

RUI JORGE CORDEIRO SILVA

**EFEITO DE FLUTUAÇÕES
DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA NAS
TRANSFORMAÇÕES DOS AÇOS
APLICAÇÃO A UM AÇO-FERRAMENTA
DIN X 38 CrMoV 5 1**

Dissertação apresentada para obtenção do grau de Doutor em
Ciência dos Materiais, especialidade de Metalurgia, pela
Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia

LISBOA

1998



COPYRIGHT

À minha mulher, Catarina
e aos meus filhos, Daniela e Ricardo

Agradecimentos

Ao meu orientador Professor Francisco Braz Fernandes, pelo entusiasmo e empenho com que se entregou à orientação deste trabalho.

Ao grupo de investigação na área de Materiais da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra. Em especial, à Professora Teresa Vieira pelas facilidades concedidas na utilização do espaço e equipamentos do grupo de investigação que lidera, ao Professor Bruno Trindade e à Engenheira Ana Paula Piedade pelas valiosas microanálises químicas efectuadas e ao Sr. Júlio Ribeiro pelo tempo despendido com a preparação de amostras e adaptação do forno de infravermelhos a tratamentos térmicos de têmpera.

Ao Professor Valdemar Fernandes do Departamento de Mecânica da Universidade de Coimbra pelo tempo dispendido na preparação de amostras em lâminas finas e operação do microscópio electrónico de transmissão utilizado na observação das mesmas.

À Engenheira Ana Cabral do Instituto de Soldadura e Qualidade pelas facilidades concedidas na utilização do dilatómetro de têmpera, bem como ao Sr. Rui Rodrigues pela sessão de instrução e demonstração quanto ao modo de operação desse instrumento.

Ao Professor Henrique Santos da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto pelo tempo dispendido e facilidades concedidas na utilização do dilatómetro de têmpera, com vista à realização de ensaios dilatométricos abrangendo arrefecimentos a temperaturas sub-zeo.

À Professora Regina Monteiro e Mestre Margarida Rolim, do Sector de Materiais Cerâmicos e Vidros do Departamento de Ciência de Materiais da Universidade Nova de Lisboa, pela liberdade concedida na utilização dos equipamentos de análise térmica e dilatométrica.

A todos os meus colegas do Departamento de Ciência de Materiais, do Centro de Investigação em Materiais (CENIMAT) e do Centro de Excelência de Microelectrónica e Optoelectrónica de Processos (CEMOP), com quem trabalhei e convivi ao longo do período de realização deste trabalho.

Resumo

Propõe-se, um método alternativo para a caracterização de flutuações de composição química nos aços. Para esse fim, é utilizado o desvio observado na cinética martensítica relativamente à cinética proposta por Koistinen-Marburger (considerada, à partida, como válida em aços de composição homogénea). Desse modo, as flutuações de composição serão traduzidas por flutuações na temperatura M_s . Para o efeito, considerou-se que a temperatura M_s segue uma distribuição gaussiana. A metodologia proposta foi aplicada a um aço-ferramenta laminado a quente, apresentando uma estrutura bandeada de grau considerado como mediano. A avaliação da cinética martensítica do aço foi efectuada por dilatométrie. Após conversão do desvio padrão de M_s num desvio padrão para o teor de carbono equivalente, a comparação dos resultados obtidos por este método, com os resultados obtidos por microanálise química e microdurezas Vickers, foi satisfatória.

A caracterização das bandas de segregação no material (por metalografia, microanálise química, microdurezas Vickers e métodos topográficos sobre amostras temperadas), pôs em evidência diferentes níveis de flutuações (traduzidos pelo comprimento de onda médio). Nomeadamente, verificou-se que o comprimento de onda médio para as flutuações químicas do carbono e dos elementos carburígenos era diferente. Esta conclusão veio reforçar o interesse numa caracterização mais precisa da distribuição do carbono, dada a importância desse elemento nas transformações de fase dos aços.

Paralelamente, efectuou-se um estudo teórico das variações dimensionais associadas às transformações observadas no tratamento térmico desse aço-ferramenta. Para esse fim, utilizaram-se dados cristalográficos encontrados na literatura para as fases intervenientes. O efeito das variações de composição nas soluções sólidas foi também considerado. Este estudo permitiu uma melhor interpretação das curvas dilatométricas observadas nos respectivos ciclos térmicos.

Abstract

An alternative method for the characterisation of chemical composition fluctuations in steels has been developed. For this purpose, the deviation in the martensitic kinetics relatively to the kinetics proposed by Koistinen-Marburger (which, in principle, is valid for steels of homogeneous composition) was taken into account. Therefore, the fluctuations of composition have been related to fluctuations in the M_S temperature (for this purpose, a gaussian distribution of the M_S temperature was assumed). The proposed methodology was applied to a hot rolled tool steel, which exhibited an average grade banded microstructure. The martensitic kinetics of the steel was investigated by dilatometry. After conversion of the M_S standard deviation into a standard deviation for the carbon equivalent content, the comparison of the results obtained by application of the proposed method with the results obtained by chemical microanalysis and Vickers microhardness are in good agreement.

The characterisation of segregation bands in the material (by metallography, chemical microanalysis, Vickers microhardness and topographic methods on quenched samples) showed different fluctuation levels (each one corresponding to a certain average wavelength). As a matter of fact, it was observed that the mean average wavelength for the chemical fluctuations of carbon and of the carbide-forming elements was different. This conclusion revealed that a more accurate characterisation of the carbon distribution would be of great interest due to the important role of this element in phase transformations of steels.

At the same time, a theoretical study of the dimensional changes associated to the transformations that occurred during the heat treatment of tool steel was carried out. For this purpose, the crystallographic data, obtained from literature, for those particular phases have been used. This study allowed a better interpretation of the dilatometric curves that occurred in the corresponding heating schedules.

Símbolos e abreviaturas

A e A'	designação de ciclos térmicos de têmpera realizados sob determinadas condições
Ac ₁	temperatura atribuída ao início da transformação austenítica (em aquecimento)
Ac ₃	temperatura atribuída ao fim da transformação austenítica (em aquecimento)
A _i	massa atômica do elemento i
A _n	coeficiente de Fourier (componente real)
B e B'	designação de ciclos térmicos de têmpera realizados sob determinadas condições
B _n	coeficiente de Fourier (componente imaginária)
C _n	módulo dos coeficientes de Fourier
ccc	fase cúbica de corpo centrado (designação utilizada no estudo das ligas Fe-C-Cr)
cfc	fase cúbica de faces centradas (designação utilizada no estudo das ligas Fe-C-Cr)
d	dimensão da diagonal de indentação Vickers
DL	direcção de laminagem
DT	direcção transversal de laminagem (contida em PL e perpendicular a DL)
i	índice genérico para o elemento químico i
I	intensidade difractada (observada)
I _{hkl}	intensidade integral difractada (observada) para a família de planos {hkl}
k	índice genérico para uma fase cristalina:
α	ferrite
γ	austenite
α'	martensite
ε/η	carboneto de transição
θ	cementite
M _x C _y	carboneto com estequiometria x/y
L	comprimento
L ₀	comprimento inicial
M	designação genérica de elementos químicos metálicos
M _S	temperatura de início da transformação martensítica
N e N'	designação complementar para têmperas abrangendo temperaturas inferiores a 0 °C
n	número de ordem da harmónica
n _k	número de átomos na fase k
PL	plano de laminagem
R _{hkl}	intensidade integral difractada (teórica) para a família de planos {hkl}
R _t	razão (teórica) entre intensidades integrais de difracção
R _{ij}	estimativa do coeficiente de correlação entre os elementos i e j
S	estimativa do desvio padrão para a temperatura M _S
S _i	estimativa do desvio padrão para o elemento i
S _i ²	estimativa da variância para o elemento i
S _{ij}	estimativa da covariância entre os elementos i e j
T	temperatura
t	tempo
t ₅₀	tempo para 50% de transformação
V	volume
V ₀	volume inicial
V _k	volume da fase k
v _k	volume da fase k por átomo de metal

V_k^* volume da célula cristalina para a fase k
X direcção cartesiana
Y direcção cartesiana
 y_k fracção volúmica da fase k
Z direcção cartesiana
 z' número de átomos de metal para determinada célula cristalina

α parâmetro cinético na equação de Koistinen-Marburger
 α_T coeficiente de dilatação térmico
 δ amplitude média da rugosidade
 Δi variação, desvio da quantidade i
 λ comprimento de onda
 θ ângulo de difracção
 θ_C temperatura de Curie

$\langle x \rangle$ valor médio para a variável x
 $(i \%)_k$ teor do elemento i na fase k

Índice geral

Capítulo 1 - INTRODUÇÃO	1
Capítulo 2 - ESTUDO DOS AÇOS Cr-Mo-V	5
2.1 - Preâmbulo	7
2.2. - Diagramas de Equilíbrio	9
2.2.1 - Ligas Fe-C-Cr	9
2.2.1.1 - Traçado da secção isotérmica a 700 °C	10
2.2.1.2 - Traçado da secção isotérmica a 1000 °C	14
2.2.1.3 - Equilíbrios quadrifásicos.....	17
2.2.1.4 - Diagrama Fe-Cr para 0,4 %C	20
2.2.2 - Efeito dos elementos de liga nos carbonetos de equilíbrio.....	21
2.2.2.1 - Aços Cr-V	21
2.2.2.2 - Aços Cr-Mo-V.....	21
2.2.2.3 - Aços para trabalho a quente Cr-Mo-V-Si.....	23
2.3 - Sequência de precipitação no revenido	24
2.3.1 - Aços ao carbono. Etapas de revenido	24
2.3.2 - Aços ao cromo	25
2.3.3 - Efeito da presença de vanádio	27
2.3.4 - Efeito da presença de molibdénio.....	28
2.3.5 - Efeito da presença de silício	30
2.3.6 - Aços para trabalho a quente Cr-Mo-V-Si	31
Capítulo 3 - APLICAÇÃO AO AÇO DIN X 38 CrMoV 5 1.....	35
3.1 - Caracterização do material de partida (estado tal-qual).....	37
3.1.1 - Preâmbulo.....	37
3.1.2 - Composição química (média) do lote	38
3.1.3 - Bandas de segregação	39
3.1.3.1 - Análise metalográfica.....	40
3.1.3.2 - Microanálise química	47
3.1.3.3 - Análise topográfica.....	54
3.1.3.4 - Análise por microdurezas.....	56
3.1.3.5 - Conclusões	59

3.1.4 - Composição estrutural.....	61
3.1.5 - Textura	63
3.1.6 - Conclusões	68
3.2 - Ciclo térmico de têmpera.....	69
3.2.1 - Preâmbulo	69
3.2.2 - Caracterização da transformação austenítica	71
3.2.2.1 - Temperaturas de transformação	71
3.2.2.2 - Variação volúmica de transformação.....	73
3.2.3 - Dissolução de carbonetos.....	74
3.2.3.1 - Variações volúmicas associadas à dissolução	74
3.2.3.2 - Sequência de dissolução	77
3.2.3.3 - Distribuição do carbono.....	79
3.2.3.4 - Conclusões.....	83
3.2.4 - Caracterização da transformação martensítica.....	84
3.2.4.1 - Cinética da transformação	85
3.2.4.1.a) Ciclo térmico A.....	86
3.2.4.1.b) Ciclo térmico B.....	87
3.2.4.1.c) Conclusões.....	88
3.2.4.2 - Temperatura M_s	88
3.2.4.2.a) Ciclo térmico A.....	92
3.2.4.2.b) Ciclo térmico B.....	93
3.2.4.2.c) Conclusões.....	95
3.2.4.3 - Variação volúmica da transformação.....	95
3.2.4.3.a) Ciclo térmico A.....	96
3.2.4.3.b) Ciclo térmico B.....	99
3.2.4.3.c) Conclusões.....	99
3.2.4.4 - Austenite residual	101
3.2.4.4.a) Ciclo térmico A.....	101
3.2.4.4.b) Ciclo térmico B.....	103
3.2.4.4.c) Conclusões.....	103
3.2.5 - Discussão.....	104

3.3. Ciclo térmico de revenido	111
3.3.1 - Preâmbulo	111
3.3.2 - Sequência de precipitação.....	111
3.3.2.1 - Dilatometria.....	111
3.3.2.2 - Calorimetria.....	118
3.3.2.3 - Difraccção de Raios X	120
3.3.2.4 - Microdurezas	123
3.3.2.5 - Conclusões	125
3.3.3 - Estudo das variações dimensionais.....	127
3.3.3.1 - Precipitação dos carbonetos de ferro.....	128
3.3.3.1.a) Resultados (quantitativos).....	128
3.3.3.1.b) - Previsões (quantitativas).....	129
3.3.3.2 - Precipitação dos carbonetos de liga.....	133
3.3.3.2.a) - Resultados (qualitativos).....	133
3.3.3.2.b) - Previsões (quantitativas).....	133
3.3.3.3 - Comportamento no revenido dos provetes A1 e A2	136
3.3.3.4 - Discussão.....	138
Capítulo 4 - CONCLUSÕES.....	139
ANEXOS.....	145
Anexo A - Resultados de microanálise química	147
Anexo B - Efeito de uma estrutura bandeada nas diagonais de indentação	149
Anexo C - Ensaio de Microdurezas - resultados para as diagonais.....	154
Anexo D - Análise de texturas	156
Anexo D.1 - Previsão da textura herdada de uma austenite laminada.....	156
Anexo D.2 - Textura de laminagem a frio, $\{112\}\langle 110\rangle$	160
Anexo D.3 - Correccção de Gale e Griffiths	161
Anexo E - Equações empíricas para a cinética martensítica.....	163
Anexo F - Dados cristalográficos das principais fases em aços Cr-Mo-V.....	165
Anexo G - Determinação de austenite residual por difracção de raios X	167
Anexo H - Propagação de erros	169
BIBLIOGRAFIA	171

Índice de figuras

- Fig. 2.1 - Resultados experimentais utilizados para o cálculo dos teores de crómio das diferentes fases nos equilíbrios ternários a 700 °C. Representação do teor em Cr na fase carboneto em função do teor desse elemento na fase ccc. A figura b) resulta da ampliação, para os baixos teores em Cr, da representação ilustrada em a)..... 11
- Fig. 2.2 - Representação da composição dos diferentes carbonetos, a 700 °C, determinada experimentalmente pelos autores considerados. As linhas estequiométricas foram calculadas recorrendo à expressão 2.1. 12
- Fig. 2.3 - Secção isotérmica calculada, com base em resultados experimentais, para a temperatura de 700 °C. A figura b) resulta da ampliação, para os baixos teores de C e Cr, da secção representada em a)..... 13
- Fig. 2.4 - Representação utilizada na determinação dos teores em crómio das fases existentes nos diferentes equilíbrios ternários a 1000 °C, de acordo com as composições determinadas para diferentes ligas. 14
- Fig. 2.5 - Composições experimentais para a fase cfc, em equilíbrio com os diferentes carbonetos e/ou com a fase ccc, considerada para o traçado do domínio monofásico cfc. 15
- Fig. 2.6 - Secção isotérmica determinada, com base em resultados experimentais, para a temperatura de 1000 °C. A figura b) resulta da ampliação, para os baixos teores de C e Cr, da secção representada em a)..... 16
- Fig. 2.7 - Secção isotérmica considerada a 745 °C (temperatura de equilíbrio quadrifásico ccc/cfc/M₃C/M₇C₃, segundo Anderson) As linhas a tracejado referem-se a valores determinados por interpolação entre 700 e 814 °C. A figura b) resulta da ampliação, para os baixos teores de C e Cr, da secção representada em a)..... 18
- Fig. 2.8 - Secção isotérmica considerada a 814 °C (temperatura de equilíbrio quadrifásico ccc/cfc/M₇C₃/M₂₃C₆, segundo Hillert e Qiu). As linhas a tracejado referem-se a valores determinados por interpolação entre 745 e 1000 °C. A figura b) resulta da ampliação, para os baixos teores de C e Cr, da secção representada em a)..... 19
- Fig. 2.9 - Diagrama de fases obtido para os aços ao crómio com 0,4 %C. 20

Fig. 2.10 - Reprodução do diagrama de carbonetos constituintes, a 700 °C, em aços Cr-Mo-V (com 0,5 e 0,7 %Mo, para 0,2 %C), publicado por Janovec <i>et al.</i> ^[30]	22
Fig. 2.11 - Comparação dos valores experimentais de t_{50} obtidos por Beech e Warrington ^[48] com os deduzidos a partir da equação 2.4, em ligas Fe-C-Cr.....	26
Fig. 2.12 - Comparação dos valores experimentais de t_{50} obtidos por Shaw e Quarrel ^[23] com os deduzidos a partir da equação 2.5, em aços Cr-V.	28
Fig. 2.13 - Diagrama para os carbonetos de constituição, elaborado com base nos resultados de Cadek <i>et al.</i> ^[57] em aços Cr-Mo, revenidos 20 horas a 650 °C.....	29
Fig. 2.14 - Efeito do teor de silício na velocidade de transformação $M_2C \rightarrow M_6C$, em aços 0,15%C-3,5%Mo, segundo Godden ^[60] e Ridal ^[61]	31
Fig. 2.15 - Sequência proposta para a precipitação de carbonetos no revenido, dos aços em questão.	33
Fig. 3.1 - Esquema do processamento termo-mecânico, típico de um aço-ferramenta ^[72]	40
Fig. 3.2 - Microfotografias do aço, para 3 secções perpendiculares entre si, definidas como: a) secção XZ, b) XY e c) YZ.....	41
Fig. 3.3 - Perspectiva esquemática da morfologia e orientação das bandas de segregação observada nas varetas seccionadas (DL e DT, respectivamente, direcção de laminagem e transversal).	41
Fig. 3.4 - Análise metalográfica por microscopia óptica: posicionamento da sequência fotográfica (exemplificada para 2 microfotografias adjacentes), relativamente à orientação das bandas.	42
Fig. 3.5 - Exemplo do tratamento de imagem: a) microfografia de partida, b) intensidades médias (em 256 tons de cinzento), de acordo com a c) curva de intensidades médias calculada.	44
Fig. 3.6 - Representação dos valores médios dos módulos dos coeficientes de Fourier, $\langle C_n \rangle$, para o conjunto de 19 microfografias.	45
Fig. 3.7 - Representação das 'frequências' médias de cada harmónica, ponderadas pelo respectivo módulo dos coeficientes, $n \cdot \langle C_n \rangle$, para o conjunto de 19 microfotografias.....	45
Fig. 3.8 - Curva de intensidades (experimental), exemplificativa da existência de regiões com grande concentração de bandas (intervalos assinalados por A), em oposição a regiões com bandas mais espaçadas e de limites melhor definidos.....	46

Fig. 3.9 - Flutuações de composição química registadas (por microanálise, WDS) ao longo de uma linha com 200 μm : a) resultados individuais para o Cr, Mo e V, b) variações relativas à composição média obtida, em cada ponto, para o conjunto dos elementos carburígenos e c) desvios relativos observados para o carbono.	48
Fig. 3.10 (wds2-cr.org)- Módulos dos coeficientes de Fourier determinados para a distribuição dos teores de crómio e carbono observados em microanálise.	50
Fig. 3.11 - Comparação da curva de teores experimentais (para o Cr) com as reconstruções, derivadas dos respectivos coeficientes de Fourier, considerando para o efeito os níveis de flutuações mais significativos (comprimentos de onda nos intervalos 18 a 50 μm e 100 a 200 μm).	51
Fig. 3.12 - Flutuações (desvios relativos ao teor médio) da composição química registadas para um ‘varrimento’ transversal (por microanálise, WDS) entre duas bandas de segregação.	52
Fig. 3.13 - Perfil topográfico resultante de um ‘varrimento’ transversal às bandas de segregação, em uma amostra temperada e finamente polida (até uma granulometria de $\frac{1}{4}$ μm).	55
Fig. 3.14 - Perfil topográfico resultante de um ‘varrimento’ transversal às bandas de segregação, em uma amostra temperada, finamente polida e contrastada quimicamente.	55
Fig. 3.15 - Mapa de rugosidade, obtido por interferometria laser, de uma amostra temperada e revenida (2 horas a 550 $^{\circ}\text{C}$).	56
Fig. 3.16 - Dureza da martensite, em função da percentagem (ponderal) de carbono em solução (segundo E. R. Petty ^[78]).	57
Fig. 3.17 - Esquema explicativo da formação de um nível de distribuição essencialmente mais ‘largo’ para o carbono (nível 1), em consequência de processamentos a alta temperatura.	60
Fig. 3.18 - Difractograma de raios X (radiação Cu K_{α}) obtido para uma amostra do aço X38 CrMoV 5 1 no estado fornecido (recozido). São identificados os carbonetos M_7C_3 , M_6C e M_4C_3	61
Fig. 3.19 - Imagens de SEM de uma amostra do aço no estado tal-qual (por electrões secundários, à esquerda, e por electrões retrodifundidos, à direita). Esta última, evidenciando os carbonetos ricos em elementos mais pesados (Mo).	62

Fig. 3.20 - Imagem em SEM, obtida por detecção de electrões secundários, para uma amostra do aço no estado tal-qual.....	63
Fig. 3.21 - Figuras de pólos 110 obtidas, para duas das superfícies do aço em estudo no estado fornecido: superfícies a) YZ e b) XZ, de acordo com as designações atribuídas no ponto 3.1.3.1. Sobre a figura são assinalados os pólos para uma textura {112}<110>.....	65
Fig. 3.22 - Comparação das intensidades, observadas (.....) e corrigidas (—), segundo a equação de Gale e Griffiths, para os pólos que se distribuem normalmente à direcção DT. Valores normalizados para a intensidade máxima. As figuras a) e b) correspondem, respectivamente, às figuras de pólos a) e b) da fig. 3.21.....	67
Fig. 3.23 - Ciclos térmicos definidos para os procedimentos dilatométricos A e B.....	70
Fig. 3.24 - Registos dilatométricos, em aquecimento (a 0,5 e 5 °C/s), obtidos para o aço X38CrMoV 5 1 tal como fornecido.....	71
Fig. 3.25 - Resultados da análise térmica (DSC), aquecimento a 20 °C/min, de uma amostra do aço X 38 CrMoV 5 1 no estado fornecido: a) curva experimental (—) e curva de referência (.....); b) curva experimental após subtraída a curva de referência considerada.	72
Fig. 3.26 - Esquema ilustrativo do processo utilizado na determinação da extensão de transformação austenítica a 0° C, $(\Delta L/L_0)_{\alpha/\gamma}$, com base nas curvas dilatométricas registadas.	73
Fig. 3.27 - Curva dilatométrica (experimental), representativa das variações dimensionais na gama de temperaturas de dissolução de carbonetos.....	77
Fig. 3.28 - Difractograma (radiação $\text{Cu}_{K\alpha}$) para uma amostra temperada, após austenitização de 5 minutos a 1050°C. As setas, assinalam os picos identificados, como pertencendo ao M_6C	78
Fig. 3.29 - Resultados de DSC, evidenciando o efeito térmico atribuído às reacções de dissolução de carbonetos na austenite (H_1 e H_2).....	79
Fig. 3.30 - Esquema ilustrativo do posicionamento das indentações de microdurezas Vickers (P=300 g).....	80
Fig. 3.31 - Histograma de frequências das diagonais d_γ . Para cada classe de resultados é também indicada a correspondente microdureza Vickers (P=300g).	81
Fig. 3.32 - Comparação das frequências observadas (O) para as dimensões das diagonais de indentação, quando convertidas em teores de carbono, com as frequências	

estimadas (E) para os mesmos intervalos. Para o efeito, considerou-se uma distribuição normal. A curva a tracejado traduz o andamento para uma distribuição normal.....	83
Fig. 3.33 - Esquema representativo da função distribuição do carbono na austenite, $f(\%C)$, considerando duas situações extremas de dissolução e homogeneização do carbono: (1) incompleta e (2) completa.	84
Fig. 3.34 - Resultados dilatométricos ilustrativos do significativo grau de dispersão observado na estimativa das temperaturas M_S (representam-se a tracejado as linhas tangentes utilizadas nessa determinação).....	85
Fig. 3.35 - Fracção de martensite transformada (Y_m) em função da temperatura determinada graficamente, para as curvas dilatométricas, A1 e A2, exibidas na figura 3.34.	87
Fig. 3.36 - Fracção de martensite transformada (Y_m) em função da temperatura, determinada graficamente, para a curva dilatométrica B da figura 3.34.....	87
Fig. 3.37 - Figura ilustrativa da relação entre as variáveis consideradas, na elaboração do modelo.....	90
Fig. 3.38 - Família de curvas Y_m obtidas por resolução da equação 3.10, considerando para o efeito valores discretos para os parâmetros α e S: a) $\alpha=0,01$, b) $\alpha=0,02$, c) $\alpha=0,03$, d) $\alpha=0,04$ e e) $\alpha=0,05$ °C ⁻¹ , para S=0, 20, 40, 60, 80 e 100 °C.	92
Fig. 3.39 - Comparação das curvas Y_m , experimentais e teórica, supondo que a cinética da transformação martensítica se traduz pela equação de Koistinen-Marburger adaptada a uma distribuição gaussiana para a temperatura M_S	93
Fig. 3.40 - Comparação da cinética de transformação para as condições do ensaio B, com as curvas teóricas para $\alpha=0,05$ °C ⁻¹	94
Fig. 3.41 - Comparação da cinética de transformação para as condições do ensaio B, com as curvas teóricas para $\alpha=0,03$ °C ⁻¹ . Tentativa de ajuste para as etapas finais de transformação.	94
Fig. 3.42 - Esquema ilustrativo do método utilizado na determinação da extensão de transformação martensítica, com base em curvas dilatométricas.....	95
Fig. 3.43 - Comparação de variações dimensionais de têmpera, para o intervalo de 800 a 500 °C, respeitantes aos ensaios dilatométricos A1 e A2. Para o ensaio A1, observa-se uma ligeira variação negativa de declives. Para o ensaio A2 observa-se	

uma importante variação positiva (interpretada como uma significativa contracção).....	97
Fig. 3.44 - Efeito da composição química média dos provetes dilatométricos, traduzida pelo valor de M_s , na variação dos coeficientes de dilatação (α_T) durante a têmpera, segundo o ciclo térmico A.	98
Fig. 3.45 - Exemplo de difractogramas registados (radiação K_α do cobre) para as situações de têmpera A' e A'+N, incluindo ampliações das regiões angulares em que surgem os picos de difracção, {200} e {220} da austenite retida.	102
Fig. 3.46 - Comparação das 'velocidades' de transformação, previstas pelo modelo (para $S=20$ °C e diferentes α) com as 'velocidades' deduzidas dos resultados experimentais (símbolos +).....	108
Fig. 3.47 - Comparação das 'velocidades' de transformação, previstas pelo modelo (para $\alpha=0,03$ °C ⁻¹ e diferentes S) com as 'velocidades' deduzidas dos resultados experimentais (símbolos +).....	108
Fig. 3.48 - Curvas dilatométricas e respectivas curvas derivadas (em cima) obtidas, no aquecimento de revenido, com o dilatómetro Adamel DI-24.....	115
Fig. 3.49 - Curvas dilatométricas e respectivas curvas derivadas (em cima) obtidas, no aquecimento de revenido, com o dilatómetro Adamel DT.1000.....	116
Fig. 3.50 - Comparação das curvas dilatométricas e respectivas curvas derivadas (em cima) para os estados de partida, A e A+N, obtidas no dilatómetro Adamel DT.1000.....	117
Fig. 3.51 - Expansão associada à transição paramagnética-ferromagnética observada, por dilatometria, no arrefecimento desde 790°C.....	118
Fig. 3.52 - Curvas obtidas em DTA para o aquecimento de revenido de amostras temperadas.	119
Fig. 3.53 - Difractograma (radiação CuK_α) utilizado na identificação dos carbonetos constituintes do aço X 38 CrMoV 5 1 revenido, para diferentes tempos de manutenção a 650 °C: a) 30°<2θ<60° e b) 60°<2θ<90°. Quadros superiores - posições angulares e intensidades relativas publicadas para os carbonetos assinalados.	122
Fig. 3.54 - Evolução das durezas Vickers com o tempo a diferentes temperaturas de revenido do aço X 38 CrMoV 5 1(intervalos de confiança calculados para 95%).....	124

Fig. 3.55 - Curva de revenido obtida para o aço X 38 CrMoV 5 1.	124
Fig. 3.56 - Imagem TEM de uma amostra sobre-revenida, 24 horas a 550 °C (no canto superior direito apresenta-se uma segunda imagem a maior ampliação da região central assinalada).	125
Fig. 3.57 - Diagrama para a sequência de transformações por revenido a velocidade de aquecimento constante. Os valores representados referem-se às condições registadas para a velocidade máxima da respectiva ocorrência.	127
Fig. 3.58 - Exemplificação do processo gráfico utilizado na determinação das extensões de precipitação observadas no revenido, medidas a 25 °C.	128
Fig. 3.59 - Determinação das extensões de transformação nos provetes A1 e A2, a 25 °C, para a 1ª etapa de revenido, com base nas respectivas curvas dilatométricas.	137
Fig. 3.60 - Curva teórica da variação das extensões de precipitação, relativas à 1ª etapa de revenido, em função do desvio do teor de carbono, relativamente ao teor médio de 0,38 %. Estão referenciados sobre a escala $\Delta L/L_0$ os valores correspondentes aos ensaios dos provetes A1 (-0,077%) e A2 (-0,104 %).....	137

ANEXOS

Fig. B.1 - Esquema considerado para a dedução da relação entre as diagonais de uma indentação Vickers, d_x e d_y , com o raio de curvatura transversal, R_C , na superfície indentada.	150
Fig. B.2 - Esquema considerado, para a dedução da relação do raio de curvatura, R_C , de uma superfície com a rugosidade de amplitude δ e comprimento de onda λ	151
Fig. B.3 - Curvas de relação da diferença entre diagonais de indentação, em função do parâmetro de rugosidade 2δ e do comprimento de onda ($\lambda=30, 60$ e $90 \mu\text{m}$), para indentações com diagonais médias de 15 e $27 \mu\text{m}$	152
Fig. D.1 - Pólos 110 para uma textura cúbica $\{110\}\cdot\langle 112\rangle$ (os símbolos, Δ e ∇ , representam os pólos para cada uma das projecções consideradas, $DL \equiv [\bar{1}12]$ e $DL \equiv [\bar{1}\bar{1}\bar{2}]$, respectivamente).....	156
Fig. D.2 - Esquema auxiliar à explicação das rotações previstas para as projecções estereográficas a) planos de laminagem, (110) de γ e (111) de α , para duas orientações distintas, satisfazendo a relação de Kurdjumov-Sachs b) planos e direcções de laminagem considerados no esquema.....	157

Fig. D.3 - Pólos previstos para as F.P. {110} da estrutura ccc resultante. Figuras correspondente a) ao PL e perpendiculares b) à direcção DL e c) à direcção DT.	158
Fig. D.4- Pólos previstos para as F.P. {110} de uma estrutura cúbica com textura {112}.<110>. Figuras correspondentes a) ao PL e perpendiculares b) à direcção DL e c) à direcção DT.	160
Fig. D.5 - Esquema ilustrativo das variáveis implicadas na equação de correcção de Gale e Griffiths aplicada ao método de reflexão de Shultz num goniómetro de texturas.	161
Fig. E.1 - Representação da cinética martensítica, segundo Koistinen e Marburger (equação E.3), para $\alpha=0,01$, 0,03 e 0,05 K ⁻¹	164

Índice de tabelas

Tab. 2.1 - Composições especificadas, segundo a EURONORM 96-79, para os aços-ferramenta Cr-Mo-V de trabalho a quente (valores em % ponderais).....	7
Tab. 2.2 - Composições propostas em ISO/DIS 4957-97 e norma DIN EN ISO 4957, para os aços em questão (valores em % ponderais).	7
Tab. 2.3 - Composições médias, em percentagens atômicas (at. %), calculadas para os aços-ferramenta indicados na tabela 2.1.....	8
Tab. 2.4 - Carbonetos identificados ^[32] num aço DIN X38 CrMoV 5 1, após 2 horas de revenido a diferentes temperaturas.....	32
Tab. 3.1 - Composição química média, em percentagens ponderais, para o aço X 38 CrMoV 5 1 (Thyrotherm 2343) objecto do presente estudo. Entre parêntesis indica-se a composição atômica (at.%).	38
Tab. 3.2 - Coeficientes de correlação entre elementos de liga, R_{ij} , determinados para os resultados da microanálise em questão. Entre parêntesis são apresentadas as respectivas covariâncias, S_{ij} . Note-se que S_{ij} , para $i=j$, resulta na variância do elemento i , S^2_i	39
Tab. 3.3 - Valores mínimos e máximos de composição química obtidos para o aço X 38 CrMoV 5 1.....	39
Tab. 3.4 - Coeficientes de correlação e respectivas covariâncias (apresentadas entre parêntesis), para o universo de resultados de microanálise referentes à figura 3.9.	49
Tab. 3.5 - Coeficientes de correlação e respectivas covariâncias (apresentadas entre parêntesis), para o universo de resultados de microanálise referentes à figura 3.12. Os valores do vanádio (contagens) foram, previamente, normalizados para uma percentagem ponderal média de 0,42 %.....	53
Tab. 3.6 - Valores médios observados para as diagonais de indentação Vickers (μm) e correspondentes microdurezas (kg/mm^2). Desvios padrões respectivos, S_d e S_{HV} , indicados entre parêntesis.....	58
Tab. 3.7 - Temperaturas de início e final de austenitização, obtidas a partir do registo dilatométrico, no decorrer de aquecimentos do aço X38 CrMoV 5 1 tal como fornecido.....	71

Tab. 3.8 - Previsão da variação volúmica, associada à dissolução completa de carbonetos na austenite, de acordo com a expressão 3.2, em ligas Fe-0,38%C-X (X=Cr, Mo ou V para 5, 1 e 1 % ponderal, respectivamente).	76
Tab. 3.9 - Valores médios observados para as diagonais de indentações Vickers (μm) e correspondentes microdurezas (kg/mm^2). Desvios padrão respectivos, S_d e S_{HV} , indicados entre parêntesis.	81
Tab. 3.10 - Quadro dos valores utilizados para a comparação da distribuição experimental (gerada pelas medições de microdureza Vickers), com uma distribuição teórica normal.	82
Tab. 3.11 - Estudo das variações dimensionais no arrefecimento de têmpera: extensões de transformação martensítica a 0 °C.....	96
Tab. 3.12 - Comparação dos declives ($\partial(\Delta L/L_0)/\partial T$) observados para as curvas dilatométricas, A1 e A2, no decorrer do arrefecimento de têmpera.	96
Tab. 3.13 - Intensidades integrais médias observadas para as situações de têmpera A' e A'+N.....	102
Tab. 3.14 - Intensidades integrais médias observadas para o ciclo térmico B'.	103
Tab. 3.15 - Comparação de resultados: desvios padrões para as temperaturas M_S e para as respectivas percentagens ponderais de carbono, de acordo com a técnica utilizada (as setas verticais indicam a sequência no cálculo).	105
Tab. 3.16 - Condições experimentadas em dilatometria.....	112
Tab. 3.17 - Identificação das ocorrências observada no reaquecimento de amostras temperadas e respectivas identificações.....	126
Tab. 3.18 - Extensões experimentais (%), para as 1 ^{as} etapas de revenido (valores a 25 °C).	129
Tab. 3.19 - Distribuição atómica dos elementos na fase-mãe, α' e os respectivos volumes (em \AA^3). Entre parêntesis, indica-se a composição química, em at. %, dessa fase (considerada igual à composição da liga).	131
Tab. 3.20 - Distribuição atómica dos elementos na fase-produto para a reacção 3.13a e respectivos volumes (\AA^3). Entre parêntesis, indica-se a composição química (at. %) dessa fase.	131
Tab. 3.21 - Distribuição atómica dos elementos nas fases-produto para a reacção 3.13b (considerando, alternativamente, a precipitação de ϵ e η) e respectivos volumes	

(em Å ³). Entre parêntesis, indica-se a composição química (em at. %) da solução sólida.	131
Tab. 3.22 - Distribuição atômica dos elementos nas fases-produto para a reacção 3.13c e respectivos volumes (em Å ³). Entre parêntesis, indica-se a composição química (em at. %) da solução sólida.....	131
Tab. 3.23 - Variações volúmicas (%) estimadas para as reacções consideradas (para a 1 ^a e 3 ^a etapa de revenido, incluem-se as extensões médias associadas).....	132
Tab. 3.24 - Distribuição atômica dos elementos nas fases-produto para a reacção 3.13c e respectivos volumes (em Å ³), considerando θ -Cr ₃ C. Entre parêntesis, indica-se a composição química (em at. %) da solução sólida.....	132
Tab. 3.25 - Distribuição atômica dos elementos para a estrutura de partida nas reacções 3.14a a 3.14d, e respectivos volumes (em Å ³). Entre parêntesis, indica-se a composição química (em at. %) da solução sólida.....	135
Tab. 3.26 - Distribuição atômica dos elementos nas fases-produto para a reacção 3.14a e respectivos volumes (em Å ³). Entre parêntesis, indica-se a composição química (em at. %) da solução sólida.....	135
Tab. 3.27 - Distribuição atômica dos elementos nas fases-produto para a reacção 3.14b e respectivos volumes (em Å ³). Entre parêntesis, indica-se a composição química (em at. %) da solução sólida.....	135
Tab. 3.28 - Distribuição atômica dos elementos nas fases-produto para a reacção 3.14c e respectivos volumes (em Å ³). Entre parêntesis, indica-se a composição química (em at. %) da solução sólida.....	135
Tab. 3.29 - Distribuição atômica dos elementos nas fases-produto para a reacção 3.14d e respectivos volumes (em Å ³). Entre parêntesis, indica-se a composição química (em at. %) da solução sólida.....	135
Tab. 3.30 - Variações volúmicas (%) estimadas para as precipitações de carbonetos de liga (para cada uma das 'fases' da 4 ^a etapa de revenido, incluem-se as extensões médias associadas).	136

ANEXOS

Tab. A.1 - Teores médios de 5 aquisições abrangendo quadrados com 25 µm de lado.	147
Tab. A.2 - 100 aquisições 'pontuais', espaçadas entre si de 2 µm, obtidas sobre um segmento de recta perpendicular às bandas de segregação.	147

Tab. A.3 - Aquisições ‘pontuais’, espaçadas entre si de 2 μm obtidas sobre um segmento de recta perpendicular às bandas de segregação e abrangendo 2 bandas vizinhas.	148
Tab. C.1 - Dimensões das diagonais (μm) observadas para o grupo (1) de indentações Vickers. Preparação da amostra: polimento seguido de contrastação química.....	154
Tab. C.2 - Diagonais (em μm) observadas para as indentações respeitantes ao grupo (2), subdivididas nos 5 conjuntos, de 21 impressões cada, de microdurezas Vickers realizadas. Preparação da amostra: só polimento.	154
Tab. F.1 - Dados cristalográficos, para as principais fases cristalinas em aços-ferramenta, usados na presente tese.....	165
Tab. G.1 - Factores, dependentes de θ , determinados para o cálculo das intensidades teóricas, considerando a radiação K_{α} do cobre.	168

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Segundo R. W. K. Honeycombe ^[1] “O estudo dos aços é muito importante porque eles são, de longe os materiais metálicos de maior utilização, essencialmente devido ao facto de serem produzidos em grandes quantidades a um custo relativamente baixo e satisfazendo especificações precisas”. Acrescente-se a esta afirmação, que um mesmo aço pode por tratamento térmico satisfazer um vasto leque de especificações.

Os aços foram, neste século, sujeitos a uma intensa investigação. Embora, significativos avanços tenham sido conseguidos, uma completa e satisfatória compreensão dos mecanismos envolvidos nas transformações estruturais ainda não foi obtida. O interesse no estudo dos aços é renovado com os recentes avanços informáticos. Hoje, recorrendo a pequenos computadores pessoais é possível a execução, rápida e automática, de volumosos e complexos cálculos. Previsões microestruturais e de tensões residuais, por simulação de tratamentos térmicos são, nos aços, um exemplo desse interesse (Hildenwall ^[2], Sjostrom ^[3], Fernandes ^[4], J.-Denis ^[5], Fletcher ^[6], Meekisho ^[7] e, muito recentemente, Jergéus ^[8]). A determinação correcta no tratamento térmico de têmpera, da quantidade de austenite não transformada ou das tensões residuais, resultados tecnologicamente importantes, passa por uma melhor descrição da transformação martensítica em aços com composições industriais.

Os aços industriais, apresentam frequentemente significativas flutuações de composição química (tanto a níveis macroscópicos, como a níveis microscópicos). A caracterização dessas flutuações e, por sua vez, o seu efeito nas transformações estruturais, deverá ser considerada numa descrição mais exacta das evoluções estruturais ocorrentes em tratamentos térmicos. Esse efeito não tem sido levado em conta nas modelações de transformações realizadas sobre aços (são exemplo disso, os trabalhos acima citados ^[2-8]). Por outro lado, a quantificação do grau de homogeneidade microscópica do aço faz-se geralmente por microanálise química. Esta técnica é, além de demorada (quando a representatividade dos resultados obriga a vastas aquisições de composição), muito dificultada em materiais que foram sujeitos a elevadas taxas de deformação ou em que a distribuição de elementos leves, como por exemplo do carbono, é necessária. Ora, é exactamente o carbono, o elemento químico com maior efeito na temperatura de início da transformação martensítica (temperatura Ms) dos aços.

Na presente tese iremos analisar essas questões, relativamente a um aço-ferramenta destinado ao trabalho a quente, concretamente o aço DIN X38 CrMoV 5 1. Este é um aço muito utilizado na indústria (nacional e internacional) de moldes para plásticos. Para este tipo de aplicação, significativas flutuações de composição química no aço, devidas por exemplo à presença de uma estrutura 'bandeada', poderão resultar em graves dificuldades de polimento (problema associado à heterogeneidade de propriedades) e a inesperadas distorções no tratamento térmico dessas peças (problema relacionado com a anisotropia de propriedades)

Iniciaremos esse estudo por uma revisão bibliográfica, alargada aos aços Cr-Mo-V, com vista à previsão das fases de equilíbrio e sequências de precipitação no revenido desses aços (capítulo 2). O capítulo 3 será dedicado ao estudo do aço proposto. A caracterização das flutuações de composição será, detalhadamente, abordada na secção 3.1. Nas secções 3.2 e 3.3, respectivamente, analisaremos as transformações ocorrentes nos ciclos térmicos de têmpera e revenido. O efeito das flutuações de composição química nas transformações, mais importantes em cada um dos ciclos térmicos, será analisado nas respectivas secções. Será dada especial importância à transformação martensítica.

Capítulo 2
ESTUDO DOS
AÇOS Cr-Mo-V

2.1 - Preâmbulo

Com o propósito de melhor compreender os eventuais efeitos das flutuações locais de composição química optou-se, para a presente revisão, por uma abordagem que, iniciando-se nas ligas Fe-C-Cr, vai sucessivamente incluindo os restantes elementos de liga presentes nos aços-ferramenta ao cromo, destinados a trabalho a quente.

Desse grupo de aços-ferramenta, destacamos, os designados por X 37 CrMoV 5 1 e X 40 CrMoV 5 1 1, segundo a norma europeia EURONORM 96-79. Na tabela 2.1 apresentam-se as composições químicas indicadas nessa norma. Estes aços são próximos dos definidos pela norma americana ASTM A 681-94, como H11 e H13, respectivamente. A norma internacional ISO 4957-1980, embora atribuindo designações diferentes a estes mesmos aços (respectivamente, 35 CrMoV 5 e 40 CrMoV 5), define para os intervalos de composições os mesmos valores da EURONORM. Actualmente, estão em fase de aprovação novas especificações internacionais para os aços-ferramenta (proposta ISO/DIS 4957 de 1997); na tabela 2.2 apresentam-se as designações e composições propostas. Convém acrescentar, que esta foi já adoptada como norma nacional alemã (DIN EN ISO 4957); deste modo, o aço X 38 CrMoV 5 1 (segundo a norma DIN 17350) é 'substituído' pelo aço X37CrMoV5-1.

Designação	C	Cr	Mo	V	Si	Mn
X 37 CrMoV 5 1	0,32-0,42	4,50-5,50	1,20-1,70	0,30-0,50	0,90-1,20	0,25-0,55
X 40 CrMoV 5 1 1	0,35-0,45	4,50-5,50	1,20-1,70	0,85-1,15	0,90-1,20	0,25-0,55

Tab. 2.1 - Composições especificadas, segundo a EURONORM 96-79, para os aços-ferramenta Cr-Mo-V de trabalho a quente (valores em % ponderais).

Designação	C	Cr	Mo	V	Si	Mn
X37CrMoV5-1	0,33-0,41	4,80-5,50	1,10-1,50	0,30-0,50	0,80-1,20	0,25-0,50
X40CrMoV5-1	0,35-0,42	4,50-5,50	1,20-1,70	0,85-1,15	0,80-1,20	0,25-0,50

Tab. 2.2 - Composições propostas em ISO/DIS 4957-97 e norma DIN EN ISO 4957, para os aços em questão (valores em % ponderais).

