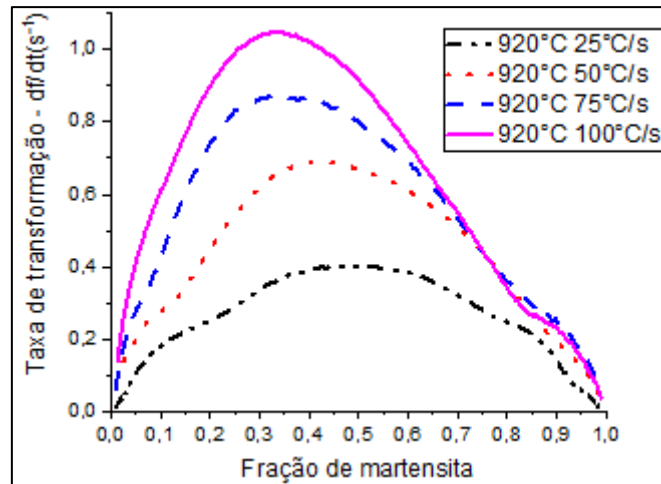


Figura 5.20: Influência da taxa de resfriamento na taxa de transformação martensítica em função da fração de martensita já formada para os ensaios realizados a 920°C.

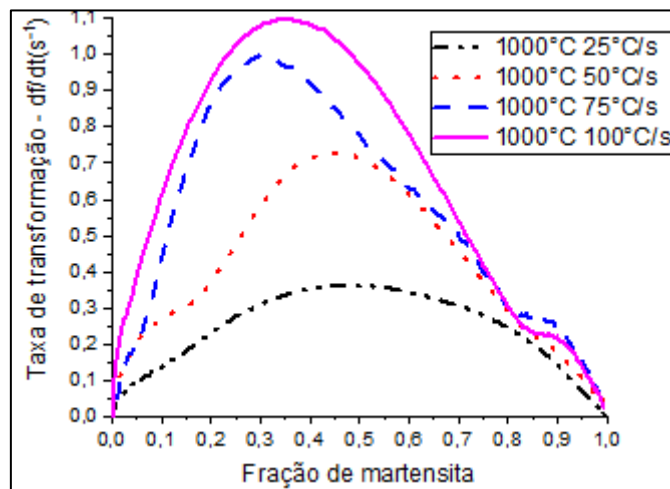


Figura 5.21: Influência da taxa de resfriamento na taxa de transformação martensítica em função da fração de martensita já formada para os ensaios realizados a 1000°C.

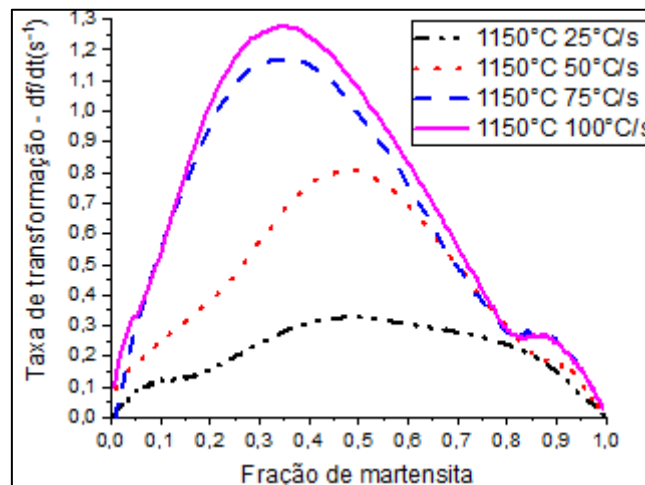


Figura 5.22: Influência da taxa de resfriamento na taxa de transformação martensítica em função da fração de martensita já formada para os ensaios realizados a 1150°C.

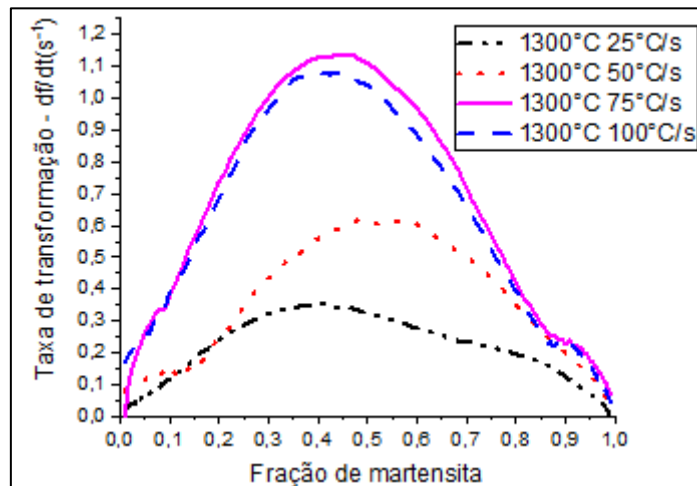


Figura 5.23: Influência da taxa de resfriamento na taxa de transformação martensítica em função da fração de martensita já formada para os ensaios realizados a 1300°C.

Verifica-se que o aumento da taxa de resfriamento, para a mesma temperatura de austenitização, é acompanhado pelo aumento da taxa de transformação martensítica. Gao *et al.* (2012) obtiveram resultado semelhante para um aço 9Cr-1,7W-0,4Mo-Co. Segundo eles o aumento da taxa de resfriamento é acompanhado do aumento da derivada com relação à temperatura da diferença de energia livre de Gibbs entre as fases austenita e martensita, ou seja, do aumento da energia de natureza química disponível a favor da ocorrência da transformação martensítica. Assim sendo, a taxa de nucleação, que controla a cinética da transformação martensítica, aumentaria e conseqüentemente a taxa de transformação martensítica. Observa-se ainda que a influência da taxa de resfriamento, para altas taxas de resfriamento, sobre a taxa de transformação martensítica se torna menos pronunciado. Esse efeito é mais visível para as maiores temperaturas de austenitização.

5.4 Modelamento da Cinética de Transformação Martensítica

5.4.1 Modelamento da temperatura de início de transformação martensítica

As Equações empíricas apresentadas na Tabela 3.4 foram utilizadas para avaliar M_S em função da composição química do aço USISAR 80T. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Valores de M_S calculados para o aço USISAR 80T por meio das equações apresentadas na Tabela 3.3.

Equação	3.6.2	3.6.3	3.6.4	3.6.5	3.6.6	3.6.7	3.6.8	3.6.9
M_S (°C)	473	471	451	490	459	478	472	470

A comparação dos valores de M_S obtidos por meio da aplicação das equações de 3.6.2 a 3.6.9 com os valores experimentais de temperatura de início de transformação martensítica apresentados, para as diversas combinações de TGAP e taxa de resfriamento (Tabela 5.2), permite concluir que as equações apresentadas na Tabela 3.4 são de aplicação limitada para a previsão de M_S . O tamanho de grão austenítico e a taxa de resfriamento possuem forte efeito sobre a temperatura de início de transformação martensítica e a combinação desses fatores faz com que o intervalo de valores experimentais varie de 436° a 528°C, intervalo muito mais amplo que o previsto pelas equações que levam em conta somente a composição química.

Nesse contexto, o presente trabalho propõe uma equação empírica (Equação 5.1) que descreve a variação da temperatura de início de transformação martensítica em função do tamanho de grão austenítico prévio e da taxa de resfriamento. Esta equação foi obtida por meio da aplicação de um método de regressão linear múltipla considerando todas as combinações de taxa de resfriamento e tamanhos de grãos austeníticos avaliados no presente estudo para o aço USISAR 80T.

$$M_S(^{\circ}C) = 0,55 * TGAP - 0,76 * Taxa\ de\ resfriamento + 500,80$$

$$R^2(ajustado) = 0,90 \quad (5.1)$$

A Equação 5.1 é válida apenas para o aço USISAR 80T e, a princípio, somente dentro dos limites intervalos de TGAP e taxas de resfriamento estudadas. Observa-se, na supracitada equação, que as constantes que acompanham o TGAP e a taxa de resfriamento, e que possuem sinal positivo e negativo, respectivamente, estão atreladas aos fenômenos físicos que acompanham a transformação martensítica. Como discutido anteriormente, o aumento do tamanho de grão austenítico é acompanhado por um aumento de M_S , enquanto o aumento da taxa de resfriamento resulta na diminuição de M_S . A Tabela 5.4 traz as temperaturas de início de transformação martensítica obtidas experimentalmente e as calculadas por meio da Equação 5.1.