Assim, se tivermos em consideração as percentagens atómicas dos diferentes elementos de liga (ver tabela 2.3), o estudo destes aços pode ser iniciado, para a previsão das suas microestruturas de equilíbrio, através do sistema ternário Fe-C-Cr. O silício, embora

existindo com uma percentagem atômica relativamente elevada, mas não sendo nos aços um elemento carburígeno, pode eventualmente ser ignorado numa primeira aproximação. Por outro lado, o manganês não se apresenta em quantidades suficientes de modo a ser considerado, nestes aços, um elemento de liga ^[9].

Designação	C	Cr	Mo	V	Si	Mn
X 37 CrMoV 5 1	1,7	5,2	0,8	0,4	2,0	0,4
X 40 CrMoV 5 1 1	1,8	5,2	0,8	1,1	2,0	0,4

Tab. 2.3 - Composições médias, em percentagens atômicas (at. %), calculadas para os aços-ferramenta indicados na tabela 2.1.

Na presente tese as composições químicas serão expressas, por defeito, em percentagens ponderais. Nas situações em que seja conveniente a apresentação segundo outras grandezas, estas serão explicitamente referenciadas no texto. Para a temperatura preferiu-se, como é habitual em tratamentos térmicos, a sua indicação em graus celsius (°C). A unidade de temperatura adoptada pelo Sistema Internacional, o grau kelvin (K), será assim preterida.

2.2. - Diagramas de Equilíbrio

2.2.1 - Ligas Fe-C-Cr

O conhecimento da solubilidade dos carbonetos e das fases em equilíbrio para ligas Fe-C-Cr, ricas em ferro, é de importância fundamental para a nossa compreensão das reacções envolvidas no tratamento térmico de aços ao cromo. O diagrama de fases, bem como as propriedades termodinâmicas individuais das diferentes fases, têm sido objecto de múltiplas investigações. Contudo, muito dos resultados mais antigos são de certo modo duvidosos, dadas as limitações das técnicas experimentais de então ou a insuficiente pureza das ligas utilizadas. Assim, por exemplo, os divulgados diagramas Fe-C-Cr de Colombier e Hoffman^[1], bem como as secções isotérmicas revistas por Jackson^[10], estão hoje desactualizados, face a novos dados experimentais e cálculos termodinâmicos para esse sistema. No presente capítulo, faz-se uma tentativa de revisão do diagrama Fe-C-Cr, por inclusão de resultados relativamente recentes.

Os estudos experimentais considerados na presente abordagem começam com a investigação de K. Kuo^[11] para os equilíbrios $ccc/(Fe,Cr)_3C$, $ccc/(Fe,Cr)_7C_3$ e $ccc/(Fe,Cr)_{23}C_6$ * a 700 °C. Posteriormente a Kuo, Jellinghaus e Keller^[12] adicionam novos dados para os equilíbrios ccc/M_7C_3 e $ccc/M_{23}C_6$ à mesma temperatura. Recentemente, H. Wada^[13], num estudo experimental visando a determinação das linhas de isoactividade do carbono em ligas Fe-C-Cr a 712 °C, reavaliou os equilíbrios ccc/M_3C e ccc/M_7C_3 . Sharma *et al.*^[14], por sua vez, acrescentaram mais informação ao equilíbrio ccc/M_3C e adicionalmente analisaram os equilíbrios ccc/cfc e cfc/M_3C a 750 e 770 °C. Para temperaturas mais altas, a investigação desenvolvida centrou-se sobretudo na secção isotérmica a 1000 °C. Já na década de 60, Bungardt *et al.*^[15], analisaram esta secção, fornecendo o primeiro esboço do domínio monofásico da austenite ** a 1000 °C. Seguiram-se-lhe Benz *et al.*^[16], bem como Nishizawa e Uhrenius^[17], que acrescentaram novos resultados experimentais para os equilíbrios cfc/M_3C , cfc/M_7C_3 e $cfc/M_{23}C_6$ a essa temperatura. Benz *et al.*^[16] alargaram também o seu

*ccc refere-se à ferrite-alfa; os carbonetos $(Fe,Cr)_3C$, $(Fe,Cr)_7C_3$ e $(Fe,Cr)_{23}C_6$ passarão a ser referidos como M_3C , M_7C_3 e $M_{23}C_6$, respectivamente.

** Daqui em diante, este domínio monofásico nas ligas Fe-C-Cr, será referido por cfc.

estudo às secções isotérmicas para 900 e 1100 °C. Mais recentemente, Hertzman ^[18], procedeu a determinações composicionais para o equilíbrio ccc/cfc/M₂₃C₆ a 1000 °C. A estes estudos, acrescenta-se a secção isotérmica a 870 °C, elaborada por Woodyatt e Krauss ^[19], com base na análise de ligas Fe-C-Cr recozidas 1000 horas a essa temperatura.

Dado serem os diversos trabalhos experimentais recolhidos da literatura para o sistema Fe-C-Cr especialmente orientados para os equilíbrios às temperaturas de 700 e 1000 °C, iniciaremos o presente estudo pelo traçado das respectivas secções isotérmicas.

2.2.1.1 - Traçado da secção isotérmica a 700 °C

A 700 °C, para a região do diagrama que interessa aos aços, há que considerar, em primeiro lugar, a existência de dois triângulos de composições, respectivamente para os equilíbrios trifásicos ccc/M₃C/M₇C₃ e ccc/M₇C₃/M₂₃C₆. Uma forma conveniente de determinar as composições das fases respeitantes a esses equilíbrios passa pela representação dos teores de crómio registados para a solução sólida ccc, (%Cr)_{ccc}, em função da composição do(s) carboneto(s) coexistindo em equilíbrio com essa fase, (%Cr)_c, nas diferentes ligas experimentadas. Na figura 2.1 resumem-se os resultados recolhidos da literatura ^[11-14] que possibilitaram tal representação. A estimativa feita a partir daí, para os teores em crómio presentes na fase ccc, nos respectivos equilíbrios trifásicos, foi de 0,6 e 5 %, aproximadamente. Estes valores permitem por sua vez aferir, pelo andamento assumido para cada região (linhas a tracejado na figura 2.1), os correspondentes teores em crómio dos carbonetos. Concluiu-se a partir dessa análise que os teores em crómio serão próximos de 0,6/16/37 e de 5/72/66, para os equilíbrios trifásicos ccc/M₃C/M₇C₃ e ccc/M₇C₃/M₂₃C₆, respectivamente.

Nessas condições, foram calculados os teores em carbono dos diferentes carbonetos, de fórmula geral (Fe,Cr)_xC_y, tendo em conta, a necessidade de respeitar o respectivo balanço estequiométrico entre átomos de metal e átomos de carbono. Esse facto impõe-se pela constância da razão atómica x/y, para cada carboneto. De acordo com esse critério, resultou a expressão 2.1, para a determinação da percentagem em carbono, nesses carbonetos.

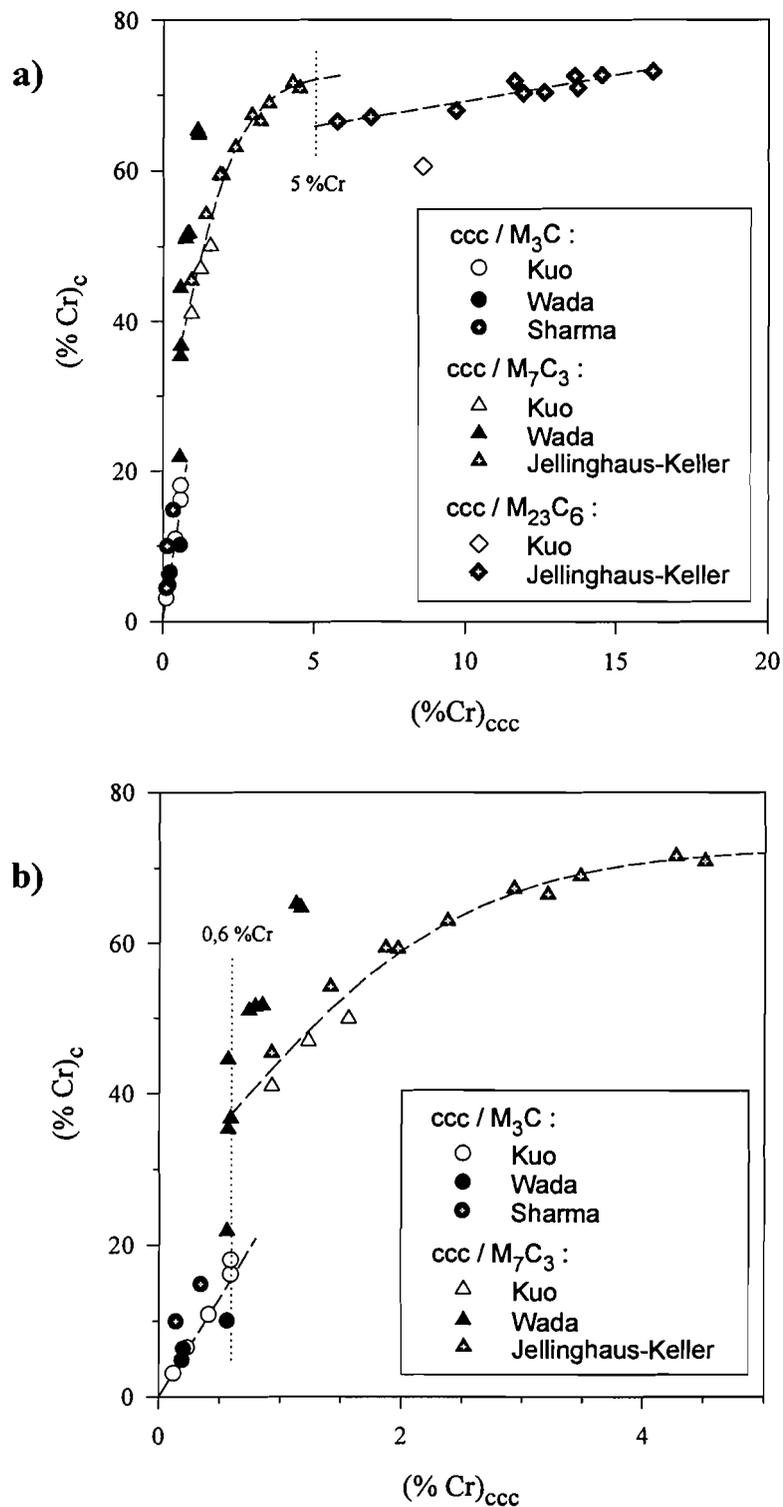


Fig. 2.1 - Resultados experimentais utilizados para o cálculo dos teores de crómio das diferentes fases nos equilíbrios ternários a 700 °C. Representação do teor em Cr na fase carboneto em função do teor desse elemento na fase ccc. A figura b) resulta da ampliação, para os baixos teores em Cr, da representação ilustrada em a).

$$(\%C)_c = \frac{A_C}{\frac{x}{y}A_{Fe} + A_C} \cdot \left[100 + (\%Cr)_c \frac{A_{Fe} - A_{Cr}}{A_{Cr}} \right] \quad (2.1)$$

Na expressão acima, A_i representa a massa atômica do elemento i . $(\%C)_c$ e $(\%Cr)_c$ referem-se, respectivamente, aos teores de carbono e crómio no carboneto em questão.

Na figura 2.2 representam-se as composições dos carbonetos registadas pelos diferentes autores, bem como as linhas estequiométricas, calculadas segundo a expressão 2.1. Para o equilíbrio $ccc/M_3C/M_7C_3$, considerou-se para o teor em carbono na fase ccc , o único resultado encontrado publicado, da autoria de H. Wada^[13], cujo valor é 0,0195 %C.

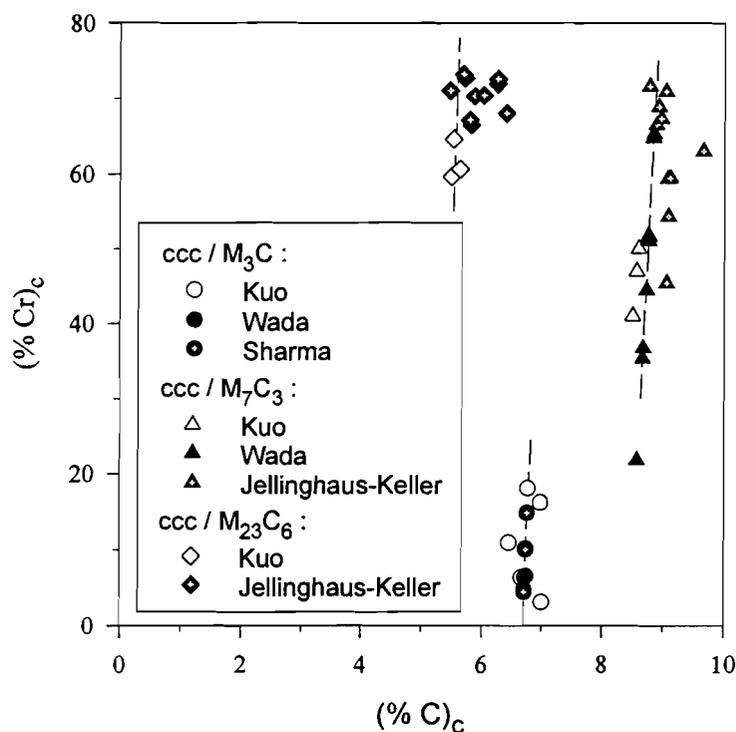
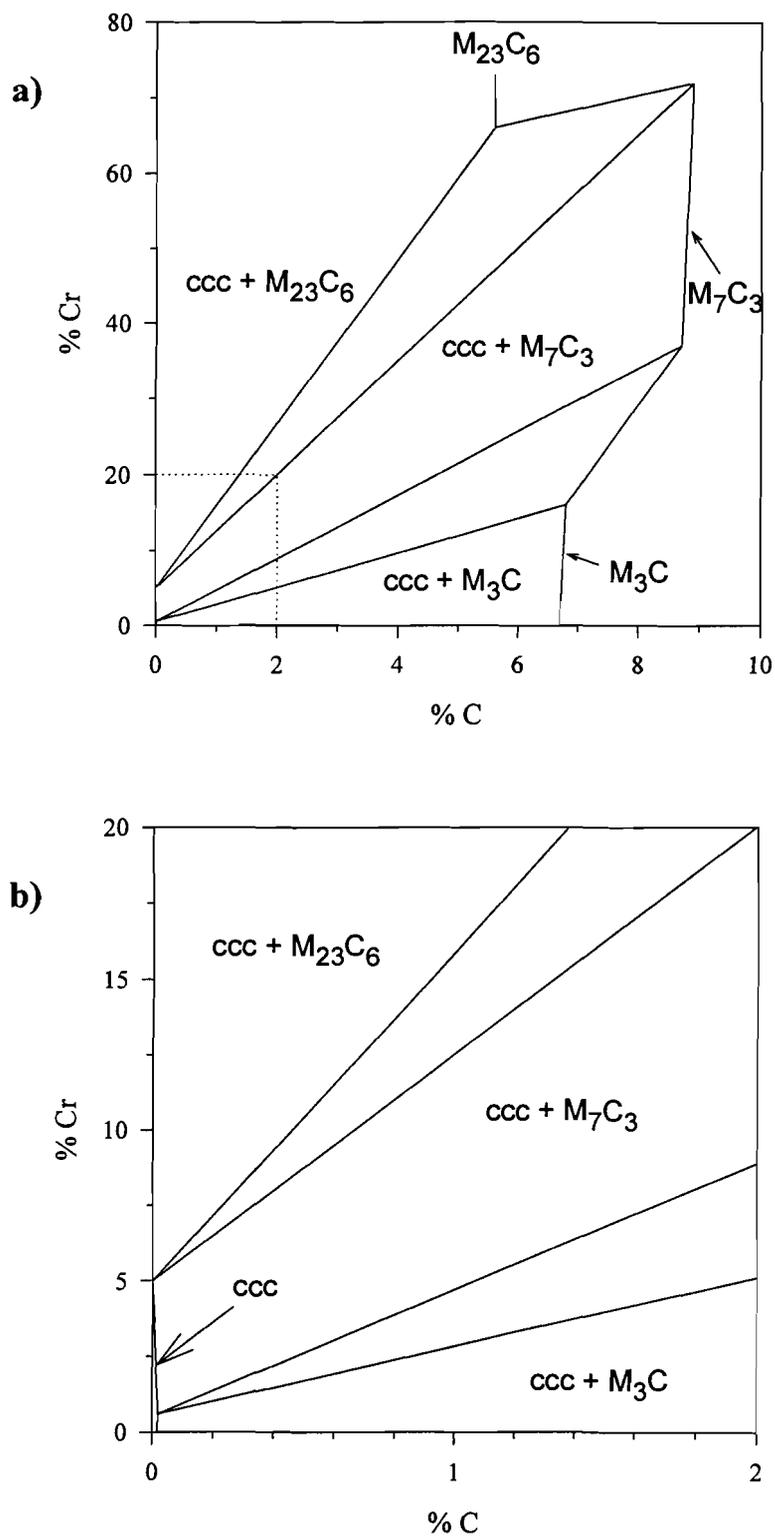


Fig. 2.2 - Representação da composição dos diferentes carbonetos, a 700 °C, determinada experimentalmente pelos autores considerados. As linhas estequiométricas foram calculadas recorrendo à expressão 2.1.

No que respeita ao equilíbrio $ccc/M_7C_3/M_{23}C_6$, os resultados desse mesmo autor, obtidos ainda no domínio ccc/M_7C_3 apontam, para um valor significativamente inferior do teor em carbono presente na solução ccc . Para o presente estudo considerámos como nulo esse teor em carbono. A secção isotérmica determinada com estes dados é ilustrada na figura 2.3.



2.2.1.2 - Traçado da secção isotérmica a 1000 °C

Para a região em questão (ligas ricas em Fe) da secção isotérmica a 1000 °C há já que ter em conta três domínios trifásicos, nomeadamente, $cfc/M_3C/M_7C_3$, $cfc/M_7C_3/M_{23}C_6$ e $cfc/ccc/M_{23}C_6$. A essa temperatura é também importante definir com o maior rigor possível o domínio monofásico cfc , dada a sua extensão e as implicações daí resultantes. Tal como para a secção isotérmica a 700 °C, inicia-se a abordagem desta secção por uma representação dos teores em crómio para os carbonetos existentes, em função dos respectivos teores na matriz, de acordo com os resultados obtidos por diferentes autores [16-18]. Concluiu-se a partir dessa representação (figura 2.4) que os teores em crómio serão, aproximadamente, 3,4/16,9/34,0 e 12,9/70,5/58,7, para os equilíbrios trifásicos, $cfc/M_3C/M_7C_3$ e $cfc/M_7C_3/M_{23}C_6$, respectivamente. Para o equilíbrio $cfc/ccc/M_{23}C_6$ utilizámos os resultados de Hertzman [18], 15,51/17,45/63,6 %Cr. As composições em carbono para os diversos carbonetos foram calculadas recorrendo à expressão 2.1.

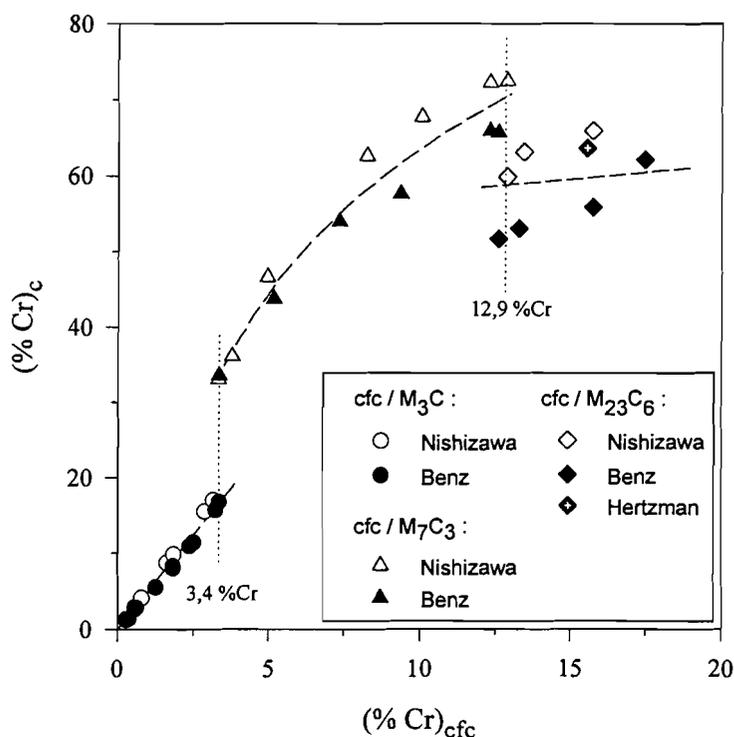


Fig. 2.4 - Representação utilizada na determinação dos teores em crómio das fases existentes nos diferentes equilíbrios ternários a 1000 °C, de acordo com as composições determinadas para diferentes ligas.

Na figura 2.5 apresenta-se a fronteira, considerada para o domínio monofásico cfc, com base nos dados experimentais recolhidos [15-16,18]. Esses valores, e os dados apresentados na figura 2.4, permitiram a construção da respectiva secção isotérmica. Esta é exibida na figura 2.6. As composições de equilíbrio bifásico respeitantes aos sistemas binários Fe-C e Fe-Cr foram obtidas, tal como para o traçado das outras secções isotérmicas, por consulta dos respectivos diagramas binários (p.e. 'Metals Handbook', volume 8, 8ª edição, ASM, 1973).

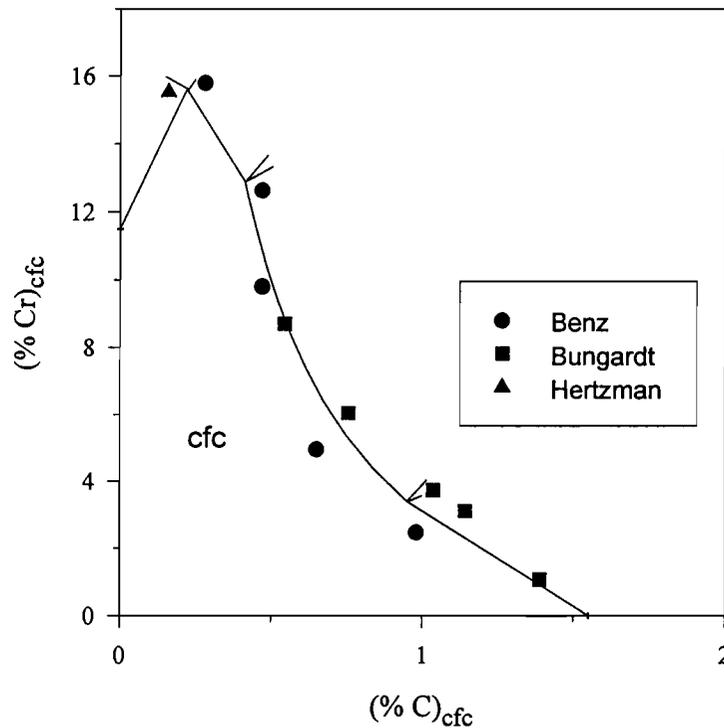
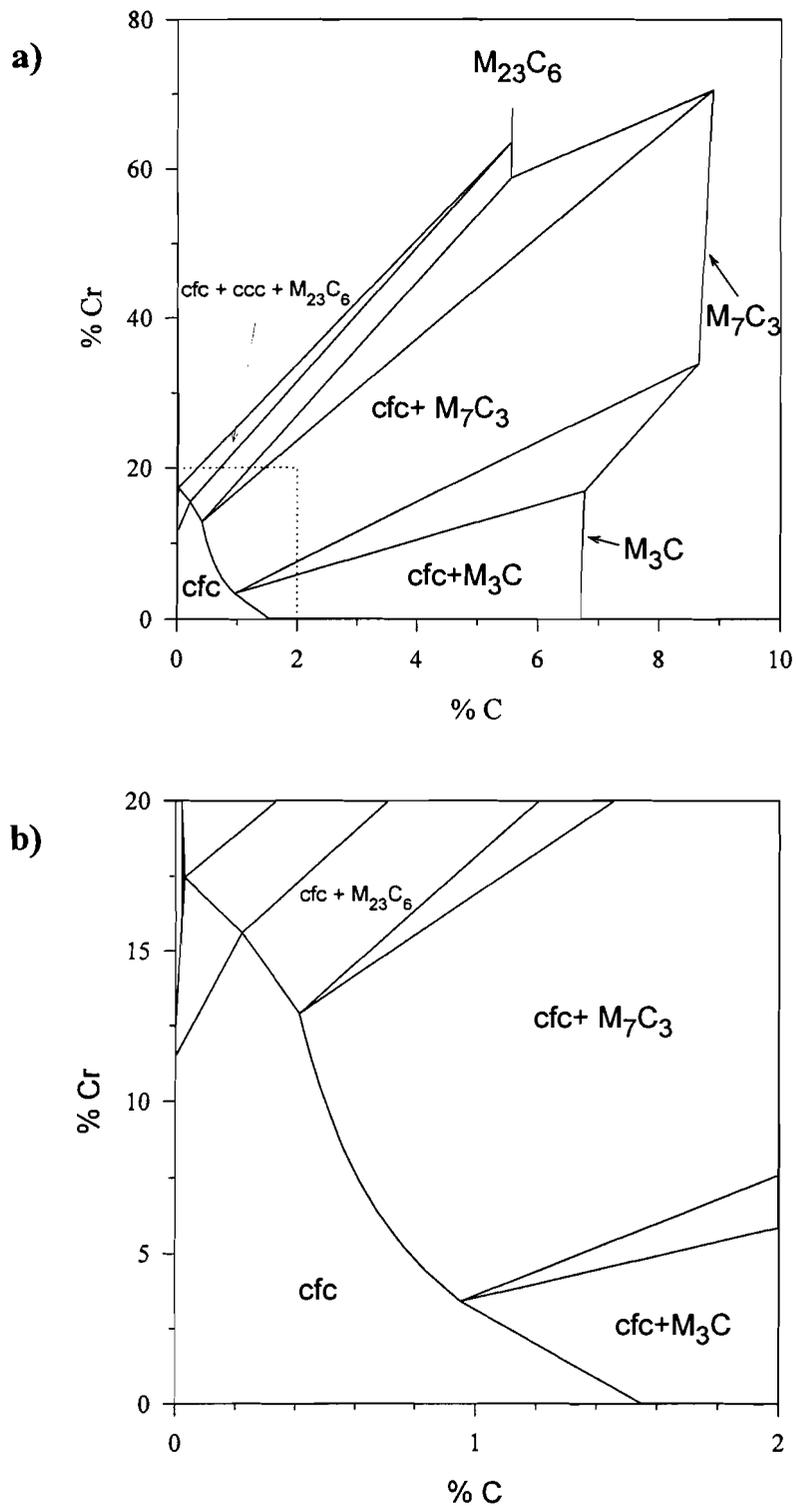


Fig. 2.5 - Composições experimentais para a fase cfc, em equilíbrio com os diferentes carbonetos e/ou com a fase ccc, considerada para o traçado do domínio monofásico cfc.



2.2.1.3 - Equilíbrios quadrifásicos

Entre 700 e 900 °C dois importantes equilíbrios quadrifásicos ocorrem, sendo estes consequência, por ordem crescente de temperaturas, das reacções invariantes (classe II):



No que se refere à primeira reacção (reacção 2.2) os resultados mais recentes publicados ^[20-22], obtidos por considerações termodinâmicas e indicando uma temperatura próxima dos 745 °C, são razoavelmente concordantes; o mesmo não sucede para a reacção invariante a mais alta temperatura (reacção 2.3). A estimativa de Uhrenius ^[20], baseada no cálculo de uma série de secções isotérmicas, aponta para uma temperatura compreendida entre 800 e 850°C. Por outro lado, os cálculos de Anderson ^[21] indicaram a temperatura de 855 °C. Mais recentemente, Hillert e Qiu ^[22], utilizando o mesmo modelo que Anderson, recalcularam essa temperatura, obtendo o valor de 814 °C. Esta diferença de resultados é explicada pelos últimos como sendo devida a uma correcção, face a novos dados da energia livre de formação do Cr₂₃C₆, para o sistema binário Cr-C. Estas diferenças não seriam relativamente importantes para o traçado do diagrama Fe-C-Cr se a 831 °C não ocorresse um hiato de miscibilidade no diagrama Fe-Cr, resultante da reacção congruente ccc↔cfc para a liga com 7 %Cr. Deste modo, ao contrário dos outros cálculos, aqueles que resultam em temperaturas superiores a 831 °C para a reacção invariante conduzem, para a fase ccc no equilíbrio quadrifásico, a composições necessariamente superiores a 7 %Cr; daqui resultam diferenças significativas no equilíbrio previsto, em especial, para os aços ao cromo com baixos teores de carbono. Por exemplo, os cálculos de Anderson indicam, para a fase ccc no equilíbrio quadrifásico, um teor ligeiramente superior a 13 %Cr. Por outro lado, Hillert e Qiu indicam para a composição estequiométrica quadrifásica (intersecção das diagonais do quadrilátero quadrifásico) um valor próximo de 7,2 %Cr e 0,11 %C.

Na presente abordagem iremos considerar para esses equilíbrios, os valores calculados por Anderson para o quadrilátero quadrifásico ccc/cfc/M₃C/M₇C₃ a 745 °C e os valores para o equilíbrio ccc/cfc/M₇C₃/M₂₃C₆ estimados a partir dos resultado obtidos por Hillert e Qiu para 814 °C. Nas figuras 2.7 e 2.8, apresentam-se as secções isotérmicas consideradas, para as temperaturas em questão. As linhas a tracejado, nessas figuras, referem-se a valores interpolados de entre as secções isotérmicas calculadas, mais próximas.

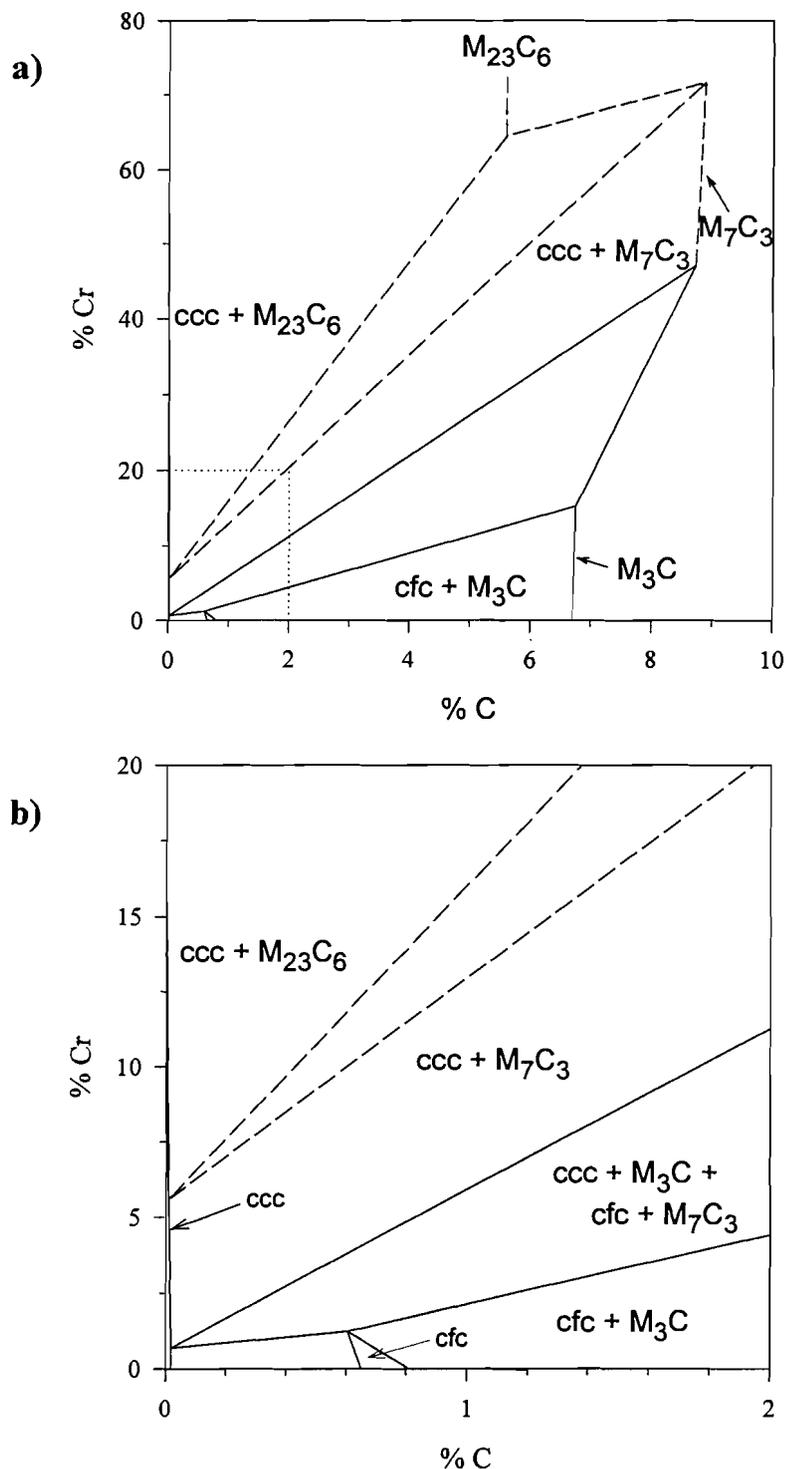


Fig. 2.7 - Secção isotérmica considerada a 745 °C (temperatura de equilíbrio quadrifásico ccc/cfc/ M_3C / M_7C_3 , segundo Anderson) As linhas a tracejado referem-se a valores determinados por interpolação entre 700 e 814 °C. A figura b) resulta da ampliação, para os baixos teores de C e Cr, da secção representada em a).

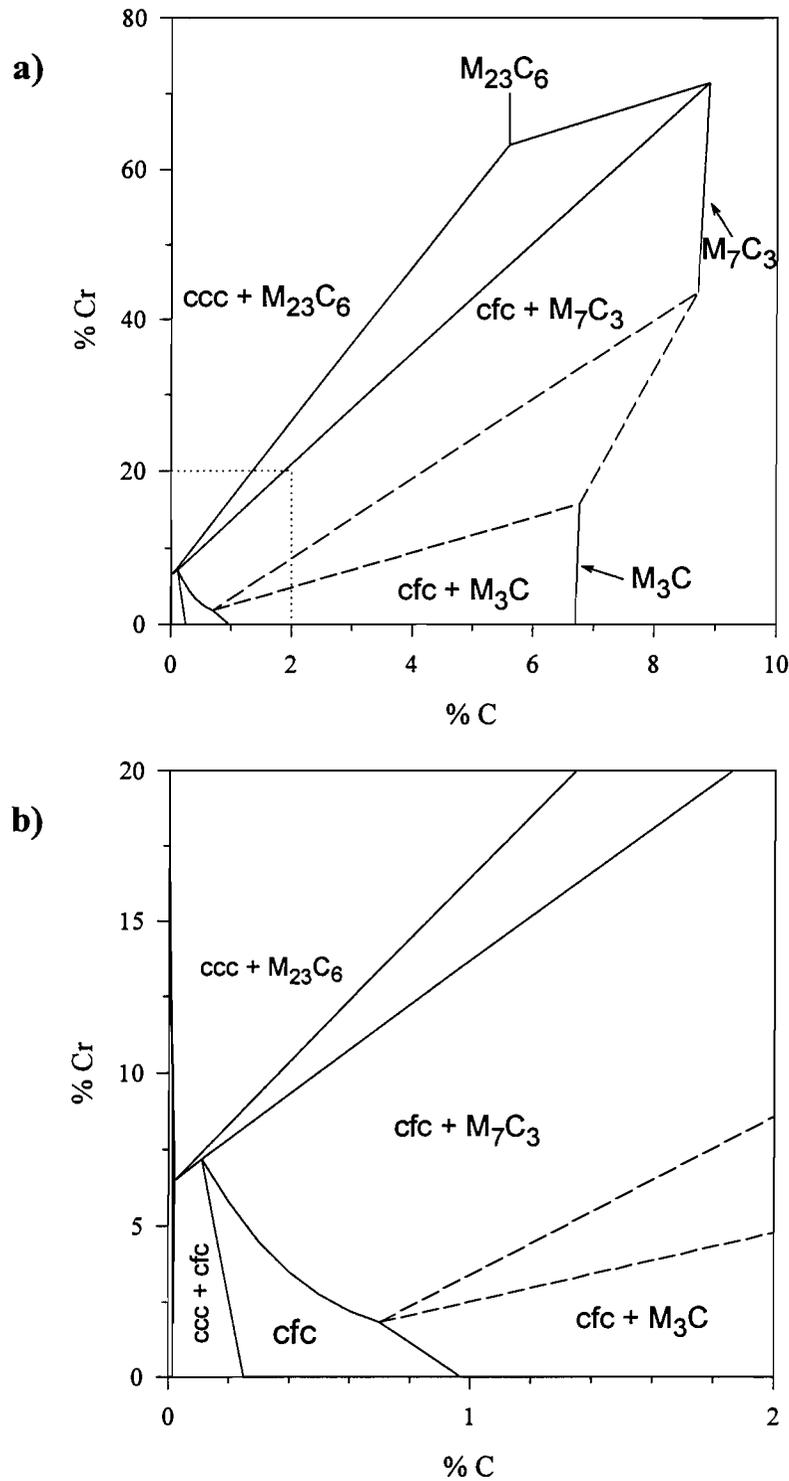


Fig. 2.8 - Secção isotérmica considerada a 814 °C (temperatura de equilíbrio quadrifásico $ccc/cfc/M_7C_3/M_{23}C_6$, segundo Hillert e Qiu). As linhas a tracejado referem-se a valores determinados por interpolação entre 745 e 1000 °C. A figura b) resulta da ampliação, para os baixos teores de C e Cr, da secção representada em a).

2.2.1.4 - Diagrama Fe-Cr para 0,4 %C

Com base nas isotérmicas atrás apresentadas para o sistema Fe-C-Cr, bem como na secção isotérmica a 870 °C determinada por Woodyatt e Krauss ^[19] para essas ligas, foi possível elaborar o diagrama Fe-Cr para os aços ao crómio com 0,4 %C. O diagrama obtido é apresentado na figura seguinte.

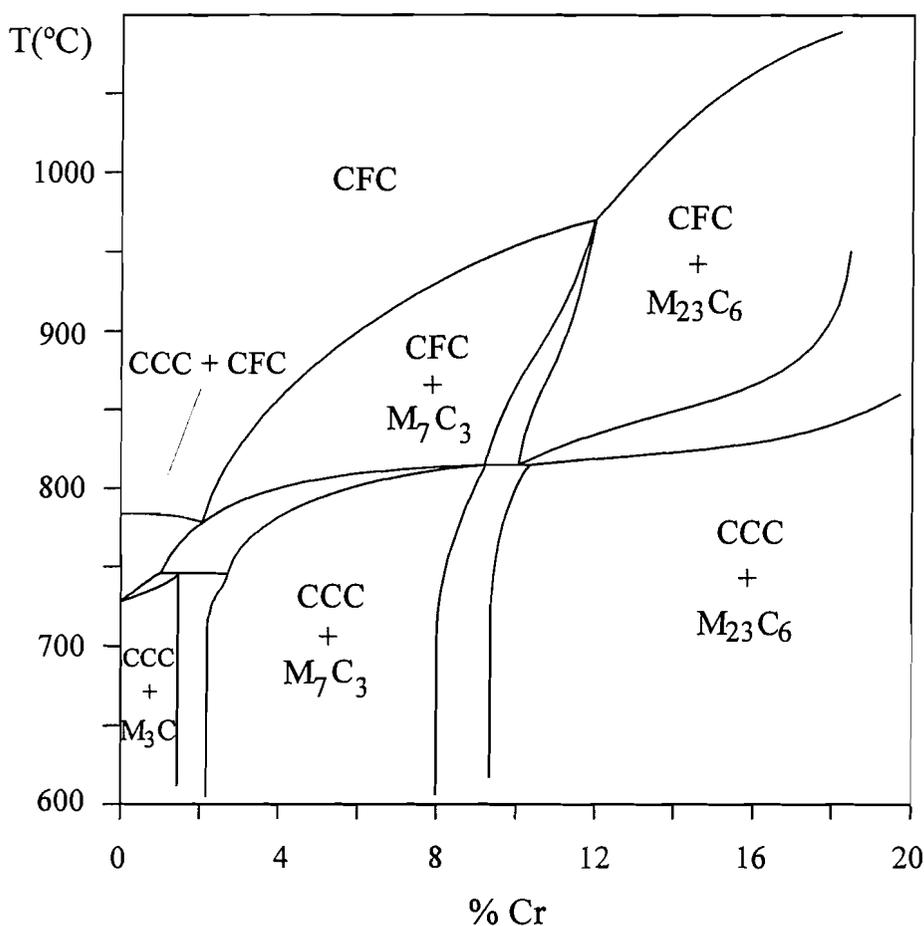


Fig. 2.9 - Diagrama de fases obtido para os aços ao crómio com 0,4 %C.

A extrapolação da informação do diagrama Fe-C-Cr para aços com composições próximas de 0,4 %C e 5 %Cr, permite desde já considerar o M₇C₃ como o carboneto de crómio mais provável de encontrar na microestrutura destes aços, quando no estado recozido ou temperado e revenido a alta temperatura. A temperatura de austenitização necessária para garantir a completa dissolução desse carboneto de liga deverá ser superior a 870 °C.

2.2.2 - Efeito dos elementos de liga nos carbonetos de equilíbrio

2.2.2.1 - Aços Cr-V

A estrutura a 700 °C em aços crômio-vanádio até 12% e 2%, respectivamente, e com 0,2% de carbono, foi estudada em detalhe por Shaw e Quarrell ^[23]. A adição de vanádio aos aços ao crômio poderá ser encarada como tendo dois grandes efeitos:

i) deslocar a região de coexistência (em equilíbrio) dos carbonetos M_7C_3 e $M_{23}C_6$ para os maiores teores de crômio, como resultado do aumento de estabilidade do M_7C_3 e

ii) o aparecimento de um novo carboneto, conhecido como M_4C_3 , mesmo na presença de baixos teores de vanádio (como por exemplo num aço com 0,10 %V e 0,57 %Cr). Acrescente-se que Collins ^[24], numa revisão do equilíbrio em ligas Fe-C-V com 0,5 %V, estabeleceu para o limite de solubilidade do carbono na ferrite, a 650 °C, um valor inferior a 0,04 %C (conducente, quando excedido, à precipitação do carboneto V_4C_3).

Shaw e Quarrell situaram as fronteiras $Fe_3C/Fe_3C+V_4C_3$ e $Fe_3C+V_4C_3/V_4C_3$, nesses aços, em 0,29 e 0,65 %V. Um aumento em 0,1 %C, segundo outros autores ^[25], originava em ambas as fronteiras um deslocamento correspondente a 0,6 %V. Quarrell, num artigo posterior ^[26], reavalia o diagrama de constituição de ligas Fe-C-V, resultando para essas fronteiras (por exemplo, numa liga com 0,4 %C) os teores de 0,63 e 1,52 %V.

O carboneto típico de aços ao vanádio é muitas vezes referido como VC. Este não tem frequentemente uma composição estequiometricamente bem definida sendo, no entanto mais próxima de V_4C_3 ; neste caso existem outros elementos em solução sólida no carboneto ^[1].

2.2.2.2 - Aços Cr-Mo-V

Uma investigação subsequente por Smith ^[27] e outra seguinte de Andrews *et al.* ^[28], alargaram este estudo ao efeito do molibdénio nos aços crômio-vanádio. Da adição de molibdénio a estes aços resultavam outros três efeitos:

i) a forte tendência do Mo em alargar o intervalo de estabilidade do $M_{23}C_6$ à custa de outros carbonetos (sobretudo do M_7C_3),

ii) o surgimento nas ligas mais ricas em Mo de novos carbonetos (tais como o Mo_2C e o M_6C), característicos de aços ao molibdênio, e

iii) a existência de um domínio de metaestabilidade de M_{23}C_6 para as baixas concentrações de crômio e vanádio, resultando o aumento da concentração de Mo no alargamento dessa região de metaestabilidade para maiores concentrações de Cr e V. De acordo com Senior^[29] as condições ideais para a precipitação de M_{23}C_6 metaestável são: baixas concentrações de Cr para mais altos teores de Mo na matriz ferrítica.

A figura 2.10, referente aos diagramas de constituição de aços Cr-Mo-V com 0,2% C, a 700 °C (segundo Janovec *et al.*^[30]), serve para melhor visualizar alguns dos efeitos mencionados.

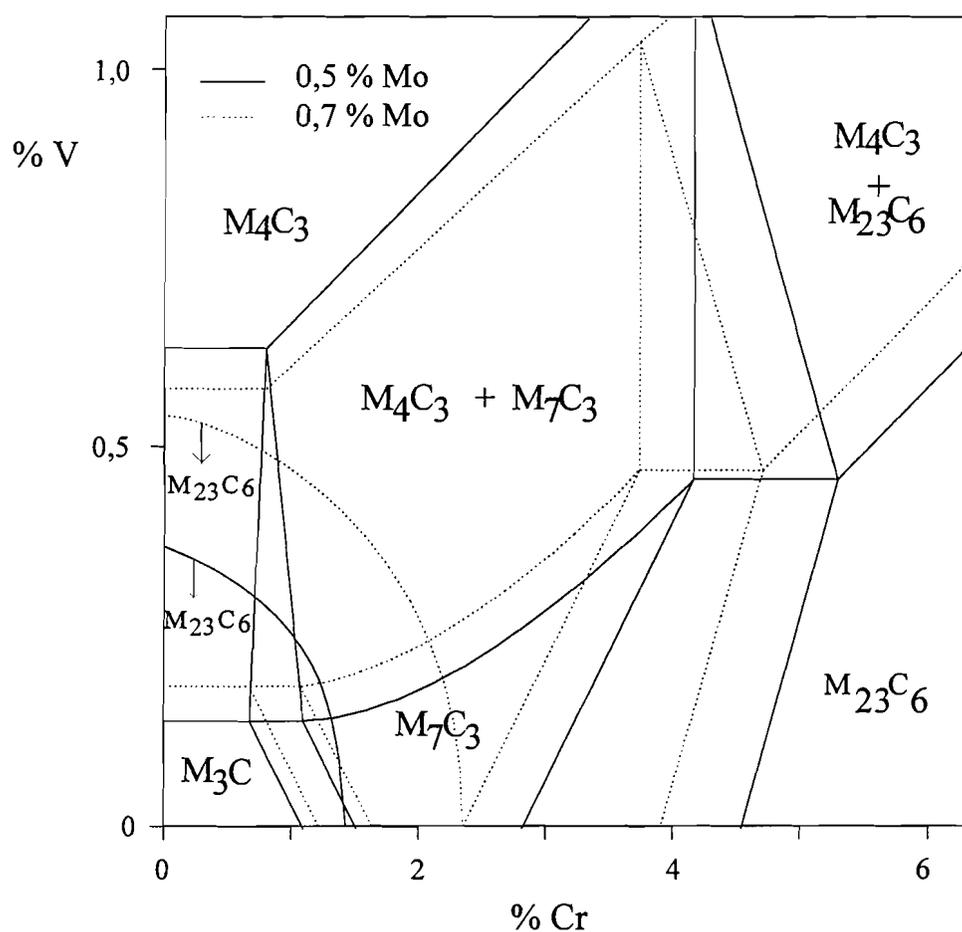


Fig. 2.10 - Reprodução do diagrama de carbonetos constituintes, a 700 °C, em aços Cr-Mo-V (com 0,5 e 0,7 % Mo, para 0,2 % C), publicado por Janovec *et al.*^[30].

Janovek *et al.* [30] resumem o efeito do aumento do teor em Mo, exibido na figura anterior, como uma redução da área $M_4C_3+M_7C_3$, resultante do aumento de estabilidade das regiões vizinhas constituídas de um só carboneto.

2.2.2.3 - Aços para trabalho a quente Cr-Mo-V-Si

Os aços Cr-Mo-V para trabalho a quente, que incluem o silício como elemento de liga na sua composição, podem resumir-se, pela importância que detêm, aos aços equivalentes aos EURONORM X 38 CrMoV 5 1 e X 40 CrMoV 5 1 1 (ver tabela 2.1). Nestes aços, os carbonetos considerados como mais significativos são, pelas propriedades que conferem e fracções em que normalmente se apresentam, o M_4C_3 , o M_7C_3 e o M_6C [31-33]. Estas conclusões baseiam-se, unicamente, em observações sobre aços revenidos 2 horas a temperaturas iguais ou superiores a 600 °C.

Uma tentativa, parcial, de previsão (para confirmação) dos carbonetos em equilíbrio com a ferrite nestes aços, pode ser realizada recorrendo ao diagrama reproduzido na figura 2.10. Com esse propósito, consideram-se as mesmas razões atómicas médias metal/carbono. Assim, uma vez que esse diagrama se refere a um teor em carbono de 0,2% (cerca de metade da especificada para o aço do nosso estudo), esse critério traduzir-se-á por tomar, também pela metade, as percentagens médias dos elementos de liga indicadas para esses aços. O ponto de composição equivalente, assim determinado, situar-se-á na região $M_4C_3 + M_7C_3$. Os carbonetos esperados, em equilíbrio com a ferrite, serão então o M_4C_3 e o M_7C_3 , além de um eventual carboneto rico em molibdénio (provavelmente o M_6C).

A presença do carboneto M_6C , observado nos aços-ferramenta em questão, poderá ser justificada pela existência de Si nas suas composições (ver secção 2.3.5).

2.3 - Sequência de precipitação no revenido

Iniciaremos a presente revisão por considerar em primeiro lugar a sequência de evolução nos aços ao carbono temperados. Esse estudo será posteriormente alargado ao efeito da adição dos outros elementos de liga.

2.3.1 - Aços ao carbono. Etapas de revenido

O revenido de martensites ferro-carbono foi objecto de intensiva investigação nos últimos 60 anos. De acordo com o presente estado de conhecimento, a evolução das martensites ferro-carbono no revenido pode ser dividida na seguinte sequência de processos ^[34]:

a) Envelhecimento à temperatura ambiente, ou ligeiramente acima desta - ocorre uma redistribuição dos átomos de carbono, a qual é descrita por

i) segregação de átomos de carbono para os defeitos cristalográficos e

ii) a formação de agrupamentos ('clusters') de átomos de carbono na matriz de ferro (o teor de carbono que pode ser acomodado na sequência destes processos é estimado em cerca de 0,1 a 0,2 %C ^[35]);

b) A primeira etapa de revenido (no intervalo de temperaturas de 80 a 180 °C), envolve a precipitação do carboneto de transição (carboneto ϵ/η), permanecendo a matriz com os átomos de carbono segregados (estrutura apelidada de martensite de baixo carbono). O carboneto de transição não é observado em aços com teores inferiores a 0,2 % C;

c) A segunda etapa de revenido (250 a 350 °C), devida à decomposição da austenite retida em ferrite e cementite.

d) A terceira etapa de revenido envolve a conversão do carboneto de transição em cementite, abrangendo os átomos de carbono segregados. No final desta etapa a matriz é ferrítica. S. Nagakura *et al.* ^[36-38] observam que a precipitação de cementite é antecedida pela substituição do carboneto ϵ/η em estruturas, cristalográfica e estequiometricamente, mais próximas da cementite (como sejam, o carboneto χ -Fe₅C₂ e outros carbonetos expressos por θ_n -Fe_{2n+1}C_n, com n>2).

Para os aços ligados há a acrescentar, além do deslocamento dos processos mencionados para temperaturas mais elevadas e da substituição gradual do ferro na cementite por outros elementos de liga, uma quarta etapa de revenido (acima de 450 °C) englobando todas as transformações dos carbonetos de ferro até aos carbonetos, termodinamicamente, mais estáveis (formação de carbonetos de liga), tema que iremos abordar nas secções seguintes.

2.3.2 - Aços ao crómio

A sequência geral de precipitação de carbonetos no revenido de aços ao crómio foi proposta por Kuo ^[11]:



Esta sequência é confirmada por outros investigadores ^[27,39-41]. A baixas temperaturas de revenido, há a acrescentar à sequência de precipitação apresentada, o carboneto de transição ϵ ^[11,42]. Por outro lado, a sequência na sua totalidade só se observa nos aços com altos teores de crómio. De acordo com o estudo prévio, para teores inferiores a cerca de 5 %Cr (5,6 %Cr, segundo Kuo ^[11]) não se formará o carboneto $M_{23}C_6$.

A sequência completa inicia-se pela precipitação do carboneto de transição ϵ/η (carboneto η desde que coerente com a matriz ^[43]). Após a conversão *in situ* ^[44] do carboneto de transição em cementite, M_3C , esta vai enriquecendo em crómio até cerca de 18%, valor de saturação, sendo então gradualmente dissolvida e substituída por precipitação separada ^[45-46] ou *in situ* ^[47] de M_7C_3 . Nos aços de alto crómio observou-se a nucleação praticamente simultânea ^[48], mas em locais diferentes, de $M_{23}C_6$. Em grande parte das situações a velocidade de formação do M_7C_3 é muito superior à do $M_{23}C_6$, o que justifica a sequência de precipitação apresentada. Com o decorrer do revenido o carboneto M_7C_3 vai então sendo substituído por $M_{23}C_6$. A relação entre as velocidades de formação destes carbonetos foi estudada, a 700 °C, por Beech e Warrington ^[48]. Para tal, determinaram o tempo para 50% de $M_{23}C_6$ (t_{50}) na mistura de carbonetos extraída. Concluíram estes autores que maiores teores de crómio aceleram a "transformação" (diminuindo t_{50}), enquanto o carbono, por sua vez, actuava no sentido oposto.

Dos resultados publicados pelos referidos autores para t_{50} nas ligas Fe-C-Cr, obteve-se, por regressão linear das composições em função do logaritmo dos respectivos tempos (como proposto pelos mesmos) e recorrendo ao método dos mínimos quadrados, a seguinte relação,

$$\ln t_{50} = 15,50 + 18,54 \%C - 1,92 \%Cr \quad (2.4)$$

Esta relação indica um efeito retardador do carbono superior em cerca de 10 vezes, em peso, ao efeito (contrário) do crómio. A figura seguinte permite verificar que o ajustamento conseguido é razoável, pelo menos numa representação logarítmica.

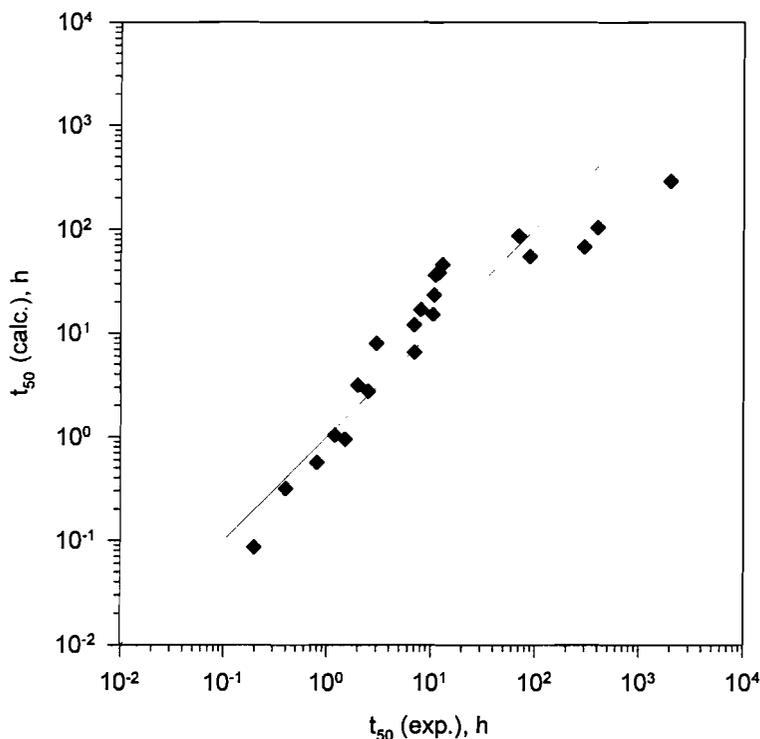


Fig. 2.11 - Comparação dos valores experimentais de t_{50} obtidos por Beech e Warrington^[48] com os deduzidos a partir da equação 2.4, em ligas Fe-C-Cr.

Para o caso dos aços ao crómio para trabalho a quente será, sem dúvida, conveniente analisar o efeito de outros elementos de liga na cinética de precipitação dos aços temperados; atendendo aos teores em que estão presentes nesses aços, serão tidos em conta o vanádio, o molibdénio e o silício.

2.3.3 - Efeito da presença de vanádio

Para compreender o efeito do vanádio na sequência considerada, em especial para a relação de velocidades de formação dos carbonetos M_7C_3 e $M_{23}C_6$, convém distinguir à partida duas situações: i) aquelas em que não há formação de V_4C_3 e as que ii) geralmente cedo no revenido, se traduzem por uma precipitação deste carboneto. Assim, resultou para a primeira situação, recorrendo aos resultados de Shaw e Quarrel^[23] para aços Cr-V com baixo carbono (~0,2 % C) e introduzindo os coeficientes já calculados do Cr e C no parâmetro t_{50} , a seguinte relação,

$$\ln t_{50} = (15,50 + 18,54 \%C - 1,92 \%Cr) + 3,93 \%V \quad (2.5)$$

Esta relação traduz uma acção relativamente favorável do vanádio para a formação do carboneto M_7C_3 , em detrimento do $M_{23}C_6$. É interessante notar que estes autores detectaram que nos primeiros estágios de revenido, em algumas das amostras tratadas, o M_7C_3 continha mais vanádio que crómio; propuseram, por isso, que o vanádio poderia desempenhar um importante papel na nucleação desse carboneto.

Na situação em que se observa a precipitação de V_4C_3 , os resultados desses mesmos autores conduzem a valores calculados para t_{50} (pela expressão 2.5) muito superiores aos observados. A figura 2.12 ilustra essa diferença entre ambas as situações. Tal diferença de comportamento poderá ser explicada pelo facto de a formação desse carboneto retirar carbono e vanádio da matriz ferrítica, elementos que aceleram a formação e aumentam a estabilidade do M_7C_3 .

O efeito favorável do vanádio relativamente à formação do M_7C_3 , comparativamente á do $M_{23}C_6$, foi também confirmado por outros investigadores^[48-50].

Quanto à reacção de precipitação do carboneto V_4C_3 , alguns autores sugerem que esta ocorre directamente a partir da matriz e não está associada à formação prévia de uma outra fase^[26-27]; outros, sugerem que esta é acompanhada da dissolução total ou parcial de cementite^[30-31,51-52]; outros ainda, consideram que ambas as situações são possíveis de ocorrer, dependendo da composição da liga^[28].

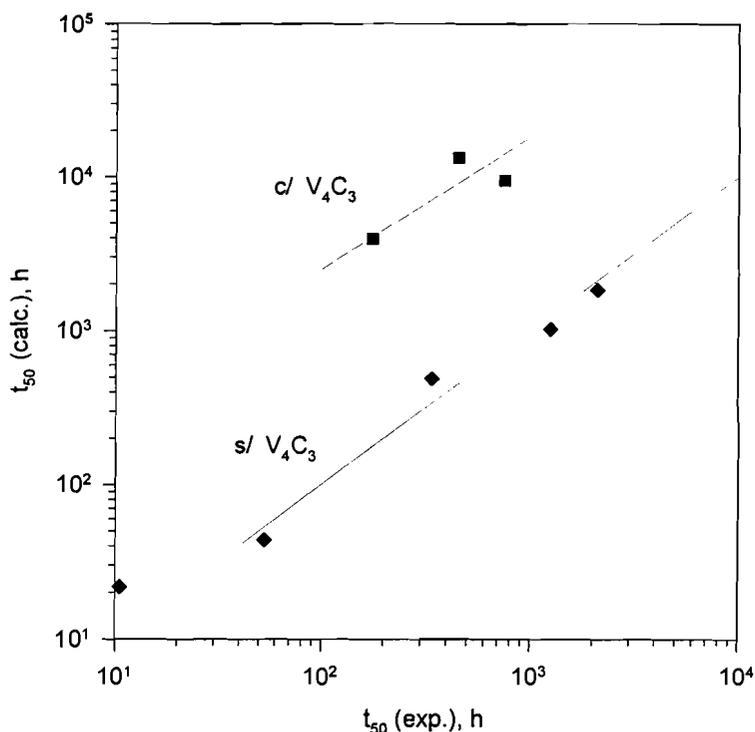


Fig. 2.12 - Comparação dos valores experimentais de t_{50} obtidos por Shaw e Quarrel^[23] com os deduzidos a partir da equação 2.5, em aços Cr-V.

2.3.4 - Efeito da presença de molibdénio

Resultados experimentais publicados por diferentes autores^[11,26-28,30,44,53-57] para diversos aços crómio-molibdénio obrigam a considerar, para o seu revenido, uma segunda sequência complexa de precipitação (concorrente com a já apresentada para os aços ao crómio), típica dos aços ao molibdénio,



Honeycombe *et al.*^[58-59], bem como Irvine *et al.*^[52], observaram que a precipitação de M_2C conduz à redissolução gradual do carboneto M_3C (mecanismo já proposto por K. Kuo^[11], para a formação do carboneto W_2C , em ligas Fe-C-W). Para baixas concentrações de molibdénio (inferiores a 2% em ligas Fe-C-Mo) surgem outros dois carbonetos de liga na sequência de precipitação: o carboneto ortorrômbico Fe_2MoC (designado inicialmente por Kuo^[11] como M_4C_b) e o carboneto $M_{23}C_6$, precipitados intermédios entre o M_2C e o M_6C ^[52].

Finalmente, a formação e crescimento do carboneto M_6C , faz-se a expensas dos outros carbonetos ^[44-45,60-61].

Deste modo, é de esperar que a formação de $M_{23}C_6$ em aços crómio-molibdénio possa resultar de duas cinéticas distintas: uma controlada pela dissolução do M_7C_3 (sobretudo em aços de alto crómio e baixo molibdénio) e outra pela substituição do M_2C (cinética dos aços de baixo e médio molibdénio). Com base nestas considerações e, nos resultados de Cadek *et al.* ^[57], para revenidos de 20 horas a 650 °C, em aços Cr-Mo (com 0,25-0,60 %C), elaborou-se o diagrama apresentado na figura seguinte.

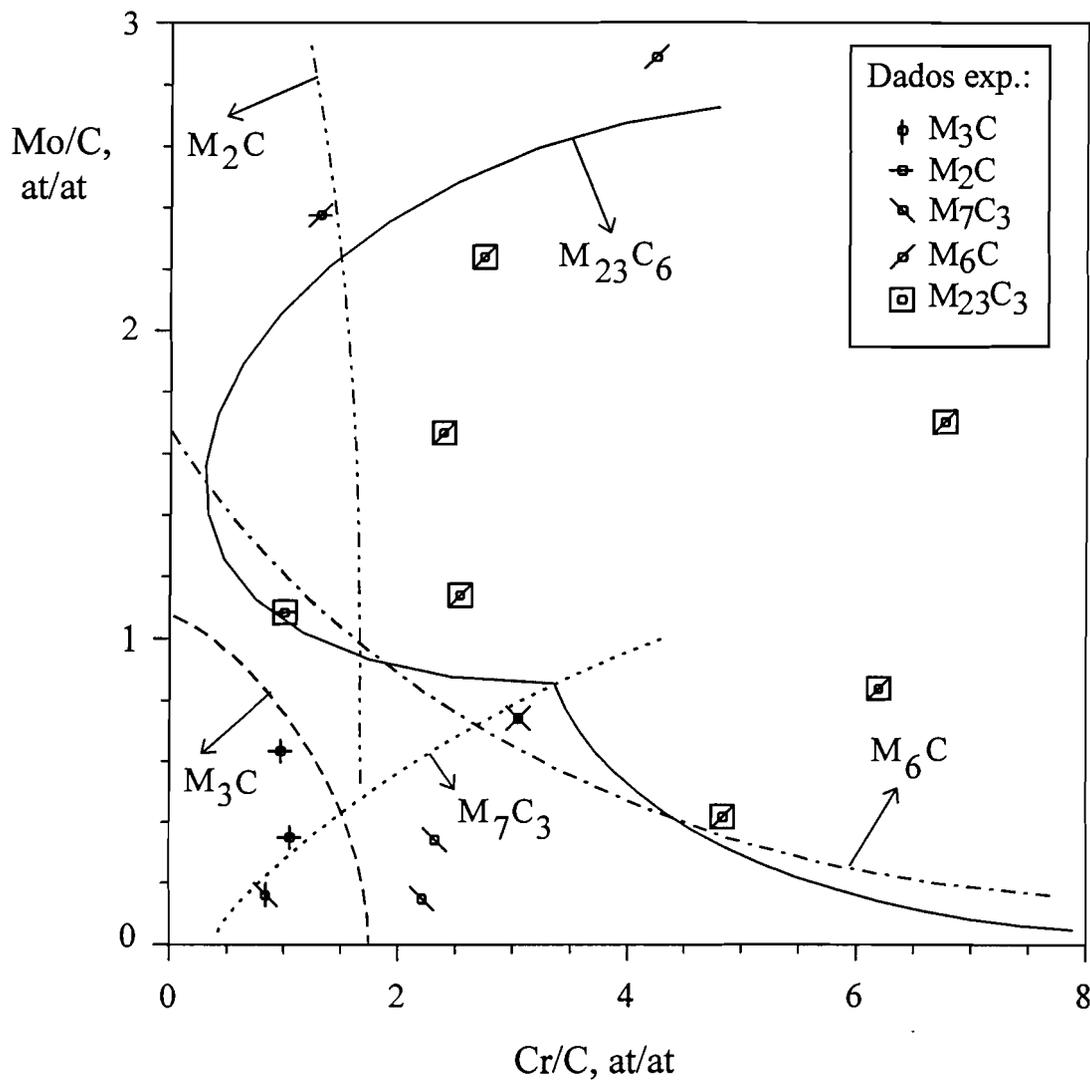


Fig. 2.13 - Diagrama para os carbonetos de constituição, elaborado com base nos resultados de Cadek *et al.* ^[57] em aços Cr-Mo, revenidos 20 horas a 650 °C.

Dos resultados de Cadek *et al.*, para tempos de revenido superiores, verifica-se que, mesmo após 100 horas, não são de esperar grandes alterações nas fronteiras assinaladas para os diversos domínios de existência dos carbonetos.

Um outro estudo importante da evolução no revenido de aços Cr-Mo deve-se a Dyson e Andrews^[28,55]. Estes autores limitaram a sua investigação a aços com aproximadamente 0,12 %C e a baixas razões atómicas Cr/C, os quais foram revenidos durante 20 a 1000 h, a 700 °C. As principais diferenças, relativamente ao trabalho de Cadek, foram: i) não foi observado o carboneto de transição $M_{23}C_6$ e, por outro lado, ii) o carboneto Fe_2MoC foi detectado em praticamente todas as ligas.

Convém aqui salientar que, nos aços Cr-Mo, a presença de vanádio reduz a velocidade de coalescência do M_2C , devido à sua elevada partição nesses carbonetos^[62]. Acrescente-se ainda que, segundo R. Smith^[27], a presença de vanádio inibe a formação de Fe_2MoC .

2.3.5 - Efeito da presença de silício

O silício nos aços é geralmente conhecido^[63-64] por ser rejeitado dos carbonetos, retardar a decomposição do carboneto ϵ e, desse modo, dificultar a formação de cementite (provavelmente devido à interacção repulsiva entre o Si e o C^[63]). Por outro lado, sabe-se que o silício é relativamente solúvel no M_6C , comparativamente com os restantes carbonetos^[30,54,60,66], e que aumenta a sua velocidade de nucleação^[60]. Observou-se^[63] que, num aço 2,25Cr-1Mo, a presença de 0,6 %Si obrigava a incluir o M_6C na sua sequência de precipitação; o argumento utilizado para explicar tal diferença de comportamento foi que este elemento acelerava a precipitação de M_2C e estabilizava o M_6C . Esta explicação é também avançada por outros autores^[60-61,67-68]. Godden e Beech^[60] tentaram quantificar, na sequência do trabalho publicado por Ridal e Quarrell^[61], o efeito do silício na transformação $M_2C \rightarrow M_6C$. Com esse propósito, elaboraram diversas ligas Fe-C-Mo-Si, com aproximadamente 0,15 %C e 3,5 %Mo e teores variáveis de Si, até 1,0%. Os resultados desses autores, publicados na forma de tempo para 50% de transformação a 700 °C (calculados com base nas intensidades relativas, medidas por difracção de raios X), revelaram a forte acção do silício na velocidade dessa transformação (figura 2.14).

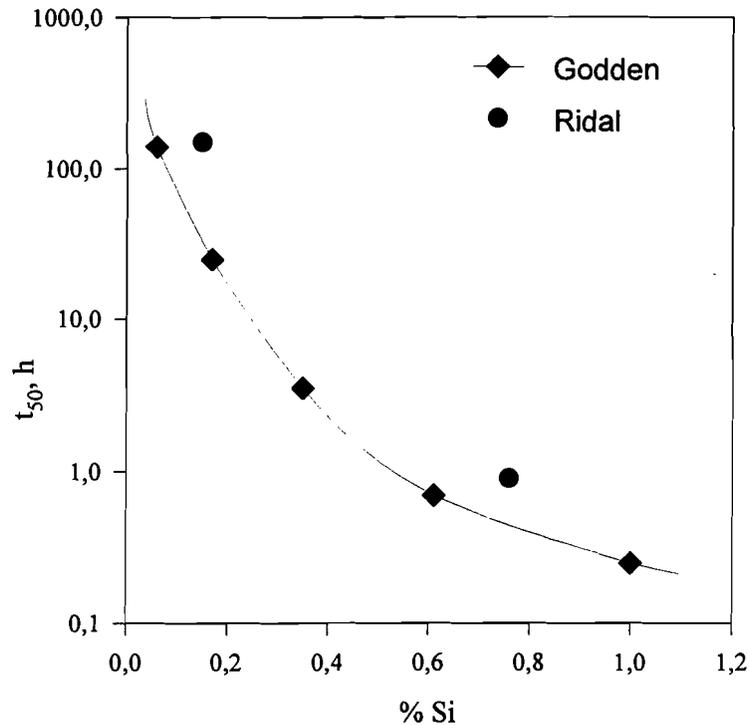


Fig. 2.14 - Efeito do teor de silício na velocidade de transformação $M_2C \rightarrow M_6C$, em aços 0,15%C-3,5%Mo, segundo Godden^[60] e Ridal^[61].

Em resumo, a inclusão do silício nos aços Cr-Mo, irá favorecer a sequência de precipitação típica dos aços ao molibdênio, além de deslocar a 3ª etapa de revenido (precipitação da cementite) para temperaturas mais elevadas. Convém no entanto assinalar que elevadas adições de silício resultam num amaciamento mais rápido para manutenções prolongadas a alta temperatura, fragilizam o aço e tornam mais difícil a eliminação de carbonetos grosseiros^[62].

2.3.6 - Aços para trabalho a quente Cr-Mo-V-Si

Os carbonetos de constituição, em aços DIN X 38 CrMoV 5 1 (concretamente, o Thyrotherm 2343), foram identificados por Gumpel *et al.*^[32] para uma vasta gama de temperaturas de revenido. Os resultados destes autores dizem respeito a aços austenitizados 15 minutos a 1040 °C e revenidos por 2 horas. Na tabela 2.4 reproduzem-se as identificações conseguidas, por esse autores, para os carbonetos precipitados no decorrer do envelhecimento da martensite.

Temperatura, °C	Fe ₂ C	(Fe,M) ₃ C	MC	M ₂ C	M ₇ C ₃	M ₂₃ C ₆ ²⁾	M ₆ C
420	+	+	1)				
480		+	1)				
600		+	1)	+			
620		+	3)	+	+	+	
660		+	3)	+	+	+	+
700			1)	+	+	+	+

+ detectados em réplicas por extracção
1) observado só por TEM 2) poucos (isolados) 3) não determinado

Tab. 2.4 - Carbonetos identificados^[32] num aço DIN X38 CrMoV 5 1, após 2 horas de revenido a diferentes temperaturas.

Estes autores observam que os carbonetos de liga M₂C e M₂₃C₆ são, neste aço, metaestáveis sendo rapidamente substituídos por M₆C.

Para os aços DIN X 40 CrMoV 5 1 tratados em condições semelhantes, Gumpel *et al.*^[69] identificaram até 600 °C (a temperatura de revenido nesse trabalho ficou limitada a esse valor) os mesmos carbonetos constituintes.

Os resultados de Gumpel *et al.* vêm questionar as observações, cedo realizadas por Contractor *et. al.*^[31], para aços com 5%Cr-Mo-V (incluindo 1% de silício). Estes investigadores indicaram como temperaturas de formação dos diferentes carbonetos no revenido:

- o intervalo de 370 a 425 °C para o Fe₃C,
- temperaturas próximas dos 525 °C para a precipitação de MC e de M₆C, e
- acima de 565 °C para o Cr₇C₃.

Este estudo baseou-se em aços duplamente revenidos de 1 hora, à temperatura em questão. Repare-se que, de acordo com os resultados de Gumpel *et al.* (tabela 2.4), bem como os de Cadek^[57] e Klueh *et al.*^[70] respeitantes a aços Cr-Mo, a precipitação de M₇C₃ inicia-se primeiro que a do carboneto M₆C.

Os resultados apresentados, bem como o estudo atrás efectuado, permitem propor como sequência de precipitação no revenido, para estes aços-ferramenta, o esquema ilustrado na figura 2.15. Para o carboneto de vanádio considerou-se a estequiometria M₄C₃.

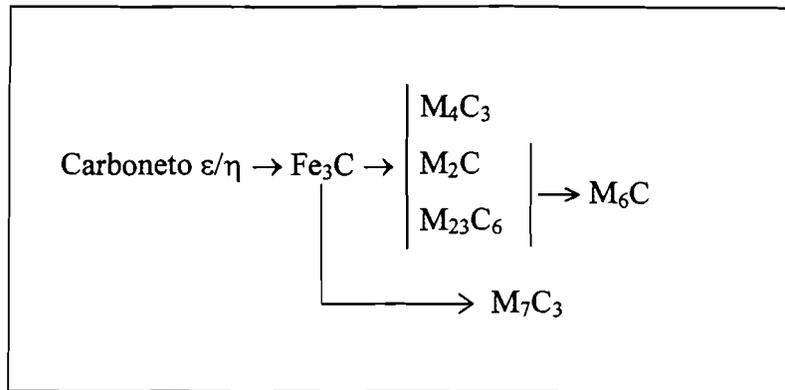


Fig. 2.15 - Sequência proposta para a precipitação de carbonetos no revenido, dos aços em questão.

Capítulo 3

APLICAÇÃO AO AÇO

DIN X 38 CrMoV 5 1

3.1 - Caracterização do material de partida (estado tal-qual)

3.1.1 - Preâmbulo

Foram analisados metalograficamente diversos lotes de aço laminado para trabalho a quente, com diferentes proveniências. A escolha recaiu sobre um dos lotes fornecidos pela empresa Thyssen Aços Finos, Lda, nomeadamente um aço DIN X38 CrMoV 5 1 (Thyrotherm 2343). Este lote apresentava uma estrutura ‘bandeada’* (formação de bandas de segregação resultantes da deformação a quente) de grau considerado como mediano, comparativamente com microfotografias para aços de trabalho a quente, publicadas pela Thyssen Edelstahl [71]. Ou seja, o aço apresentava uma microestrutura típica de aços ligados laminados. O aço escolhido exibia, além disso, uma estrutura razoavelmente homogénea em toda a sua extensão. O aço em questão foi fornecido no estado recozido, na forma de barras cortadas com 1 cm de espessura. Medições de macrodurezas Vickers (para uma carga de 30 kg) conduziram a valores de 212 ± 8 (segundo as normas consultadas, este valor satisfaz o limite máximo de dureza especificado para o estado recozido**).

Com vista ao manuseamento deste material e preparação de provetes destinados aos mais diversos ensaios, a barra do lote escolhido foi retalhada em ‘varetas’ (paralelepípedos com $1 \times 1 \text{ cm}^2$ de secção) obtidas ao longo da direcção transversal da barra inicial (direcção DT, figura 3.3).

Os ensaios de caracterização foram, na sua maioria, realizados sobre amostras temperadas. A caracterização química é facilitada quando executada sobre microestruturas martensíticas (estrutura mais uniforme e de contrastação química mais eficaz). Para os elementos de liga, uma vez que não é de esperar uma redistribuição significativa destes elementos durante o ciclo térmico de têmpera, os resultados serão válidos para a presente caracterização (material no estado de partida). Para o carbono (elemento de maior difusividade), estes só serão válidos para a microestrutura que é objecto da análise. No

* Segundo a norma americana ASTM E1268-94 a “*banded microstructure*” é definida por ‘separation, of one or more phases or constituents in a two-phase or multiphase microstructure, or of segregated regions in a single phase or constituent microstructure, into distinct layers parallel to the deformation axis’.

** As normas ISO 4957-1980, EURONORM 96 e DIN EN ISO 4957 limitam como valor máximo da dureza no aço recozido, HB 229. A norma ASTM A 681-94 impõe o valor máximo de HB 235.

entanto, uma vez que as informações para o carbono são, na sua maioria, resultantes dos mesmos conjuntos de ensaios, incluiremos neste capítulo também a análise desses resultados.

3.1.2 - Composição química (média) do lote

A composição química média, determinada para o lote escolhido, é apresentada na tabela seguinte.

C	Cr	Mo	V	Si	Mn
0,38	5,00 ± 0,24	1,25 ± 0,19	0,42 ± 0,04	1,08 ± 0,02	0,34 ± 0,01
(1,73)	(5,25)	(0,71)	(0,45)	(2,10)	(0,34)

Tab. 3.1 - Composição química média, em percentagens ponderais, para o aço X 38 CrMoV 5 1 (Thyrotherm 2343) objecto do presente estudo. Entre parêntesis indica-se a composição atómica (at.%).

A composição química do aço, com excepção do teor em carbono (obtido por espectroscopia de chama) foi conseguida num equipamento de microanálise (Camebax SX50, da Cameca, do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra). As análises químicas foram realizadas sobre amostras temperadas. Os valores médios dos teores para os elementos analisados, basearam-se em 5 aquisições abrangendo quadrados com 25 μm de lado. Os respectivos desvios (Δ_i) foram calculados recorrendo às variâncias (S_i^2) registadas para cada teor analisado (ver tabela 3.2). Para o efeito, considerou-se um intervalo de confiança de 95 %, segundo uma distribuição de *Student* com 4 graus de liberdade ($\Delta_i = \pm 2,776 \cdot S_i / \sqrt{5}$), na determinação dos desvios aos teores médios.

A comparação dos teores médios observados (apresentados na tabela 3.1), com os valores admissíveis publicados em diferentes normas de aços-ferramenta, permite constatar que estes satisfazem as tolerâncias definidas nessas normas, nomeadamente, ASTM A 681-94, EURONORM 96, ISO 4957-1980 e DIN EN ISO 4957. Alguns elementos apresentam, no entanto, importantes flutuações químicas, em especial os elementos carburígenos (Cr, Mo e V). Por outro lado, a análise dos coeficientes de correlação obtidos para esses resultados de microanálise (apresentados na tabela 3.2) permite destacar a elevada correlação entre pares de elementos carburígenos (este assunto será analisado em maior detalhe na secção seguinte, secção 3.1.3, dedicada à caracterização das bandas de segregação).

R_{ij} (S_{ij})	Mn	Cr	V	Mo	Si
Mn	1 (0,0001)	0,69 (0,0013)	0,65 (0,0002)	0,71 (0,0011)	0,36 (0,0001)
Cr	0,69 (0,0013)	1 (0,0365)	0,98 (0,0063)	1,00 (0,0296)	0,76 (0,0026)
V	0,65 (0,0002)	0,98 (0,0063)	1 (0,0012)	0,97 (0,0051)	0,64 (0,0004)
Mo	0,71 (0,0011)	1,00 (0,0296)	0,97 (0,0051)	1 (0,0241)	0,77 (0,0021)
Si	0,36 (0,0001)	0,76 (0,0026)	0,64 (0,0004)	0,77 (0,0021)	1 (0,0003)

Tab. 3.2 - Coeficientes de correlação entre elementos de liga, R_{ij} , determinados para os resultados da microanálise em questão. Entre parêntesis são apresentadas as respectivas covariâncias, S_{ij} . Note-se que S_{ij} , para $i=j$, resulta na variância do elemento i , S^2_i .

Microanálises pontuais de composição (sobre uma amostra ligeiramente contrastada a *Nital*) conduziram, nas regiões mais diferenciadas pelo ataque químico, aos seguintes intervalos entre teores máximos e mínimos obtidos:

Cr	Mo	V	Si	Mn
4,34 - 6,04	1,09 - 2,15	0,39 - 0,67	1,06 - 1,19	0,31 - 0,40

Tab. 3.3 - Valores mínimos e máximos de composição química obtidos para o aço X 38 CrMoV 5 1.

Os intervalos apresentados na tabela 3.3, em especial os observados para os elementos carburígenos, podem ser explicados, não só como o resultado de uma elevada heterogeneidade de composições no material de partida, mas também por uma incompleta dissolução de carbonetos ou insuficiente homogeneização dos elementos de liga a estes associados durante a austenitização. As eventuais flutuações são evidenciadas pelo facto de a resolução lateral na microsonda ser da ordem de 1 μm .

3.1.3 - Bandas de segregação

As bandas de segregação são o resultado de microsegregações alongadas na direcção longitudinal, originadas durante a operação de forjagem ou laminagem a quente (na figura 3.1 apresenta-se um esquema do ciclo térmico e mecânico envolvido no processamento de aços-ferramenta). Estas bandas são a principal razão para a anisotropia do material. É

impossível evitar a microsegregação; esta é uma consequência inevitável das ‘leis’ de solidificação. No entanto, recorrendo a medidas especiais no decorrer da solidificação ou a tratamentos de homogeneização, o grau de segregação pode ser reduzido.

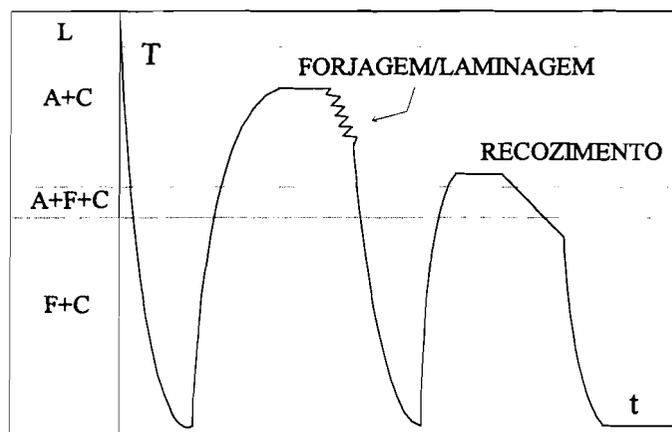


Fig. 3.1 - Esquema do processamento termo-mecânico, típico de um aço-ferramenta ^[72].

A aferição qualitativa do grau de segregação em bandas é habitualmente conseguida pela realização de uma contrastação química em estruturas temperadas ^[73]. A quantificação do grau de segregação pode ser obtida por microanálise com sonda electrónica (‘microsonda’), ao longo de uma direcção transversal às bandas. Em aços para trabalho a quente esta análise é, em geral, limitada ao crómio e molibdénio ^[73-74].

Para a presente caracterização da estrutura ‘bandeada’ iremos, complementar a análise metalográfica e a microanálise química, com os resultados obtidos por análise topográfica (a estrutura de segregação deverá, durante as operações de acabamento para a preparação metalográfica das superfícies das amostras, condicionar a sua rugosidade), bem como por microdurezas Vickers (a dureza da fase martensítica depende sobretudo do teor em carbono, pelo que esta técnica poderá complementar o estudo da distribuição deste elemento no aço).

3.1.3.1 - Análise metalográfica

Na figura 3.2 apresentam-se 3 micrografias de secções perpendiculares entre si, obtidas sobre uma amostra desse lote após têmpera em água (estrutura martensítica); a contrastação química foi efectuada com uma solução de Peroxodissulfato de Amónio: 35 gr de

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ para 100 ml de H_2O e 10 ml de HCl . As regiões mais claras (menos atacadas) deverão corresponder às regiões mais segregadas (definidas, no texto, como ‘bandas’).

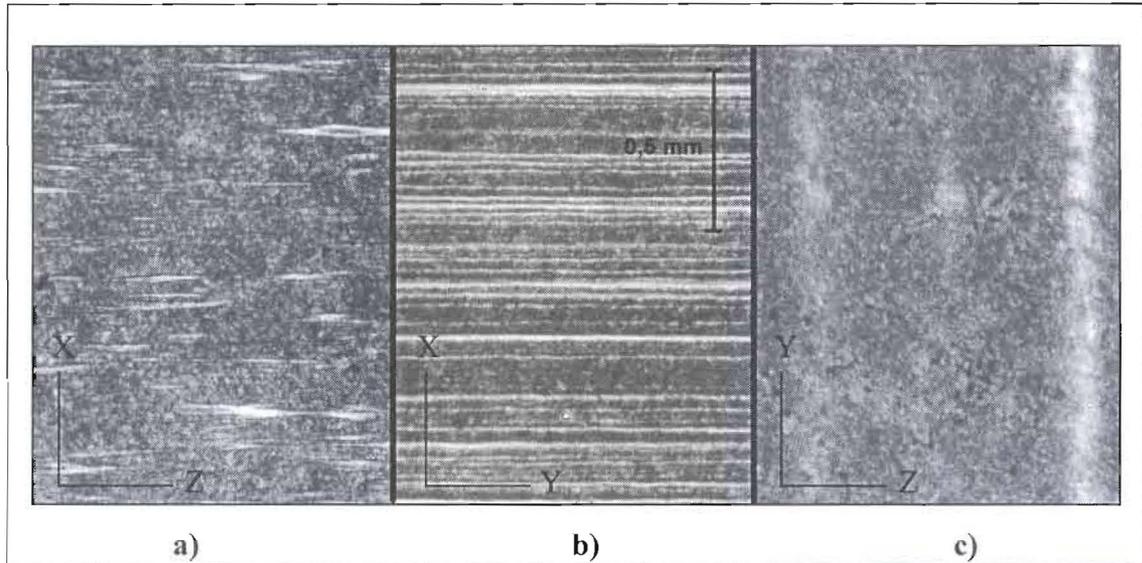


Fig. 3.2 - Microfotografias do aço, para 3 secções perpendiculares entre si, definidas como: a) secção XZ , b) XY e c) YZ .

Na figura seguinte (fig. 3.3) apresenta-se um desenho esquemático, baseado nas observações metalográficas, da morfologia e orientação das segregações relativamente às ‘varetas’ utilizadas no presente estudo. Nessa figura, inclui-se o referencial XYZ utilizado para definir a orientação relativa das secções observadas.

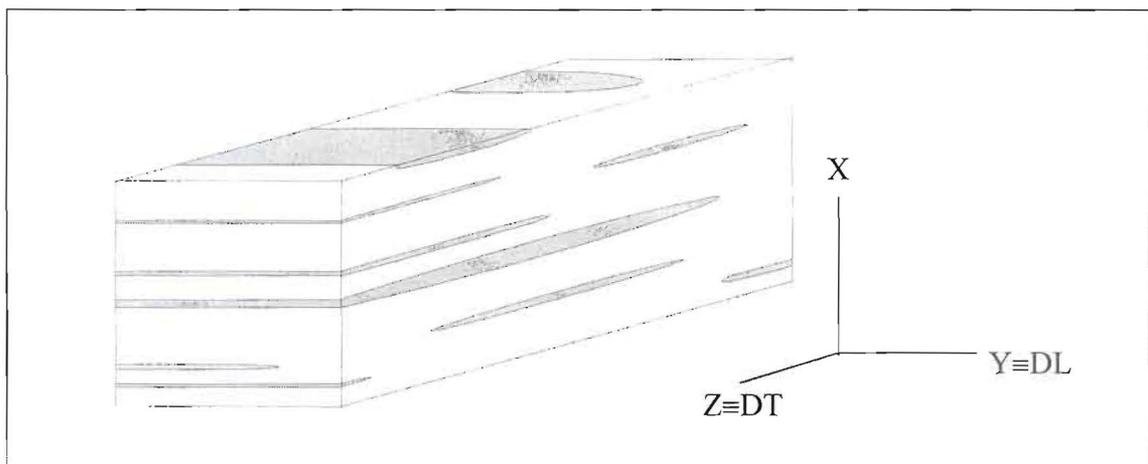


Fig. 3.3 - Perspectiva esquemática da morfologia e orientação das bandas de segregação observada nas varetas seccionadas (DL e DT, respectivamente, direcção de laminagem e transversal).

No presente estudo, iremos considerar como suficiente, para a caracterização quantitativa da estrutura bandeada, a análise segundo a direcção referida como X. Para esse efeito, a secção escolhida será a definida como XY. Esta decisão suporta-se no facto de o plano XY ser aquele em que as bandas surgem com melhor definição, sendo a direcção X a direcção segundo a qual um maior número de bandas é intersectado por unidade de comprimento.

Uma análise preliminar da distância inter-bandas conduziu, segundo a direcção X, a um valor médio de 30 μm (cerca de 33 bandas de segregação por mm). Dada a elevada dispersão das distâncias entre bandas, bem como o facto de a diferenciação destas ser muito sensível às condições de contrastação e à ampliação utilizada na observação, foi necessário recorrer a técnicas de análise de imagem mais sofisticadas para caracterizar com maior precisão essa distância.