Tabela 5.4: Temperaturas de início de transformação martensítica em função do TGAP e da taxa de resfriamento. Valores experimentais e valores calculados por meio da equação 5.1

TGAP (μm)	Taxa de resf. ($^{\circ}\text{C/s}$)	M_S exp. ($^{\circ}\text{C}$)	M_S Calc. ($^{\circ}\text{C}$)
11,88	25	484	488
11,88	50	457	469
11,88	75	446	450
11,88	100	436	431
24,41	25	488	495
24,41	50	474	476
24,41	75	461	457
24,41	100	441	438
33,38	25	516	500
33,38	50	484	481
33,38	75	463	462
33,38	100	452	443
70,92	25	528	520
70,92	50	502	502
70,92	75	471	482
70,92	100	458	464

A Figura 5.24 apresenta um gráfico com os valores de M_S experimentais versus aqueles obtidos por meio da aplicação da Equação 5.1. Observa-se um tendência linear.

Segundo Shiga *et al.* (2010) e Aspirino *et al.* (2008) a temperatura de início de transformação martensítica influencia fortemente os campos de tensão residual que podem vir a existir em juntas soldadas. Nesse contexto a Equação 5.1 poderá ser de grande utilidade, tendo em vista que o aço USISAR 80T é frequentemente soldado em suas aplicações.

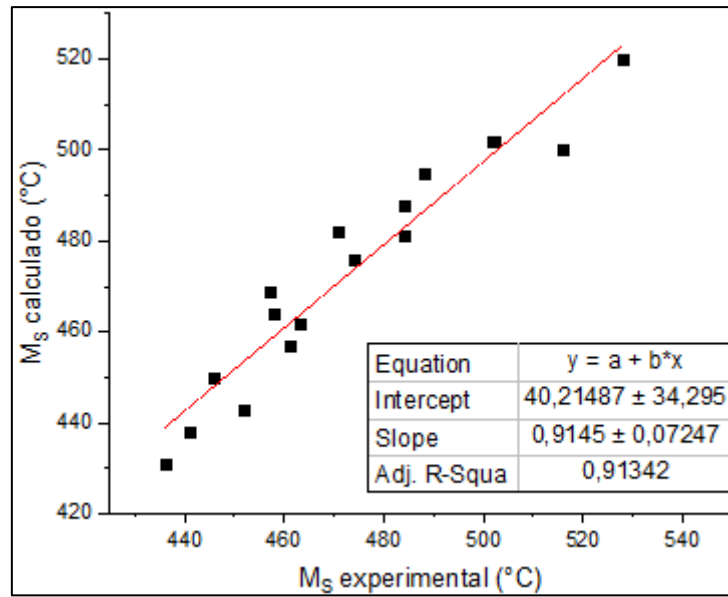


Figura 5.24: Valores de M_S calculados por meio da aplicação da Equação 5.1 versus valores experimentais.

5.4.2 Modelamento das curvas de fração volumétrica de martensita

As Figuras de 5.25 a 5.28 apresentam as curvas de fração de martensita em função da temperatura para as taxas de resfriamento de 25°C/s , 50°C/s , 75°C/s e 100°C/s , respectivamente.

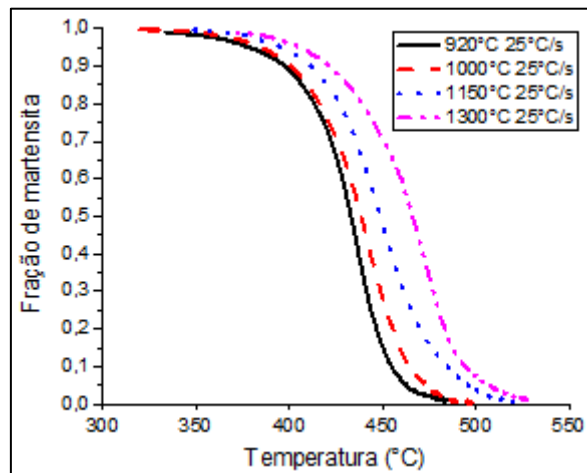


Figura 5.25: Fração de martensita em função da temperatura de austenitização para a taxa de resfriamento de 25°C/s .

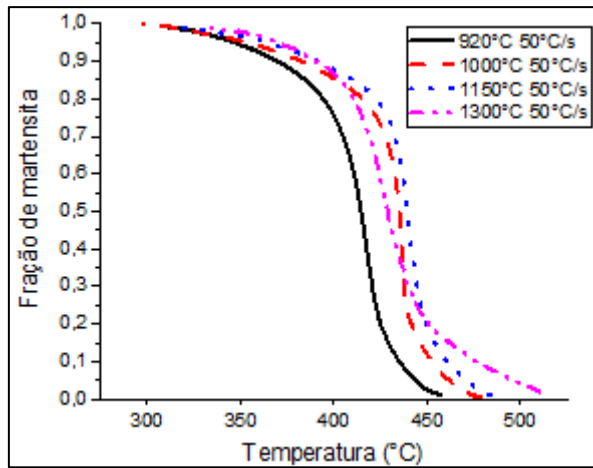


Figura 5.26: Fração de martensita em função da temperatura de austenitização para a taxa de resfriamento de 50°C/s.

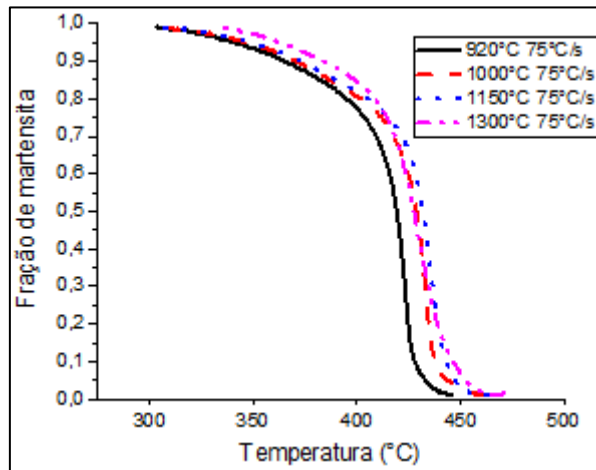


Figura 5.27: Fração de martensita em função da temperatura de austenitização para a taxa de resfriamento de 75°C/s.

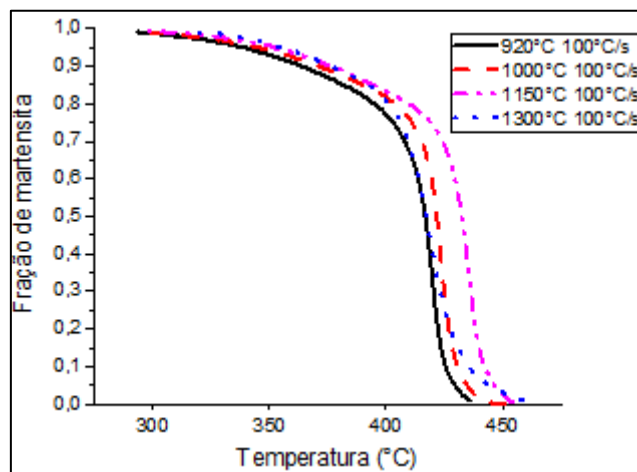


Figura 5.28: Fração de martensita em função da temperatura de austenitização para a taxa de resfriamento de 100°C/s.