Para esse efeito, realizou-se uma sequência contínua de micrografias (por microscopia óptica) de uma amostra do aço temperado, com a superfície em questão devidamente contrastada. Esta sequência desenvolveu-se ao longo da direcção X e de uma extremidade à outra da amostra (cerca de 1 cm de extensão). A ampliação seleccionada foi a de 200x (resultando uma sequência de 21 fotografias, com cerca de 10% de sobreposição entre fotos adjacentes, segundo a direcção X). A figura seguinte (fig. 3.4), ilustra o modo de enquadramento da sequência.

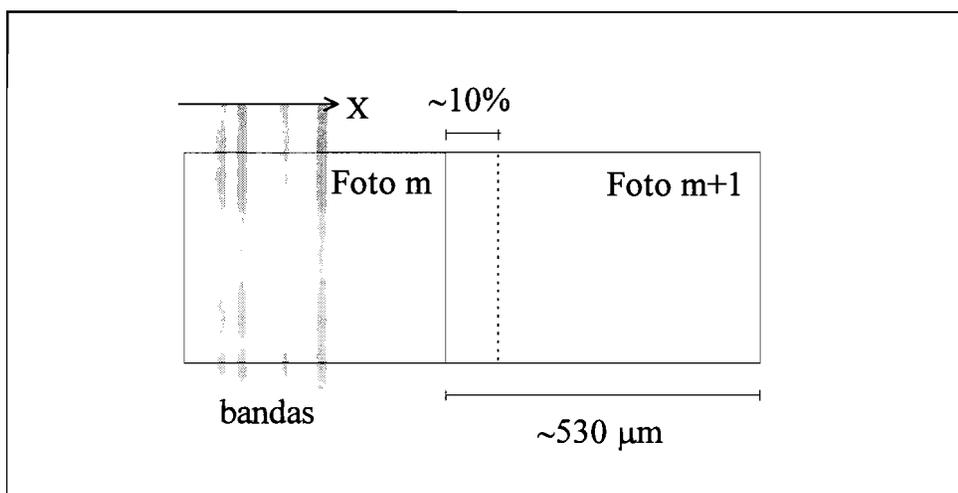


Fig. 3.4 - Análise metalográfica por microscopia óptica: posicionamento da sequência fotográfica (exemplificada para 2 microfotografias adjacentes), relativamente à orientação das bandas.

Com vista ao tratamento dessa vasta informação, as micrografias foram digitalizadas (com uma dimensão de 512 por 512 *pixels*, considerando 256 tons de cinzento). Na digitalização excluiu-se a área redundante a cada fotomicrografia (correspondente a cerca de 10 % para a direcção X). Para cada imagem digitalizada procedeu-se à determinação da intensidade média: tom de cinzento médio, resultante de cada fiada de *pixels* paralela às bandas (direcção Y). Com esse fim, foi desenvolvido um programa, específico para essa análise de imagem. Na figura 3.5, exemplifica-se o resultado do tratamento efectuado, para uma dada fotomicrografia, anexando à respectiva imagem, a curva de intensidades médias obtida (numa escala de tons de cinzento de 0 a 255). A distância real a que diz respeito a curva é, por imagem analisada, de 480 μm (traduzida por uma linha praticamente horizontal, de bordo a bordo, da imagem digitalizada). Como comprovativo da representatividade do tratamento, apresenta-se junto a figura recriada tomando como padrão esses valores médios.

As curvas de intensidades (num total de 19, tendo-se ignorado as duas fotomicrografias abrangendo os extremos da superfície observada) foram, uma a uma, caracterizadas por análise de Fourier. Para cada curva, determinaram-se os coeficientes de Fourier* dos termos em cosenos (componente real) e dos termos em senos (componente imaginária), A_n e B_n , respectivamente. O índice n indica o número da harmónica a que respeitam esses coeficientes. Para cada par de coeficientes, calculou-se o seu módulo, $C_n = (A_n^2 + B_n^2)^{1/2}$. O módulo dos coeficientes corresponde à amplitude da respectiva harmónica. Do conjunto de resultados (19 séries de módulos de coeficientes), calculou-se para cada harmónica, o valor médio, $\langle C_n \rangle$. A curva média conseguida, $\langle C_n \rangle$ em função de n , é apresentada na figura 3.6.

*Fourier demonstrou (veja-se por exemplo a referência [75]) que uma função periódica $f(x)$, de comprimento de onda λ segundo a direcção x , pode ser aproximada por uma série de harmónicas,

$$f(x) = \sum_{-\infty}^{+\infty} F_n \exp(2\pi i n x / \lambda)$$

onde os coeficientes de Fourier F_n (transformadas de Fourier), definidos em notação imaginária, são:

$$F_n = A_n - i B_n = \frac{1}{\lambda} \int_{-\lambda/2}^{\lambda/2} f(x) \exp\left[-\frac{2\pi i n x}{\lambda}\right] dx$$

Numericamente, obtêm-se os respectivos coeficientes de Fourier, aproximando o integral a uma soma e, tendo em conta a relação $\exp(\pm i\phi) = \cos \phi \pm i \sin \phi$, resultando

$$A_n = \frac{1}{\lambda} \sum f(x) \cos \frac{2\pi n x}{\lambda} \Delta x \quad \text{e} \quad B_n = \frac{1}{\lambda} \sum f(x) \sin \frac{2\pi n x}{\lambda} \Delta x$$

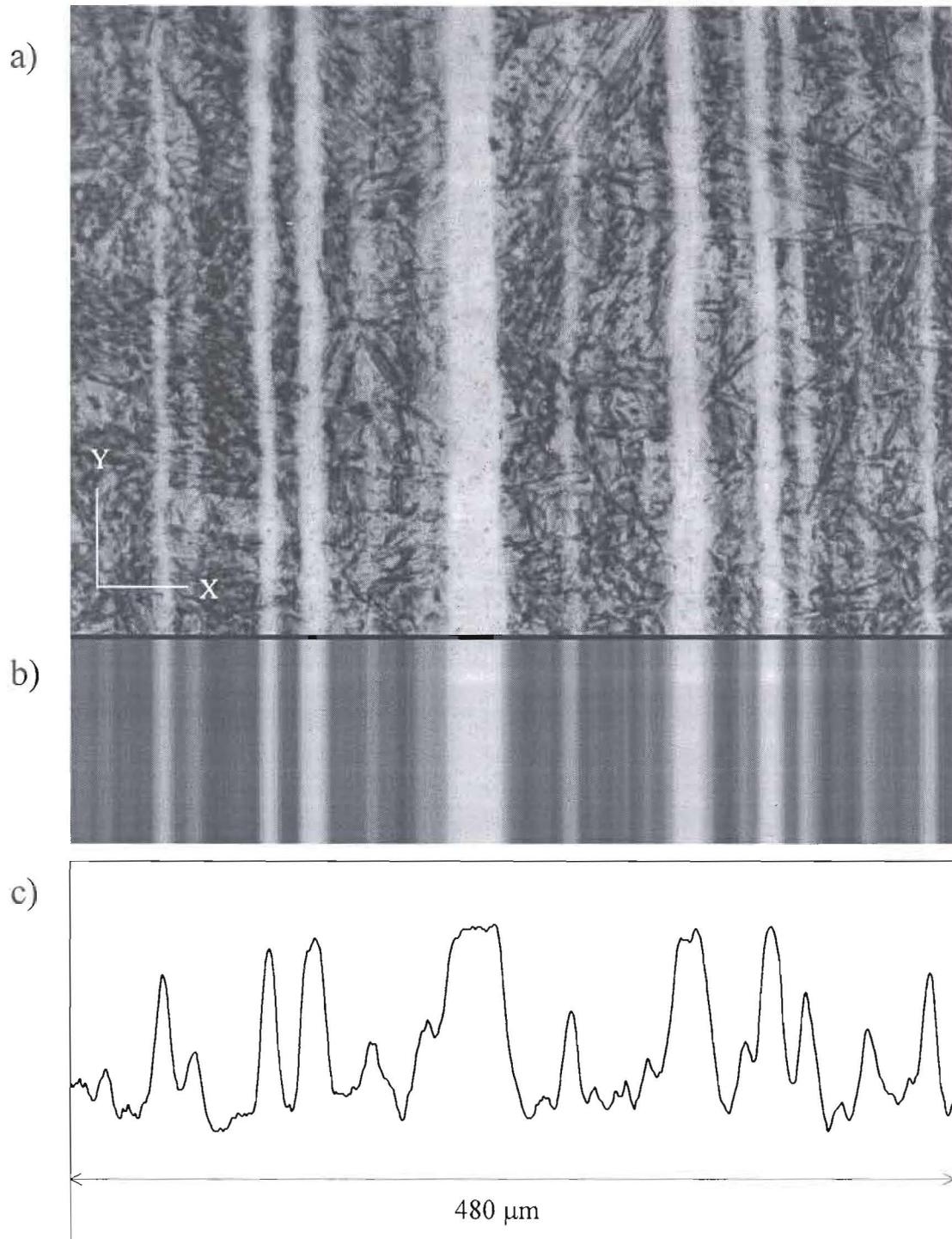


Fig. 3.5 - Exemplo do tratamento de imagem: a) microfotografia de partida, b) intensidades médias (em 256 tons de cinzento), de acordo com a c) curva de intensidades médias calculada.

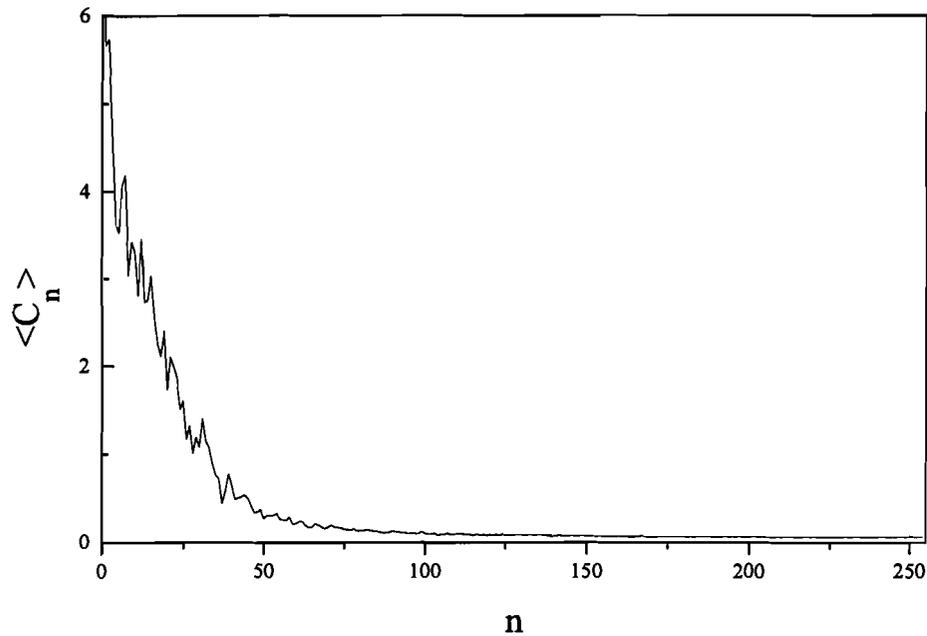


Fig. 3.6 - Representação dos valores médios dos módulos dos coeficientes de Fourier, $\langle C_n \rangle$, para o conjunto de 19 micrografias.

A representação, $\langle C_n \rangle$ versus n , não permite concluir, de imediato, qual o intervalo de comprimentos de onda mais importante para as bandas. Para esse efeito, uma representação de $n \cdot \langle C_n \rangle$ versus n , será mais conveniente; isto porque $n \cdot \langle C_n \rangle$ traduz a ponderação da ordem da harmónica pelo módulo dos coeficientes correspondentes. Na figura 3.7, exhibe-se a curva resultante.

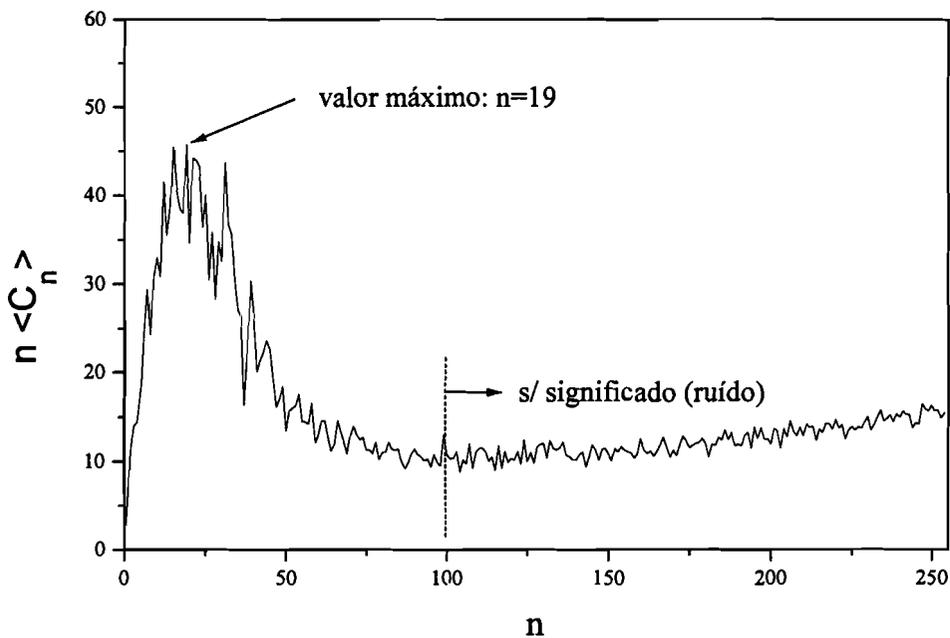


Fig. 3.7 - Representação das 'frequências' médias de cada harmónica, ponderadas pelo respectivo módulo dos coeficientes, $n \cdot \langle C_n \rangle$, para o conjunto de 19 microfotografias.

O comprimento de onda associado a cada harmónica de ordem n , será igual a $480/n \mu\text{m}$. Deste cálculo, resulta para a harmónica $n=19$ (valor de $n \cdot \langle C_n \rangle$ máximo), um comprimento de onda próximo de $25 \mu\text{m}$. Por outro lado, o valor médio de n , considerando todas as harmónicas, é de $\langle n \rangle = 20,8$, correspondendo a um comprimento de onda com cerca de $23 \mu\text{m}$ (para a determinação de $\langle n \rangle$, considerou-se: $\langle n \rangle = \Sigma(n \cdot \langle C_n \rangle) / \Sigma \langle C_n \rangle$). A curva $n \cdot \langle C_n \rangle$ versus n apresenta um ramo ascendente, para as harmónicas de ordem superior a 100, traduzindo efeitos de pequenos pormenores, irrelevantes para a análise da estrutura de bandas. Excluindo no cálculo de $\langle n \rangle$ o domínio de $n > 100$, resulta o valor de $\langle n \rangle = 11,5$, o que se traduz por um comprimento de onda de $\sim 42 \mu\text{m}$.

Os valores acima, permitem concluir que a periodicidade das bandas, evidenciada por contrastação química, se situa entre os comprimentos de onda de 20 a $45 \mu\text{m}$. O valor médio, obtido por 'contagem' das bandas (1 banda por cerca $30 \mu\text{m}$), situa-se nesse intervalo.

Por outro lado, a observação do conjunto de micrografias evidencia uma elevada heterogeneidade na distribuição das bandas. Concretamente, verifica-se a existência de regiões com elevada densidade de bandas, contraposta por regiões em que o número destas é menor. A curva de intensidades (uma das 21 obtidas por microscopia) da figura 3.8 pretende demonstrar esse modo de distribuição.

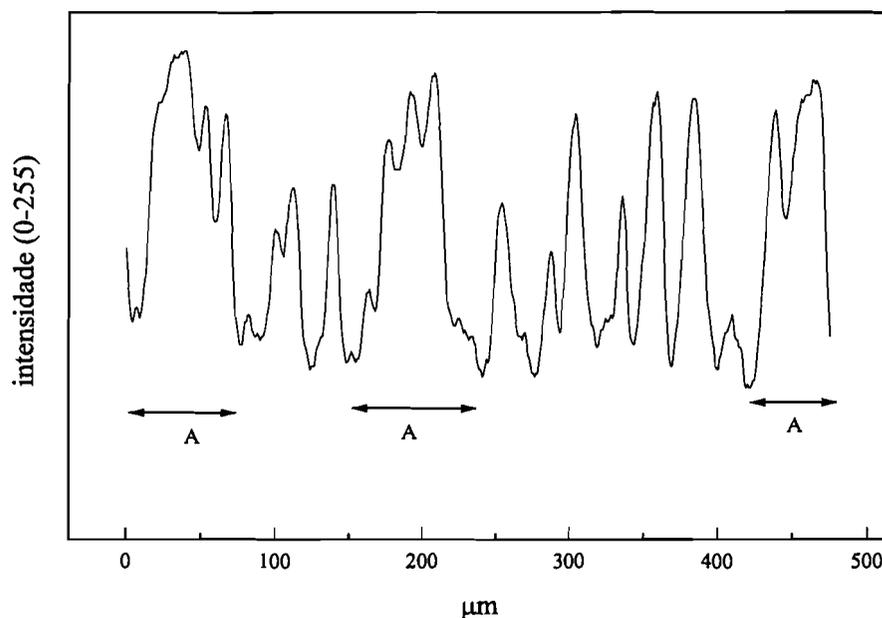


Fig. 3.8 - Curva de intensidades (experimental), exemplificativa da existência de regiões com grande concentração de bandas (intervalos assinalados por A), em oposição a regiões com bandas mais espaçadas e de limites melhor definidos.

3.1.3.2 - Microanálise química

Para a caracterização da estrutura bandeada por microanálise química realizaram-se, com a microsonda por dispersão de comprimentos de onda (WDS), 2 conjuntos de aquisições:

- o primeiro conjunto, pretendendo caracterizar o nível médio das flutuações no aço, desenvolveu-se sobre um segmento relativamente extenso (200 μm), com tempos de aquisição de 20 segundos por teor de elemento analisado;

- o segundo conjunto, pretendendo avaliar de modo mais preciso a partição de elementos químicos, nas bandas e no espaço inter-bandas, abrangeu unicamente 2 bandas de segregação (segmento com 34 μm de extensão), mas com tempos de aquisição superiores (30 segundos por teor de elemento analisado).

Nas figuras 3.9 e 3.12 apresentam-se os resultados obtidos (teores discriminados no Anexo A, tabelas A.2 e A.3) para esses dois conjuntos de ensaios, respectivamente. As microanálises foram efectuadas sobre uma amostra temperada de forma a minimizar o possível efeito da estrutura ^[76]. Ambas as análises foram realizadas com passos de 2 μm entre aquisições (segundo a direcção definida como X).

Caracterização do nível médio de flutuações (segmento de 200 μm)

Para esta caracterização (figura 3.9), destacamos as seguintes observações:

- as flutuações no teor de Cr são acompanhadas por flutuações, mais ou menos próximas e no mesmo sentido, dos restantes elementos carburígenos, Mo e V;

- regista-se um elevado grau de 'micro-flutuações' destes elementos, mesmo nas regiões que claramente podem ser identificadas como bandas de segregação;

- o teor médio determinado para o Cr (4,8 %) é significativamente inferior ao teor médio desse elemento no lote; esta diferença pode significar um nível de dispersão de composições mais elevado que o patente nestes resultados; para os restantes elementos, os valores médios estão muito próximos dos esperados;

- o tratamento em conjunto dos elementos carburígenos pode facilitar uma análise global das segregações.

- o carbono apresenta, relativamente aos elementos de liga, flutuações mais suaves e de periodicidade aparentemente distinta.

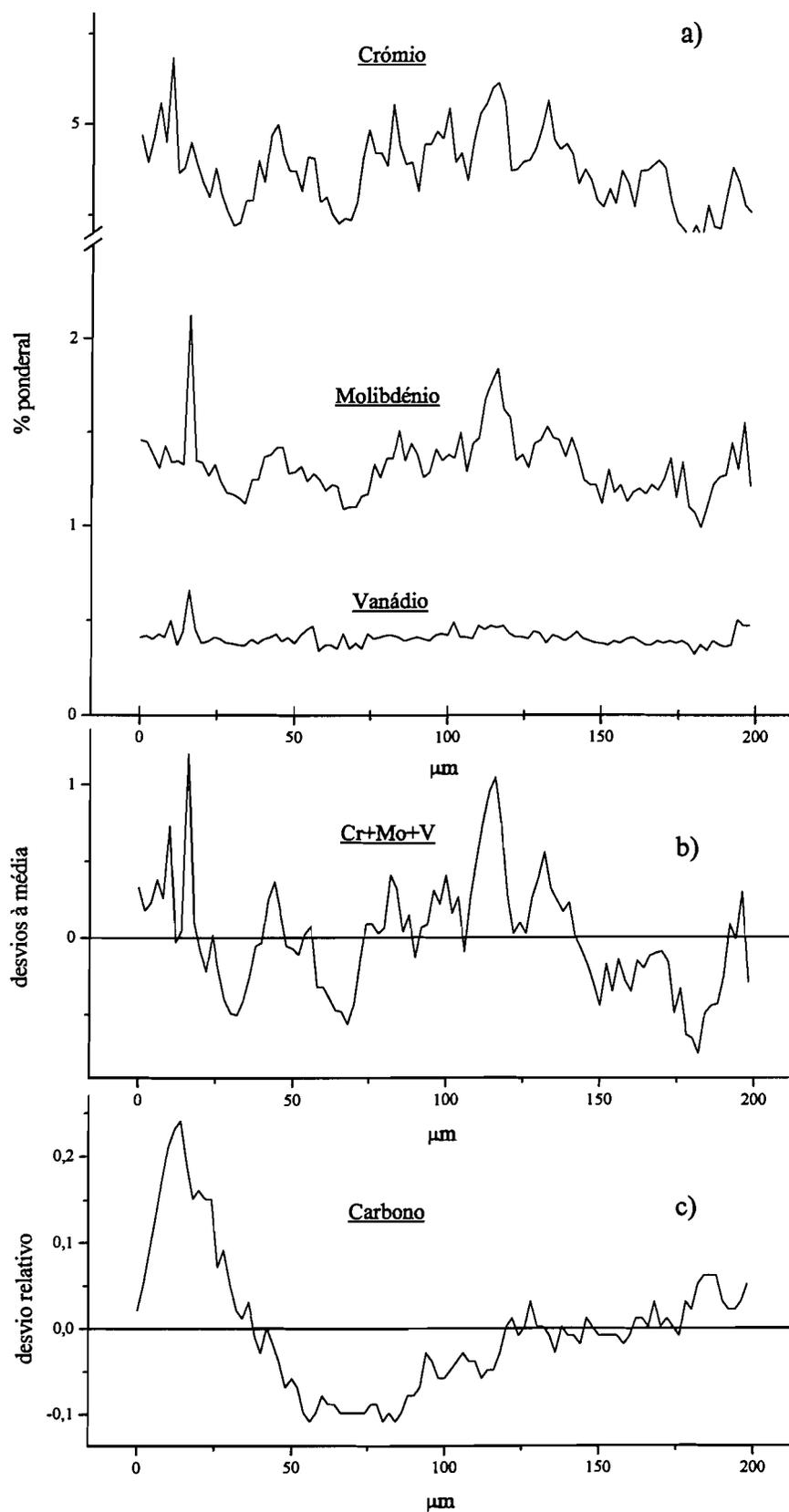


Fig. 3.9 - Flutuações de composição química registadas (por microanálise, WDS) ao longo de uma linha com 200 μm : a) resultados individuais para o Cr, Mo e V, b) variações relativas à composição média obtida, em cada ponto, para o conjunto dos elementos carburígenos e c) desvios relativos observados para o carbono.

O modo de distribuição dos elementos de liga pode ser melhor analisado, considerando os coeficientes de correlação entre pares de elementos. Para esse efeito recorreu-se ao tratamento estatístico dos teores determinados na respectiva microanálise. Estes coeficientes são apresentados na tabela 3.4. A quantificação de interdependências confirma que os elementos carburígenos tendem a concentrar-se nas mesmas regiões (coeficientes de correlação maiores e positivos), enquanto o Mn e o Si se distribuem de um modo mais aleatório (coeficientes mais próximos de zero). Verifica-se também uma fraca correlação do carbono com a distribuição dos restantes elementos.

R_{ij} (S_{ij})	C	Mn	Cr	V	Mo	Si
C	1 (0,00089)	-0,03 (-0,00003)	-0,03 (-0,00016)	0,17 (0,00022)	0,09 (0,00045)	0,06 (0,00011)
Mn	-0,03 (-0,00003)	1 (0,00109)	0,20 (0,00136)	0,04 (0,00006)	-0,03 (-0,00015)	-0,10 (-0,00021)
Cr	-0,03 (-0,00016)	0,20 (0,00136)	1 (0,04280)	0,48 (0,00433)	0,64 (0,02203)	0,30 (0,00389)
V	0,17 (0,00022)	0,04 (0,00006)	0,48 (0,00433)	1 (0,00188)	0,67 (0,00488)	0,26 (0,00070)
Mo	0,09 (0,00045)	-0,03 (-0,00015)	0,64 (0,02203)	0,67 (0,00488)	1 (0,02808)	0,30 (0,00320)
Si	0,06 (0,00011)	-0,10 (-0,00021)	0,30 (0,00389)	0,26 (0,00070)	0,30 (0,00320)	1 (0,00401)

Os resultados de microanálise para o carbono foram obtidos por um segundo varrimento, próximo e paralelo, ao efectuado para os elementos de liga.

Tab. 3.4 - Coeficientes de correlação e respectivas covariâncias (apresentadas entre parêntesis), para o universo de resultados de microanálise referentes à figura 3.9.

Convém assinalar que a caracterização do grau de dispersão do carbono foi realizada por um segundo varrimento de microanálise, paralelo e com a mesma extensão (200 μm) que o efectuado para os elementos de liga.

Numa tentativa de quantificação da periodicidade das flutuações registadas, recorreu-se a uma análise de Fourier. Para esse efeito, analisaram-se por esta técnica os desvios do teor de crómio e de carbono relativamente aos seus valores médios. Os módulos dos coeficientes de Fourier determinados, C_n , são exibidos na figura 3.10.

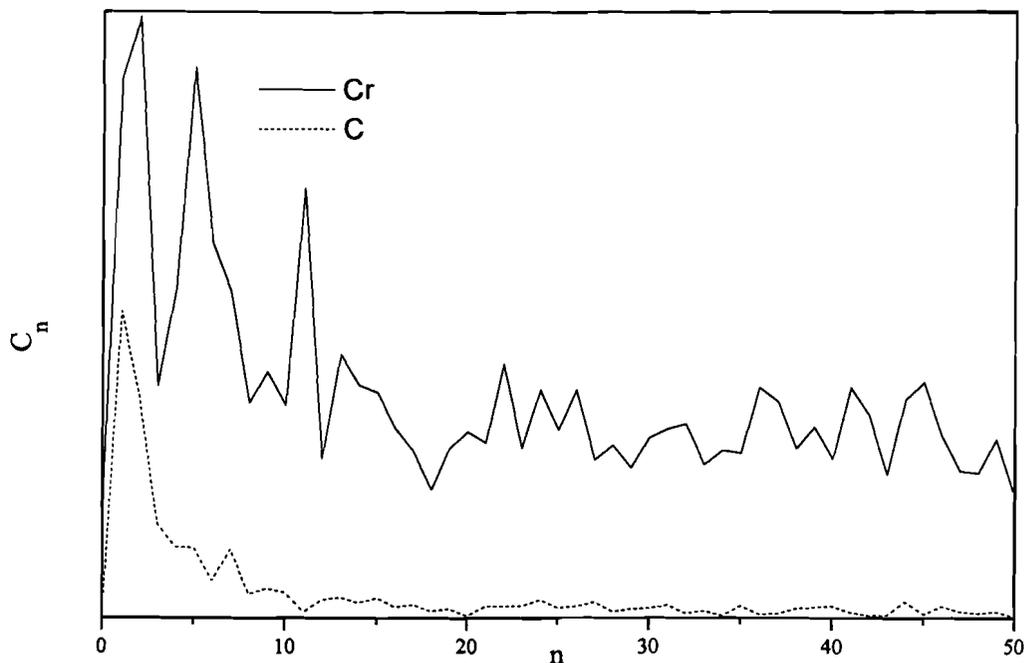


Fig. 3.10 (wds2-cr.org)- Módulos dos coeficientes de Fourier determinados para a distribuição dos teores de crómio e carbono observados em microanálise.

A análise da figura 3.10 permite distinguir 3 níveis de periodicidade:

- um nível de flutuações 'largo', descrito pelos coeficientes de ordem (n), 1 e 2 (harmónicas com comprimentos de onda iguais ou superiores a 100 μm); para o carbono este é, claramente, o nível mais significativo;

- um segundo nível, intermédio, relativo aos coeficientes de ordens compreendidas entre 4 e 11; esta periodicidade é a que melhor corresponde à descrição das flutuações observadas por microscopia óptica; os respectivos coeficientes correspondem às harmónicas com comprimentos de onda de 18 a 50 μm (recorde-se que o valor médio definido por microscopia era próximo de 30 μm); este nível intermédio é bastante significativo para o crómio;

- um terceiro nível mais 'fino', traduzido pelos coeficientes de números harmónicos superiores a 11 (nível de menor importância para o carbono).

Iremos designar estes 3 níveis de flutuações, por ordem decrescente dos seus comprimentos de onda médios, de níveis 1, 2 e 3.

Com vista a testar a validade desta diferenciação de periodicidades, procedeu-se à reconstrução separada, para o crómio, dos dois primeiros níveis de flutuações. Para isso, recorreu-se aos coeficientes de Fourier respeitantes a cada intervalo de comprimentos de onda. As reconstruções conseguidas são representadas na figura 3.11. Os resultados de microanálise (de extensão relativamente reduzida: 200 μm) não permitem uma análise das periodicidades com a representatividade conseguida nas observações por microscopia.

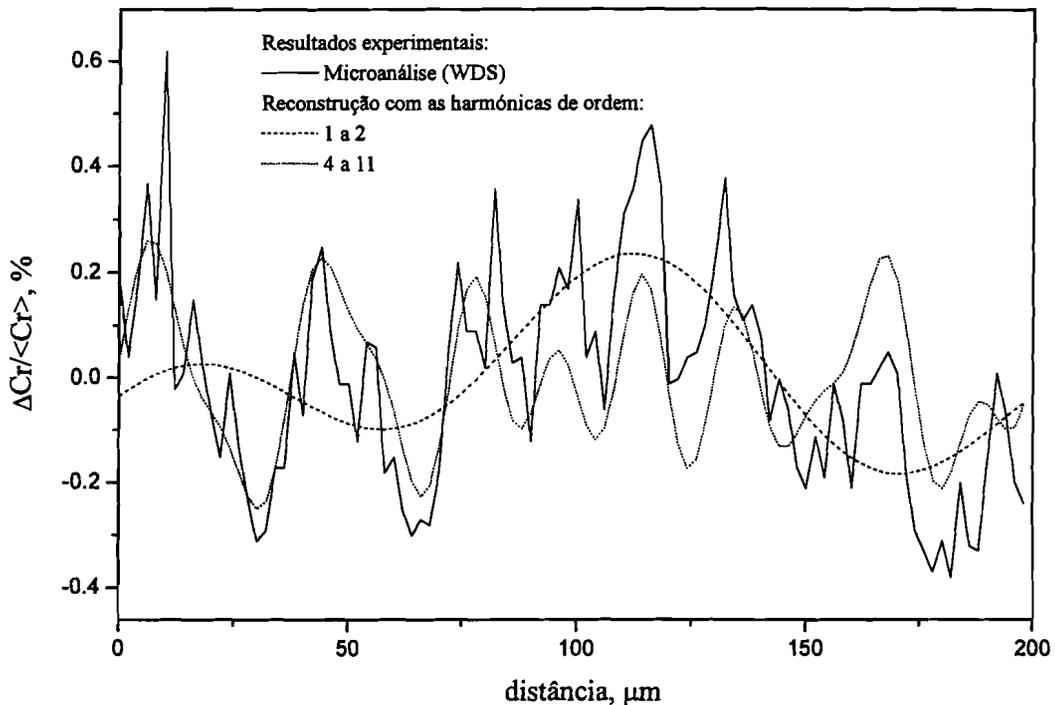


Fig. 3.11 - Comparação da curva de teores experimentais (para o Cr) com as reconstruções, derivadas dos respectivos coeficientes de Fourier, considerando para o efeito os níveis de flutuações mais significativos (comprimentos de onda nos intervalos 18 a 50 μm e 100 a 200 μm).

Caracterização da partição dos elementos (segmento de 34 μm)

Os resultados apresentados na figura 3.12, dizem respeito a um varrimento abrangendo duas bandas de segregação vizinhas, claramente diferenciáveis e com um espaçamento entre estas próximo do valor médio já avaliado, sendo, neste aspecto, representativas do material.

Aqui, preferiu-se utilizar para a apresentação de resultados os desvios relativos ao teor médio do respectivo elemento. Esta apresentação justifica-se pelo facto de i) se incluir o carbono na análise (a técnica de microanálise não é fiável para os elementos leves), ii) a análise do vanádio ter sido realizada sem recurso ao respectivo padrão e principalmente,

iii) por este tipo de apresentação permitir uma mais fácil comparação das flutuações químicas, entre elementos com teores médios tão diferenciados.

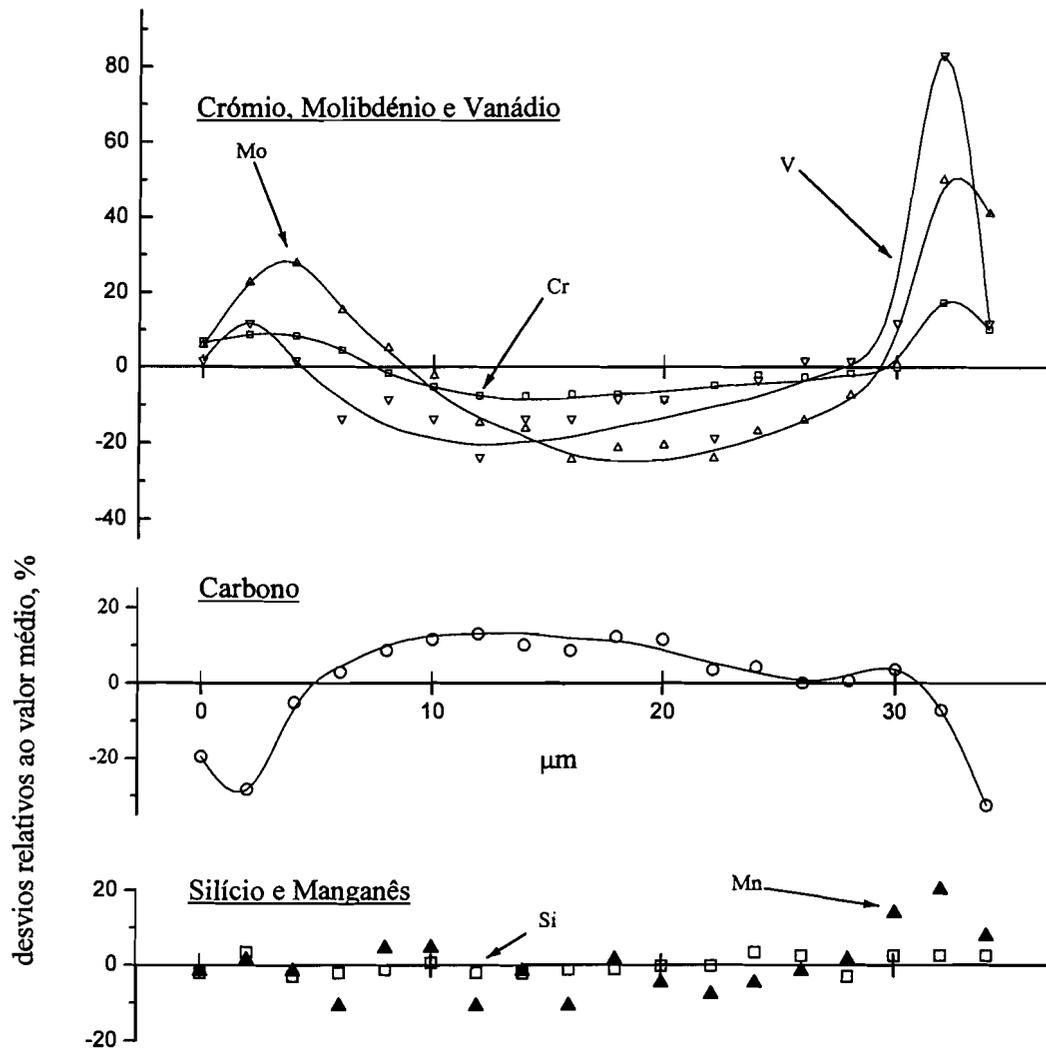


Fig. 3.12 - Flutuações (desvios relativos ao teor médio) da composição química registadas para um 'varrimento' transversal (por microanálise, WDS) entre duas bandas de segregação.

Destacamos as seguintes observações, por classes de elementos químicos:

- o Cr, o Mo e o V apresentam, como era esperado, teores superiores nas bandas de segregação; as flutuações de composição destes elementos, embora próximas, não são contudo coincidentes;

- o Si e o Mn apresentam flutuações de composição mais ou menos aleatórias, embora o Mn exiba uma preferência não muito marcada pelas bandas de segregação; esta preferência foi confirmada por outros ensaios.

- o C apresenta teores mais elevados no espaço entre bandas (este resultado não deverá ser representativo do material, pelo menos quando temperado*);

Tal como realizado para as análises químicas mais globais, procedeu-se a um estudo estatístico dos resultados da presente microanálise. Os coeficientes de correlação e respectivas covariâncias entre elementos, são apresentados na tabela 3.5.

R_{ij} (S_{ij})	C	Mn	Cr	V	Mo	Si
C	1 (0,0361)	-0,32 (-0,0016)	-0,79 (-0,0582)	-0,45 (-0,0083)	-0,70 (-0,0419)	-0,38 (-0,0018)
Mn	-0,32 (-0,0016)	1 (0,0007)	0,55 (0,0057)	0,79 (0,0021)	0,61 (0,0052)	0,48 (0,0003)
Cr	-0,79 (-0,0582)	0,55 (0,0057)	1 (0,1516)	0,77 (0,0294)	0,93 (0,1153)	0,31 (0,0030)
V	-0,45 (-0,0083)	0,79 (0,0021)	0,77 (0,0294)	1 (0,0096)	0,72 (0,0222)	0,47 (0,0011)
Mo	-0,70 (-0,0419)	0,61 (0,0052)	0,93 (0,1153)	0,72 (0,00222)	1 (0,1005)	0,26 (0,0020)
Si	-0,38 (-0,0018)	0,48 (0,0003)	0,31 (0,0030)	0,47 (0,0011)	0,26 (0,0020)	1 (0,0006)

Tab. 3.5 - Coeficientes de correlação e respectivas covariâncias (apresentadas entre parêntesis), para o universo de resultados de microanálise referentes à figura 3.12. Os valores do vanádio (contagens) foram, previamente, normalizados para uma percentagem ponderal média de 0,42 %.

Confirma-se que os elementos de liga, em especial os elementos carburígenos, apresentam, entre si, correlações elevadas. Por outro lado o carbono, na região analisada da amostra temperada, apresentou uma correlação negativa com os elementos carburígenos.

Poder-se-ia tecer mais considerações quanto aos coeficientes de correlação encontrados; no entanto, correr-se-ia o risco de estas serem exclusivamente válidas para a região em questão, como se pode verificar pela comparação dos coeficientes de correlação entre os 3 grupos de microanálise efectuados (tabelas 3.2, 3.4 e 3.5).

*A distribuição do carbono, numa amostra temperada, é condicionada por razões de natureza termodinâmica; as condições da austenitização (15 min a 1050 °C) que precederam a têmpera, são suficientes para uma equilibrada distribuição por difusão deste elemento; com efeito, o tempo de relaxação (tempo para o qual a amplitude da distribuição é reduzido a metade da inicial) é inferior a 5 segundos, considerando para o carbono uma distribuição sinusoidal com comprimento de onda de 50 μm . Os elementos de liga, tais como o Cr, Mo e V, baixam o potencial químico do carbono na solução austenítica^[77]. Assim, é de esperar que as regiões mais ricas em elementos de liga apresentem maiores teores de carbono. Com a têmpera o estado final de composições, conseguido com a austenitização, é praticamente 'congelado'.

Além destas observações, convém acrescentar que esta última análise química, embora envolvendo unicamente 18 pontos de aquisição, conduziu aos seguintes teores médios: 5,13 %Cr, 1,36 %Mo, 1,09 %Si e 0,33 %Mn. Estes valores são representativos do lote em questão (veja-se a tabela 3.1), reforçando por isso a escolha da região analisada.

3.1.3.3 - Análise topográfica

Com o objectivo de confirmar a existência ou não de um nível de flutuações de composição mais ‘largo’ (maior comprimento de onda médio das oscilações), realizou-se uma análise topográfica do perfil (rugosidade) da amostra temperada. Para esse efeito recorreu-se a um perfilómetro de elevada sensibilidade (Dektak IIA da Sloan, do CEMOP). Estes resultados foram complementados por interferometria laser. Os ‘varrimentos’ realizaram-se, tanto quanto foi possível, segundo a direcção perpendicular às bandas de segregação (direcção X para a secção definida por XY).

Na figura 3.13 apresenta-se um dos perfis obtidos em amostras temperadas e finalmente polidas (não contrastadas). A análise desse perfil permite constatar uma rugosidade grosseira (cerca de 500 Å de amplitude) com um comprimento de onda próximo, ou ligeiramente superior, a 100 µm. Este nível de oscilações é razoavelmente visível, nessas amostras, sem recorrer a qualquer instrumento de ampliação. Esta constatação, vem reforçar as observações de microanálise, que apontavam no sentido da distribuição do carbono ser predominantemente mais larga (nível 1). Repare-se que a acção do polimento, quando da preparação da amostra, deverá ser mais pronunciada nas regiões mais pobres em carbono (martensite de menor dureza).

Com o propósito de acentuar o efeito das flutuações de composição na rugosidade da amostra, fez-se um varrimento semelhante sobre a amostra temperada, mas numa região contrastada (o ataque químico tem como efeito a remoção de uma quantidade superior de metal nas regiões relativamente mais pobres em elementos de liga). Na figura 3.14 apresenta-se um dos perfis assim obtidos. O ataque químico conduziu a uma diferenciação das bandas de segregação, resultando uma distância média entre bandas semelhante à obtida por metalografia óptica (nível 2: espaçamento médio inter-bandas ~35 µm).

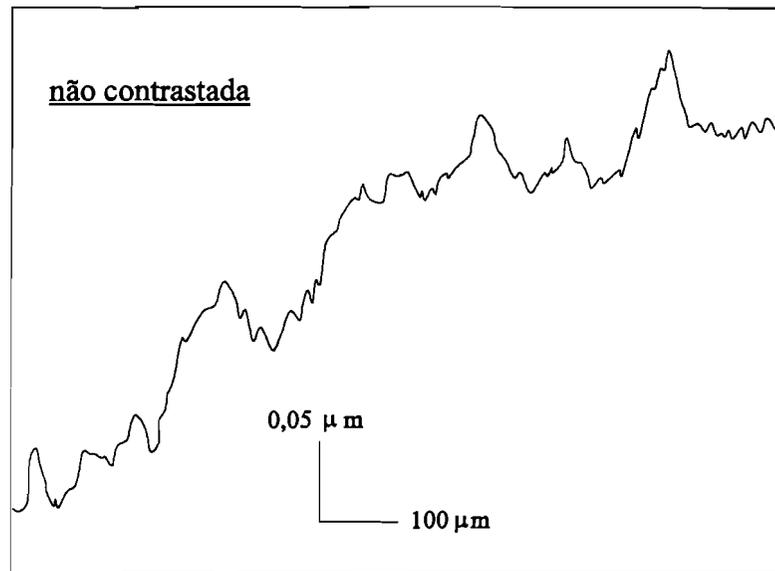


Fig. 3.13 - Perfil topográfico resultante de um 'varrimento' transversal às bandas de segregação, em uma amostra temperada e finamente polida (até uma granulometria de $\frac{1}{4} \mu\text{m}$).