Observa-se que o formato das curvas de fração de martensita em função da temperatura não é fortemente influenciado pelo tamanho de grão austenítico e que aquelas referentes às menores temperaturas de austenitização, ou seja, menor tamanho de grão austenítico, se posicionam mais à esquerda. Isso ocorre porque o tamanho de grão austenítico, como já discutido no tópico 5.3.2, não influencia fortemente a taxa de transformação martensítica, mas, por outro lado, apresenta significativa influência sobre a temperatura M_S . A diminuição do tamanho de grão austenítico é acompanhada da diminuição de M_S .

As Figuras de 5.29 a 5.32 apresentam a influência da taxa de resfriamento sobre as curvas de fração de martensita em função da temperatura para as temperaturas de austenitização de 920°C, 1000°C, 1150°C e 1300°C, respectivamente.

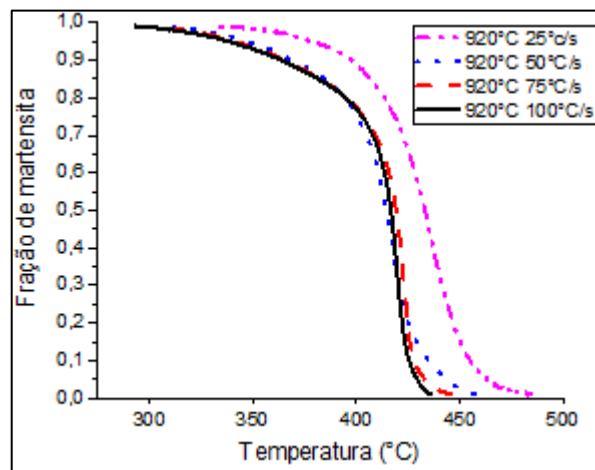


Figura 5.29: Efeito da taxa de resfriamento sobre as curvas de fração de martensita em função da temperatura para a temperatura de austenitização de 920°C.

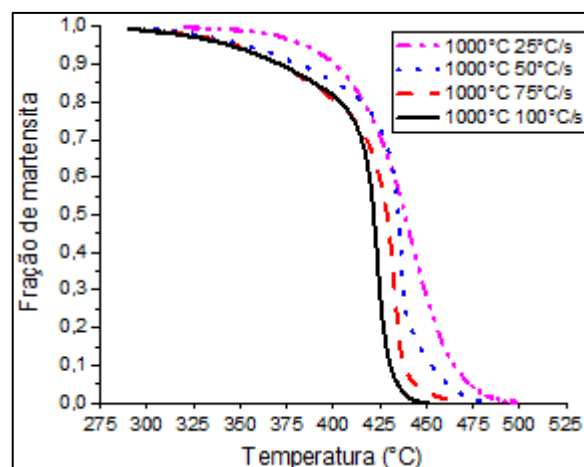


Figura 5.30: Efeito da taxa de resfriamento sobre as curvas de fração de martensita em função da temperatura para a temperatura de austenitização de 1000°C.

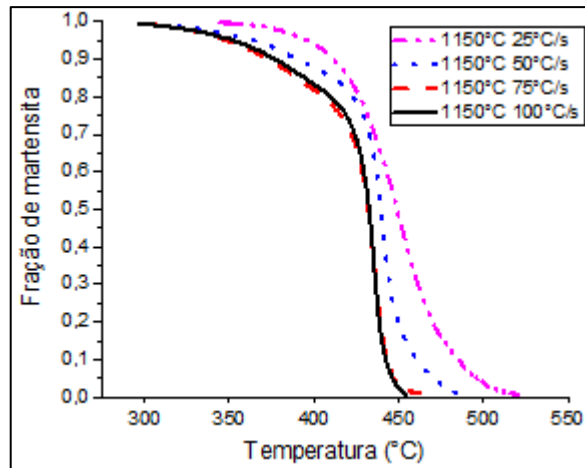


Figura 5.31: Efeito da taxa de resfriamento sobre as curvas de fração de martensita em função da temperatura para a temperatura de austenitização de 1150°C.

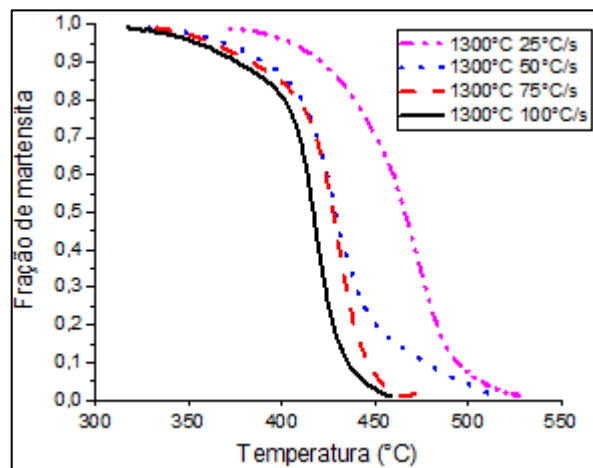


Figura 5.32: Efeito da taxa de resfriamento sobre as curvas de fração de martensita em função da temperatura para a temperatura de austenitização de 1300°C.

Verifica-se que as curvas referentes às maiores taxas de resfriamento se posicionam mais à esquerda e possuem formato mais próximo da forma em “C”, sendo o último fenômeno verificado de forma mais evidente para as temperaturas de austenitização de 920°C, 1000°C e 1150°C. Esses comportamentos são justificados pela diminuição de M_s e pelo aumento da taxa de transformação martensítica que são verificados como consequência do aumento da taxa de resfriamento, como discutido no tópico 5.3.3. Deve-se observar ainda que o formato das curvas de fração de martensita em função da temperatura referentes às maiores taxas de resfriamento estudadas, 75°C/s e 100°C/s, é parecido. Isso acontece porque, como já discutido anteriormente, se observa para o aço USISAR 80T que o efeito do aumento da taxa

de resfriamento sobre a taxa de transformação martensítica se torna menos evidente para altas taxas de resfriamento.

As Figuras de 5.33 a 5.36 apresentam os ajustes dos modelos apresentados pelas Equações 3.8.1, 3.8.6 e 3.8.7 às curvas referentes às taxas de resfriamento de 25°C/s, 50°C/s, 75°C/s e 100°C/s, respectivamente, e temperatura de austenitização de 920°C. As Tabelas de 5.5 a 5.7 apresentam os parâmetros das Equações 3.8.1, 3.8.6 e 3.8.7, respectivamente, para caso um desses casos.

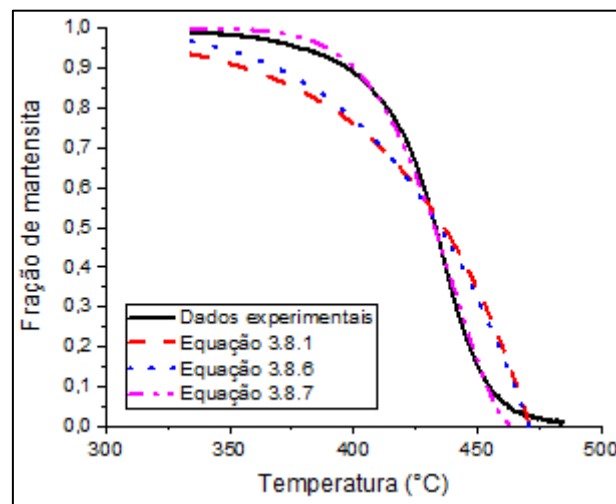


Figura 5.33: Modelamento da curva referente a taxa de resfriamento de 25°C/s e temperatura de austenitização de 920°C pelos modelos apresentados pelas Equações 3.8.1, 3.8.6 e 3.8.7.