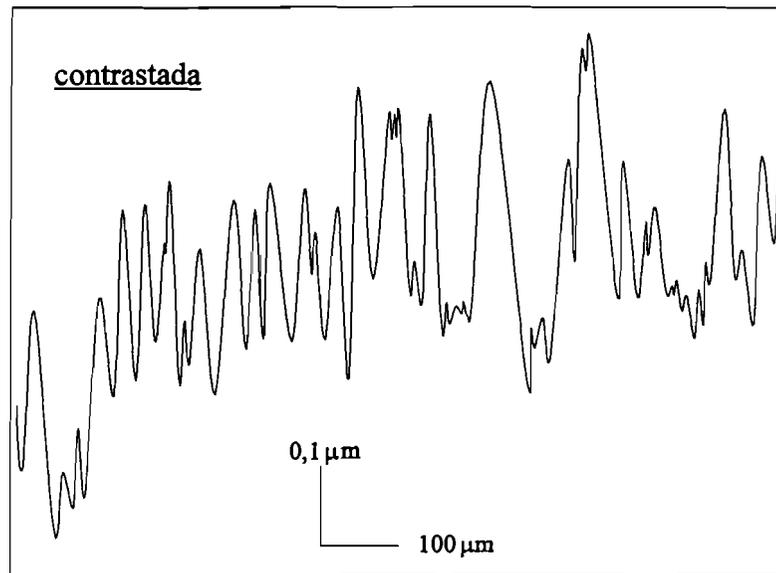


Fig. 3.14 - Perfil topográfico resultante de um 'varrimento' transversal às bandas de segregação, em uma amostra temperada, finamente polida e contrastada quimicamente.

O nível de flutuações mais largo (nível 1: comprimento de onda superior a $100 \mu\text{m}$) foi também confirmado por interferometria laser, obtido num equipamento do Grupo de Óptica do 'ELETTRA- Sincrotrone Trieste'. Para este ensaio preferiu-se uma amostra revenida a temperaturas de endurecimento secundário (em princípio, esse tratamento irá acentuar, por

polimento, as diferenças entre regiões). Os resultados obtidos para uma área quadrada com aproximadamente 300 μm de lado, em uma amostra finamente polida e não contrastada, são exibidos na figura 3.15. A amplitude média determinada para a rugosidade maior foi aproximadamente de 600 \AA . Este valor de rugosidade é muito próximo do valor estimado para os resultados conseguidos no perfilômetro por contacto (cerca de 500 \AA).

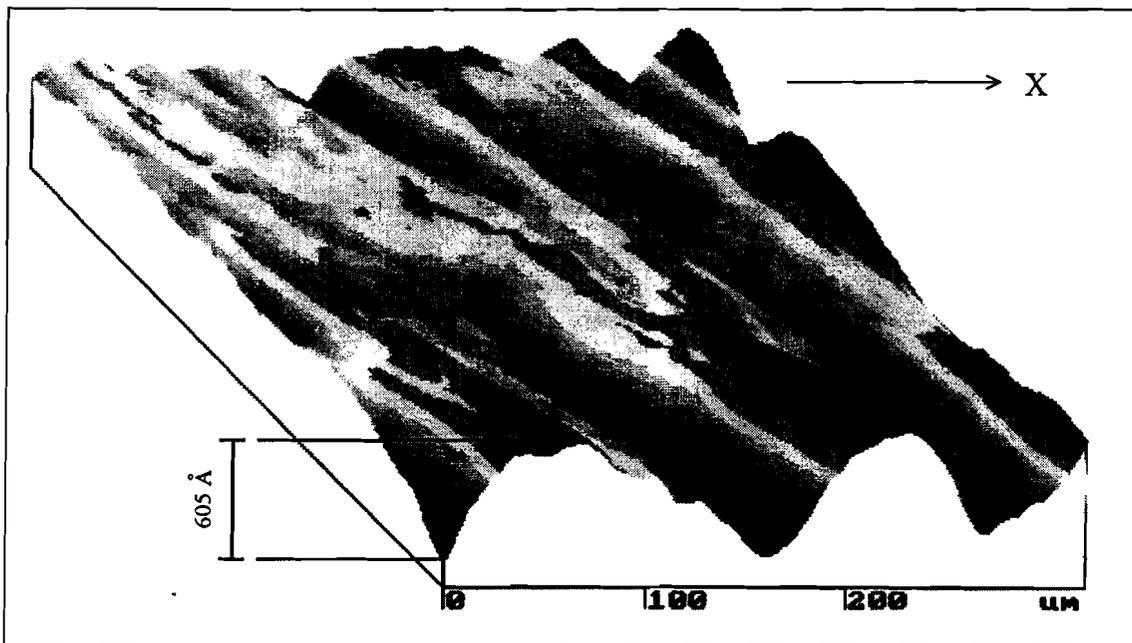


Fig. 3.15 - Mapa de rugosidade, obtido por interferometria laser, de uma amostra temperada e revenida (2 horas a 550 °C).

3.1.3.4 - Análise por microdurezas

A dureza da martensite depende essencialmente do teor de intersticiais. A figura 3.16 exibe essa dependência com o carbono. Assim sendo, medições de microdurezas poderão ser esclarecedoras quanto ao modo de distribuição desse elemento. Concretamente, pretende-se esclarecer quanto à provável 'preferência' do carbono pelas regiões de maior concentração de elementos de liga, ou seja, pela eventual covariância positiva entre o carbono e os elementos carburígenos (os resultados de microanálise não foram, nesse aspecto, conclusivos).

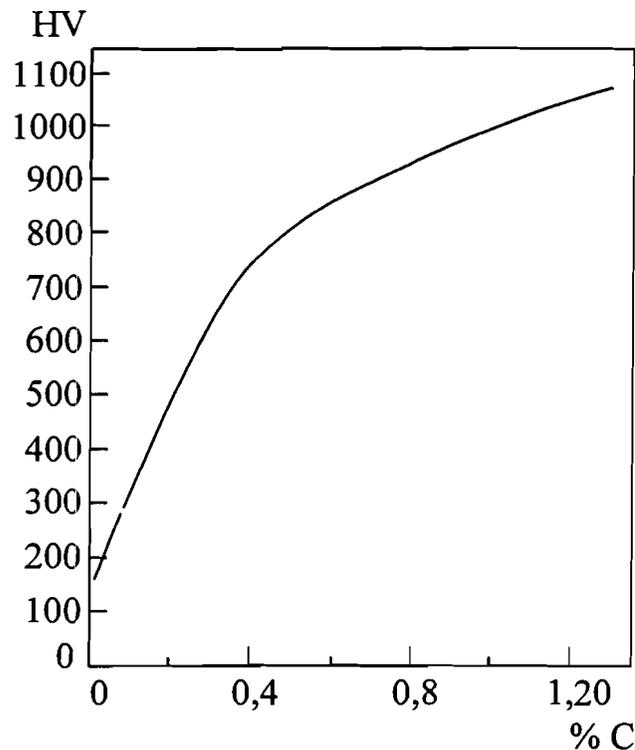


Fig. 3.16 - Dureza da martensite, em função da percentagem (ponderal) de carbono em solução (segundo E. R. Petty ^[78])

Com esse objectivo, procedeu-se a um conjunto de medições de microdurezas Vickers (realizadas num microdurómetro Leitz do laboratório de Metalurgia do DCM): 20 indentações, com uma carga de 100 g, em amostras polidas e contrastadas quimicamente; só foram consideradas impressões posicionadas inteiramente nas bandas de segregação ou no espaço inter-bandas. Para esse efeito, procurou-se regiões cuja natureza fosse bem evidenciada pela contrastação.

A escolha da carga de 100 g (diagonais de indentação com $\sim 15 \mu\text{m}$) resultou do nível de periodicidade observado para as bandas de segregação. Para este conjunto de microdurezas é conveniente ter impressões suficientemente pequenas, de modo a garantir que um número significativo destas fique compreendido no interior das respectivas regiões (bandas ou inter-bandas). Recorde-se que o espaçamento entre bandas, evidenciada pela contrastação química foi avaliada entre 20 e 45 μm .

As indentações Vickers foram realizadas nas superfícies de corte normais à direcção transversal de laminagem (plano XY : plano que melhor evidencia a estrutura bandeada do aço). As indentações foram posicionadas de modo a que uma das diagonais de indentação ficasse perpendicular à direcção longitudinal das bandas (chamaremos d_x a essa diagonal e d_y à segunda, ver figura B.1 do Anexo B).

A rugosidade da superfície da amostra, condicionada pela sua preparação (em especial, pela contrastação química), afecta a geometria da impressão; a análise detalhada dessa perturbação é apresentada no Anexo B. Esse efeito conduz a diferentes dimensões para as diagonais de uma mesma indentação. Para as amostras contrastadas os desníveis superficiais (2δ) foram estimados em cerca de $0,1 \mu\text{m}$ (vide figura 3.14). De acordo com o estudo realizado, esses desníveis superficiais conduzem (por aplicação da equação B.8) a diferenças de $0,35 \mu\text{m}$ entre as diagonais de indentação. Para esse efeito, considerou-se na equação B.8, os seguintes valores médios: $d=15 \mu\text{m}$, $\lambda=30 \mu\text{m}$ e $2\delta=0,1 \mu\text{m}$. Esses valores de perturbação levam a concluir que se deve evitar, nestas condições, recorrer às diagonais d_x (com desvios teóricos próximos da menor divisão da escala do microdurómetro utilizado) para a determinação de microdurezas.

Os resultados das medições, concretamente as dimensões das diagonais observadas, são apresentados no Anexo C. Na tabela 3.6 resumem-se os valores médios, derivados das mesmas, bem como as correspondentes microdurezas.

Bandas		inter-bandas	
d_x	d_y	d_x	d_y
15,27 (0,21)	15,43 (0,24)	15,98 (0,23)	15,85 (0,20)
HV_x	HV_y	HV_x	HV_y
(*)	779 (24)	(*)	738 (19)

- (*) valores não calculados: supostamente afectados, significativamente, pela rugosidade.
- os desvios padrões, apresentados para as durezas, foram calculados recorrendo à expressão H.6.
- $HV (\text{kg/mm}^2) = 1854,4 \cdot P(\text{g})/d^2(\mu\text{m})$

Tab. 3.6 - Valores médios observados para as diagonais de indentação Vickers (μm) e correspondentes microdurezas (kg/mm^2). Desvios padrões respectivos, S_d e S_{HV} , indicados entre parêntesis.

Os resultados médios apresentados na tabela 3.6, permitem tecer algumas conclusões:

- $d_Y > d_X$ e $d_X > d_Y$, respectivamente, para as diagonais respeitantes às bandas e regiões inter-bandas. Essas diferenças estão de acordo, qualitativamente, com o efeito da rugosidade na geometria das impressões. Quantitativamente, verifica-se que esse efeito não é tão significativo quanto o esperado. Este resultado, poderá traduzir uma atenuação do efeito geométrico da rugosidade pelo efeito de ‘vizinhança’ (ver Anexo B).

- As durezas medidas sobre as bandas de segregação são, em média, claramente superiores às durezas respeitantes à região inter-bandas. Esses resultados são reveladores, como era esperado, de uma covariância positiva entre o carbono e os elementos carburígenos. Recorrendo à curva da figura 3.16, a diferença das durezas observadas, entre bandas e inter-bandas, traduz-se numa variação média da percentagem ponderal de carbono, próxima de 0,05 % ($\Delta HV = 779 - 738$, com $\partial C / \partial HV \approx 0,0013$ %, segundo a curva da figura 3.16).

3.1.3.5 - Conclusões

O conjunto das técnicas utilizadas permitiu definir, para o aço em questão, 3 níveis de periodicidade nas segregações:

Nível 1 - Médias flutuações de composição com comprimento de onda superior a 100 μm (evidenciadas por microanálise, interferometria laser, perfilometria sem contrastação e a olho nu). Nível de periodicidade predominante para a partição de carbono.

Nível 2 - Médias e grandes flutuações de composição, com comprimento de onda médio à volta dos 20-50 μm (detectada com relativa facilidade por microscopia óptica, microanálise e perfilometria sobre amostras contrastadas). Nível de periodicidade mais significativo para os elementos de liga. Este será, portanto, o nível de periodicidade das flutuações mais representativo para as bandas de segregação.

Nível 3 - Flutuações pontuais de composição, com comprimentos de onda, em média, inferiores a 10 μm (detectadas sobretudo por microanálise). Nível de periodicidade de importância relativamente reduzida para o carbono, pelo menos em amostras temperadas.

Iremos, agora, avançar uma explicação, para a preferência dos elementos químicos, conforme a sua natureza (carbono, elementos carburígenos e não carburígenos), em determinados níveis de periodicidade. O esquema da figura seguinte (fig. 3.17) pretende explicar esse tipo de distribuição. Em especial, poderá compreender-se o modo como os ciclos térmicos de processamento poderão criar, partindo das segregações 'originais', uma distribuição mais larga para o carbono. Essa explicação assenta nos seguintes factos e observações:

- 1) a mobilidade do carbono é significativamente superior à dos elementos de liga;
- 2) a afinidade termodinâmica do carbono para os elementos carburígenos, quer na ferrite, quer na austenite, é positiva (esses elementos baixam o potencial químico do carbono em solução);
- 3) uma significativa heterogeneidade no modo de distribuição das bandas de segregação (existência de regiões com elevada concentração de bandas).

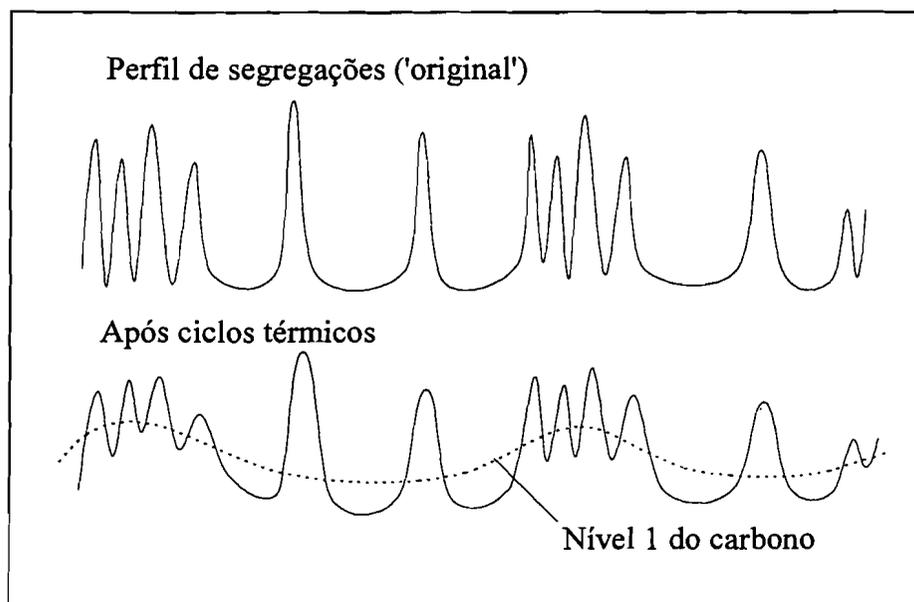


Fig. 3.17 - Esquema explicativo da formação de um nível de distribuição essencialmente mais 'largo' para o carbono (nível 1), em consequência de processamentos a alta temperatura.

Por não ser relevante para a explicação avançada, ignorou-se o efeito mecânico, da laminagem e/ou forjagem, na geometria das segregações. Uma conclusão, para este modo de distribuição, será de que as bandas melhor definidas (mais isoladas) apresentarão,

relativamente às restantes, durezas médias menores. Os elementos de liga reflectem, sobretudo, as segregações originais (nível 2). O nível mais fino de flutuações (nível 3), ainda com alguma expressão para os elementos carburígenos, poderá ser compreendido como o resultado heterogeneidades de composição, quase pontuais, associadas a precipitações e/ou dissoluções de carbonetos de liga, ocorridas nesses ciclos térmicos.

3.1.4 - Composição estrutural

Para o aço-ferramenta de trabalho a quente X38 CrMoV 5 1, bem como para o X40 CrMoV 5 1 1, os carbonetos indicados [32-33,69] para a condição de recozido são o V_4C_3 , M_7C_3 e M_6C . O difractograma de raios X, obtido para uma amostra do lote em estudo, no estado fornecido, é apresentado na figura 3.18.

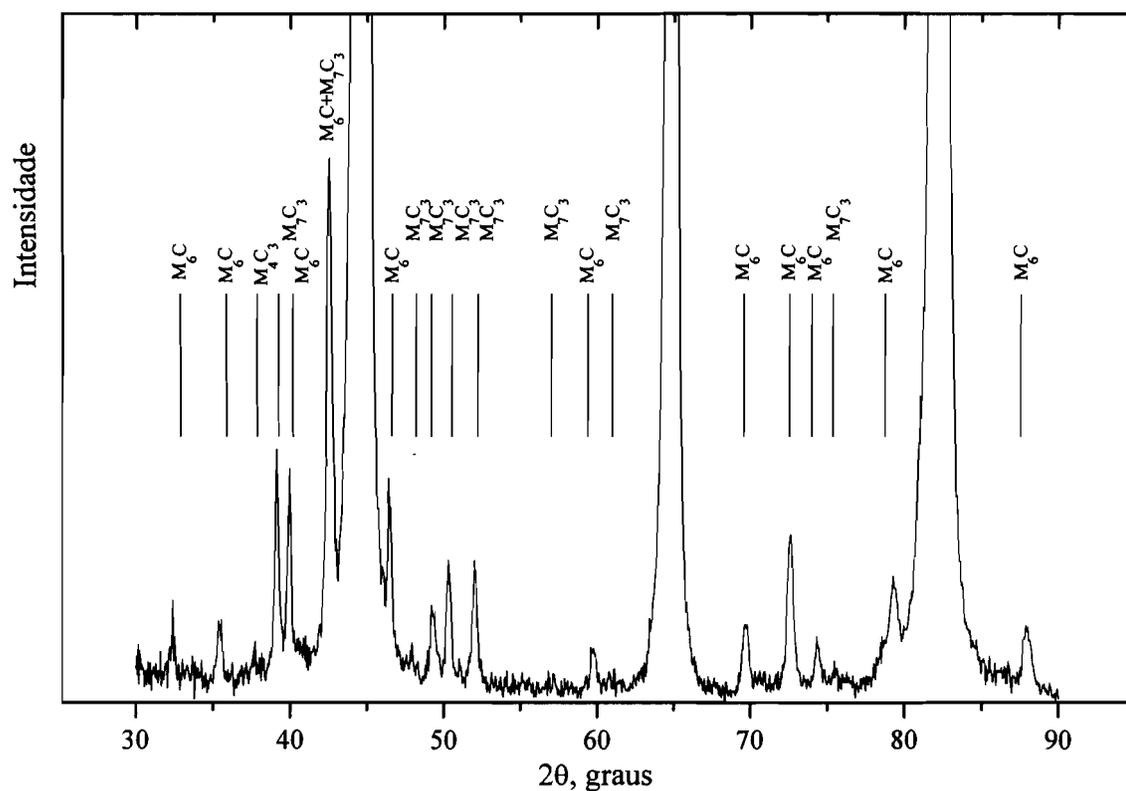


Fig. 3.18 - Difractograma de raios X (radiação $Cu K_{\alpha}$) obtido para uma amostra do aço X38 CrMoV 5 1 no estado fornecido (recozido). São identificados os carbonetos M_7C_3 , M_6C e M_4C_3 .

Com estes resultados, foram claramente identificados os carbonetos M_6C e M_7C_3 , e com um maior grau de incerteza o carboneto de vanádio, M_4C_3 .

Por microscopia electrónica de varrimento (Jeol JSM 35c do CEMUP), associada a uma microanálise qualitativa por espectroscopia de dispersão de energias (EDS) foi possível diferenciar duas classes de carbonetos: carbonetos ricos em Cr (provavelmente o M_7C_3), com desenvolvimento razoável, e carbonetos ricos em Mo (provavelmente o M_6C) de dimensão mais reduzida. Dado estes carbonetos serem sub-micrométricos não foi possível, nas condições de observação, determinar as respectivas composições. A Figura 3.19 ilustra duas aquisições de imagem, para a mesma região do material, conseguidas por uso do detector de electrões secundários (informação predominantemente topográfica) e do detector de electrões retrodifundidos (de maior sensibilidade para o número atómico), respectivamente.

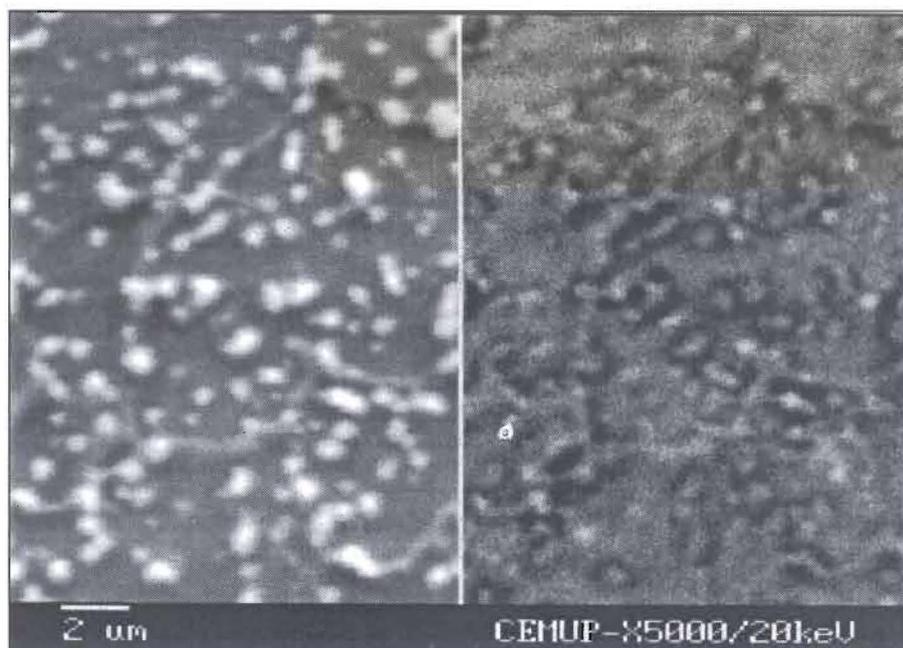


Fig. 3.19 - Imagens de SEM de uma amostra do aço no estado tal-qual (por electrões secundários, à esquerda, e por electrões retrodifundidos, à direita). Esta última, evidenciando os carbonetos ricos em elementos mais pesados (Mo).

Na figura 3.20, exibe-se uma imagem de detalhes topográficos (obtida no microscópio SEM, Zeiss DSM 962, do CENIMAT), conseguida para o material de partida e otimizada para aquisição com o detector de electrões secundários. Nessa micrografia é possível visualizar, com melhor definição, os contornos dos carbonetos mais desenvolvidos.

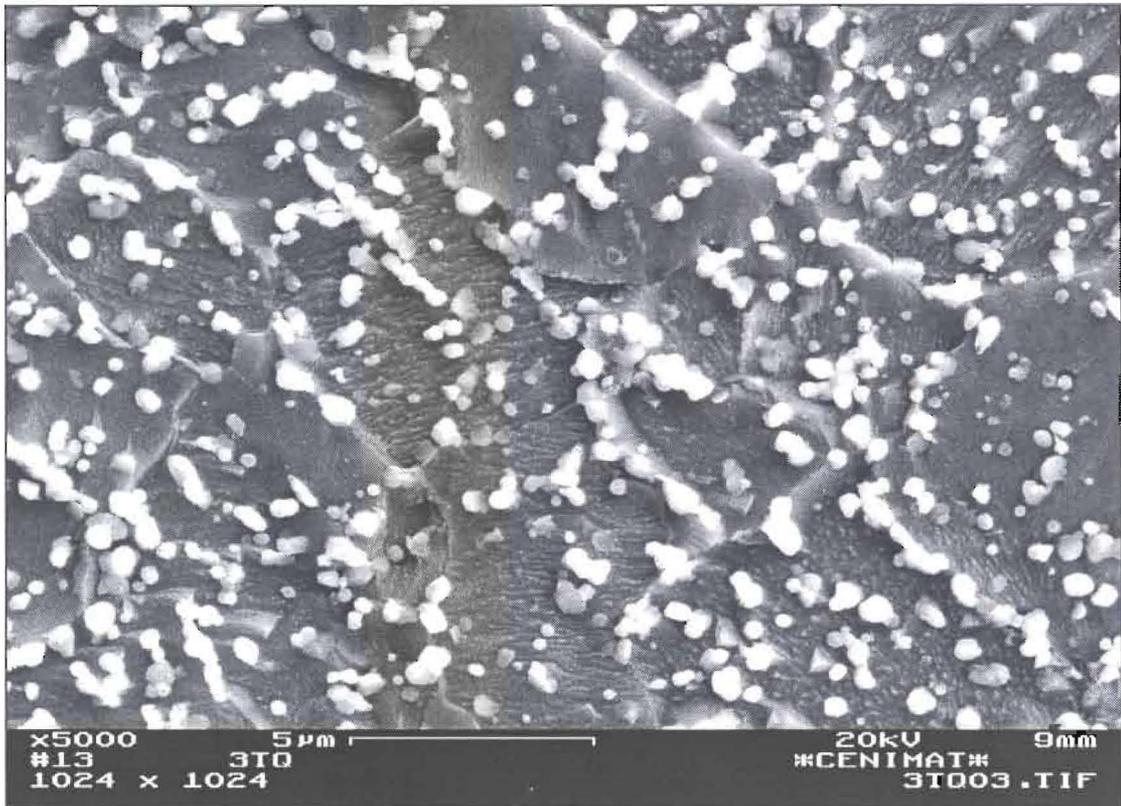


Fig. 3.20 - Imagem em SEM, obtida por detecção de electrões secundários, para uma amostra do aço no estado tal-qual.

3.1.5 - Textura

A análise da textura da ferrite no estado fornecido do aço em estudo revelou, recorrendo à obtenção de diferentes figuras de pólos por difracção de raios X, uma anisotropia significativa. As possíveis razões para essa anisotropia, são 1) as texturas de laminagem a frio normalmente presentes em metais ccc, 2) a textura dupla típica da recristalização da ferrite ou 3) a ‘herança’ à temperatura ambiente da textura da austenite laminada (ou forjada).

Observam-se^[79] para os metais e ligas de estrutura ccc, quando laminados a frio, figuras de pólos muito semelhantes e pouco dependentes das condições de laminagem. Essa textura é frequentemente descrita por uma dispersão em torno de orientações idealizadas que

são, por ordem decrescente de importância: $\{100\}\langle 011\rangle$, $\{112\}\langle 110\rangle$, $\{111\}\langle 110\rangle$ e $\{111\}\langle 211\rangle$ [79-81].

A textura de recristalização do ferro laminado a 700°C [79,81] apresenta uma componente principal $\{111\}\langle 110\rangle$ e uma componente menor $\{100\}\langle 011\rangle$; a importância relativa entre componentes varia consoante as impurezas presentes, se bem que no ferro puro, aços efervescentes ou aços calmados a alumínio as texturas de laminagem sejam as mesmas.

A transformação austenite→ferrite confere uma certa herança, dando a transformação de uma austenite encruada uma certa textura à ferrite [82]. Essa textura não é muito marcada e define-se, de acordo com a mesma referência, por $\{110\}\langle 001\rangle$ e $\{100\}\langle 113\rangle$. Observaram outros investigadores [81] que num aço inoxidável austenítico (instável), uma textura inicial $\{110\}\langle 112\rangle$ conduz a uma textura na ferrite com duas componentes $\{111\}\langle 112\rangle$ e $\{100\}\langle 011\rangle$, após fraca deformação plástica .

Para esta última situação iremos considerar que, alternativamente, a textura observada poderá ser o resultado de uma ferrite transformada que apresente, relativamente à austenite laminada, a relação de orientação habitualmente encontrada, de Kurdjumov-Sachs [1]. Partindo do pressuposto de validade da relação de Kurdjumov-Sachs, e considerando a textura $\{110\}\langle 112\rangle$ como sendo a mais provavelmente induzida na austenite durante a laminagem desta, chegar-se-ia à conclusão que a textura da ferrite deveria ser $\{111\}\langle 112\rangle$ (ver Anexo D.1).

Na ilustração seguinte apresentam-se as figuras de pólos obtidas para o aço do lote em questão, no estado fornecido (tal-qual). A única textura razoavelmente ajustável e coerente com as direcções de laminagem foi, em ambas as figuras de pólos registadas, a $\{112\}\langle 110\rangle$. No Anexo D.2 apresentam-se as projecções dos pólos $\{110\}$ previstas para essa textura.

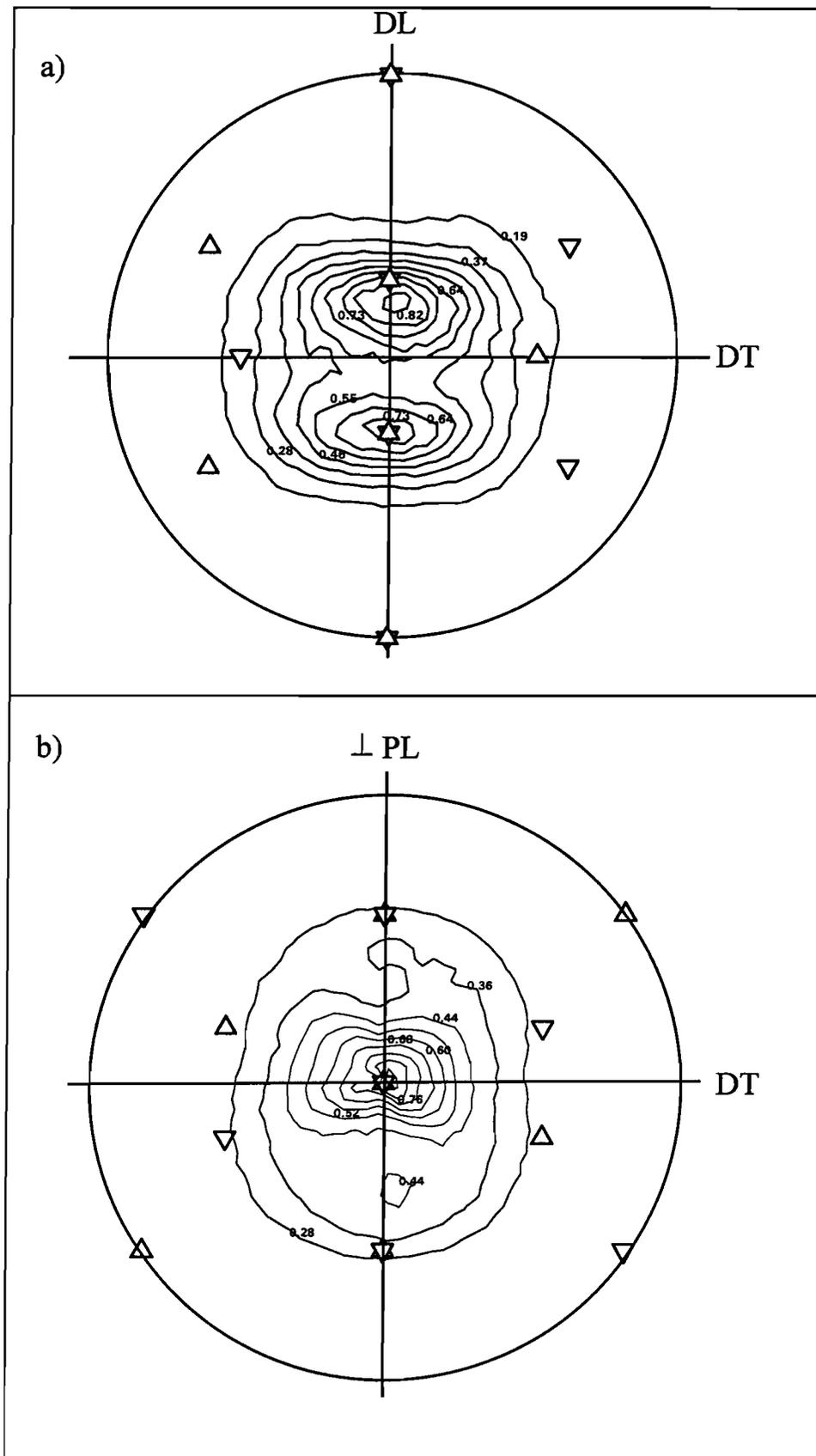


Fig. 3.21 - Figuras de pólos 110 obtidas, para duas das superfícies do aço em estudo no estado fornecido: superfícies a) YZ e b) XZ, de acordo com as designações atribuídas no ponto 3.1.3.1. Sobre a figura são assinalados os pólos para uma textura $\{112\}\langle 110\rangle$.

Os desvios observados, para as intensidades máximas relativamente aos pólos previstos para a textura $\{112\}\langle 110\rangle$ podem ser explicados como uma combinação de múltiplos factores: 1) o aço não apresenta uma só textura, 2) a existência de uma larga sobreposição de intensidades respeitantes a diferentes 'pólos' de difracção, em especial nos mais intensos, agravados por 3) efeitos de desfocagem e de absorção do feixe, tanto maiores quanto mais longe do centro da figura de pólos se refere a aquisição, 4) pequenos desvios de posicionamento na colocação da amostra no goniómetro de difracção e 5) desvio, relativamente às superfícies iniciais do bloco de partida, em consequência das operações de corte e rectificação. O efeito 3) pode ser, *a posteriori*, minimizado por recurso à equação de correcção proposta por Gale e Griffiths (ver Anexo D.3). Na figura 3.22 são exibidos os resultados da aplicação dessa correcção (efectuada, unicamente, para as intensidades medidas perpendicularmente à direcção DT na obtenção das respectivas figuras de pólos; abrange-se dessa forma os pólos mais significativos).

A correcção de intensidades conseguida mostra a importância do efeito de desfocagem; as direcções dos pólos mais intensos fazem entre si um ângulo de aproximadamente 60° (como era teoricamente expectável); os efeitos de preparação e/ou colocação da amostra são também significativos (desvios até 7°). Em resumo, a correcção do efeito de desfocagem, reforça a interpretação apresentada para a textura observada no material em questão.

Resultados experimentais para outras reflexões, tendo sido estas muito menos intensas, não permitiram uma interpretação segura das respectivas figuras de pólos.

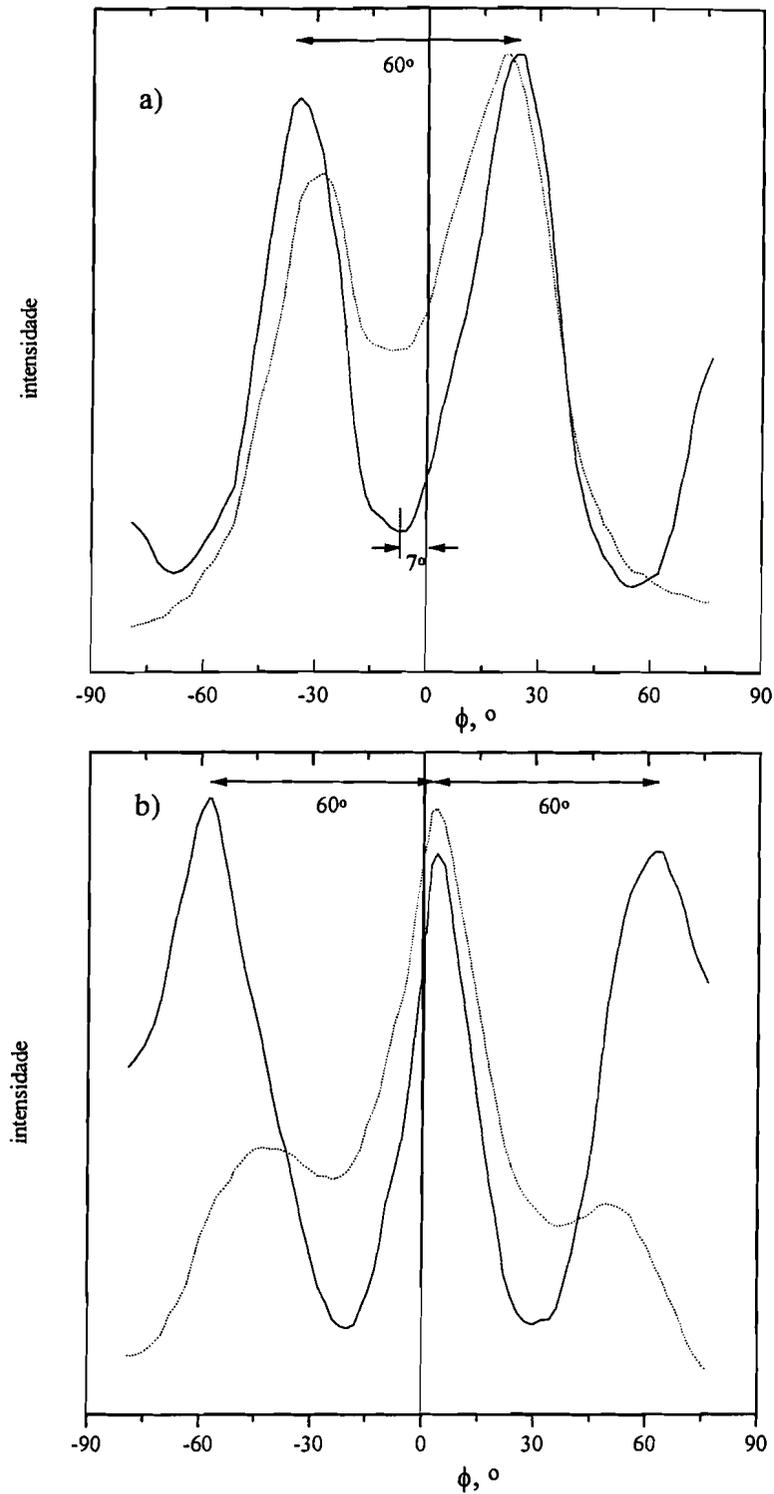


Fig. 3.22 - Comparação das intensidades, observadas (.....) e corrigidas (—), segundo a equação de Gale e Griffiths, para os pólos que se distribuem normalmente à direcção DT. Valores normalizados para a intensidade máxima. As figuras a) e b) correspondem, respectivamente, às figuras de pólos a) e b) da fig. 3.21.

3.1.6 - Conclusões

O material usado no presente estudo é um aço X38CrMoV 51 recozido; foram observadas durezas e identificados os carbonetos típicos desse estado). Para a matriz ferrítica o material evidenciou uma textura próxima de $\{112\}\langle 110\rangle$. O aço apresenta significativas flutuações de composição química segundo a direcção transversal de laminagem: foram diferenciados 3 importantes níveis de periodicidade nas flutuações de composição. Dessas heterogeneidades de composição resultam bandas de segregação (facilmente evidenciadas sob contrastação química) que, por microanálise, se verificou serem regiões com concentrações mais elevadas em elementos de liga, em especial de elementos carburígenos (o comprimento de onda médio dessas flutuações foi quantificado em 35 μm , definido como pertencendo ao nível 2). O carbono apresenta, por outro lado, um nível de flutuações, em geral, mais 'largo' (definido como sendo, predominantemente, de nível 1).

3.2 - Ciclo térmico de têmpera

3.2.1 - Preâmbulo

A velocidade do arrefecimento de têmpera é o passo mais crítico no tratamento térmico dos aços para trabalho a quente^[83]. Se, por um lado, as elevadas velocidades de arrefecimento podem conduzir a importantes variações dimensionais ou mesmo à fissuração da peça, as baixas velocidades, por outro lado, aumentam o risco de significativas precipitações de carbonetos nos limites de grão da austenite^[84-90]. Um estudo destas precipitações, levado a efeito por Berns *et al.*^[90] para um aço DIN X40 CrMoV 5 1 1, mostra que estas ocorrem após um curto período, inferior a 10 segundos, no intervalo de temperaturas de 950 a 850 °C. Nesse estudo foram claramente identificados carbonetos de vanádio (V_4C_3) e fracamente detectados os carbonetos M_7C_3 e $M_{23}C_6$. Estas observações foram confirmadas por outros investigadores^[84,87]. Para um aço X38 CrMoV 5 1, com teores de carbono e vanádio inferiores aos do X40 CrMoV 5 1 1, as condições de têmpera não deverão ser tão críticas. Num estudo comparativo dos aços ASTM AISI H11 e H13, experimentando diferentes condições de arrefecimento, Nilsson *et al.*^[84] não observaram precipitações nos limites de grão austeníticos para o H11, ao contrário do observado para o H13 no decorrer de arrefecimentos lentos (velocidades de arrefecimento inferiores a 10 °C/s) a temperaturas acima de 900 °C. Para o aço H13 verificaram, esses mesmos autores, que um aumento da temperatura de austenitização, de 1030 para 1080 °C, reduzia a predisposição do aço a essa precipitação. A possibilidade de precipitação de carbonetos na austenite para os aços equivalentes ao AISI H11 não deverá, no entanto, ser excluída. Raymont *et al.*^[91] observaram em aços H11, experimentando manutenções isotérmicas da austenite a temperaturas inferiores a 700 °C, uma precipitação de carbonetos (precipitações só observadas para manutenções superiores a 1 minuto).

Convém acrescentar que a precipitação de carbonetos no decorrer da têmpera conduz, conforme demonstrado por Vieira *et al.*^[87], a um desdobramento detectável por dilatometria na temperatura M_s . Este desdobramento resultaria num primeiro ‘arranque’ da transformação a mais alta temperatura. Recentemente, Andrés *et al.*^[92] mostraram que uma insuficiente homogeneização do carbono, resultante da dissolução dos carbonetos de liga na etapa de

austenitização, pode também conduzir a um desdobramento (para mais baixas temperaturas) de M_s . Como solução a esse problema propuseram, os referidos autores, a utilização de temperaturas de austenitização ligeiramente superiores às indicadas pelos fornecedores dos respectivos aços.

Um outro problema, frequentemente encontrado nestes aços é o facto de, para as condições de austenitização normalmente propostas pelos fornecedores, permanecer por dissolver uma fracção importante dos carbonetos presentes à partida [32,92-93].

No presente estudo iremos considerar 2 ciclos térmicos de têmpera, diferindo estes quanto ao tempo de manutenção no domínio austenítico: A) 15 minutos e B) 5 minutos (dissolução e homogeneização de carbonetos menos significativa). O presente estudo será suportado, principalmente, por ensaios dilatométricos. Estes serão complementados por difracção de raios X, calorimetria e microdurezas. Para os ensaios dilatométricos recorreu-se a dilatómetros Adamel-Lhomargy, modelo DT.1000 (nomeadamente, do Laboratório de Materiais e Metalurgia do ISQ, bem como, do Departamento de Metalurgia da FEUP). Para garantir uma estrutura martensítica isenta de precipitações significativas, iremos optar por temperaturas de austenitização relativamente altas (1050 °C), e por condições de têmpera suficientemente drásticas (-10 °C/s para os ensaios dilatométricos). Na figura 3.23 representam-se os ciclos térmicos considerados em dilatometria. Em algumas situações, a têmpera será continuada a temperaturas sub-zero (para esses ensaios será acrescentada a designação +N).

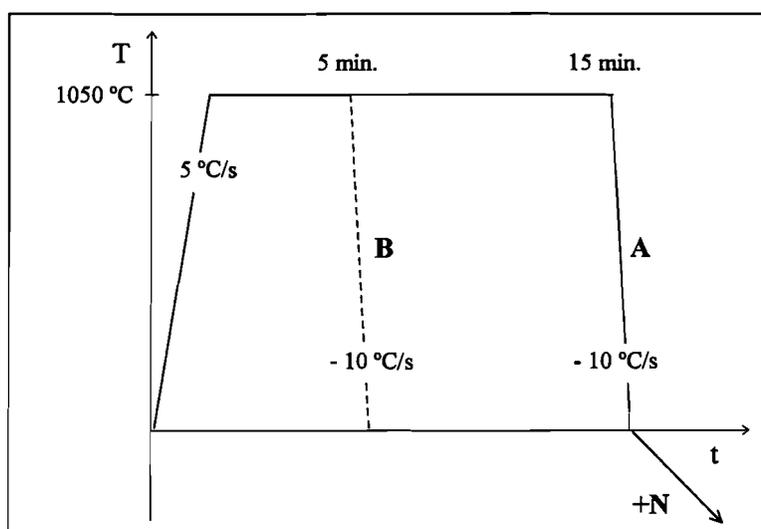


Fig. 3.23 - Ciclos térmicos definidos para os procedimentos dilatométricos A e B.

3.2.2 - Caracterização da transformação austenítica

3.2.2.1 - Temperaturas de transformação

Com o propósito de caracterizar o material de partida quanto às temperaturas de transformação austenítica, nomeadamente as temperaturas Ac_1 e Ac_3 , procedeu-se a ensaios dilatométricos a diferentes velocidades de aquecimento (figura 3.24). Para este tópico não se justifica uma distinção entre os ensaios segundo o ciclo térmico A ou B. Os resultados obtidos são, para duas velocidades de aquecimento, apresentados na tabela seguinte (tabela 3.7).

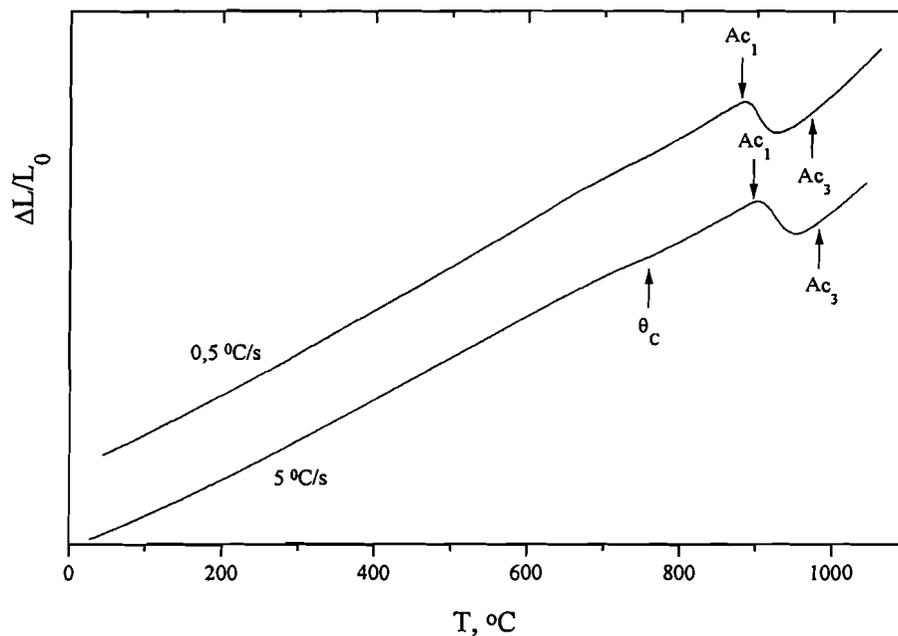


Fig. 3.24 - Registos dilatométricos, em aquecimento (a 0,5 e 5 °C/s), obtidos para o aço X38CrMoV 5 1 tal como fornecido.

Vel. de aquecimento, °C/s	Ac_1 , °C	Ac_3 , °C
0,5	880	971
5	895	982

Tab. 3.7 - Temperaturas de início e final de austenitização, obtidas a partir do registo dilatométrico, no decorrer de aquecimentos do aço X38 CrMoV 5 1 tal como fornecido.

Este conjunto de valores evidencia o efeito da velocidade de aquecimento nas temperaturas de austenitização. Dado a temperatura de Curie (θ_c) ser afectada pela concentração dos elementos de liga em solução sólida, incluímos neste estudo a determinação

dessa temperatura. Estes resultados conduziram a um valor próximo de 750 °C para a temperatura de transição ferromagnética-paramagnética da ferrite (a temperatura de Curie para o ferro puro é ligeiramente superior, próxima dos 770°C).

Adicionalmente aos ensaios dilatométricos, procedeu-se a um ensaio de análise térmica (em modo DSC, num equipamento do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra). Este tipo de análise permitiu determinar com maior precisão a temperatura de Curie, dado o efeito térmico (variação do calor específico) da transição de estados magnéticos ser muito mais significativo que o respectivo efeito volúmico (magnetoestricção). A curva de registo obtida é apresentada na figura 3.25.

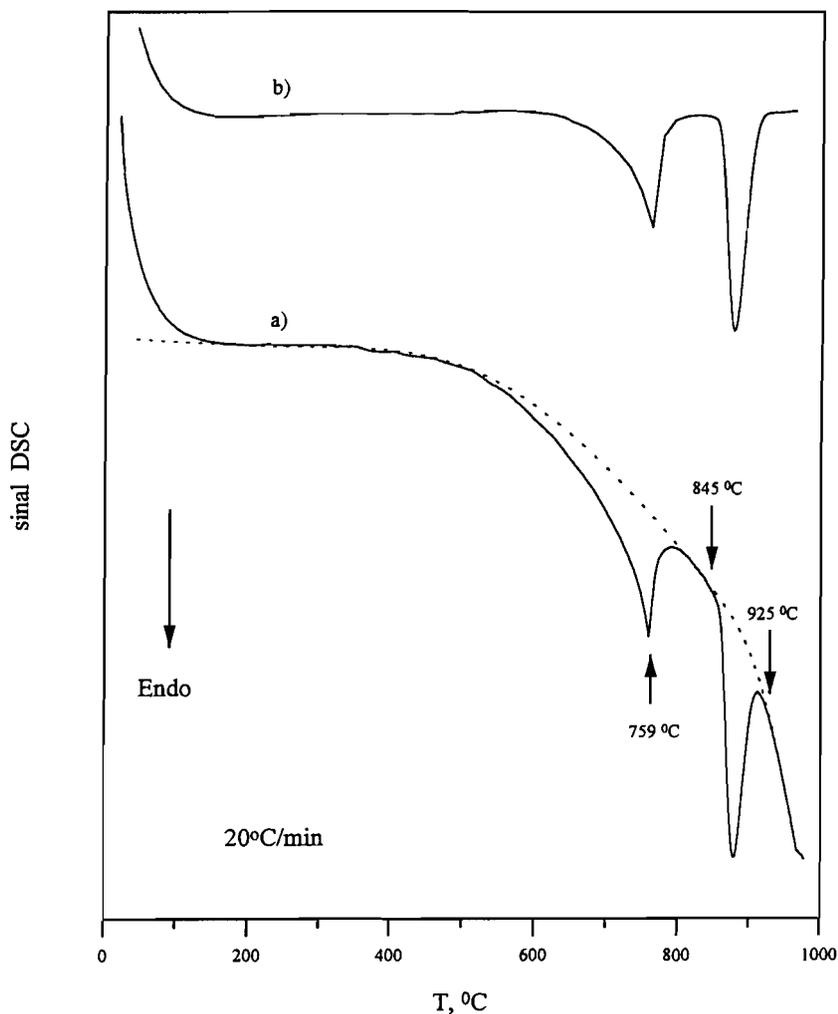


Fig. 3.25 - Resultados da análise térmica (DSC), aquecimento a 20 °C/min, de uma amostra do aço X 38 CrMoV 5 1 no estado fornecido: a) curva experimental (—) e curva de referência (·····); b) curva experimental após subtraída a curva de referência considerada.

Os valores obtidos por calorimetria, para as temperaturas Ac_1 e Ac_3 , foram de 845 e 925 °C, respectivamente. Para θ_C o valor foi de 759°C. Para melhor evidenciar os efeitos térmicos das transformações em questão, acrescentou-se à figura uma curva de referência, em que se excluiu para o seu traçado os efeitos notoriamente associados à transição de estados magnéticos (variação significativa do calor específico na proximidade da temperatura θ_C) e à transformação austenítica (entalpia de transformação).

3.2.2.2 - Variação volúmica de transformação

A figura 3.26 ilustra o procedimento utilizado para a determinação da extensão de transformação da ferrite em austenite (extrapolada para valores a 0 °C). O procedimento suporta-se no facto do coeficiente de dilatação térmica da austenite ser, nos aços, praticamente independente da temperatura [2]. Para o coeficiente de dilatação da austenite considerou-se o valor de $21 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (valor médio obtido para o aço em estudo, ver tabela 3.12).

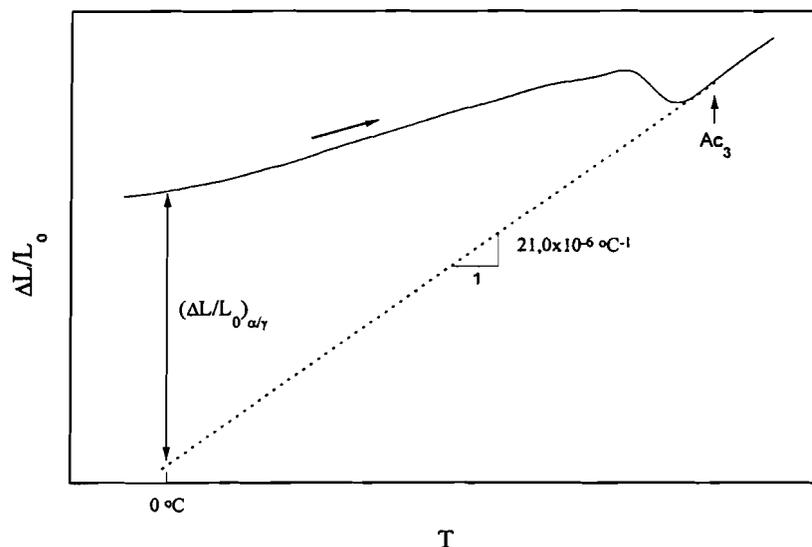


Fig. 3.26 - Esquema ilustrativo do processo utilizado na determinação da extensão de transformação austenítica a 0° C, $(\Delta L/L_0)_{\alpha/\gamma}$, com base nas curvas dilatométricas registadas.

A determinação da extensão de transformação austenítica, para o conjunto de ensaios dilatométricos efectuados, é importante. Das duas grandes transformações que ocorrem no ciclo térmico de têmpera é a transformação austenítica que, teoricamente, é mais sensível ao teor médio de carbono no aço. As relações empíricas apresentadas no Anexo E conduzem, para a transformação austenítica e martensítica, a variações nas extensões de transformação de

+1,2 e -0,2 % por percentagem ponderal de carbono, respectivamente. Este raciocínio supõe que uma parte significativa dos carbonetos é dissolvida entre as temperaturas Ac_1 e Ac_3 .

Os ensaios dilatométricos conduziram a uma grande dispersão de resultados para a extensão de transformação austenítica: de -0,99 a -0,85 % (valores extrapolados para 0 °C). Estes resultados, podem traduzir diferenças no teor de carbono para os provetes utilizados, da ordem dos 0,12 %C (resultante de $(0,99-0,85)/1,2$). Acrescente-se que a dissolução dos elementos de liga, ignorada nesta abordagem simplificada, conduz também a variações dimensionais na austenite ^[92-94]. Os valores extremos apresentados (-0,99 e -0,85 %) foram obtidos em provetes que seguiram o procedimento técnico A. Iremos denominar esses provetes por A1 e A2, respectivamente. Assim, com base nos pressupostos considerados, o provete denominado de A1 deverá apresentar um teor médio em carbono inferior ao do provete dilatométrico A2.

3.2.3 - Dissolução de carbonetos

Após concluída a transformação austenítica prossegue, nos aços ligados, a dissolução de carbonetos e a homogeneização dos elementos químicos postos em solução. A velocidade de dissolução desses carbonetos é não só função da temperatura, mas também do tipo e composição dos carbonetos ^[69,92,95].

3.2.3.1 - Variações volúmicas associadas à dissolução

Iniciaremos a discussão deste tópico com base em resultados de outros autores, que considerámos importantes para o esclarecimento do comportamento dilatométrico observado no aço em estudo:

- Para aços ao crómio a dissolução de carbonetos na austenite é acompanhada, no aquecimento, por um aumento do declive da curva dilatométrica (expansão), conforme demonstrou G. Berger ^[96] para um aço AFNOR Z200C13 (de acordo com a revisão bibliográfica efectuada no capítulo 2, o carboneto em equilíbrio com a matriz ferrítica será, unicamente, o M_7C_3) ou C. Andrés *et al.* ^[92] para os aços DIN X45 CrMoV 14, X60 CrMoV 14 (carboneto observado: $M_{23}C_6$), por exemplo.

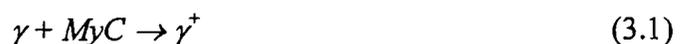
- Para aços de composição complexa ricos em molibdénio, G. Cizeron *et al.* [93,95], por exemplo, no estudo de aços rápidos ao molibdénio (aços equivalentes aos AISI M2 e M7) detectaram uma diminuição significativa do declive da curva dilatométrica (contração), iniciada a temperaturas tanto menores quanto menor a velocidade de aquecimento da austenite (para o aço AISI M2, aquecido a 2,5 °C/min, essa temperatura foi de 1060 °C). Os carbonetos em dissolução eram o M_6C e o $M_{23}C_6$. A temperaturas próximas dos 1200 °C, estes autores observaram uma diminuição acentuada do declive (explicada por fenómenos de fluência).

- Para os aços do tipo DIN X38 CrMoV 5 1 e X40 CrMoV 5 1 1 os carbonetos encontrados, vulgarmente, no aço temperado são o M_6C e o M_4C_3 [32,69]. Estas observações, confirmam a dissolução mais rápida do carboneto rico em crómio (nestes aços o M_7C_3).

A influência da natureza do carboneto nas variações dimensionais, quando da sua dissolução na austenite, não é totalmente esclarecida em estudos de aços com ‘nuances’ industriais. Iremos tentar prever ou, pelo menos, confirmar o sentido da variação dimensional (expansão/contração) com base em considerações cristalográficas das fases envolvidas na ‘reação’ de dissolução.

Previsões da variação volúmica para a dissolução de carbonetos na austenite

Para a variação volúmica, associada à dissolução de diferentes tipos de carbonetos na austenite, considerámos previsões, simplificadas e facilmente comparáveis, em aços com teores nominais idênticos ao do X38 CrMoV 5 1 1. Nomeadamente, para cada situação, considerámos: 1) a existência de um só tipo de carboneto (denominado por fase k), 2) que todo o carbono está, à partida, combinado na fase k (quando o teor nominal do elemento químico típico do carboneto é insuficiente, considerou-se, como válido, a sua substituição por átomos de ferro) e 3) a dissolução é completa. Nestas condições, a reacção de dissolução pode ser expressa, por:



sendo y a razão atómica metal/carbono na fase k (expressa na formula química, MyC), γ a fase austenítica de partida e γ^+ essa fase, após concluída a dissolução de k. A previsão será

baseada no balanço volúmico das fases intervenientes. Deste modo, para um aço com uma fracção atómica de carbono igual a x_c , a variação volúmica associada à dissolução será calculada por:

$$\frac{\Delta V}{V_0} [\%] = \frac{(1-x_c) \frac{V_{\gamma}^*}{4} - (1-x_c - x_c y) \frac{V_{\gamma}^*}{4} - x_c y \frac{V_k^*}{z'}}{(1-x_c - x_c y) \frac{V_{\gamma}^*}{4} + x_c y \frac{V_k^*}{z'}} \times 100 \quad (3.2)$$

onde V_i^* representa o volume da célula cristalina para a fase i e z' o número de átomos de metal por célula na fase k (para a austenite z' seria de 4 átomos por célula).

A aplicação da expressão conseguida (equação 3.2), aos dados cristalográficos apresentados no Anexo F, resultou nos valores indicados na tabela 3.8. Para o efeito, consideram-se os carbonetos mais importantes a altas temperaturas nos aços Cr-Mo-V. A composição utilizada no cálculo é a apresentada na tabela 3.1. O efeito da dissolução do elemento de liga em questão, no parâmetro de rede da austenite, também foi incluído (de acordo com a equação F.1 do Anexo F).

	Fe_3C	Cr_7C_3	$(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$	$(\text{V,Fe})_4\text{C}_3$	$(\text{Mo,Fe})_6\text{C}$
$\Delta V/V_0, \%$	0,64	0,74	0,55	0,09	-0,82

Tab. 3.8 - Previsão da variação volúmica, associada à dissolução completa de carbonetos na austenite, de acordo com a expressão 3.2, em ligas Fe-0,38%C-X (X=Cr, Mo ou V para 5, 1 e 1 % ponderal, respectivamente).

Desta previsão destaca-se a variação volúmica negativa, esperada em aços com molibdénio, quando da dissolução de carbonetos do tipo $M_6\text{C}$ na austenite.

Na figura 3.27 exemplifica-se, com uma curva dilatométrica experimental (segundo o ciclo térmico A), a variação volúmica observada no domínio austenítico. De acordo com o acima exposto, a expansão (aumento do declive) observada no decorrer do aquecimento da austenite, poderá ser explicada pela dissolução, predominante, dos carbonetos de tipo $M_7\text{C}_3$. Por outro lado, a contracção observada na manutenção a 1050 °C (para a curva exemplificada

$\Delta V/V \approx 3 \cdot \Delta L/L = 0,96\%$), seria explicada pela dissolução de uma quantidade significativa do carboneto M_6C . No entanto, alguns ensaios dilatométricos, efectuados nas mesmas condições, apresentaram para a etapa de manutenção contracções muito mais negativas ($\Delta V/V \approx 3\%$). Assim, parece ser necessário acrescentar outras explicações para essa significativa diminuição de volume. Iremos adiantar algumas possibilidades: 1) fluência já importante a $1050\text{ }^\circ\text{C}$, 2) difusão dos elementos 'libertos' pelos carbonetos (homogeneização de composições na vizinhança dos carbonetos) e 3) anisotropia da transformação (extensões medidas, numa só direcção, não permitem extrapolar quais as variações volúmicas reais dos respectivos provetes). Os ensaios efectuados não são conclusivos quanto à importância relativa destes fenómenos.

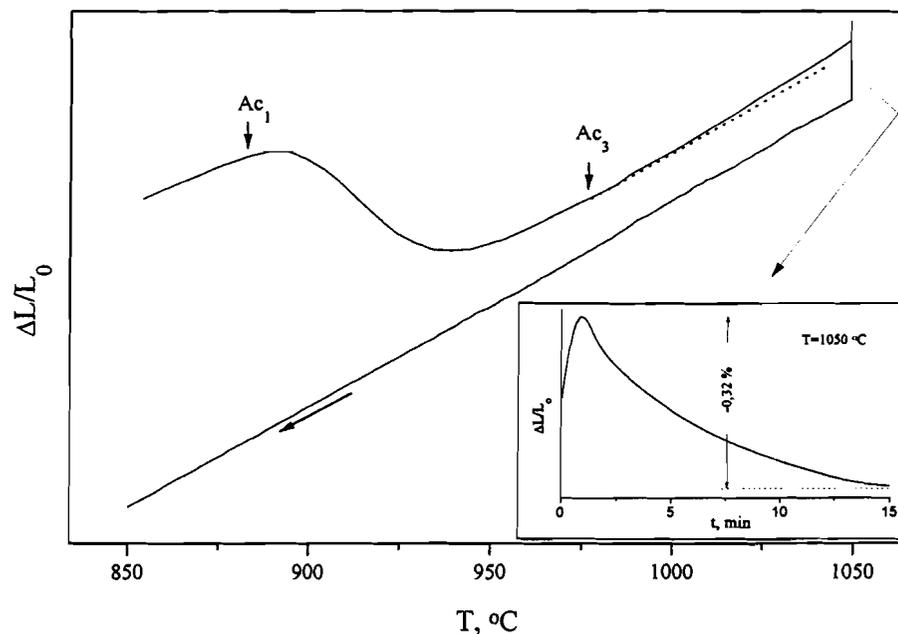


Fig. 3.27 - Curva dilatométrica (experimental), representativa das variações dimensionais na gama de temperaturas de dissolução de carbonetos.

3.2.3.2 - Sequência de dissolução

Os resultados do ponto anterior sugerem que uma fracção importante de M_7C_3 se dissolve no aquecimento até $1050\text{ }^\circ\text{C}$. A dissolução do carboneto M_6C e a homogeneização química (importante para o carbono) processar-se-á, sobretudo, no decorrer da manutenção a essa temperatura. A dissolução do carboneto V_4C_3 deverá ser, volumetricamente, a menos significativa.

Ensaio de difracção de raios X, permitiram confirmar, em provetes temperados após austenitização de 5 minutos a 1050 °C, a dissolução incompleta do carboneto M_6C (figura 3.28). Para manutenções de 15 minutos, não foram detectados quaisquer carbonetos.

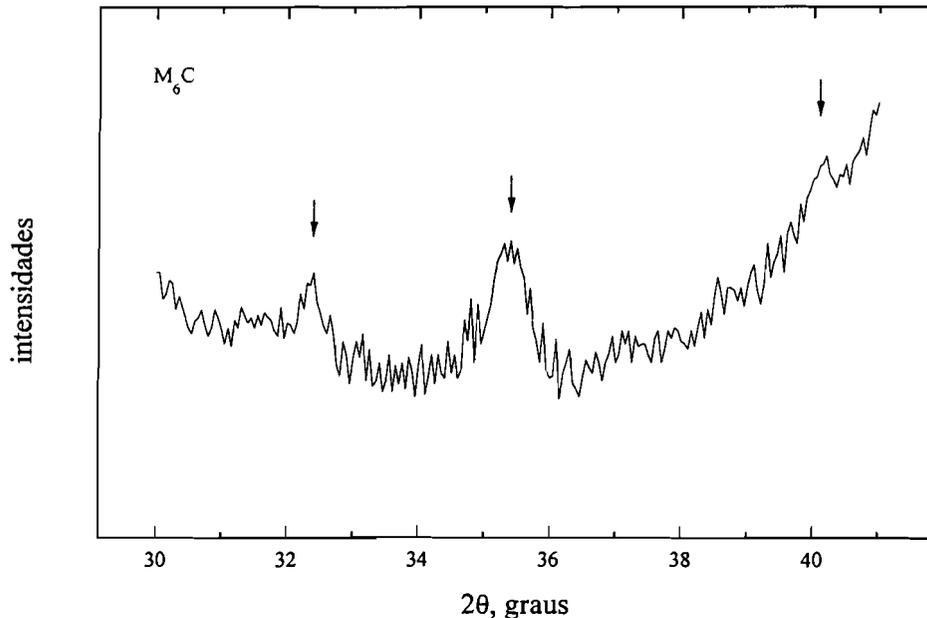


Fig. 3.28 - Diffractograma (radiacção $Cu_{K\alpha}$) para uma amostra temperada, após austenitização de 5 minutos a 1050°C. As setas, assinalam os picos identificados, como pertencendo ao M_6C .

Sendo previsível que o efeito térmico da dissolução fosse mais significativo (relativamente, ao efeito volúmico analisado por dilatométrica), procedeu-se a ensaios calorimétricos (no já referido equipamento de DSC) até temperaturas relativamente altas. A figura 3.29 exhibe esses resultados. Após concluída a transformação austenítica ($\alpha \rightarrow \gamma$), observam-se duas reacções endotérmicas (assinaladas por H_1 e H_2 na figura). Estas foram atribuídas à dissolução diferenciada de M_7C_3 e M_6C , respectivamente.

Assim, os resultados experimentais, juntamente com as previsões volúmicas efectuadas, permitem concluir que ocorre primeiro a dissolução de M_7C_3 (provavelmente completa para os ciclos térmicos considerados), seguindo-se a dissolução, a mais altas temperaturas, do carboneto M_6C , rico em molibdénio. Esta deverá ser parcial no procedimento dilatométrico designado por B. A dissolução do V_4C_3 deverá ser, em qualquer das situações, incompleta (este carboneto é, de entre os presentes, o de mais difícil dissolução).

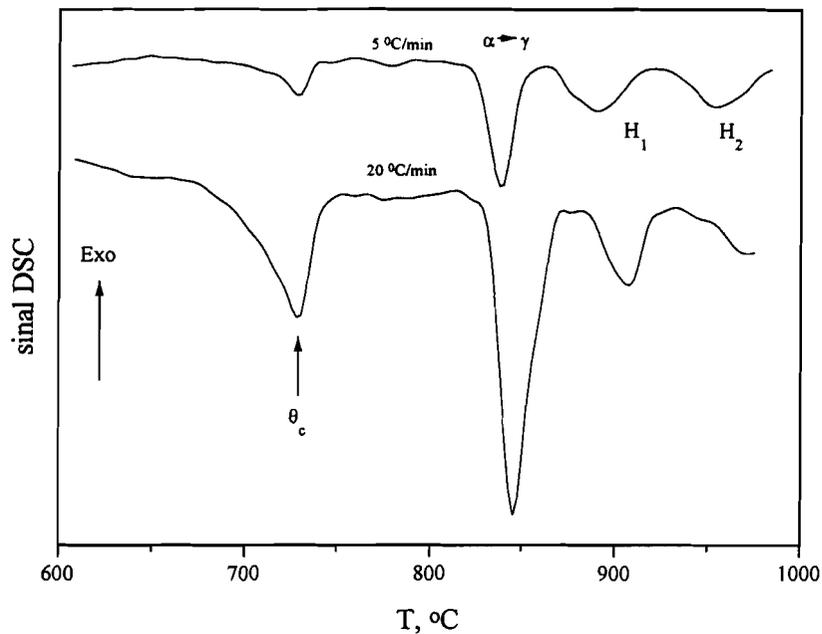


Fig. 3.29 - Resultados de DSC, evidenciando o efeito térmico, em intervalos de temperaturas bem diferenciados, atribuído às reacções de dissolução de carbonetos na austenite (H_1 e H_2).

3.2.3.3 - Distribuição do carbono

O carbono é o elemento que maior efeito tem na temperatura M_s (temperatura definida para o início da transformação martensítica). Assim, uma descrição quantitativa do modo de distribuição do carbono na austenite (em rigor, imediatamente antes de iniciada a transformação martensítica), será importante para uma eventual previsão da quantidade de austenite transformada em martensite a temperaturas inferiores à M_s . Uma vez que a fase austenítica não é estável à temperatura ambiente e a transformação martensítica é uma transformação sem alteração de composição entre a fase mãe e a fase produto, este estudo far-se-á sobre amostras temperadas para martensite (incluindo têmpera 'sub-zero', após 15 minutos a 1050 °C).

Os resultados de microanálise, apresentados no ponto 3.1.3.2, revelaram-se insuficientes para caracterizar a distribuição do carbono: a região abrangida pelas aquisições ('segmento' com 200 μm) não é suficientemente ampla para ser representativa de flutuações com periodicidade próxima de 100 μm . Em alternativa, tentou-se caracterizar a distribuição do carbono por medições de microdurezas.

Com esse propósito, procedeu-se a uma série de indentações Vickers numa amostra polida e não contrastada. A carga utilizada foi de 300 g (diagonais de indentação com $\sim 27 \mu\text{m}$). As indentações foram espaçadas entre si de $150 \mu\text{m}$. Na figura 3.30 apresenta-se um esquema detalhado do modo de distribuição das indentações efectuadas.

Tal como os ensaios de microdureza anteriores (descritos em 3.1.3.4), as indentações realizaram-se no plano da amostra definido por XY e foram posicionadas de modo a que uma das diagonais de indentação (d_x) ficasse perpendicular à direcção longitudinal das bandas; a outra diagonal é designada por d_y .

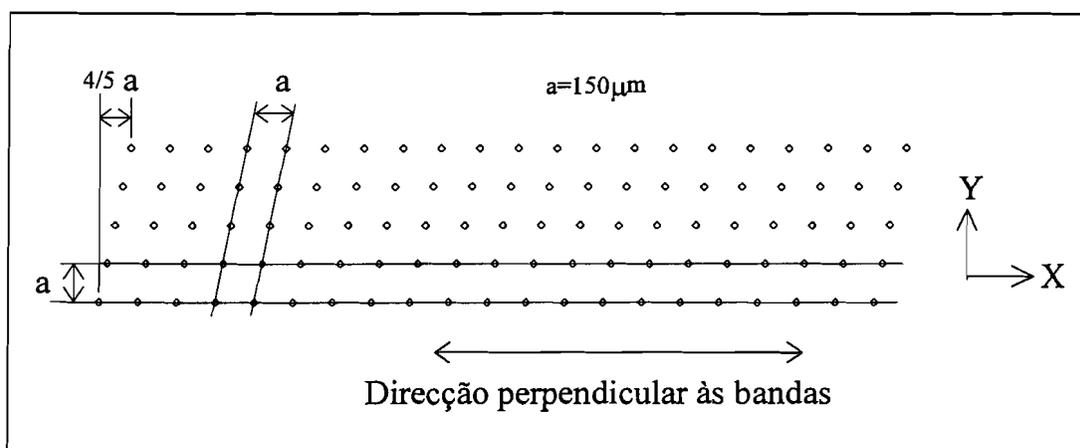


Fig. 3.30 - Esquema ilustrativo do posicionamento das indentações de microdurezas Vickers ($P=300 \text{ g}$).

O estudo do efeito de desníveis superficiais resultou, por aplicação da equação B.8 do Anexo B, numa diferença entre diagonais de indentação próxima de $0,05 \mu\text{m}$. Para esse fim, consideram-se os seguintes valores médios: $d=27 \mu\text{m}$, $\lambda=100 \mu\text{m}$ e $2\delta=0,05 \mu\text{m}$ (amplitude de rugosidade determinada em amostras não contratadas, ver figura 3.13). Assim, o efeito de rugosidade não obriga, à partida, a excluir as diagonais d_x .

O quadro seguinte (tabela 3.9) resume os valores médios observados para as diagonais, d_x e d_y , bem como para as correspondentes microdurezas. Na tabela C.2 do Anexo C estão discriminadas as dimensões observadas para cada par de diagonais.

d_x	d_y	$(d_x+d_y)/2$
27,1 (0,57)	26,8 (0,53)	27,0 (0,49)
HV _x	HV _y	$(HV_x+HV_y)/2$
758 (32)	772 (31)	765 (28)

- os desvios padrão, apresentados para as durezas, foram calculados, por aproximação, recorrendo à expressão H.6 do Anexo H.
- valores médios para um total de 102 indentações válidas.

Tab. 3.9 - Valores médios observados para as diagonais de indentações Vickers (μm) e correspondentes microdurezas (kg/mm^2). Desvios padrão respectivos, S_d e S_{HV} , indicados entre parêntesis.

De uma primeira análise desses valores, verifica-se, que: i) as diagonais d_x e d_y conduzem a valores médios significativamente diferentes e ii) os desvios padrão para d_x são ligeiramente superiores aos de d_y . A resposta a esta observação obriga a uma análise mais detalhada dos resultados. Agrupando os pares de diagonais em 2 sub-grupos, nomeadamente, $d_y > d_x$ e $d_x > d_y$ (ignorando-se as situações em que $d_x = d_y$), conclui-se que a dureza média do primeiro sub-grupo, é ligeiramente superior à do segundo sub-grupo (766 e 761 kg/mm^2 , respectivamente). Essa diferença de durezas poderá ser o resultado de um ligeiro efeito de rugosidade. Esta possibilidade, aconselha a ignorar as diagonais d_x na análise da distribuição do carbono.

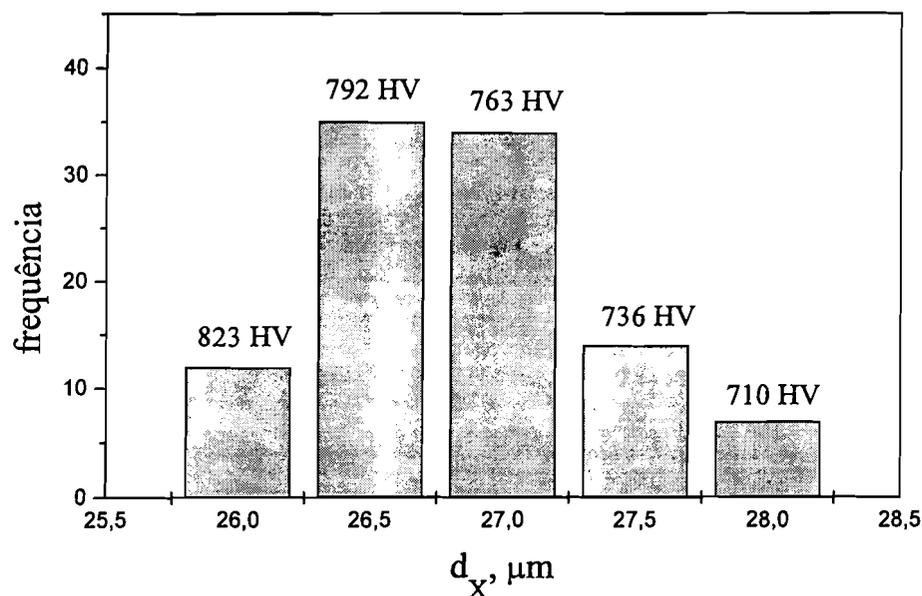


Fig. 3.31 - Histograma de frequências das diagonais d_y . Para cada classe de resultados é também indicada a correspondente microdureza Vickers ($P=300\text{g}$).

No histograma da figura 3.31 apresenta-se a distribuição de frequências observada para as dimensões das diagonais de indentação consideradas (d_V).

A observação desse histograma evidencia uma distribuição de frequências claramente não simétrica. No entanto, a dureza Vickers é inversamente proporcional ao quadrado da diagonal de indentação e a dureza da martensite não varia linearmente com o teor em carbono (em especial na gama de teores de carbono para o aço em questão). Deste modo, para deduzir qual a função distribuição para o carbono, é necessário em primeiro lugar, relacionar o histograma de frequências com os teores equivalentes desse elemento. A conversão de durezas Vickers em teores equivalentes de carbono na martensite foi feita recorrendo a valores lidos da curva da figura 3.16. O teor médio e o desvio padrão para o carbono, resultantes dessa conversão, foram de 0,430 e 0,045 %, respectivamente. Uma distribuição quase simétrica é obtida.

Com o propósito de testar a hipótese de uma distribuição gaussiana para o carbono, determinaram-se as frequências previstas para esse tipo de distribuição (com valor médio e desvio padrão iguais aos dos resultados experimentais). Para o efeito, consideraram-se classes com limites definidos pelos valores intermédios aos das diagonais registadas. Na tabela 3.10 apresentam-se os valores gerados por essa conversão, bem como os valores observados.

d_V	HV	%C	p	E	O
28,25–27,75	697–722	0,339–0,362	0,0668 ⁽¹⁾	6,81	7
27,75–27,25	722–749	0,362–0,392	0,1337	13,64	14
27,25–26,75	749–777	0,392–0,432	0,3194	32,58	34
26,75–26,25	777–807	0,432–0,483	0,3631	37,04	35
26,25–25,75	807–839	0,483–0,544	0,1170 ⁽²⁾	11,93	12

p - probabilidades de ocorrência, para cada intervalo, considerando uma distribuição normal;
 (1) calculado para <0,362 %C e (2) para >0,483 %C
 E - frequências esperadas, para um universo com dimensão igual a 102.
 O - frequências observadas.

Tab. 3.10 - Quadro dos valores utilizados para a comparação da distribuição experimental (gerada pelas medições de microdureza Vickers), com uma distribuição teórica normal.

O teste de χ^2 para a hipótese de uma distribuição normal para o carbono, com base nos valores apresentados na tabela 3.10, conduziu a um nível de significância superior a 90 %. A hipótese de uma distribuição gaussiana para o carbono, em provetes sujeitos a austenitizações de 15 minutos a 1050 °C, é aceite. A figura 3.32 permite comparar as frequências esperadas

com as deduzidas a partir das medições de microdurezas. Uma razoável concordância é conseguida para a função distribuição do carbono considerada.

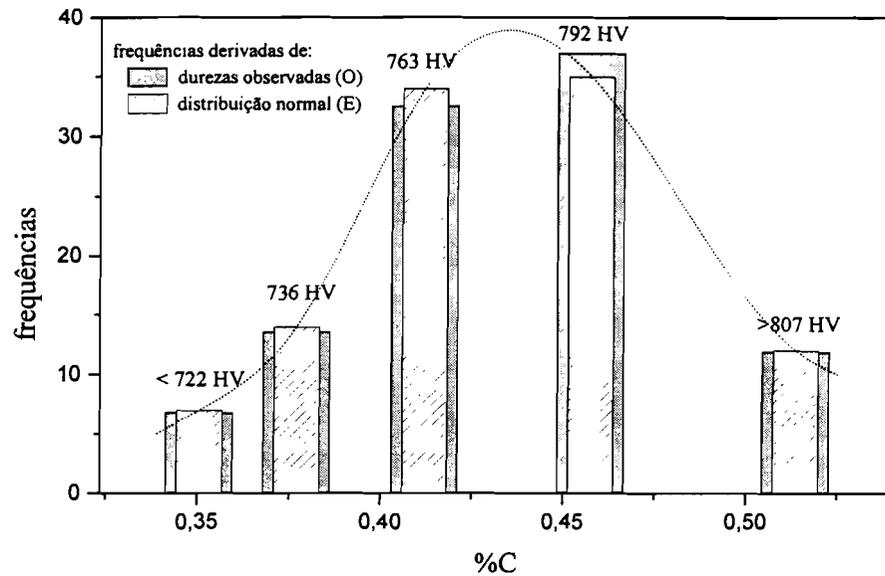


Fig. 3.32 - Comparação das frequências observadas (O) para as dimensões das diagonais de indentação, quando convertidas em teores de carbono, com as frequências estimadas (E) para os mesmos intervalos. Para o efeito, considerou-se uma distribuição normal. A curva a tracejado traduz o andamento para uma distribuição normal.

3.2.3.4 - Conclusões

Os ensaios efectuados não são suficientes para, quantitativamente, diferenciar a distribuição de composições na austenite, entre os procedimentos térmicos A e B, após concluída a manutenção a 1050 °C. É possível, no entanto, posicioná-los quanto ao nível médio de dissolução e homogeneização conseguida.

Iremos idealizar duas situações de dissolução e homogeneização extremas: (1) dissolução parcial de carbonetos com homogeneização pouco significativa e (2) dissolução e homogeneização 'completa' (carbono em equilíbrio local com a austenite). Estas duas situações são exemplificadas, para a distribuição do carbono, na figura 3.33. Para a situação (1) diferenciam-se duas regiões de composições médias diferentes, γ e γ^{++} , reflectindo a primeira uma austenite com composição média próxima da matriz ferrítica transformada, e a segunda, as regiões de austenite enriquecidas quimicamente pela dissolução de carbonetos em

curso. A situação (2) é descrita por uma dispersão de composições (austenite mais uniforme, γ^+) em torno de um valor médio. Definindo por S o grau de ‘abertura’ da respectiva distribuição (p.e. pelo desvio padrão para cada uma das ‘austenites’) é expectável que se verifique $S_{\gamma^+} > S_{\gamma}$. A dispersão de composições será função das condições de austenitização, bem como do grau de uniformidade de composições do aço de partida. Assim, para os procedimentos dilatométricos efectuados, é de esperar que o procedimento B (5 minutos a 1050 °C) seja mais próximo da situação bimodal (1), enquanto o procedimento A (15 minutos a 1050 °C) esteja mais próximo da situação (2). A analogia dos procedimentos térmicos efectuados (A e B) com cada uma das situações idealizadas, será de grande ajuda na compreensão do estudo que se segue: a transformação martensítica.

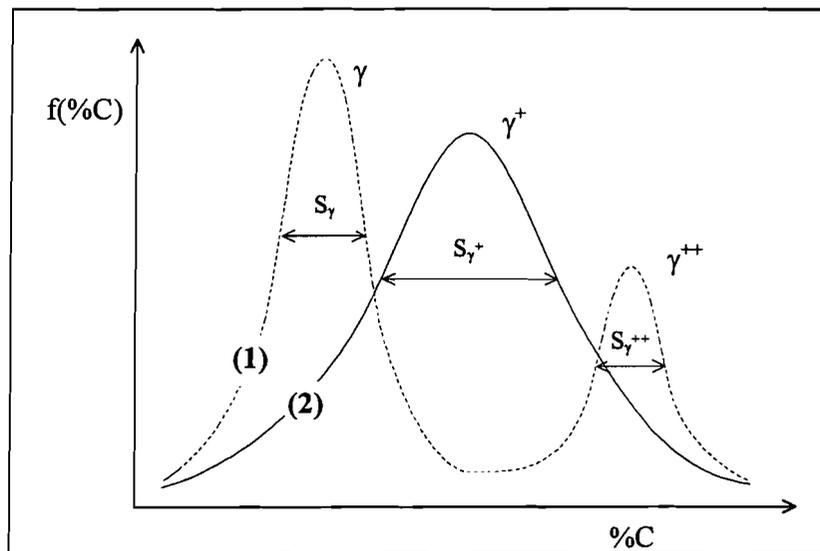


Fig. 3.33 - Esquema representativo da função distribuição do carbono na austenite, $f(\%C)$, considerando duas situações extremas de dissolução e homogeneização do carbono: (1) incompleta e (2) completa.

3.2.4 - Caracterização da transformação martensítica

A caracterização da evolução da transformação martensítica, no caso presente com base em curvas dilatométricas, passa pela definição do intervalo de temperaturas em que esta decorre (tipicamente estas seriam as temperaturas M_S e M_F).

Dos ensaios realizados, verificou-se que as curvas dilatométricas conseguidas, mesmo em condições de tratamento térmico idêntico (para o ciclo térmico A foram ensaiados 10

provetes), evidenciavam uma significativa dispersão de resultados. Para o ciclo B foi testado um único provete.

Na figura 3.34 representam-se as curvas dilatométricas de têmpera respeitantes aos ciclos térmicos estudados. Para os ensaios segundo o ciclo térmico A apresentam-se unicamente as situações extremas registadas: ensaios dos provetes atrás definidos por A1 e A2, respectivamente. Estas curvas apresentam significativas diferenças, nomeadamente, na temperatura M_s (estimada pela intersecção das tangentes assinaladas), na velocidade de transformação martensítica, bem como na variação volúmica da transformação ($\Delta V/V_0=3\cdot\Delta L/L_0$). Iremos limitar o estudo do ciclo térmico A, à análise detalhada das duas curvas apresentadas, com base no pressuposto de que estas traduzem as situações extremas de flutuações de composição. Estas duas situações deverão traduzir heterogeneidades com periodicidade maior que a definida para o nível 1 (ponto 3.1.3.5). A periodicidade aqui evidenciada deverá ser superior ao diâmetro dos provetes (maquinados para 2 mm de diâmetro, sendo o eixo longitudinal paralelo à direcção transversal de laminagem).

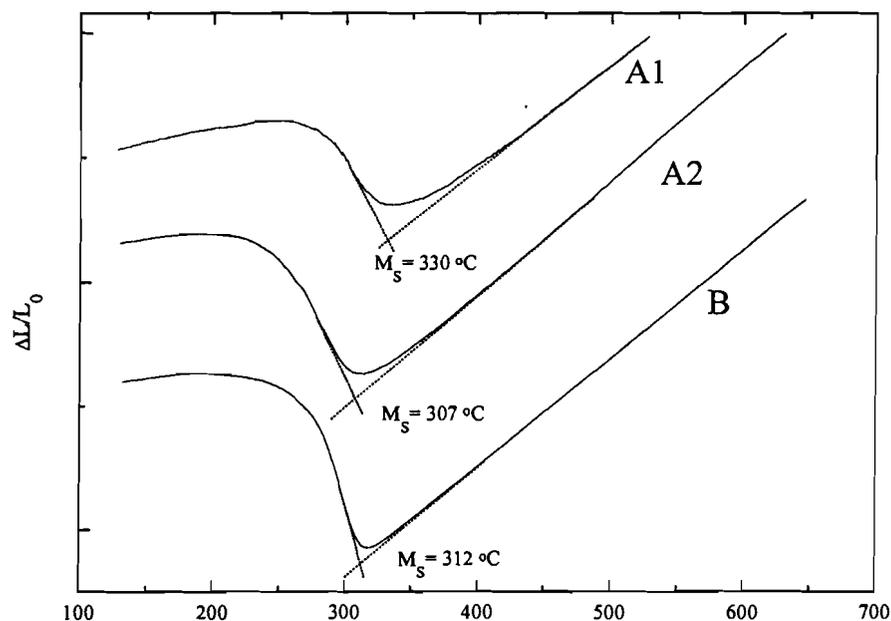


Fig. 3.34 - Resultados dilatométricos ilustrativos do significativo grau de dispersão observado na estimativa das temperaturas M_s (representam-se a tracejado as linhas tangentes utilizadas nessa determinação).

3.2.4.1 - Cinética da transformação

A visualização das diferenças na cinética de transformação pode ser melhor interpretada recorrendo a uma representação da fracção transformada em função da

temperatura. Com esse propósito, considerou-se que o intervalo de 500 a -100 °C é suficientemente amplo para abranger, nas curvas seleccionadas, o intervalo de temperaturas para a completa transformação martensítica. As linhas tangentes às curvas dilatométricas nessas temperaturas, seriam então representativas de 0 e 100% de transformação, respectivamente.

A equação empírica de Koistinen-Marburger (equação E.3 do Anexo E), é a expressão frequentemente utilizada nos aços para descrever o avanço da transformação martensítica com o sobreaquecimento. A sua adaptação passa pela determinação do parâmetro α . Uma forma expedita para a quantificação de α , pode ser feita recorrendo à ‘velocidade’ de transformação num determinado instante da transformação. Derivando a expressão de Koistinen-Marburger, resulta:

$$\frac{\partial y}{\partial(M_s - T)} = -\frac{\partial y}{\partial T} = (1-y) \cdot \alpha \quad (3.3)$$

Este processo tem a vantagem de dispensar a prévia determinação da temperatura M_s . Uma estimativa, relativamente segura, de α pode ser conseguida considerando a ‘velocidade’ para 50 % de martensite transformada (região em que se observou uma velocidade praticamente constante da transformação), ou seja:

$$\alpha = -2 \left(\frac{\partial y}{\partial T} \right)_{y=0,5} \quad (3.4)$$

Será ignorada a eventual existência de austenite residual, bem como, o efeito de uma precipitação de carbonetos nos coeficientes de dilatação, o que poderá traduzir-se numa avaliação menos precisa da evolução da transformação. Estas últimas questões serão tratadas mais adiante.

3.2.4.1.a) Ciclo térmico A

As curvas exibidas na figura 3.35 traduzem a fracção de martensite transformada em função da temperatura, obtidas a partir das referidas curvas dilatométricas (A1 e A2). Para esse efeito, considerou-se que a fracção transformada é proporcional à extensão de transformação registada.