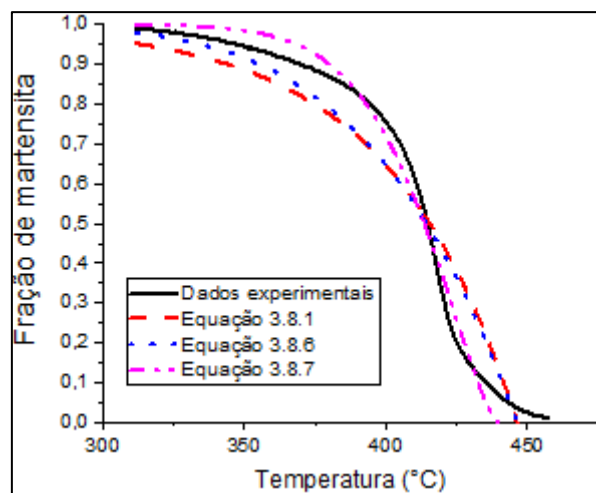


Figura 5.34: Modelamento da curva referente a taxa de resfriamento de 50°C/s e temperatura de austenitização de 920°C pelos modelos apresentados pelas Equações 3.8.1, 3.8.6 e 3.8.7.

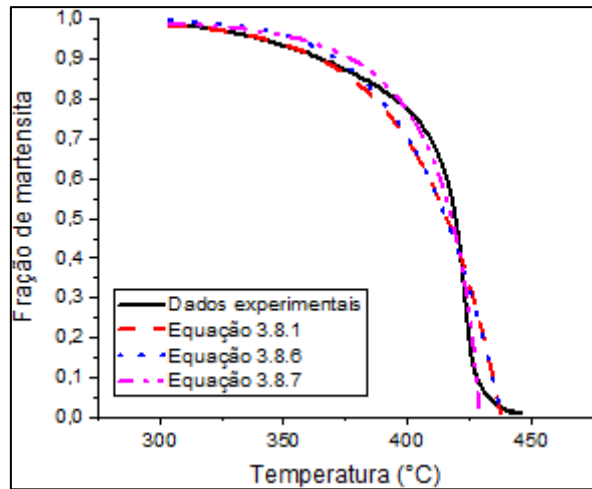


Figura 5.35: Modelamento da curva referente a taxa de resfriamento de 75°C/s e temperatura de austenitização de 920°C pelos modelos apresentados pelas Equações 3.8.1, 3.8.6 e 3.8.7.

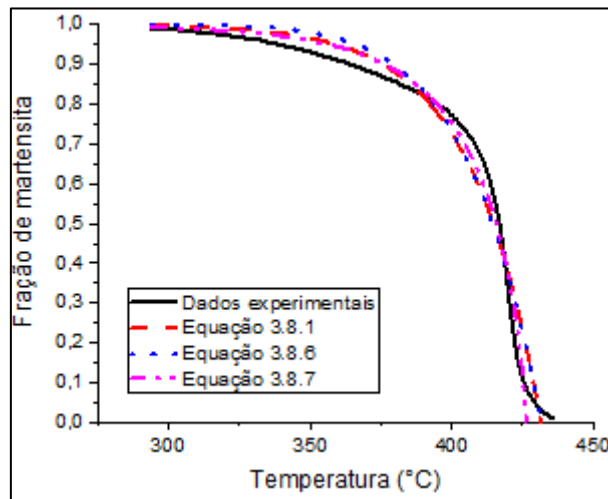


Figura 5.36: Modelamento da curva referente a taxa de resfriamento de 100°C/s e temperatura de austenitização de 920°C pelos modelos apresentados pelas Equações 3.8.1, 3.8.6 e 3.8.7.

Tabela 5.5: Valores dos parâmetros do modelo apresentado pela Equação 3.8.1 para o dos dados concernentes à temperatura de austenitização de 920°C.

Taxa	α_m	M_S	R^2
25	$(-200 \pm 4) \cdot 10^{-4}$	$471,3 \pm 0,5$	0,896
50	$(-224 \pm 6) \cdot 10^{-4}$	$446,4 \pm 0,6$	0,914
75	$(-314 \pm 9) \cdot 10^{-4}$	$438,0 \pm 0,4$	0,934
100	$(-411 \pm 9) \cdot 10^{-4}$	$431,5 \pm 0,3$	0,964

Tabela 5.6: Valores dos parâmetros do modelo apresentado pela Equação 3.8.6 para o modelamento dados concernentes à temperatura de austenitização de 920°C

Taxa	Z	M_S	R^2
25	$-8,3 \pm 0,1$	$471,1 \pm 0,6$	0,923
50	$-9,0 \pm 0,2$	$446,4 \pm 0,6$	0,934
75	$-12,8 \pm 0,4$	$438,1 \pm 0,4$	0,941
100	$-16,7 \pm 0,4$	$431,6 \pm 0,3$	0,963

Tabela 5.7: Valores dos parâmetros apresentados pela Equação 3.8.7 para o modelamento dos dados concernentes à temperatura de austenitização de 920°C.

Taxa	Ω	M_S	c	R^2
25	$(-18 \pm 3) \cdot 10^{-4}$	$464,7 \pm 0,5$	$1,71 \pm 0,04$	0,997
50	$(-6 \pm 1) \cdot 10^{-3}$	$439,9 \pm 0,8$	$1,46 \pm 0,05$	0,988
75	$(-108 \pm 6) \cdot 10^{-3}$	$428,8 \pm 0,2$	$0,77 \pm 0,01$	0,988
100	$(-110 \pm 7) \cdot 10^{-3}$	$426,2 \pm 0,2$	$0,77 \pm 0,02$	0,987

As Tabelas de 5.8 a 5.10 apresentam os valores dos parâmetros dos modelos das Equações 3.8.1, 3.8.6 e 3.8.7, respectivamente, quando utilizados para modelar as curvas de fração de martensita em função da temperatura para a temperatura de austenitização de 1000°C.

Tabela 5.8: Valores dos parâmetros do modelo apresentado pela Equação 3.8.1 para o dos dados concernentes à temperatura de austenitização de 1000°C.

Taxa (°C/s)	α_m	M_S	R^2
25	$(-178 \pm 3) \cdot 10^{-4}$	$482,4 \pm 0,5$	0,90
50	$(-211 \pm 6) \cdot 10^{-4}$	$466,5 \pm 0,6$	0,90
75	$(-270 \pm 7) \cdot 10^{-4}$	$450,9 \pm 0,5$	0,93
100	$(-312 \pm 9) \cdot 10^{-4}$	$442,3 \pm 0,5$	0,92

Tabela 5.9: Valores dos parâmetros do modelo apresentado pela Equação 3.8.6 para o modelamento dados concernentes à temperatura de austenitização de 1000°C

Taxa (°C/s)	Z	M_S	R^2
25	$-7,5 \pm 0,1$	$482,1 \pm 0,5$	0,93
50	$-8,8 \pm 0,2$	$466,5 \pm 0,7$	0,91
75	$-11,2 \pm 0,3$	$450,9 \pm 0,5$	0,93
100	$-12,9 \pm 0,4$	$442,2 \pm 0,5$	0,93

Tabela 5.10: Valores dos parâmetros apresentados pela Equação 3.8.7 para o modelamento dos dados concernentes à temperatura de austenitização de 1000°C.

Taxa (°C/s)	Ω	M_S	c	R^2
25	$(-30 \pm 6) \cdot 10^{-5}$	$481,4 \pm 0,5$	$2,01 \pm 0,04$	0,99
50	$(-14 \pm 4) \cdot 10^{-3}$	$453,0 \pm 0,8$	$1,30 \pm 0,07$	0,97
75	$(-104 \pm 6) \cdot 10^{-3}$	$439,1 \pm 0,2$	$0,76 \pm 0,01$	0,99
100	$(-115 \pm 8) \cdot 10^{-3}$	$430,9 \pm 0,2$	$0,79 \pm 0,02$	0,99

As Tabelas de 5.11 a 5.13 apresentam os valores dos parâmetros dos modelos das Equações 3.8.1, 3.8.6 e 3.8.7, respectivamente, quando utilizados para modelar as curvas de fração de martensita em função da temperatura para a temperatura de austenitização de 1150°C.

Tabela 5.11: Valores dos parâmetros do modelo apresentado pela Equação 3.8.1 para o dos dados concernentes à temperatura de austenitização de 1150°C.

Taxa (°C/s)	α_m	M_S	R^2
25	$(-150 \pm 3) \cdot 10^{-4}$	$503,0 \pm 0,6$	0,88
50	$(-217 \pm 6) \cdot 10^{-4}$	$472,6 \pm 0,6$	0,90
75	$(-273 \pm 7) \cdot 10^{-4}$	$454,8 \pm 0,4$	0,94
100	$(-365 \pm 8) \cdot 10^{-4}$	$449,4 \pm 0,3$	0,96

Tabela 5.12: Valores dos parâmetros do modelo apresentado pela Equação 3.8.6 para o modelamento dados concernentes à temperatura de austenitização de 1150°C

Taxa (°C/s)	β	M_S	R^2
25	$-6,5 \pm 0,1$	$502,4 \pm 0,6$	0,91
50	$-9,2 \pm 0,2$	$472,6 \pm 0,6$	0,92
75	$-11,4 \pm 0,3$	$454,9 \pm 0,4$	0,95
100	$-15,4 \pm 0,4$	$449,6 \pm 0,3$	0,96

Tabela 5.13: Valores dos parâmetros apresentados pela Equação 3.8.7 para o modelamento dos dados concernentes à temperatura de austenitização de 1150°C.

Taxa (°C/s)	Ω	M_S	c	R^2
25	$(-20 \pm 5) \cdot 10^{-8}$	$530,6 \pm 0,6$	$3,43 \pm 0,05$	0,99
50	$(-8 \pm 2) \cdot 10^{-3}$	$462,3 \pm 0,9$	$1,41 \pm 0,07$	0,98
75	$(-78 \pm 5) \cdot 10^{-3}$	$444,7 \pm 0,2$	$0,82 \pm 0,01$	0,99
100	$(-96 \pm 6) \cdot 10^{-3}$	$443,3 \pm 0,2$	$0,80 \pm 0,02$	0,99

As Tabelas de 5.14 a 5.16 apresentam os valores dos parâmetros dos modelos das Equações 3.8.1, 3.8.6 e 3.8.7, respectivamente, quando utilizados para modelar as curvas de fração de martensita em função da temperatura para a temperatura de austenitização de 1300°C.

Tabela 5.14: Valores dos parâmetros do modelo apresentado pela Equação 3.8.1 para o dos dados concernentes à temperatura de austenitização de 1300°C.

Taxa (°C/s)	α_m	M_S	R^2
25	$(-164 \pm 3) \cdot 10^{-4}$	$513,0 \pm 0,6$	0,89
50	$(-119 \pm 4) \cdot 10^{-4}$	498 ± 1	0,81
75	$(-243 \pm 7) \cdot 10^{-4}$	$457,7 \pm 0,6$	0,93
100	$(-249 \pm 7) \cdot 10^{-4}$	$447,3 \pm 0,7$	0,90

Tabela 5.15: Valores dos parâmetros do modelo apresentado pela Equação 3.8.6 para o modelamento dados concernentes à temperatura de austenitização de 1300°C

Taxa (°C/s)	Z	M_S	R^2
25	$-7,4 \pm 0,1$	$512,7 \pm 0,5$	0,92
50	$-5,8 \pm 0,2$	483 ± 1	0,86
75	$-10,1 \pm 0,2$	$457,7 \pm 0,5$	0,94
100	$-10,1 \pm 0,3$	$447,2 \pm 0,6$	0,92

Tabela 5.16: Valores dos parâmetros apresentados pela Equação 3.8.7 para o modelamento dos dados concernentes à temperatura de austenitização de 1300°C.

Taxa (°C/s)	Ω	M_S	c	R^2
25	$(-40 \pm 8) \cdot 10^{-5}$	$512,2 \pm 0,8$	$1,94 \pm 0,05$	0,99
50	$(-2 \pm 1) \cdot 10^{-8}$	503 ± 1	$4,0 \pm 0,1$	0,99
75	$(-11 \pm 2) \cdot 10^{-3}$	$450,8 \pm 0,6$	$1,31 \pm 0,04$	0,99
100	$(-8 \pm 2) \cdot 10^{-3}$	$440,1 \pm 0,8$	$1,44 \pm 0,06$	0,99

Como esperado, tendo-se em vista o efeito, já discutido, da taxa de resfriamento sobre o formato das curvas de fração de martensita em função da temperatura, os parâmetros dos modelos estudados foram mais fortemente afetados pela taxa de resfriamento do que pela temperatura de austenitização. Verifica-se que o modelo apresentado pela Equação 3.8.1 não é eficiente, utilizando o parâmetro R^2 como referência, em modelar as curvas referentes às menores taxas de resfriamento. Isso ocorre porque, como discutido no tópico 3.8, esse modelo, que é empírico, mas pode ser deduzido teoricamente, considera erroneamente que o tamanho dos cristais de martensita é constante ao longo de toda a transformação martensítica e que todos os locais com características de núcleos martensíticos possuem a mesma energia de ativação. Além disso, desconsidera o efeito de autocatálise (KLAN e BHADESHIA, 1990).

O modelo teórico apresentado pela Equação 3.8.6 também considera, segundo Guimarães e Rios (2013), que os cristais de martensita possuem volume médio constante durante toda a transformação martensítica e que todos os locais com características de núcleos matensíticos possuem a mesma energia de ativação e também desconsidera a evolução da

resistência da austenita remanescente com a evolução da fração de martensita. Por outro lado, ele leva em conta em sua dedução teórica o efeito da autocatálise na transformação martensítica. Porém, isso não é suficiente para que ele seja eficiente em descrever os dados experimentais referentes às menores taxas de resfriamento. Como se observa nas Figuras de 5.33 a 5.36, o modelo apresentado pela Equação 3.8.6 apresenta comportamento similar ao apresentado pelo de Koistinen-Marburger, ou seja, não se ajusta bem aos dados experimentais para as menores taxas de resfriamento para a temperatura de austenitização de 920°C. Esse raciocínio pode ser estendido aos dados referentes às outras temperaturas de austenitização, tendo em vista as considerações apresentadas anteriormente sobre a influência do TGAP e da taxa de resfriamento sobre o formato das curvas de fração de martensita em função da temperatura e as considerações sobre os modelos das Equações 3.8.1 e 3.8.6.

Observa-se, no entanto, que para as mais altas taxas de resfriamento o formato das curvas de fração de martensita em função da temperatura se aproxima da forma em “C” e, conseqüentemente, a eficiência dos modelos apresentados pelas Equações 3.8.1 e 3.8.6 em descrever os dados experimentais nesses casos aumenta. Além disso, deve-se considerar que a influência da taxa de resfriamento sobre o formato das curvas de fração de martensita em função da temperatura diminui para altas taxas de resfriamento, de forma que os parâmetros dos supracitados modelos não são fortemente influenciados nessas condições. Esse é um resultado importante, considerando que, durante o processo de soldagem, taxas de resfriamento da ordem de centenas de graus Celsius por segundo podem ser empregadas e a importância de modelamento de possíveis campos de tensão residual que podem vir a ocorrer em juntas soldadas.

O modelo empírico apresentado pela Equação 3.8.7 foi o que apresentou maior concordância com os dados experimentais para todas as condições, utilizando o parâmetro R^2 como referência. De forma a estudar a possibilidade de modelamento das curvas de fração de martensita em função da temperatura no intervalo de taxas de resfriamento de 25°C/s a 100°C/s, foi estudada a influência dessa variável experimental sobre os parâmetros do supracitado modelo para cada uma das temperaturas de austenitização estudadas. As Figuras de 5.37 a 5.40 apresentam como os parâmetros do modelo empírico apresentado pela Equação 3.8.7 foram influenciadas pela taxa de resfriamento para as temperaturas de austenitização de 920°C, 1000°C, 1150°C e 1300°C, respectivamente.