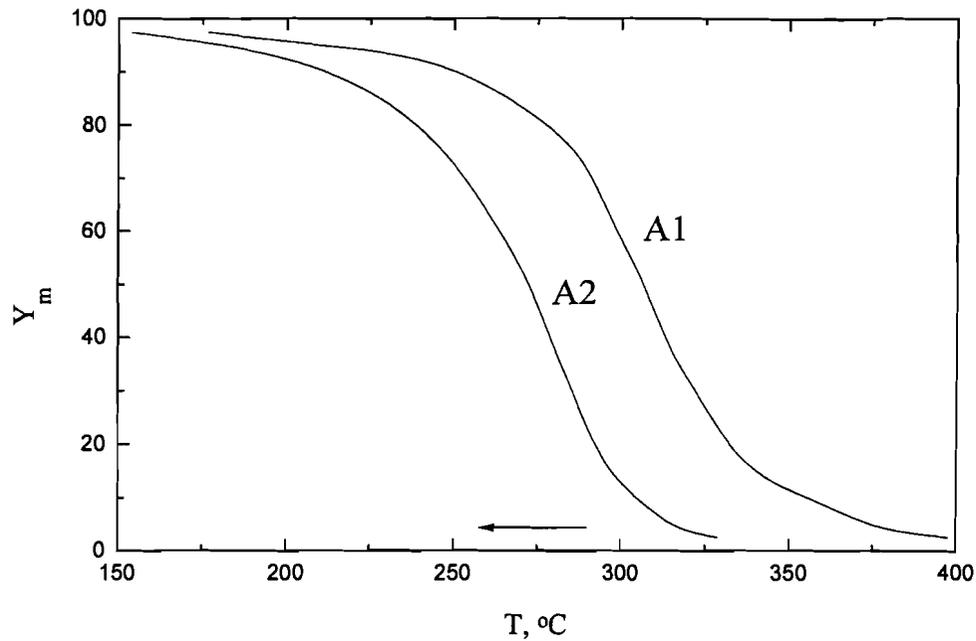


Fig. 3.35 - Fração de martensite transformada (Y_m) em função da temperatura determinada graficamente, para as curvas dilatométricas, A1 e A2, exibidas na figura 3.34.

A aplicação da metodologia apresentada (traduzida pela equação 3.4), às curvas da figura 3.35, resultou, para ambos os ensaios num valor de α próximo de $0,03\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

3.2.4.1.b) Ciclo térmico B

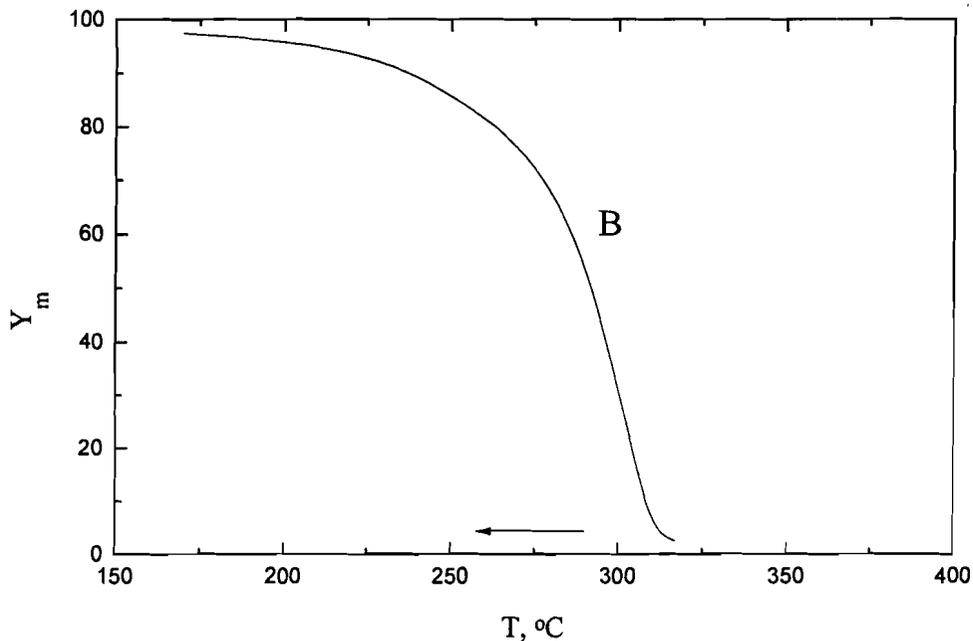


Fig. 3.36 - Fração de martensite transformada (Y_m) em função da temperatura, determinada graficamente, para a curva dilatométrica B da figura 3.34.

Para o ensaio dilatométrico B, cuja curva 'fracção transformada *versus* temperatura' é apresentada na figura 3.36, resultou um valor de α próximo de $0,05\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

3.2.4.1.c) Conclusões

Do procedimento B, resultou para α um valor significativamente superior ao observado nos procedimentos segundo o ciclo térmico A. De acordo com a interpretação apresentada (secção 3.2.3) para a influência do tempo de manutenção austenítico na dissolução de carbonetos, essa diferença poderá ser imputada a significativas variações na composição da austenite transformada. Assim, uma austenite empobrecida em carbono (e também em elementos de liga) deverá conduzir a cinéticas martensíticas mais 'rápidas'. Estes resultados são concordantes com os valores de α , reportados por Meyzaud e Sauzay^[97], para aços *maraging* e aços cromo-níquel de baixo carbono (0,2 %C).

3.2.4.2 - Temperatura M_S

As transformações martensíticas são frequentemente descritas como transformações atérmicas que têm início a uma temperatura M_S bem definida. No entanto, nas situações experimentadas, registou-se sempre um arranque relativamente 'lento' da transformação com o arrefecimento (em especial para os ensaios segundo o ciclo definido por A). Não foi, por isso, possível atribuir a cada registo dilatométrico de temperatura uma temperatura M_S bem definida.

Iremos considerar que esta 'anomalia' na evolução da transformação martensítica é explicada com base nas heterogeneidades de composição química do aço em questão. Com esse propósito, suporemos, que as flutuações de composição se podem associar a uma dispersão de temperaturas M_S em torno de um valor médio, $\langle M_S \rangle$; para esse efeito, considerámos uma lei de distribuição gaussiana de temperaturas M_S , sendo as variáveis para o valor médio e para o desvio padrão, dadas por $\langle M_S \rangle$ e S , respectivamente. Iremos também supor que a cinética da transformação martensítica é razoavelmente descrita, pelo menos para um aço de composição homogénea, pela equação de Koistinen-Marburger (ver Anexo E).

Modelo desenvolvido para a cinética da transformação martensítica

Sendo y a fracção de austenite com determinada temperatura de início de transformação M_S , então, para uma distribuição gaussiana de temperatura M_S (com valor

médio $\langle M_S \rangle$ e desvio padrão S), essa fracção será dada por:

$$y = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot S} \cdot \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{M_S - \langle M_S \rangle}{S}\right)^2\right] \quad (3.5)$$

Por outro lado, a uma temperatura T inferior à respectiva temperatura M_S característica dessa fracção y , a fracção y_m transformada em martensite será, considerando para o efeito a equação de Koistinen-Marburger (equação E3 do Anexo E),

$$y_m = y \cdot \left\{1 - \exp[-\alpha(M_S - T)]\right\} \quad (3.6)$$

Assim sendo, a fracção total de martensite Y_m à temperatura T , será quantificada por:

$$Y_m = \int_{+\infty}^{M_S=T} y_m(M_S) \cdot dM_S \quad (3.7)$$

o que, após a inclusão das equações (3.5) e (3.6), resulta na expressão:

$$Y_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot S} \int_{+\infty}^{M_S=T} \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{M_S - \langle M_S \rangle}{S}\right)^2\right] \cdot \left\{1 - \exp[-\alpha(M_S - T)]\right\} \cdot dM_S \quad (3.8)$$

Esta última expressão não é dependente dos valores específicos atribuídos a $\langle M_S \rangle$ ou a T , mas sim do 'sobrearrefecimento' já realizado, $\Delta T = T - \langle M_S \rangle$, como se pode verificar substituindo, M_S e T , por:

$$M_S = \langle M_S \rangle + \Delta M_S \quad (3.9a)$$

$$T = \langle M_S \rangle + \Delta T \quad (3.9b)$$

Dessa substituição resulta a expressão final,

$$Y_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot S} \int_{+\infty}^{\Delta M_S = \Delta T} \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta M_S}{S}\right)^2\right] \cdot \left\{1 - \exp[-\alpha(\Delta M_S - \Delta T)]\right\} \cdot d\Delta M_S \quad (3.10)$$

cuja resolução só foi possível por métodos numéricos. A figura seguinte (fig. 3.37) permite visualizar a relação gráfica entre as grandezas utilizadas no modelo.

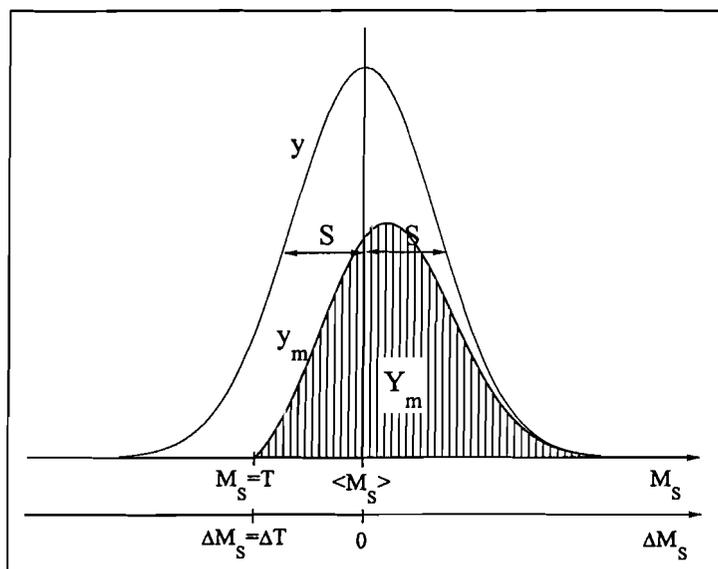
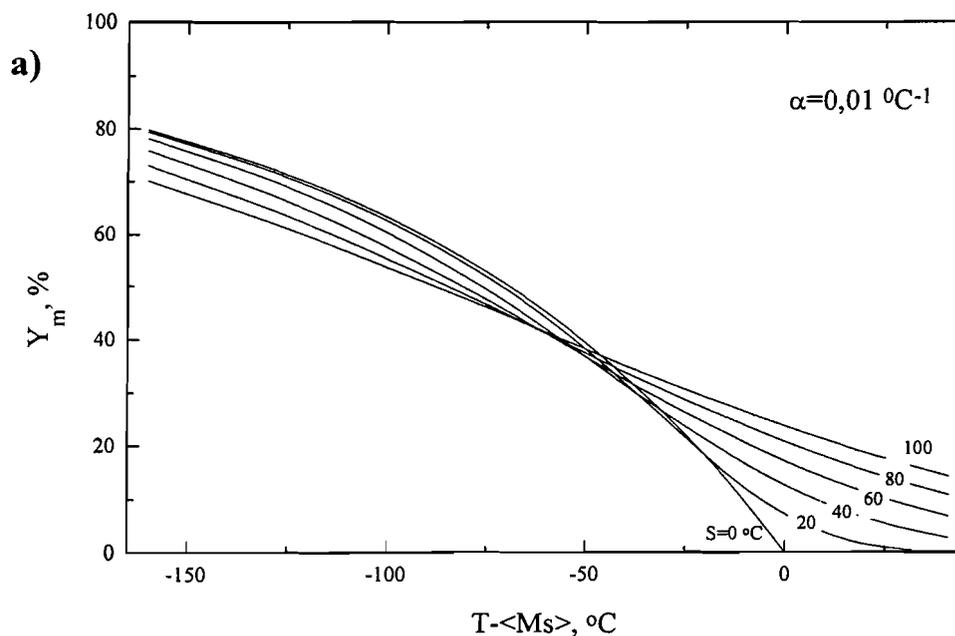
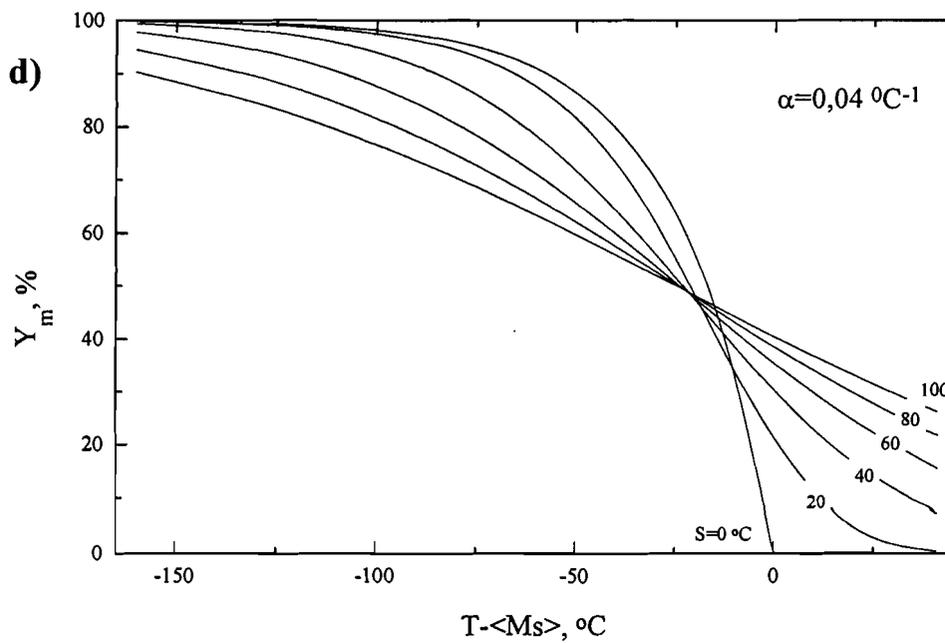
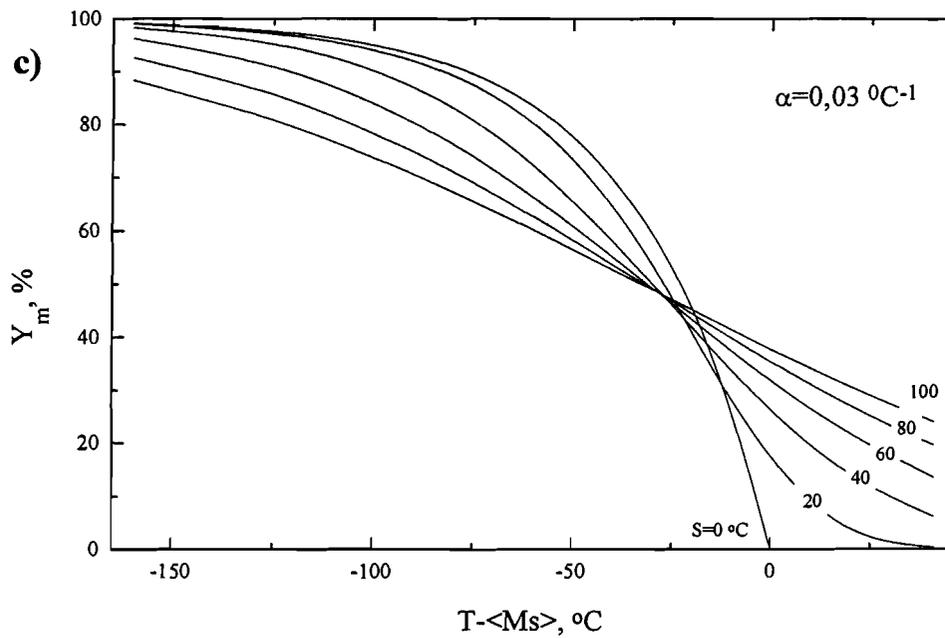
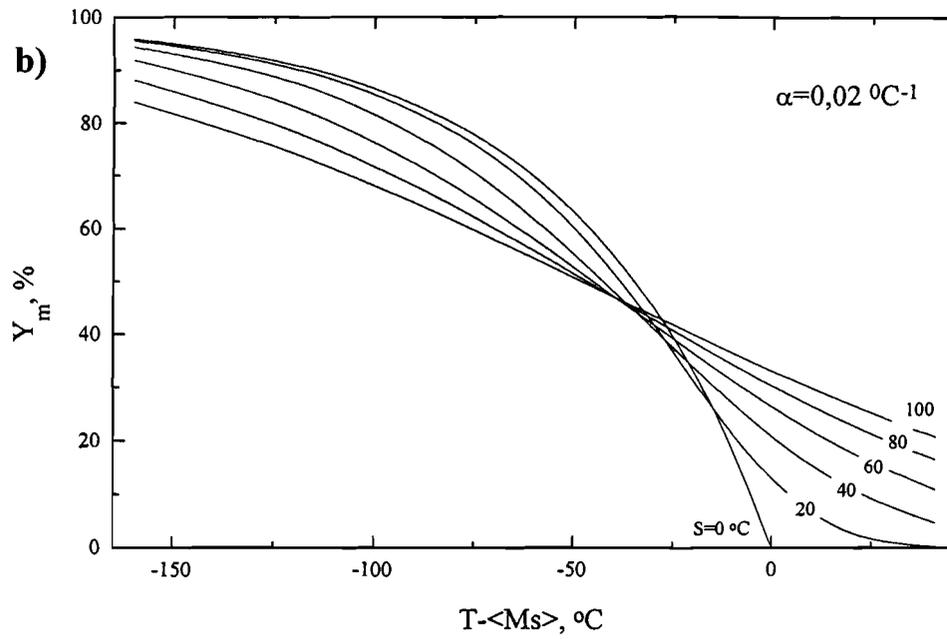


Fig. 3.37 - Figura ilustrativa da relação entre as variáveis consideradas, na elaboração do modelo.

Nos gráficos seguintes (figuras 3.38) apresentam-se algumas soluções para a expressão conseguida (equação 3.10). Esta foi resolvida para valores discretos do parâmetro α ($0,01$ a $00,5$ $^{\circ}\text{C}^{-1}$, em passos de $0,01$ $^{\circ}\text{C}^{-1}$), em combinação com diferentes desvios padrão S (20 a 100 $^{\circ}\text{C}$, em passos de 20 $^{\circ}\text{C}$). As soluções para $S=0$ $^{\circ}\text{C}$, também representadas, foram obtidas directamente da equação de Koistinen-Marburger.





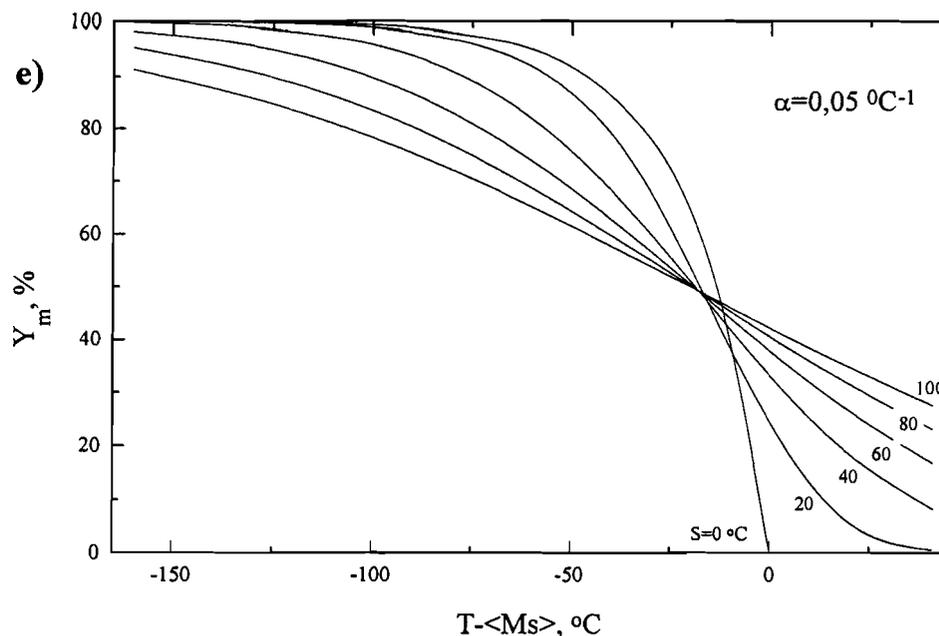


Fig. 3.38 - Família de curvas Y_m obtidas por resolução da equação 3.10, considerando para o efeito valores discretos para os parâmetros α e S : a) $\alpha=0,01$, b) $\alpha=0,02$, c) $\alpha=0,03$, d) $\alpha=0,04$ e e) $\alpha=0,05$ °C⁻¹, para $S=0, 20, 40, 60, 80$ e 100 °C.

3.2.4.2.a) Ciclo térmico A

A comparação das curvas experimentais (figura 3.35), com as curvas teóricas $Y_m=f(\alpha,S)$ calculadas (figuras 3.38), permitiu determinar os valores de α e S que melhor se ajustam aos ensaios do ciclo térmico A. Verificou-se que a melhor coincidência com os resultados experimentais ocorria, recorrendo a operações de sobreposição e translação com os gráficos do modelo teórico, para as curvas teóricas de valores $\alpha=0,3$ °C⁻¹ e $S=20$ °C. Conseguida a melhor sobreposição, foi possível determinar a temperatura $\langle M_S \rangle$ associada a cada ajuste (por leitura, sobre o gráfico de resultados experimentais, da temperatura mais próxima da origem do eixo M_S da respectiva família de curvas teóricas). Essas temperaturas foram de 335 e 296 °C, para os ensaios A1 e A2, respectivamente. Para uma diferença de -39 °C na temperatura M_S resulta, por aplicação da expressão de Andrews (equação E.1 do Anexo E), uma diferença de 0,09 % no teor equivalente em carbono. Na figura 3.39 exibe-se o ajuste conseguido com os valores obtidos.

Assim, á luz do modelo, a dispersão de temperaturas M_S em torno do respectivo valor médio, quantificada por $S=20$ °C e para um nível de confiança de 95%, traduz-se num intervalo de $\pm 39,2$ °C ($\pm 1,960 \cdot S$). Para uma confiança a 99% a dispersão estimada será de $\pm 51,5$ °C ($\pm 2,576 \cdot S$).

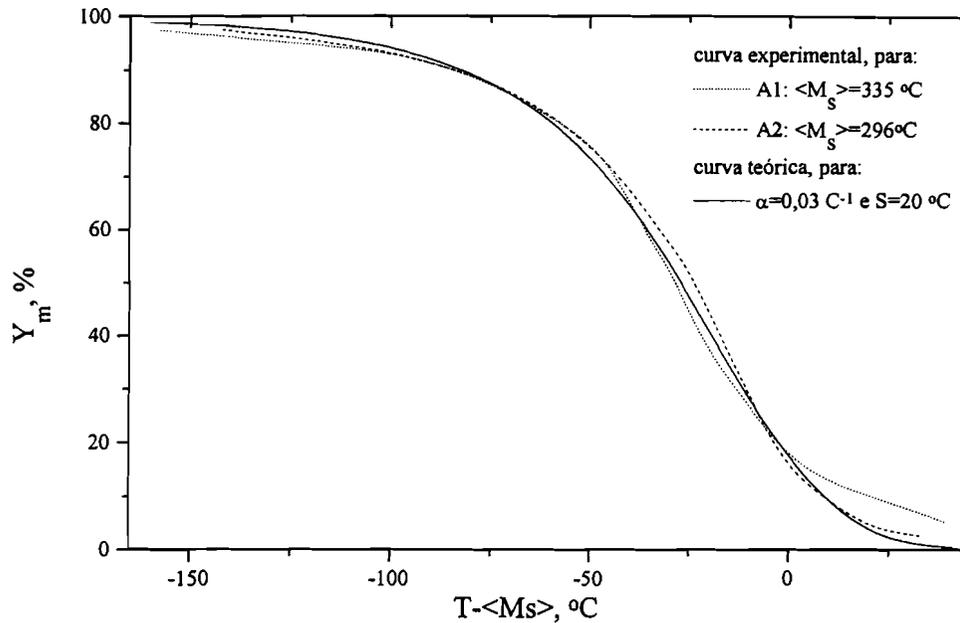


Fig. 3.39 - Comparação das curvas Y_m , experimentais e teórica, supondo que a cinética da transformação martensítica se traduz pela equação de Koistinen-Marburger adaptada a uma distribuição gaussiana para a temperatura M_s .

3.2.4.2.b) Ciclo térmico B

Na figura 3.40, compara-se a curva experimental, resultante do ciclo B, com as curvas teóricas geradas para $\alpha = 0,05 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. O valor de $\langle M_s \rangle$ obtido, segundo o procedimento adoptado, é de 305°C . Por outro lado, verifica-se para as etapas iniciais de transformação um melhor ajuste para os baixos desvios de M_s (a curva experimental situa-se entre $S=0$ e $S=20^\circ\text{C}$). O valor obtido para S é, nesse período, inferior a 10°C . Este comportamento é revelador da transformação de uma matriz austenítica menos heterogénea (de composição mais próxima da matriz ferrítica de partida). Acima de 70 % de transformação a curva experimental aproxima-se, gradualmente, dos mais altos valores de S . Avançamos, para já, com duas possíveis explicações: i) o parâmetro α varia significativamente com a composição e ii) a incompleta dissolução e homogeneização de carbonetos na austenitização resulta numa forte assimetria para a função distribuição de M_s .

Deste modo, será interessante comparar a evolução da transformação martensítica com as curvas teóricas conseguidas para menores valores de α , nomeadamente para $\alpha = 0,03 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (figura 3.41). Verifica-se que, mesmo nesta situação, a curva não se ajusta nas fases finais de transformação, aproximando-se gradualmente de S crescentes. Ou seja, mesmo considerando

diferentes valores para α , o modelo desenvolvido não se adapta à cinética martensítica observada. Este facto, vem reforçar a hipótese de uma função distribuição de composições acentuadamente assimétrica (não gaussiana, para os altos teores de carbono), tal como considerado em 3.2.3.4.

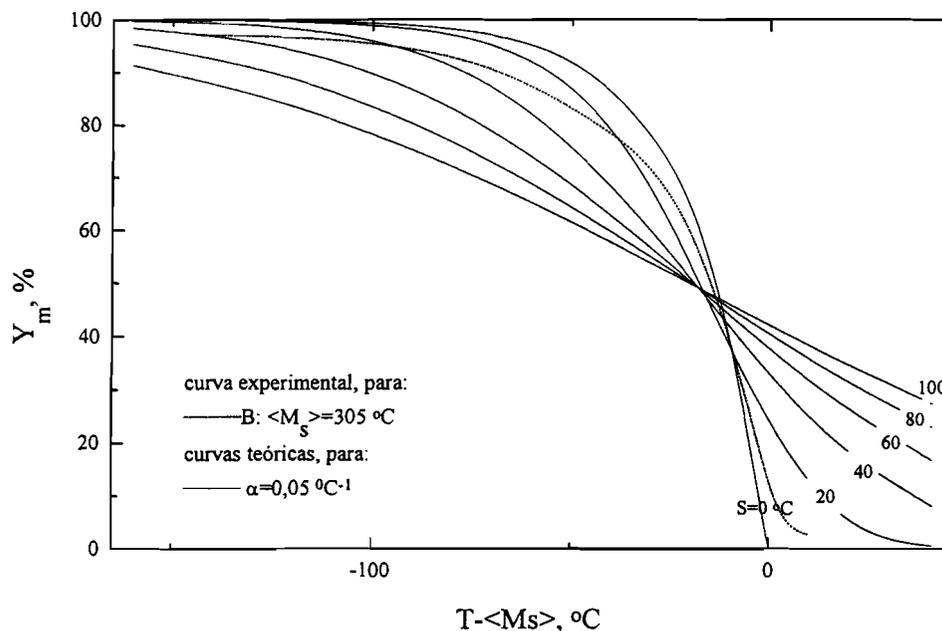


Fig. 3.40 - Comparação da cinética de transformação para as condições do ensaio B, com as curvas teóricas para $\alpha=0,05\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

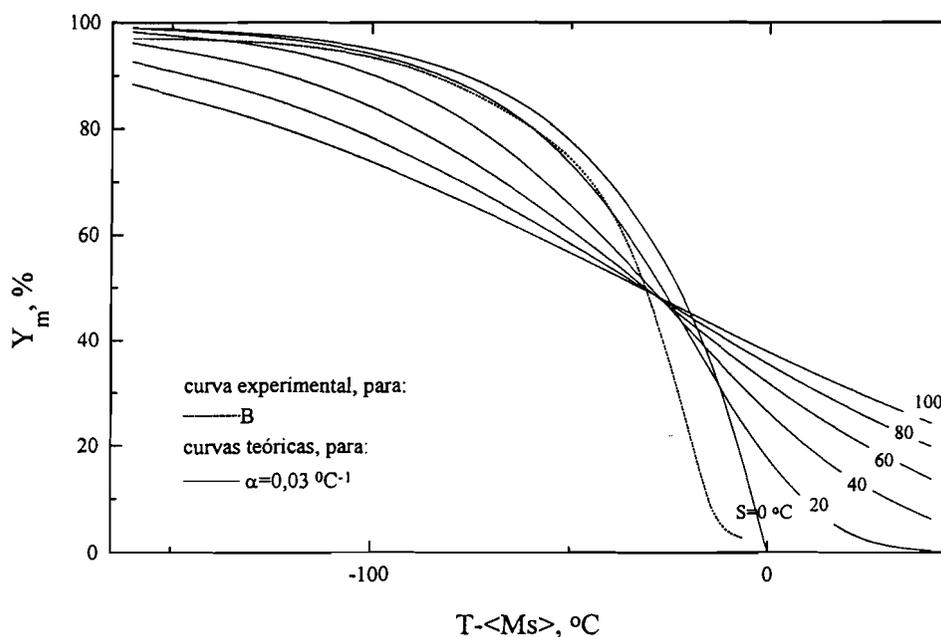


Fig. 3.41 - Comparação da cinética de transformação para as condições do ensaio B, com as curvas teóricas para $\alpha=0,03\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Tentativa de ajuste para as etapas finais de transformação.

3.2.4.2.c) Conclusões

Dos valores obtidos para os parâmetros α , $\langle M_S \rangle$ e S , por aplicação do modelo desenvolvido para a transformação martensítica, verifica-se, que:

- Os valores para α são concordantes com os determinados recorrendo à 'velocidade' de transformação para 50 % de martensite (ponto 3.2.4.1);

- O valor de $\langle M_S \rangle$ determinado para o procedimento B, situa-se no intervalo de resultados dos provetes A. Era de esperar que o provete B apresentasse, partindo este de uma austenite menos enriquecida em carbono e elementos de liga, um valor mais alto para a temperatura $\langle M_S \rangle$. Uma justificação para esta não observação, poderá residir em diferenças significativas de composição química entre provetes (um só ensaio segundo o procedimento B, é insuficiente para comparações entre procedimentos, do parâmetro $\langle M_S \rangle$).

- O menor valor de S , observado durante a fase inicial da transformação no provete B, relativamente aos provetes ensaiados segundo o ciclo térmico A, reforça a validade de interpretar o arranque 'lento' da transformação martensítica como resultante de importantes flutuações de composição na austenite em transformação.

3.2.4.3 - Variação volúmica da transformação

Tal como para os valores de M_S determinados, os ensaios dilatométricos em questão apresentam uma significativa diferença nas extensões de transformação.

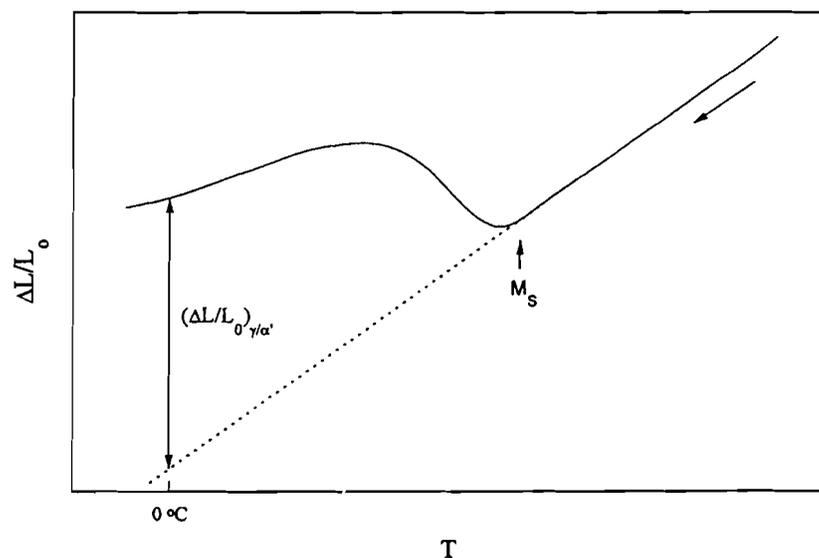


Fig. 3.42 - Esquema ilustrativo do método utilizado na determinação da extensão de transformação martensítica, com base em curvas dilatométricas.

Considerando as linhas tangentes no intervalo de 500 a 600 °C, como representativas do início de transformação, determinaram-se as extensões de transformação, para a temperatura de 0 °C. Para o efeito, considerou-se que a 0 °C a transformação está praticamente concluída, não havendo uma quantidade significativa de austenite por transformar. Esquematicamente, apresenta-se na figura 3.42, o procedimento utilizado para essa determinação.

3.2.4.3.a) Ciclo térmico A

Os resultados para os ensaios dilatométricos, A1 e A2, são apresentadas na tabela 3.11. A diferença nas extensões de transformação determinadas é significativa (cerca de 20%).

	ensaio A1	ensaio A2
$(\Delta L/L_0)_{\gamma/\alpha}, \%$	+ 0,78	+ 0,94

Tab. 3.11 - Estudo das variações dimensionais no arrefecimento de têmpera: extensões de transformação martensítica a 0 °C.

Para tentar compreender essas diferenças analisaram-se os coeficientes de dilatação (declives das curvas dilatométricas) da austenite no arrefecimento de têmpera. Sabe-se ^[2] que o coeficiente de dilatação da austenite é pouco dependente da temperatura. No entanto, para o ensaio dilatométrico A2, esta análise pôs em evidência uma anómala variação do declive. Na tabela 3.12 comparam-se, para os ensaios A1 e A2, os declives médios obtidos nos intervalos de 500-600 °C com os de 800-900 °C.

	ensaio A1	ensaio A2
500-600 °C	$21,1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$23,1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
800-900 °C	$21,0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$21,2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

Tab. 3.12 - Comparação dos declives $(\partial(\Delta L/L_0)/\partial T)$ observados para as curvas dilatométricas, A1 e A2, no decorrer do arrefecimento de têmpera.

A significativa variação do declive no ensaio A2 é indicadora de que ‘algo’ poderá ocorrer no arrefecimento, acima de 500°C. Esta situação foi interpretada como consequência de uma contracção, resultante da perda de carbono da austenite nessa gama de temperaturas, ou seja, de uma precipitação de carbonetos (veja-se a figura 3.43). A extensão estimada para essa precipitação foi de -0,03%. A contracção da austenite é detectada, no ensaio em questão, para temperaturas inferiores a 650 °C (assinalada por C_S na figura 3.43).

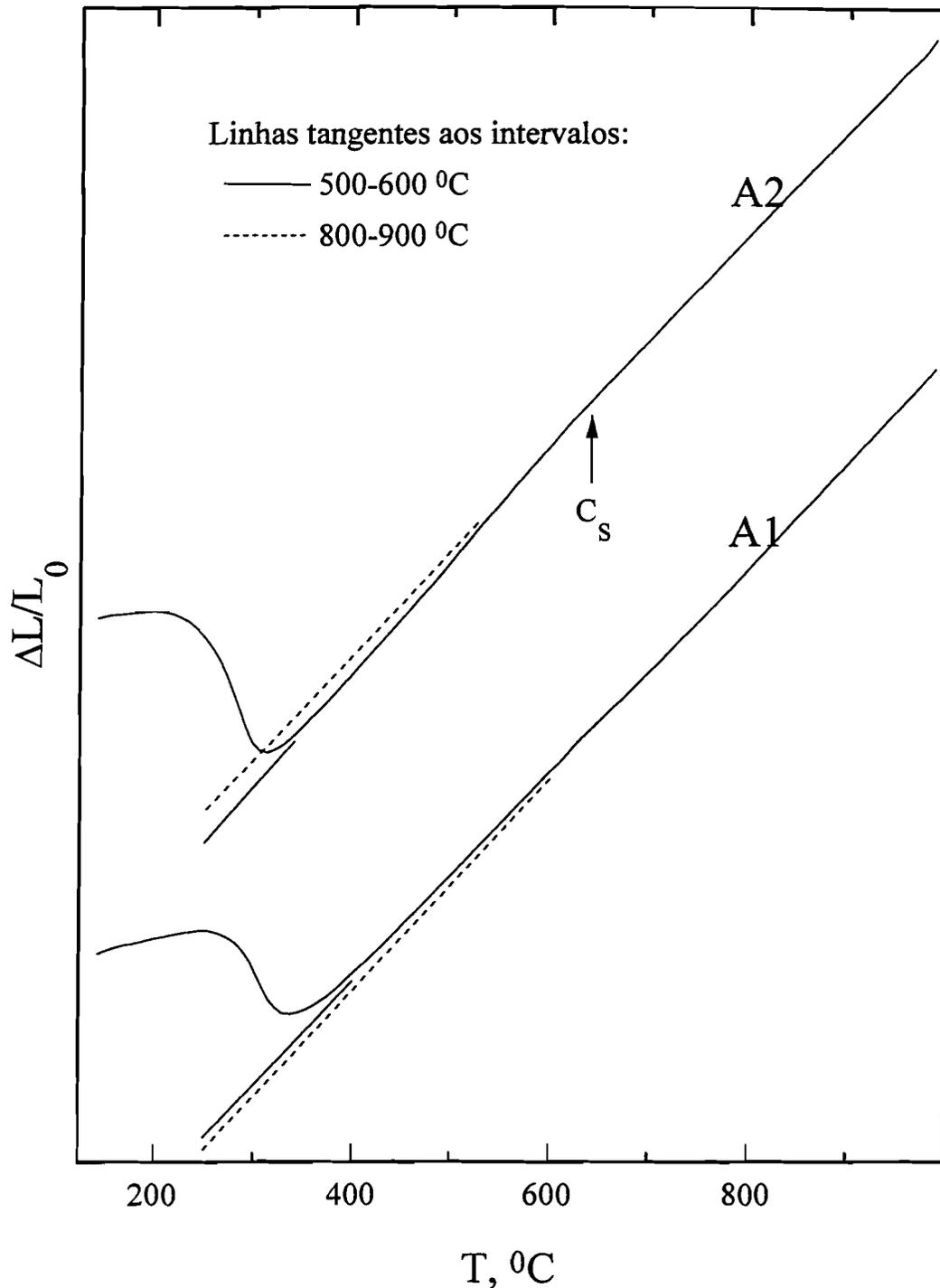


Fig. 3.43 - Comparação de variações dimensionais de têmpera, para o intervalo de 800 a 500 °C, respeitantes aos ensaios dilatométricos A1 e A2. Para o ensaio A1, observa-se uma ligeira variação negativa de declives. Para o ensaio A2 observa-se uma importante variação positiva (interpretada como uma significativa contração).

Essas conclusões levam, novamente, a crer que o provete A2 deverá ser o mais rico em carbono (provavelmente também em elementos de liga) o que poderia justificar a eventual precipitação anterior à têmpera. Essa possibilidade é corroborada pelo facto de este provete apresentar um menor valor médio para a temperatura M_S .

Assim, para uma correcta determinação da extensão de transformação martensítica no ensaio A2 há que, corrigir o efeito da sobrestimação do declive no intervalo de 500-600 °C, devida à precipitação observada. Considerando como válido para o ensaio A2, o coeficiente de dilatação determinado próximo de 500 °C no ensaio A1, a correcção será: $\Delta(\Delta L/L_0) = \Delta(\alpha_T \cdot \Delta T) = (21,1-23,1) \times 10^{-6} \cdot 500 = -0,001$, ou seja, de -0,10 %. O que resulta, para o provete A2, numa extensão de 0,84 % para a transformação martensítica. Deste modo, pode-se concluir que ambos os ensaios, conduzem a extensões de transformação martensítica próximas de 0,80 %. A variação volúmica de transformação, extrapolada para a temperatura de 0 °C, será então de 2,4 %. Este valor é relativamente baixo, comparado com o observado em outros aços ^[98-99] (valores compreendidos entre 3 e 4,5 %).

Ir-se-á agora verificar se o grau de precipitação de carbonetos na têmpera (traduzido por um aumento do declive no intervalo 500-600 °C), explicado por diferenças na composição dos provetes, é extensível ao conjunto dos ensaios dilatométricos efectuados. Espera-se que a razão entre os coeficientes de dilatação medidos nos intervalos de 500 a 600 °C e de 800 a 900 °C, traduza uma diminuição com a temperatura M_S . A figura 3.44 comprova essa tendência.

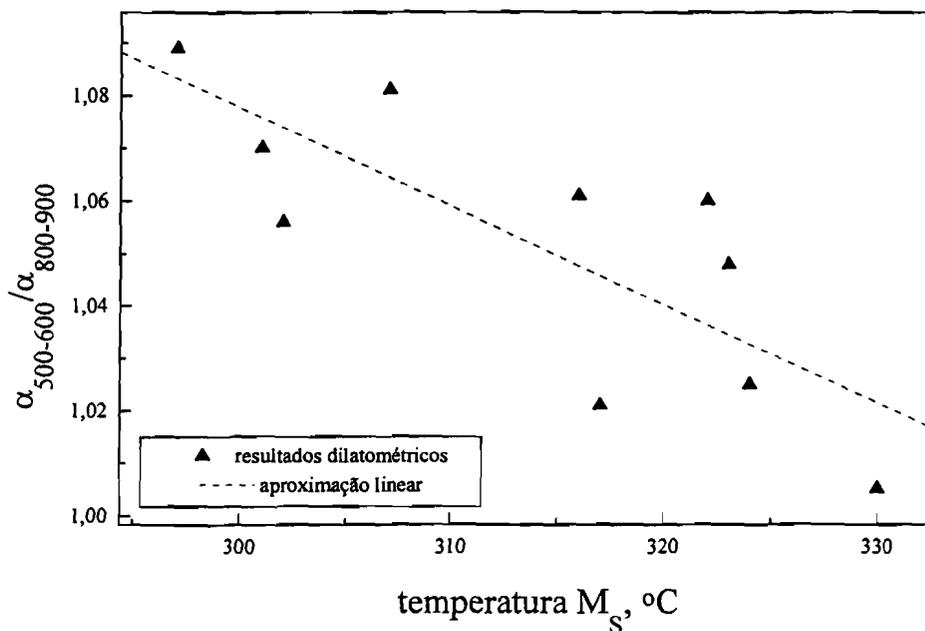


Fig. 3.44 - Efeito da composição química média dos provetes dilatométricos, traduzida pelo valor de M_S , na variação dos coeficientes de dilatação (α_T) durante a têmpera, segundo o ciclo térmico A.

3.2.4.3 b) Ciclo térmico B

Para o provete tratado segundo o procedimento térmico B, a extensão para a transformação martensítica, extrapolada a 0 °C, foi de 0,98 %. Este valor traduz uma variação volúmica de transformação próxima dos 3%. Este resultado é já mais próximo do valor teórico para os aços ao carbono (variações volúmicas de transformação de 4,6 % para 0,4 % C, de acordo com os dados cristalográficos apresentados no Anexo F), bem como dos valores experimentais observados por Moyer *et al.* [98] em ligas Fe-C (3,48 % para 0,38 %C), ou por Lement [99] em aços-ferramenta de baixa liga (valores ligeiramente superiores a 3%).

Para este ensaio não foi detectada qualquer precipitação na têmpera. O coeficiente de dilatação da austenite, durante o arrefecimento de têmpera, manteve-se praticamente constante e igual a $21,6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

3.2.4.3.c) Conclusões

Verifica-se uma enorme discrepância entre as extensões de transformação martensítica observadas nos provetes ensaiados segundo os ciclos A e B, e destes, comparativamente com os valores normalmente definidos na literatura para os aços. Por exemplo, para os provetes ensaiados segundo o procedimento A, a extensão total para o ciclo térmico de têmpera é negativa (contração). Comparem-se, por exemplo, os valores médios obtidos para a transformação austenítica (-0,92 %, ponto 3.2.2.2) com os valores obtidos para a transformação martensítica (~0,80 %). Este resultado é surpreendente, quando se sabe que a ferrite deverá ser mais densa que a martensite. A justificação para estas diferenças poderá residir numa importante anisotropia das extensões de transformação, em resultado da estrutura bandeada do aço. Esta conclusão é baseada em resultados e cálculos de outros estudos:

- Goldberg [100], mostrou que, num aço *maraging* laminado e recozido (apresentando uma estrutura bandeada), as extensões de transformação variavam significativamente com a direcção longitudinal escolhida para os provetes dilatométricos. Assim, para provetes planos, obtidos segundo a direcção de laminagem ou segundo a direcção transversal de laminagem, as extensões registadas dilatometricamente para a transformação martensítica eram próximas de 0,4 e 0,6 %, respectivamente. Para estas duas situações, a extensão total para o ciclo térmico,

resultava numa contracção. Para o provete obtido segundo a direcção da espessura da chapa laminada, a extensão para a transformação martensítica determinada era próxima de 0,9 % (a extensão total resultava numa expansão).