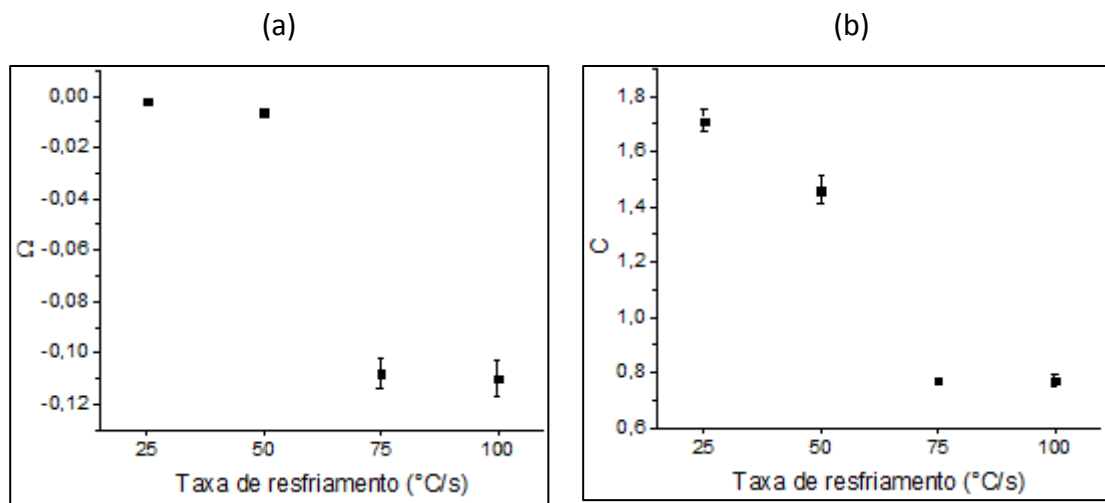


Figura 5.37: Parâmetros Ω (a) e c (b), da Equação 3.8.7, em função da taxa de resfriamento para os ensaios realizados com temperatura de austenitização de 920°C.

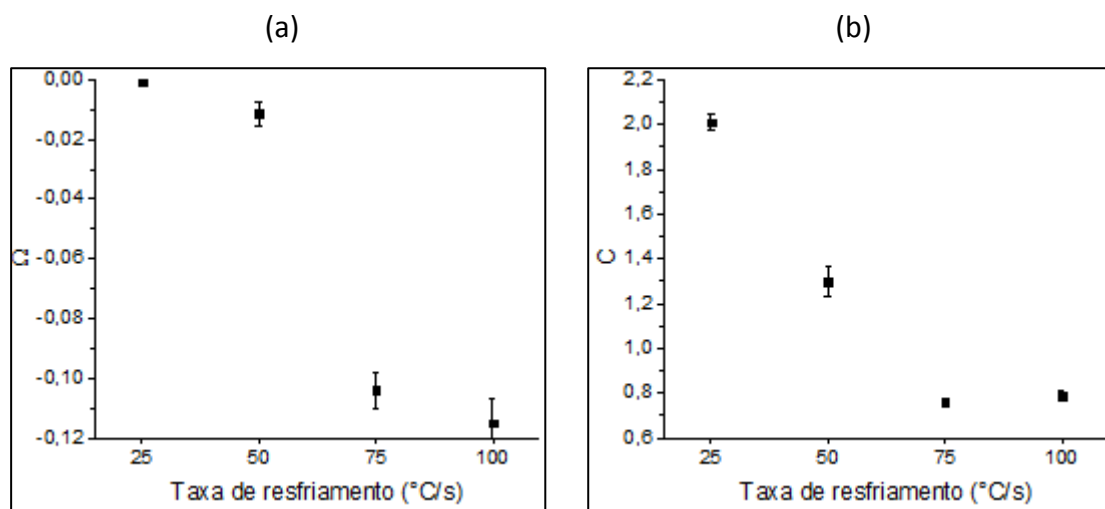


Figura 5.38: Parâmetros Ω (a) e c (b), da Equação 3.8.7, em função da taxa de resfriamento para os ensaios realizados com temperatura de austenitização de 1000°C.

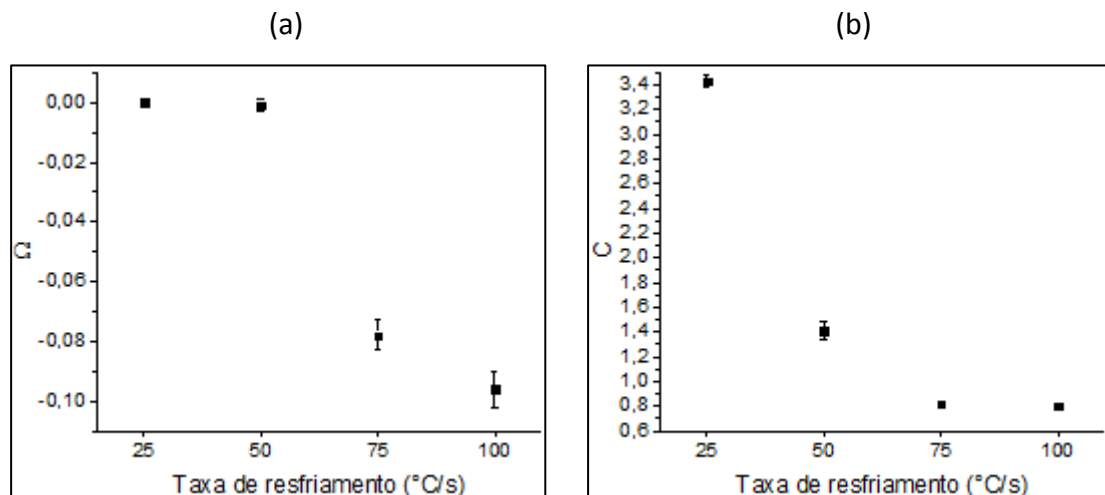


Figura 5.39: Parâmetros Ω (a) e c (b), da Equação 3.8.7, em função da taxa de resfriamento para os ensaios realizados com temperatura de austenitização de 1150°C.

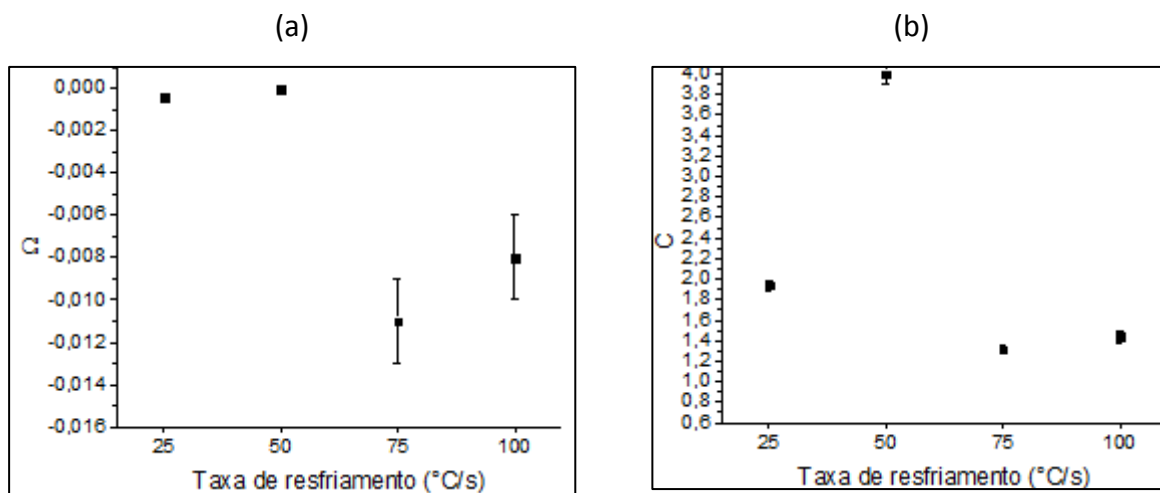


Figura 5.40: Parâmetros Ω (a) e c (b), da Equação 3.8.7, em função da taxa de resfriamento para os ensaios realizados com temperatura de austenitização de 1300°C.

Observa-se que os parâmetros Ω e c apresentaram uma tendência de diminuição de seus valores com o aumento da taxa de resfriamento, entre 25°C/s e 75°C/s, para os dados de 920°C, 1000°C e 1150°C. A semelhança dos valores observados dos supracitados parâmetros para essas temperaturas de austenitização entre 75°C/s e 100°C/s se deve ao fato de que a cinética da transformação martensítica do aço USISAR 80T é pouco afetada pelo aumento da taxa de resfriamento, para altas taxas de resfriamento, como discutido anteriormente. Os

valores dos parâmetros Ω e c para a temperatura de austenitização de 1300°C, no entanto, não apresentaram uma tendência clara de comportamento.

Os resultados apresentados para as temperaturas de austenitização de 920°C a 1150°C mostram que o modelo apresentado pela Equação 3.8.7 pode ser uma alternativa interessante para o modelamento de curvas de fração de martensita em função da temperatura para taxas de resfriamento de 25°C/s a 100°C/s.

A Figura 5.41 apresenta os valores da temperatura de início de transformação martensítica experimentais versus os previstos pela aplicação da Equação 3.8.7 às curvas de fração volumétrica de martensita em função da temperatura. Observa-se uma tendência linear.

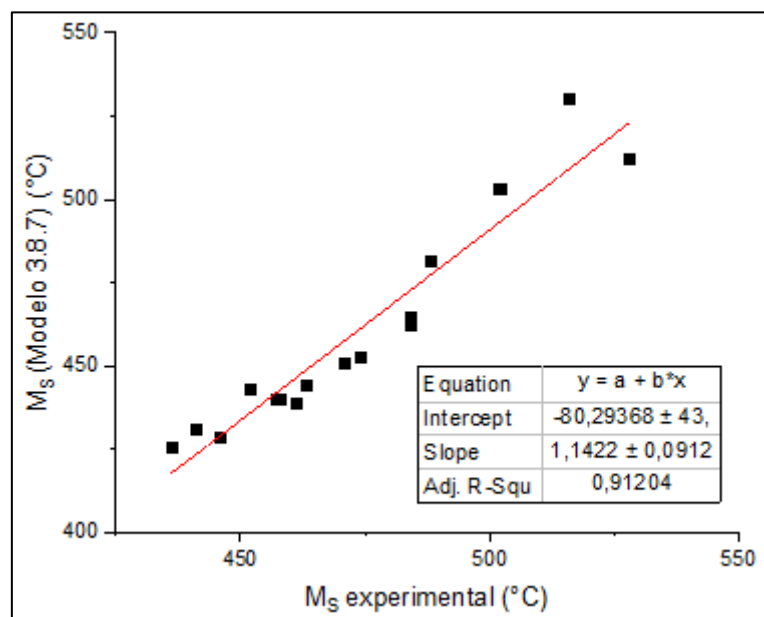


Figura 5.41: Valores de M_s previstos pela aplicação da Equação 3.8.7 versus valores experimentais.

6 CONCLUSÕES

Para o aço microligado USISAR 80T, com microestrutura inicial formada por martensita revenida, quando austenitizado a 920°C com um tempo de encharque de 180 segundos, a taxa crítica de resfriamento, abaixo da qual ocorre a formação significativa de produtos difusionais, é menor que 25°C/s. Além disso, não se verificou, a partir de análise termodinâmica, apreciável mudança da composição química da fase austenita nas temperaturas de austenitização entre 920°C e 1300°C.

As temperaturas de início e final de transformação martensítica diminuíram com a diminuição do TGAP, enquanto a taxa de transformação não foi significativamente influenciada. O tamanho médio dos pacotes de martensita aumentou com o aumento do TGAP.

As temperaturas de início e fim de transformação martensítica diminuíram com o aumento da taxa de resfriamento, enquanto a taxa de transformação martensítica aumentou. A influência da taxa de resfriamento sobre a taxa de transformação martensítica foi mais pronunciada para as menores taxas de resfriamento estudadas.

Para todas as condições estudadas, a taxa de transformação martensítica aumentou até um valor máximo a partir do qual começou a diminuir, com o aumento da fração de martensita formada, evidenciado a influência da autocatálise e do aumento da resistência à deformação da austenita ainda não transformada no prosseguimento da transformação.

Foi possível obter uma equação empírica, por regressão linear múltipla, que correlaciona o tamanho de grão austenítico prévio e a taxa de resfriamento com as temperaturas de início de transformação martensítica para o aço USISAR 80T e que deverá ser de grande utilidade, como informação de entrada, em simulações de tensões residuais no aço estudado.

Verificou-se que o modelo de Koistinen-Marburger é eficiente em prever a fração de martensita em função da temperatura para as maiores taxas de resfriamento, situações nas quais as curvas de fração de martensita em função da temperatura possuem forma próxima de “C”.

Um dos modelos estudados com o objetivo de modelar as curvas de fração de martensita em função da temperatura apresentou boa correlação com os dados experimentais para a maioria dos casos estudados, sendo possível correlacionar seus parâmetros com a taxa de resfriamento para as temperaturas de austenitização de 920°C, 1000°C e 1150°C. Para a temperatura de austenitização de 1300°C, no entanto, não se observou uma tendência clara

dos valores dos parâmetros desse modelo em função da taxa de resfriamento para cada uma das condições experimentais.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Estudo do efeito da temperatura de austenitização e da taxa de resfriamento nas tensões residuais desenvolvidas nos processos de soldagem quando o aço USISAR 80T estiver presente;
2. Estudo da influência da concentração de carbono na autocatálise da transformação martensítica;
3. Estudo da influência da taxa de resfriamento sobre a composição química da fase austenita na temperatura de início de transformação martensítica para o aço USISAR 80T.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASPIRINO, M.C.P; KATSUMOTO, H; LIU, S; Effect of Martensite Start and Finish Temperatures on Residual Stress Development in Structural Steels Welds. *Welding in the World*, v.87, n.11, p.279s-289s, 2008.

ASTM E112-12, Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. USA: ASTM INTERNATIONAL; 2013.

ASTM E1382-97, Standard Test Methods for Determining Average Grain Size Using Semiautomatic and Automatic Image Analysis. USA: ASTM INTERNATIONAL; 2015.

BHADESHIA, H, K. D.H; HONEYCOMBE, R. *Steels: Microstructure and properties*. Editora: Elsevier, 2006.

BROFMAN, P. J; ANSELL, G. S. On the effect of fine grain size on the M_S temperature in Fe-27Ni-0,025C alloys. *Metallurgical Transactions A*, v.14A, p.1929-1931, Setembro, 1983.

BOHEMEN, S; SIESTMA, J. Effect of composition on kinetics of athermal martensite formation in plain carbon steels. *Materials science and technology*, v.25, n.8, p.1009-1012, 2009.

BOHEMEN, S; SIESTMA, J; HERMANS, M; RICHARDSON, I. Kinetics of the martensitic transformation in low-alloy steel studied by means of acoustic emission. *Acta Materialia*, v.51, n.14, p.4183-4196, 2003.

BOHEMEN, S; SIESTMA, J. Kinetics of martensite formation in plain carbon steels: critical assessment of possible influence of austenite grain boundaries and autocatalysis. *Materials science and technology*, v.30, n.9, p.1024-1033, 2014.

CAPDEVILA, C; CABALLERO, F, G; ANDRÉS, C. G. Analysis of effect of alloying elements on martensite start temperature of steels. *Materials science and technology*, v.19, 2003.

CRUZ, L. Avaliação da capacidade do processo de fabricação em atender especificação de temperabilidade para o aço SAE 1548M. 2005. 93 f. Dissertação (Mestrado em engenharia metalúrgica e de minas), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2005.

GAO, Q; LIU, Y; DI, X; YU, L; YAN, Z. Martensite transformation in the modified high Cr ferritic heat-resistant steel during continuous cooling. *Journal of Materials Research*, v.27, n.21, p.2779-2789, 2012.

GAO, Q; WANG, C; QU, F; WANG, Y; QIAO, Z. Martensite transformation kinetics in 9Cr-1.7W-0.4Mo-Co ferritic steel. *Journal of alloys and compounds*, v.610, p.322-330, 2014.

GUIMARAES, J. Conceituação, cinética e morfologia da transformação martensítica em aços. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, v.1, n.1, 1981.

GUIMARAES, J; RIOS, P. Modeling Lath Martensite Transformation Curve. *Metallurgical Transactions A*, v.44, n.1, p.2-4, 2013.

JUNCEDA, A.G; CAPDEVILA, C; CABALLERO, F.G; ANDRÉS, G.C. Dependence of martensite start temperature on fine austenite grain size. *Scripta Materialia*, v.58, n.2, p.134-137, Outubro, 2007.

KAJIWARA, S. Roles of dislocations and grain boundaries in martensite nucleation. *Metallurgical Transactions A*, v.17A, p.1693-1702, 1986.

KAUFMAN, L; COHEN, M. Thermodynamics and Kinetics of Martensitic Transformations, v.7, p.165-246, 1958.

KHAN, S; BHADSHIA, H. Kinetics of Martensitic Transformation in Partially Bainitic 300M Steel. *Materials Science and Engineering*, v.129, n.2, p.257-272, 1990.

KITARAHA, H; UEJI, R; TSUJI, N. MINAMINOY, Y. Crystallographic features of lath martensite in low-carbon steel. *Acta Materialia*, v.54, n.5, p.1279-1288, 2006.

KOISTINEN, D.P; MARBURGER, R.E. A general equation prescribing the extent of the austenite-martensite transformation in pure iron carbon alloy and plain carbon steels. *Acta Metallurgica*, v.7, p.59-60, 1959.

KOZESCHNIK, E; BUCHMAYR. B; “MatCalc — a simulation tool for multi-component thermodynamics, diffusion and phase transformation kinetics. In *Mathematical Modelling of Weld Phenomena*”, *London Institute of Materials*, v. 5, p. 349–361, 2001.

KRAUSS, George. Martensite in steel: strength and structure. *Materials science and engineering A*, v. 273-275, p. 40-57, 1999.

KRAUSS, George. *Steels: Processing, structure and performance*. Editora: ASM International, 2005.

LIU, C; ZHAO, Z; NORTHWOOD, D. O; LIU, Y. A new empirical formula for the calculation of M_s temperatures in pure iron and super-low carbon alloy steels. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 113, p. 556-562, 2001.

LEE, S; LEE, Y. Effect of Austenite Grain Size on Martensite Transformation of a Low Alloy Steel *Materials Science Forum*, v. 475-479, p. 3169-3172, 2005.

LEE, S; TYNE, C. A Kinetics Model for Martensite Transformation in Plain Carbon and Low-Alloyed Steels. *Metallurgical Materials Transactions A*, v. 43, n. 2, p. 422-427, 2012.

MAGEE, C.L. The nucleation of Martensite. In: *Phase transformations*. Metals Park, OH: American Society of Metals, p. 115, 1970.

MAALEKIN, M. *The effects of alloying elements on steels*. Graz, 2007.

MEYERS, M.A; CHAWLA, K. K. *Princípios de metalurgia mecânica*. São Paulo: Editora: Blucher, 1982.

MCMURTRIE, D; MAGGE, C. The average volume of martensite plates during transformation. Metallurgical Transactions, v.1, p. 3185-3191, 1970.

MOTYCKA, Petr; KÖVER, Michael. Evaluation methods of dilatometer curves of phase transformation. COMAT, 2012.

NISHIYAMA, Z. Martensitic Transformation. Academic Press, 1978.

OLSON, G; COHEN, M. A general mechanism of martensitic nucleation: Part I. General concepts and the FCC→HCP transformation. Metallurgical Transactions A, v. 7, n. 12, p. 1897-1904, 1976.

PAVLINA, E; SPEER, J; TYNE, C. Equilibrium solubility products of molybdenum carbide and tungsten carbide in iron. Scripta Materialia, v. 66, n. 5, p. 243-246, 2012.

PHADHAM, R; ANSELL, G. Kinetics of the martensite transformation in athermal Fe-C-Ni-Cr alloys. Metallurgical transactions A, v.9A, n.6, p. 793-801, 1978.

PORTER, D; EASTERLING, K; SHERIF, M. Diffusionless transformation. In: PORTER, D; EASTERLING, K; SHERIF, M. Phase transformations in metals and alloys. CRC Press. 2009. 383-435.

PRAWOTO, Y; JASMAWATI, N; SUMERU, K. Effect of Prior Austenite Grain Size on The Morphology and Mechanical Properties of Martensite in Medium Carbon Steel. Journal of Materials Science, v.28, n.5, p.461-466, 2012.

SHIGA, C; YASUDA, H.Y; HIRAOKA, K; SUZUKI, H. Effect of the M_S temperature on residual stress in welded joints of high-strength steels. Welding in the World, v.54, n.3-4, 2010.

SHOBIR, D. High strength low alloy steels. Materials and technology, v. 45, n. 4, p. 295-301, 2011.

STORMVINTER, A; HEDSTRÖM, P; BORGSTAM, A. Solid State Phenomena, v. 172-174, p. 61-66, 2011.

TOTTEN, G. Steel heat treatment handbook, 2.ed, CRC Press, 2006.

TOTTEN, G. E.; NARAZAKI, M.; BLACKWOOD, R. R.; JARVIS L.M., Failures Related to Heat Treating Operations, ASM Metals Handbook, Failure Analysis and Prevention, V. 11, p. 399-480, 2002.

UMEMOTO, M.; OWEN, W.S. Effects of austenitizing temperature and austenite grain size on the formation of athermal martensite in iron-nickel and iron-nickel-carbon alloy. Metallurgical transactions, v. 5, p. 2041-2046, 1974.

USIMINAS. Siderúrgica. Catálogo de Produtos. Disponível em: <<http://www.acobril.com.br/wp-content/uploads/2014/01/catalogo-usiminas-chapasgrossas.pdf>>. Acesso em 2 de novembro de 2017.

VIANA, L.A.F.C. Influência de diversos ciclos de aquecimento subcrítico sobre microestrutura e propriedades mecânicas básicas de um aço de alta resistência e baixa liga temperado e revenido. 2015. 102f. Dissertação de mestrado. Rede Temática de engenharia de materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, 2015.

WANG, S.C. The effect of titanium and reheating temperature on the microstructure and strength of plain carbon, vanadium and niobium microalloyed steels. Journal of materials science, v. 25, p. 187-193, 1990.

XU, K; THOMAS. G; O'MALLEY, R. Equilibrium model of precipitation in microalloyed steels. Metallurgical and materials transactions A, v. 42, n. 2, p. 524-539, 2010.

YANG, H. S; BHADRESHIA, H.K.D.H. Austenite grain size and the martensite start temperature. Scripta Materialia, v. 60, n. 7, p. 493-495, Dezembro, 2008.

ZHAO, J.C; NOTIS, M.R. Continuous cooling transformation kinetics versus isothermal transformation kinetics of steels: A phenomenological rationalization of experimental observations. *Materials observations. Materials science and Engineering: Reports: A review journal*, v. 15, p. 135-208, 1995.