- Antolovich *et al.* ^[101], na continuação do trabalho iniciado por Goldberg, fabricaram uma série de compósitos ‘laminados’ em aços *maraging*. Para isso, empilharam alternadamente ‘fitas’ de dois aços de composição química diferente (com temperaturas M_S de 106 e de 197 °C, respectivamente). Estes empacotamentos eram prensados a quente até à espessura desejada. Para a mistura com 50 % de cada aço, a distância final entre ‘camadas’ resultou próxima dos 200 μm . Os ensaios dilatométricos efectuados confirmaram os resultados de Goldberg: significativa anisotropia na transformação martensítica (só os provetes obtidos segundo a direcção perpendicular às camadas apresentaram, para o ciclo dilatométrico de têmpera, extensões totais positivas). A explicação dada pelos referidos autores para a anisotropia da transformação é que esta foi consequência de tensões de compressão desenvolvidas entre as ‘camadas’. No decorrer da transformação, a austenite residual cedia plasticamente e/ou induzia uma transformação orientada da martensite.

- Lement ^[99], para um aço AISI H13 laminado, observou, significativas diferenças nas variações dimensionais com o ciclo de têmpera: -0,08, 0,01 e 0,08 %, medidas segundo a direcção de laminagem, direcção transversal de laminagem e direcção perpendicular ao plano de laminagem, respectivamente.

- Silva *et al.* ^[102] simularam, para corpos cilíndricos em aço, a influência de flutuações sinusoidais da temperatura M_S nas tensões residuais de têmpera. Para o efeito consideraram flutuações de M_S , com comprimento de onda igual a 100 μm e amplitudes de ± 15 °C, ao longo da direcção radial dos provetes. Verificaram, estes autores, que as tensões axiais desenvolvidas apresentavam flutuações, com a mesma periodicidade, e amplitudes com a ordem de grandeza da tensão de cedência considerada para a martensite.

Assim, as menores extensões para a transformação martensítica (medidas segundo a direcção transversal de laminagem) podem justificar-se, nos provetes ensaiados segundo o procedimento A, por a matriz transformada reflectir em maior grau as heterogeneidades da estrutura bandeada do aço (maior dissolução de carbonetos à temperatura de austenitização).

3.2.4.4 - Austenite residual

A existência de austenite residual nos aços temperados é muitas vezes problemática: uma pequena fracção pode prosseguir, isotermicamente e durante um largo período de tempo, a sua transformação em martensite. Mesmo sendo de prever para o aço em estudo pequenos volumes de austenite retida, será conveniente tentar quantificar essa austenite, uma vez que a quantidade desta é condicionada pela composição química conseguida na matriz no decorrer da austenitização.

Uma vez que a secção dos provetes dilatométricos não era suficiente para garantir intensidades mesuráveis dos picos de austenite residual, recorreu-se a determinações sobre provetes paralelepípedicos com 1 cm^2 de secção. Estes foram tratados termicamente, tanto quanto possível, de modo equivalente (o arrefecimento a $-10 \text{ }^\circ\text{C/s}$ foi substituído por uma têmpera em água).

Recorrendo ao formalismo apresentado no Anexo G para a determinação de austenite residual por difracção de raios X e aos resultados obtidos para as intensidades integrais médias num vasto lote de amostras, foi possível estimar a percentagem de austenite residual após a têmpera nas condições seleccionadas.

3.2.4.4.a) *Ciclo térmico A*

Para a determinação de austenite residual foram consideradas duas variantes ao ciclo de têmpera A (15 minutos a $1050 \text{ }^\circ\text{C}$): têmpera em água à temperatura ambiente (estado que designaremos por A') e em água seguida de arrefecimento em azoto líquido (estado A'+N). O espaço de tempo entre a têmpera e as medições por difracção, para qualquer das amostras tratadas, não excedeu as 12 horas (durante esse período, excluindo o tempo para corte e preparação, as amostras foram conservadas em frio). Na figura 3.45 apresenta-se um exemplo dos difractogramas conseguidos em cada uma das variantes experimentadas. As intensidades médias observadas para os picos utilizados nessa quantificação são exibidas na tabela 3.13.

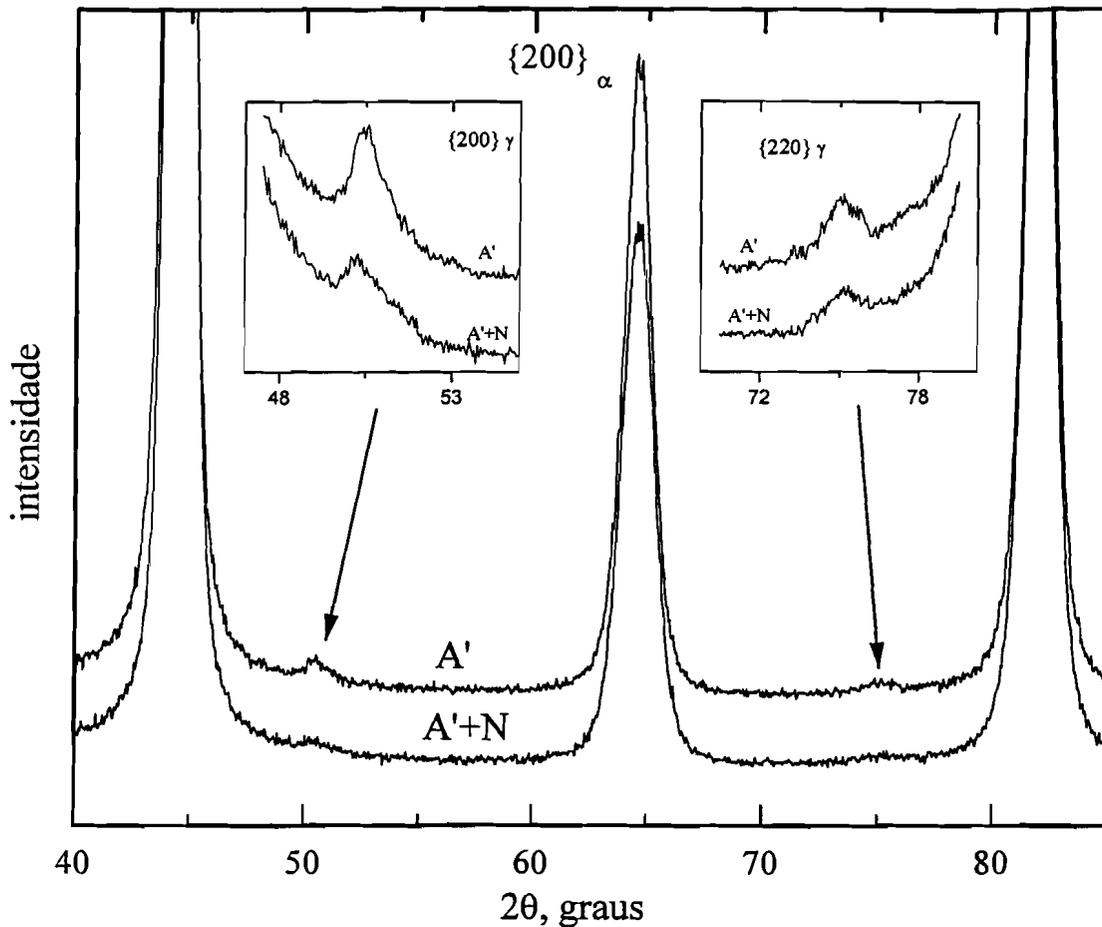


Fig. 3.45 - Exemplo de difractogramas registados (radiação K_{α} do cobre) para as situações de têmpera A' e A'+N, incluindo ampliações das regiões angulares em que surgem os picos de difracção, $\{200\}$ e $\{220\}$ da austenite retida.

hkl	I_{hkl} contagens	
	A'	A'+N
$\{200\}_{\alpha}$	4822	4958
$\{211\}_{\alpha}$	9719	9318
$\{200\}_{\gamma}$	120	48
$\{220\}_{\gamma}$	64	32

Tab. 3.13 - Intensidades integrais médias observadas para as situações de têmpera A' e A'+N.

Os valores determinados conduziram, recorrendo à equação G.1 (Anexo G), às seguintes quantidades médias de austenite: $1,1 \pm 0,2$ % e $0,5 \pm 0,3$ % para as situações A' e A'+N, respectivamente; para a razão teórica de intensidades, R_t , considerou-se o valor 1,19, de acordo com os cálculos apresentados no Anexo G.

3.2.4.4.b) Ciclo térmico B

O mesmo procedimento, aplicado a um provete tratado segundo o ciclo térmico equivalente ao B (5 minutos a 1050 °C, seguido de têmpera em água), resultou, para a temperatura ambiente, nas intensidades de difracção apresentadas na tabela 3.14. Esta amostra foi denominada de B'. As intensidades registadas traduzem cerca de 1,0 % de austenite residual, à temperatura ambiente.

hkl	I _{hkl} , contagens
	B'
{200} _{α'}	4744
{211} _{α'}	9324
{200} _γ	125
{220} _γ	50

Tab. 3.14 - Intensidades integrais médias observadas para o ciclo térmico B'.

3.2.4.4.c) Conclusões

Para os ciclos térmicos A' e B', as quantidades de austenite residual determinadas são comparáveis (em ambas as situações, cerca de 1 % de austenite não transformada à temperatura ambiente). Este resultado poderá ser justificado por as temperaturas $\langle M_s \rangle$, estimadas nos ensaios dilatométricos equivalentes A e B, serem também próximas.

Paralelamente, à quantificação acima apresentada, fez-se um estudo da importância dos diferentes factores implicados no cálculo das intensidades teóricas. Esse estudo revelou que a correcção que tem em conta i) a existência de outros elementos que não o Fe, ii) a inclusão do factor de temperatura e iii) a correcção do efeito de 'dispersão anómala' no factor de dispersão atómico, não são importantes na previsão dessas intensidades. Verificou-se também que o cálculo era pouco sensível à dimensão estimada para os parâmetros de rede (para esse efeito considerou-se, nas expressões empíricas utilizadas - ver tabela F.1 do Anexo F - variações de $\pm 0,1$ % no teor de carbono). As intensidades teóricas calculadas combinando as diferentes aproximações traduziram-se em desvios relativos inferiores a 1% nos valores de austenite residual determinados. Por outro lado, verificou-se que é na determinação das intensidades integrais que é exigida uma maior precisão. Esta exigência é habitualmente satisfeita recorrendo, para a determinação da quantidade de austenite, a mais de um par de

picos de difracção, de modo a corrigir o efeito da orientação preferencial sobre as intensidades relativas. Para o aço em questão, dada o baixo teor de austenite residual, as intensidades de outros picos de difracção, no que respeita à fase austenítica, facilmente se confundem com a linha de ruído, inviabilizando o seu uso. Por essa razão, a determinação rigorosa da percentagem de austenite residual por difracção de raios X, é normalmente limitada a 2 % dessa fase. Deste modo, devemos limitar-nos a afirmar que a percentagem de austenite residual resultante da têmpera é próxima de 1% e que a têmpera ‘sub-zero’, nas condições efectuadas, consegue reduzir essa quantidade para cerca de metade.

3.2.5 - Discussão

O modelo desenvolvido para a cinética martensítica considera que as flutuações de composição, pelo menos para os maiores tempos de austenitização (austenite mais representativa da composição química do aço), podem ser aproximadas a uma distribuição normal de temperaturas M_S (definida por $\langle M_S \rangle$ e S). A diferença na evolução da transformação martensítica, observada entre os ensaios dilatométricos segundo os procedimentos A e B (ponto 3.2.4.2 a) e b)), confirma a importância do nível de heterogeneidade de composições (em especial, nas etapas iniciais da transformação). Será sem dúvida interessante comparar os valores de S obtidos, por aplicação do modelo aos ensaios dilatométricos, com os valores deduzidos por outras técnicas. Os resultados de microanálise (concretamente, as covariâncias apresentadas na tabela 3.4) e de microdurezas (desvio padrão deduzido para o teor de carbono, ponto 3.2.3.3) obtidos são os mais apropriados a essa confrontação. Para esse efeito, iremos recorrer à expressão semi-empírica de Andrews^[103]. Esta expressão permite relacionar a temperatura M_S com a composição química.

Estimativa de S (segundo a expressão de Andrews et al.)

É possível estimar o parâmetro S (desvio padrão para a temperatura M_S) recorrendo a expressões relacionando a temperatura M_S com a composição do aço. Das expressões conhecidas, é a expressão de Andrews et al.^[103] a mais reconhecida. À expressão original, adicionou-se um termo para o silício (vide Anexo E):

$$M_S [^\circ C] = 539 - 423 \cdot C - 30,4 \cdot Mn - 12,1 \cdot Cr - 17,7 \cdot Ni - 7,5 \cdot Mo - 7,5 \cdot Si \quad (3.11)$$

Do tratamento estatístico, para a propagação de erros (apresentado no Anexo H), resulta a seguinte expressão para o desvio padrão da temperatura M_S ,

$$S \approx \sqrt{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_i a_j \cdot S_{ij}} \quad (3.12)$$

função das covariâncias, S_{ij} , entre elementos químicos. O coeficiente linear da expressão de Andrews, afectando o elemento químico i , é representado por a_i .

Na tabela 3.15, são comparados, os resultados da aplicação da expressão 3.12 (aos desvios padrão deduzidos para o carbono, segundo os ensaios de microanálise química e microdurezas Vickers), com os valores deduzidos por aplicação do modelo desenvolvido (aos resultados de dilatométrica). Para a dilatométrica consideram-se, unicamente, os resultados referentes ao ciclo térmico A (ciclo térmico equivalente ao realizado nos provetes analisados pelas outras técnicas). Acrescente-se que é nessas condições que a austenite, e por sua vez a martensite, têm uma composição química mais representativa do material de partida. Ou seja, é nessas condições que a dilatométrica poderá servir, nos aços, como técnica alternativa (relativamente expedita) de caracterização de flutuações de composição.

	Técnicas utilizadas		
	Dilatometria	Microanálise	Microdurezas
$S, ^\circ\text{C}$	20 ⁽¹⁾	12,6 ⁽²⁾	19,0 ⁽²⁾
	↓	↑	↑
$S_C, \%\text{C}$	0,047 ⁽²⁾	0,0298	0,045 ⁽³⁾

(1) segundo o modelo desenvolvido para a cinética martensítica.
 (2) por tratamento estatístico da expressão de Andrews (equação 3.12).
 (3) relação de durezas da martensite com o teor de carbono, figura 3.16.

Tab. 3.15 - Comparação de resultados: desvios padrões para as temperaturas M_S e para as respectivas percentagens ponderais de carbono, de acordo com a técnica utilizada (as setas verticais indicam a sequência no cálculo).

Um estudo da importância relativa das flutuações de composição na previsão efectuada revela que as variâncias e covariâncias determinadas por microanálise, com excepção da variância para o carbono, não têm influência significativa na estimativa de S (segundo a expressão 3.12). A inclusão destas conduz a uma correcção no desvio padrão inferior a 1°C . O cálculo de S , alargado aos elementos de liga, resulta no valor de $13,3^\circ\text{C}$.

Esta análise sugere que o carbono é, para o aço em questão, o principal elemento a considerar numa explicação quantitativa das dispersões observadas em M_S .

Retomando a comparação de resultados obtidos pelas diferentes técnicas, pode-se dizer que a concordância é aceitável, tendo em conta, que:

- os desvios padrão das temperaturas M_S , estimados com os ensaios de microanálise e microdurezas, passam pela aplicação de fórmulas aproximadas. Em ambas as técnicas recorre-se à expressão semi-empírica de Andrews *et al.* (equação 3.11). O desvio padrão para a previsão de temperaturas M_S , segundo a expressão de Andrews, foi estimado por Kung *et al.* ^[104] em 13,4 °C. Além disso, não está incluída nessa expressão nenhum termo para o vanádio (segundo Izumiyama *et al.* ^[105], este elemento conduz a um aumento de M_S). No caso do tratamento das microdurezas, acrescenta-se a conversão de durezas da martensite em teores de carbono;

- a dimensão da amostragem no ensaio de microanálise considerado (100 pontos para um segmento de 200 μm) é, ao contrário das microdurezas Vickers (102 pontos em 3 mm), insuficiente para caracterizar a distribuição do carbono (periodicidade importante de nível 1: comprimento de onda médio das flutuações superior a 100 μm);

- a dimensão das impressões Vickers (diagonais com cerca de 27 μm para cargas de 300 g) não é reveladora, ao contrário da microanálise (resolução lateral com cerca de 1 μm), das flutuações químicas de menor periodicidade (embora, supostamente, menos importante);

- a microanálise por WDS, embora sendo uma técnica de análise química de grande precisão, apresenta fortes limitações na análise de elementos leves. Acrescenta-se, para o caso da análise do teor de carbono, uma relativamente fácil contaminação da superfície da amostra;

- a precipitação de carbonetos, claramente detectada num dos ensaios dilatométricos, poderá, por empobrecimento local da austenite em carbono, conduzir a uma estimativa de S por excesso.

Por outro lado, os ensaios dilatométricos (provetes de 12 mm de comprimento, com 2 mm de diâmetro) deverão traduzir a efectiva distribuição dos elementos químicos (em termos de temperaturas M_S equivalentes). O que, por si só, poderá justificar o maior valor obtido com esta técnica para o parâmetro S. Assim, o modelo desenvolvido, quando aplicado a procedimentos dilatométricos apropriados, serve como técnica alternativa à caracterização de

desvios de composição (em termos de temperaturas M_S equivalentes), bem como, à definição de parâmetros médios para a descrição da cinética martensítica (segundo a expressão de Koistinen-Marburger).

Comparando a percentagem de austenite residual, prevista pelo modelo desenvolvido, com a determinada por difracção de raios X, os resultados não são tão satisfatórios. Pelo modelo (considerando $S=20$ °C e $\langle M_S \rangle$ compreendido entre 296 e 335 °C), resultam valores significativamente inferiores (menos que 0,05 % de austenite à temperatura de 25 °C). A difracção de raios X conduziu, para os provetes tratados segundo a condição A', a cerca de 1 % de austenite residual (ponto 3.2.4.4). Ou seja, o modelo desenvolvido não descreve a cinética martensítica analisada com suficiente rigor, pelo menos, nas fases finais da transformação. Essa diferença, poderá ser o resultado de uma notória assimetria na distribuição de carbono (e por isso também de M_S) ou de uma significativa variabilidade do parâmetro α com o avanço da transformação (no ponto 3.2.4.1, ficou clara a variabilidade de α , pelo menos, com as condições de austenitização).

Com esse propósito analisou-se a influência de desvios dos parâmetros $\langle M_S \rangle$, S e α (dentro de limites considerados aceitáveis para o aço em questão) sobre a quantidade de austenite residual estimada pelo modelo. Dessa análise, verificou-se que o parâmetro α é o único que poderá explicar, por si só, as diferenças observadas; para $\alpha=0,01$ K⁻¹ e conservando os restantes parâmetros (S e $\langle M_S \rangle$), resultará usando o modelo, uma quantidade de austenite (à temperatura ambiente) próxima dos 5%, em oposição a menos de 0,05% para $\alpha=0,03$ K⁻¹. Justifica-se, assim, uma análise mais detalhada da importância dos parâmetros α e S na evolução da transformação.

Uma representação das velocidades de transformação (dY_m/dT) em função da fracção transformada (Y_m) permitirá uma análise mais precisa da 'variabilidade' desses parâmetros. A quantidade dY_m/dT foi escolhida por ser uma propriedade instantânea, ou seja, independente da "história" da transformação decorrida até ao instante em questão. A quantidade Y foi preferida para as abcissas por não depender, ao contrário de ΔT , do valor estimado experimentalmente para M_S . A representação das famílias de curvas teóricas, considerando $S=20$ °C e $\alpha=0,03$ °C⁻¹, são apresentadas nas figuras 3.46 e 3.47, respectivamente. A essas figuras junta-se a curva experimental (deduzida com os valores médios observados nos

ensaios A1 e A2). Para essa comparação, os valores deduzidos dos ensaios dilatométricos foram corrigidos de modo a tomar em consideração a quantidade de austenite residual determinada por difração de raios X (traduzida por cerca 99% de martensite a 0 °C), presente no final do arrefecimento.

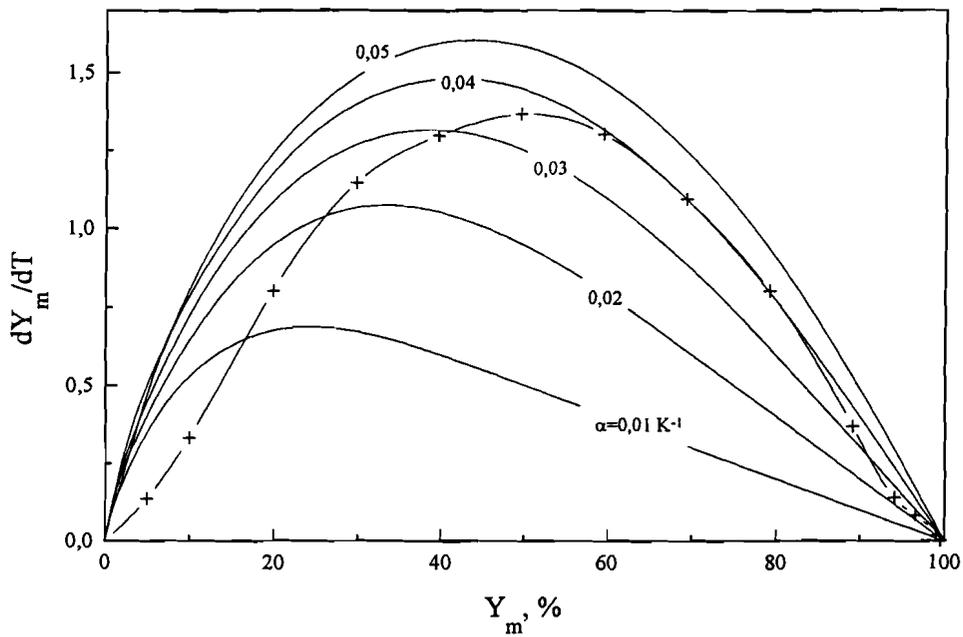


Fig. 3.46 - Comparação das 'velocidades' de transformação, previstas pelo modelo (para $S=20 \text{ }^\circ\text{C}$ e diferentes α) com as 'velocidades' deduzidas dos resultados experimentais (símbolos +).

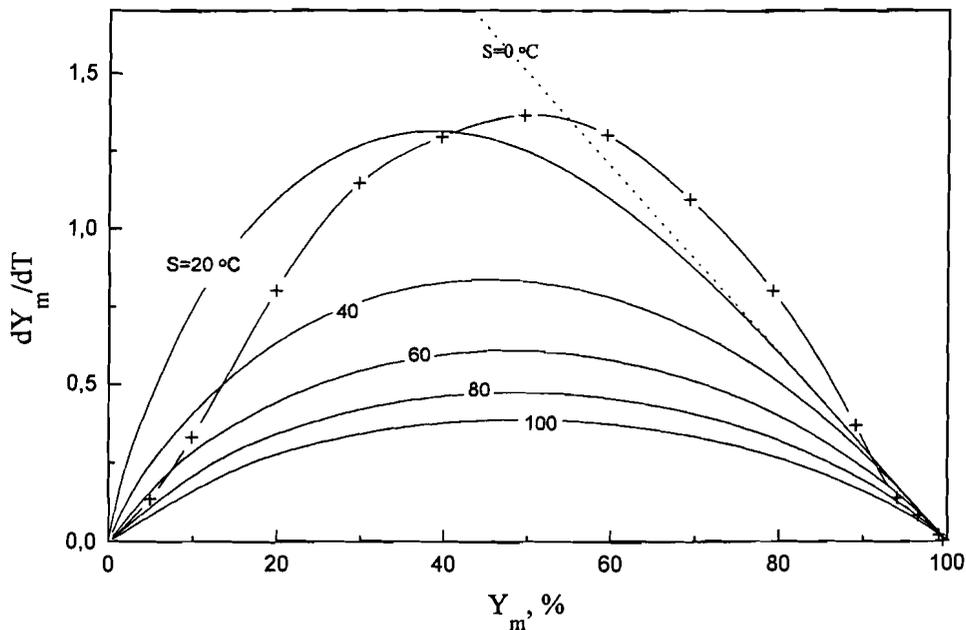


Fig. 3.47 - Comparação das 'velocidades' de transformação, previstas pelo modelo (para $\alpha=0,03 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ e diferentes S) com as 'velocidades' deduzidas dos resultados experimentais (símbolos +).

Dessas representações, assumindo que $\alpha=0,03 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ e $S=20 \text{ }^\circ\text{C}$, são valores médios representativos do comportamento observado no aço, verifica-se que:

- as etapas iniciais de transformação (até cerca de 20 % de martensite transformada) só podem ser explicadas pela variabilidade de S . A alternativa seria considerar valores improváveis para α (muito inferiores a $0,01 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ para um $\langle S \rangle = 20 \text{ }^\circ\text{C}$).

- as etapas finais de transformação (quantidades transformadas superiores a 60 %) só podem ser explicadas por uma importante variabilidade de α . A alternativa, por absurdo, seria considerar S negativo, para um $\langle \alpha \rangle = 0,03 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

Estas observações sugerem, considerando a explicação mais simples, que o efeito de uma variabilidade de S prevalece no início da transformação e que, para as etapas finais da transformação, é o efeito da variabilidade de α que passa a ser dominante na cinética da transformação.

Assim, conclui-se que o valor $\alpha=0,03 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, estimado para os ensaios em questão, não se pode considerar mais que um valor médio, resultante da importante variabilidade desse parâmetro com o avanço da transformação (especialmente significativo nas etapas finais de transformação). Deste modo, uma maior precisão na descrição da cinética martensítica (com previsões mais realistas das quantidades de austenite residual), obrigará a uma reformulação do modelo. Esta reformulação poderá implicar, por exemplo, uma parametrização de α em função da composição química (ou da equivalente temperatura M_S). Por outro lado, uma melhor descrição do avanço da transformação nas etapas iniciais deverá obrigar a uma caracterização mais apurada da função distribuição do carbono na fase-mãe. Qualquer uma destas situações impõe caracterizações detalhadas, bem como uma complexa reformulação do modelo. Em resumo, os parâmetros $\langle M_S \rangle$, S e α , nas condições actuais do modelo, deverão ser considerados, unicamente, como indicadores suplementares para a caracterização global do aço. Seria, provavelmente esclarecedor, testar estas conclusões em aços de outras composições e com diferentes níveis de flutuações químicas.

Da comparação de resultados obtidos, nomeadamente entre os ensaios dilatométricos A1 e A2, e tomando em consideração as diferenças observadas nas variações volúmicas para a transformação austenítica, temperaturas M_S e o grau de precipitação de carbonetos na têmpera,

poderá concluir-se que a composição média entre provetes é diferente: teor de carbono do provete A2 superior ao de A1, sendo a diferença estimada em cerca de 0,1 %. Verificou-se, no entanto, por aplicação do modelo às curvas dilatométricas, que este não é o nível de flutuações que condiciona, significativamente, os desvios cinéticos à equação de Koistinen-Marburger (para ambos os ensaios obteve-se um valor de $S \sim 20$ °C). Isto significa que, para o lote do aço em questão, a dimensão utilizada para os provetes dilatométricos (2 mm de diâmetro), tendo em conta os níveis de periodicidade apresentados na secção 3.1, é suficiente para a caracterização e compreensão do comportamento na têmpera.

3.3. Ciclo térmico de revenido

3.3.1 - Preâmbulo

Ao ciclo térmico de têmpera segue-se nos aços, o tratamento térmico de revenido. Em geral, este consiste numa manutenção, relativamente prolongada, a temperatura apropriada (nos aços-ferramenta ^[106], os tempos de manutenção situam-se entre as 2 e as 4 horas). As temperaturas de revenido são seleccionadas, para cada aço, em função da sua aplicação, pelas propriedades mecânicas conseguidas a cada temperatura. As propriedades obtidas são o resultado das modificações estruturais ocorridas nessas condições. Assim, o conhecimento das transformações estruturais de revenido é fundamental para a compreensão, tendo em vista a optimização desse tratamento térmico. Neste sub-capítulo, far-se-á uma tentativa de definição da sequência de ocorrências nesse tratamento. Essa sequência será confrontada com as respectivas variações dimensionais observadas (dilatometricamente) e com previsões teóricas efectuadas (baseadas em dados cristalográficos conhecidos para as fases intervenientes). Por fim, será analisado o efeito das heterogeneidades do aço nas variações dimensionais de revenido (estudo limitado à 1^a etapa de revenido).

3.3.2 - Sequência de precipitação

Para o estudo da sequência de precipitação de carbonetos, decorrente de revenidos no aço-ferramenta DIN X 38 CrMoV 5 1, procedeu-se a ensaios dilatométricos (utilizados como técnica principal), calorimétricos, difracção de raios X e microdurezas. A dilatometria e a calorimetria permitiram acompanhar, em tempo real, a evolução estrutural no aquecimento de amostras do aço previamente temperadas. A difracção de raios X serviu para determinar os carbonetos constituintes em algumas das situações tratadas. Os ensaios de microdurezas foram utilizados para determinar a gama de temperaturas de endurecimento secundário e, desse modo, permitir deduzir a natureza dos carbonetos formados a essas temperaturas. Para esta última situação, foram também efectuadas observações por microscopia electrónica de transmissão; estas foram, no entanto, pouco conclusivas.

3.3.2.1 - Dilatometria

Para os ensaios de dilatometria dispôs-se de 2 tipos de equipamentos: Adamel DT.1000 (já apresentado no sub-capítulo 3.2) e Adamel DI-24 (equipamento do laboratório de

Cerâmica e Vidros do DCM da FCT). O primeiro equipamento, um dilatómetro de têmpera, é o indicado para operar a altas velocidades de aquecimento e arrefecimento (até 200 °C/seg, de acordo com o fabricante). O segundo é vocacionado para operar a velocidades relativamente baixas (a resposta para a velocidade programada, no aquecimento, verificou-se ser razoável até ~20 °C/min). O dilatómetro Adamel DI-24, na sua actual configuração, não inclui qualquer dispositivo para arrefecimentos forçados.

A utilização de diferentes modelos de dilatómetros permitiu o estudo da evolução da estrutura original de têmpera em gamas muito distintas de velocidades de aquecimento (concretamente, 5-10 °C/min e 0,5-20 °C/seg). Para o material de partida foram também consideradas amostras temperadas a temperaturas sub-zero.

Para os ensaios no dilatómetro Adamel DT.1000, recorreu-se aos provetes dilatométricos utilizados para o estudo do ciclo de têmpera (de acordo com os procedimentos definidos no esquema da figura 3.23). Nos ensaios realizados no dilatómetro Adamel DI-24, foram utilizadas novas amostras, paralelepípedos com 5 por 5 mm de secção e 25 mm de comprimento, temperados em água. Para a austenitização de têmpera, recorreu-se a um forno vertical, sem controlo de atmosfera. As amostras permaneceram, até ao instante de têmpera, em ampolas de quartzo seladas sob vácuo. Para a têmpera 'sub-zero' foi acrescido ao arrefecimento em água uma imersão em azoto líquido (a transferência de banhos foi tão imediata quanto possível).

dilatómetro (modelo)	condição de têmpera	velocidade de aquecimento
DT.1000	A	0,5 °C/s
		5 °C/s
		10 °C/s
		20 °C/s
DI-24	A+N	10 °C/s
	A'	5 °C/min
	A'+N	10 °C/min

Tab. 3.16 - Condições experimentadas em dilatometria.

Na tabela 3.16 apresentam-se as condições (estado de partida dos provetes e velocidades de aquecimento impostas) experimentadas por dilatometria. As designações atribuídas ao estado inicial dos provetes resultam das definições estabelecidas no sub-capítulo 3.2, dedicado ao estudo de têmpera. Assim, A e A' designam aqui provetes, austenitizados 15

minutos a 1050 °C, quando temperados à velocidade de -10 °C/s e em água, respectivamente (a designação +N será de novo aplicada para têmperas até à temperatura ambiente seguidas de arrefecimentos a temperaturas sub-zero). Para mais fácil interpretação dos resultados foi também registado, com o dilatómetro Adamel DI-24, o comportamento no reaquecimento a 10 °C/min, de uma amostra previamente sobre-revenida até 800 °C. Esta será referenciada por R'. Serviu este último ensaio para definir, de modo aproximado, a curva dilatométrica do aço na ausência de transformações de fase, mas incluindo a transformação de Curie (linha base).

Nas figuras 3.48, 3.49 e 3.50 apresentam-se as curvas dilatométricas e respectivas curvas derivadas para os ensaios mencionados.

Os resultados da figura 3.48 (referentes a ensaios a velocidades relativamente baixas de aquecimento) permitem constatar os seguintes aspectos:

- a ocorrência de uma inflexão na curva dilatométrica acima de 200 °C, para a amostra R'; esta inflexão poderá ser atribuída ao ponto de Curie da cementite (cerca de 210 °C para a cementite em ligas Fe-C ^[107]). Este resultado é relativamente importante pois pode indiciar a formação de cementite no aquecimento das amostra temperadas e uma não completa dissolução deste carboneto pelo menos até 800 °C. Ressalve-se, no entanto, que alguns carbonetos de liga podem também apresentar transições de estados magnéticos nessa gama de temperaturas. Glowacki *et al.* mostraram que a temperatura de Curie para os carbonetos Cr₇C₃ ^[108] e Cr₂₃C₆ ^[109] poderá ser aumentada, desde temperaturas inferiores a 0 °C, para valores superiores a 200 °C, com a substituição parcial do crómio pelo ferro, no respectivo carboneto;

- a perturbação associada à transformação ferromagnética-paramagnética do ferro, com temperatura de Curie perto dos 740 °C (posta em evidência no ensaio da amostra reaquecida, designada por R'). Na figura 3.51 apresenta-se o comportamento dilatométrico observado para o arrefecimento de uma das amostra (após um aquecimento até 790°C). Serve esse exemplo para demonstrar o carácter de reversibilidade da transição de Curie no ferro;

- a evidência de 5 possíveis transformações de fase antes da re-austenitização, nas amostras temperadas e reaquecidas. As temperaturas aproximadas de início e fim de transformação são assinaladas, na figura 3.48, por letras minúsculas de a a f, junto da curva derivada respeitante ao ensaio realizado à velocidade de 5 °C/min. Os domínios dessas

transformações serão a-b, b-c, c-d, d-e e e-f, respectivamente. Estas transformações ocorrem sensivelmente no mesmo domínio de temperaturas, independentemente da velocidade de aquecimento utilizadas nos ensaios realizados. A duplicação da velocidade de aquecimento de 5 para 10 °C/min não deslocou significativamente o início das transformações para mais altas temperaturas (deslocamentos, em geral, inferiores a 5 °C). Além disso, a sobreposição das transformações por dilatação com transformações por contracção, não permite, em algumas situações, uma determinação segura das temperaturas de início e fim de transformação. A primeira transformação a ocorrer no aquecimento (entre 90 e 310 °C) apresenta, a temperaturas próximas do ponto assinalado por a, um possível ‘desdobramento’ ou uma significativa variação na sua cinética (no ponto 3.3.2.5 serão avançadas hipóteses explicativas para essa ‘perturbação’);

- a têmpera ‘sub-zero’ efectuada conduziu a uma drástica redução da amplitude da transformação por dilatação observada entre 350 e 450 °C (intervalo b-c). Esta transformação foi atribuída à decomposição de austenite residual.

Os resultados da figura 3.49 (referentes a ensaios com maiores velocidades de aquecimento) e da figura 3.50 (comparação entre os estados de partida A e A+N) permitem observar que:

- com o aumento da velocidade de aquecimento, ocorre um deslocamento do ‘arranque’ das transformações de fase para as maiores temperaturas, bem como significativas variações nas extensões de transformação (em especial, para as transformações a mais alta temperatura). Repare-se, por exemplo, que a contracção observada no intervalo c-d é menos pronunciada com o aumento da velocidade de aquecimento. Não se detecta nestes ensaios a expansão associada a uma provável decomposição de austenite residual;

- a têmpera ‘sub-zero’ (estado de partida designado por A+N) não conduz a alterações dilatométricas significativas no aquecimento de revenido, à excepção da primeira transformação (intervalo a-b). Para essa transformação, o estado de partida A+N, conduziu a extensões de transformação superiores à observada no provete temperado só até à temperatura ambiente. Esta diferença é, provavelmente, consequência de uma martensite menos envelhecida (para esse ensaio o aquecimento de revenido seguiu-se imediatamente à têmpera ‘sub-zero’).

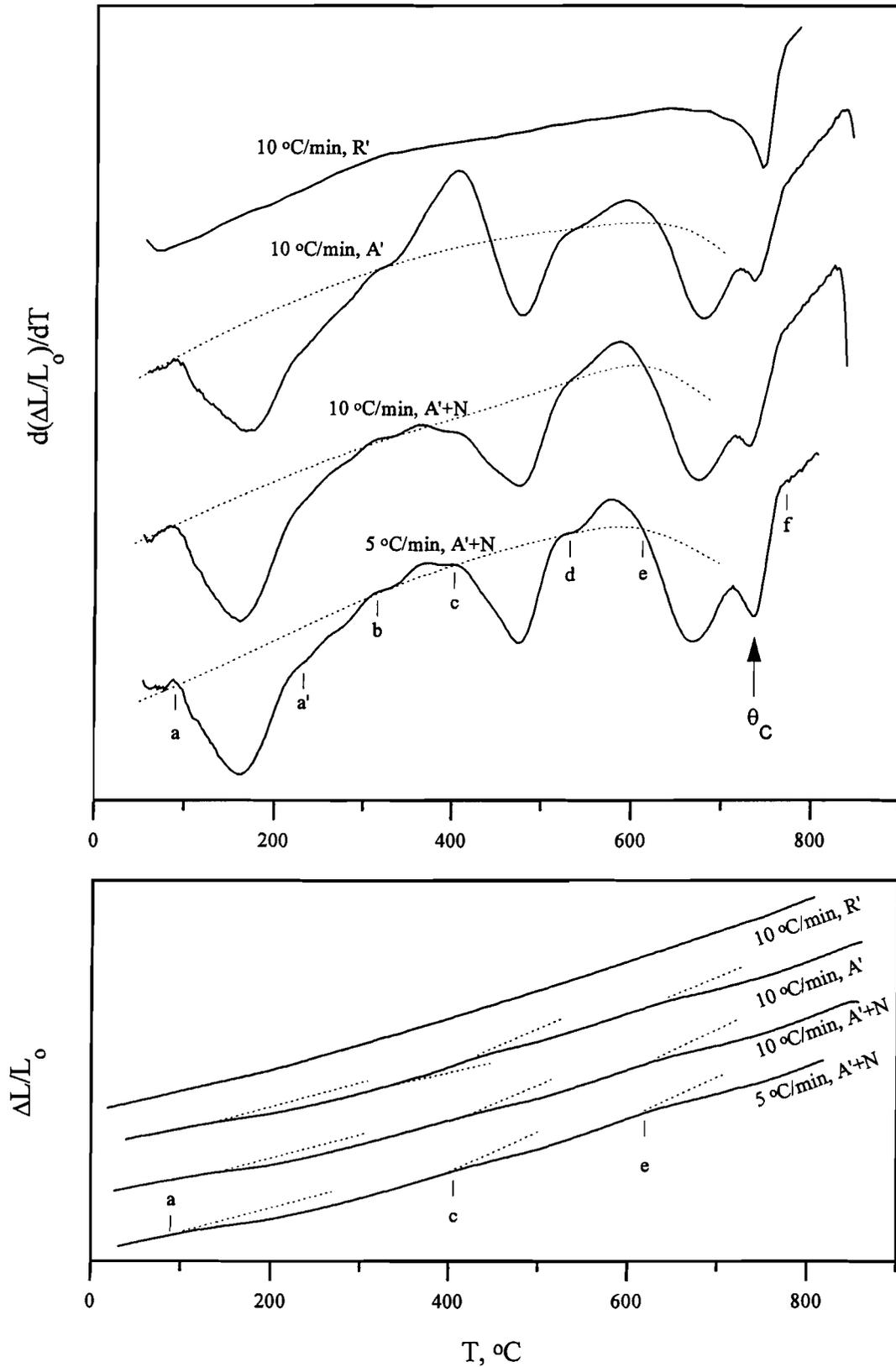


Fig. 3.48 - Curvas dilatométricas e respectivas curvas derivadas (em cima) obtidas, no aquecimento de revenido, com o dilatômetro Adamel DI-24.

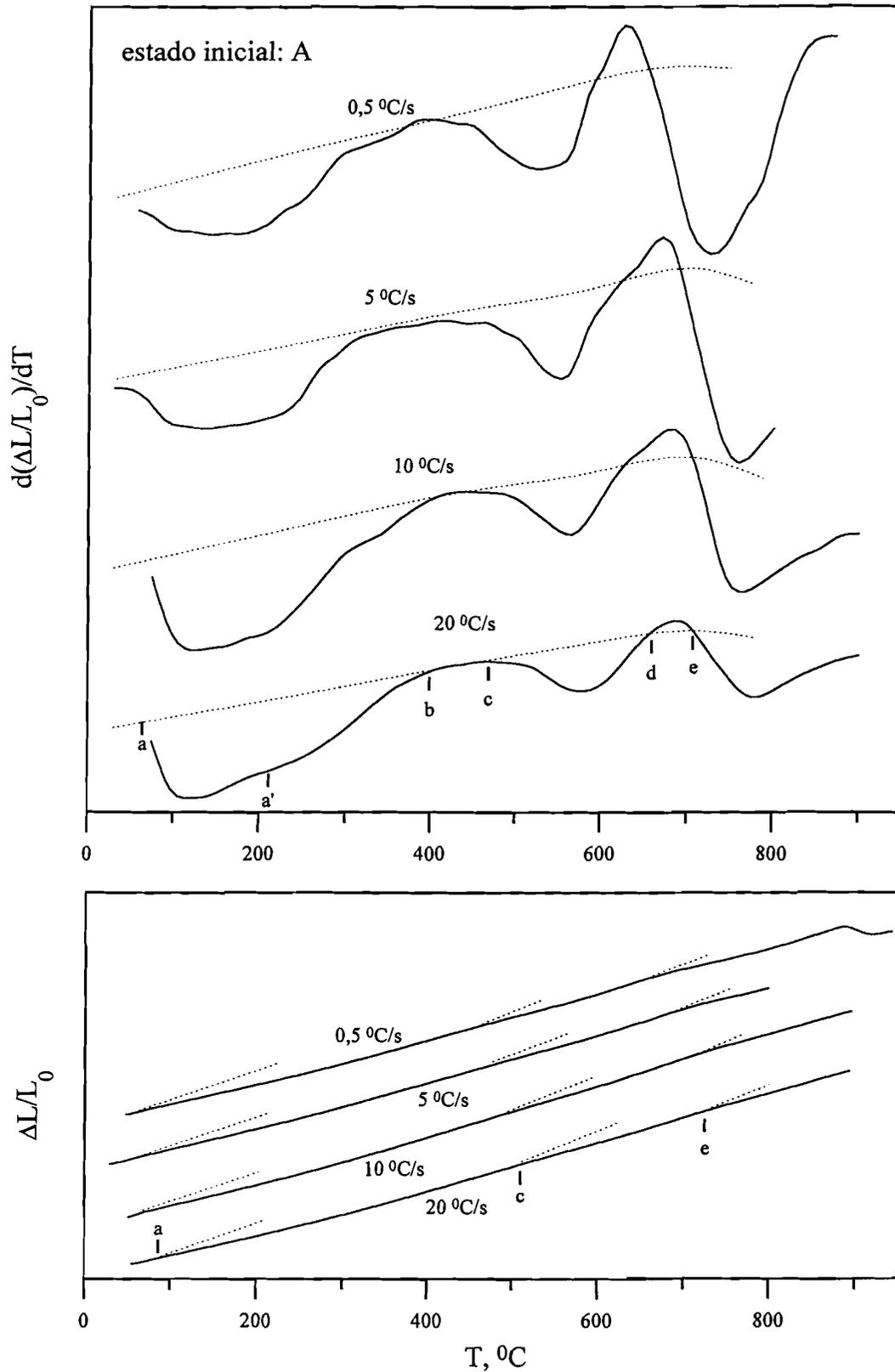


Fig. 3.49 - Curvas dilatométricas e respectivas curvas derivadas (em cima) obtidas, no aquecimento de revenido, com o dilatômetro Adamel DT.1000.

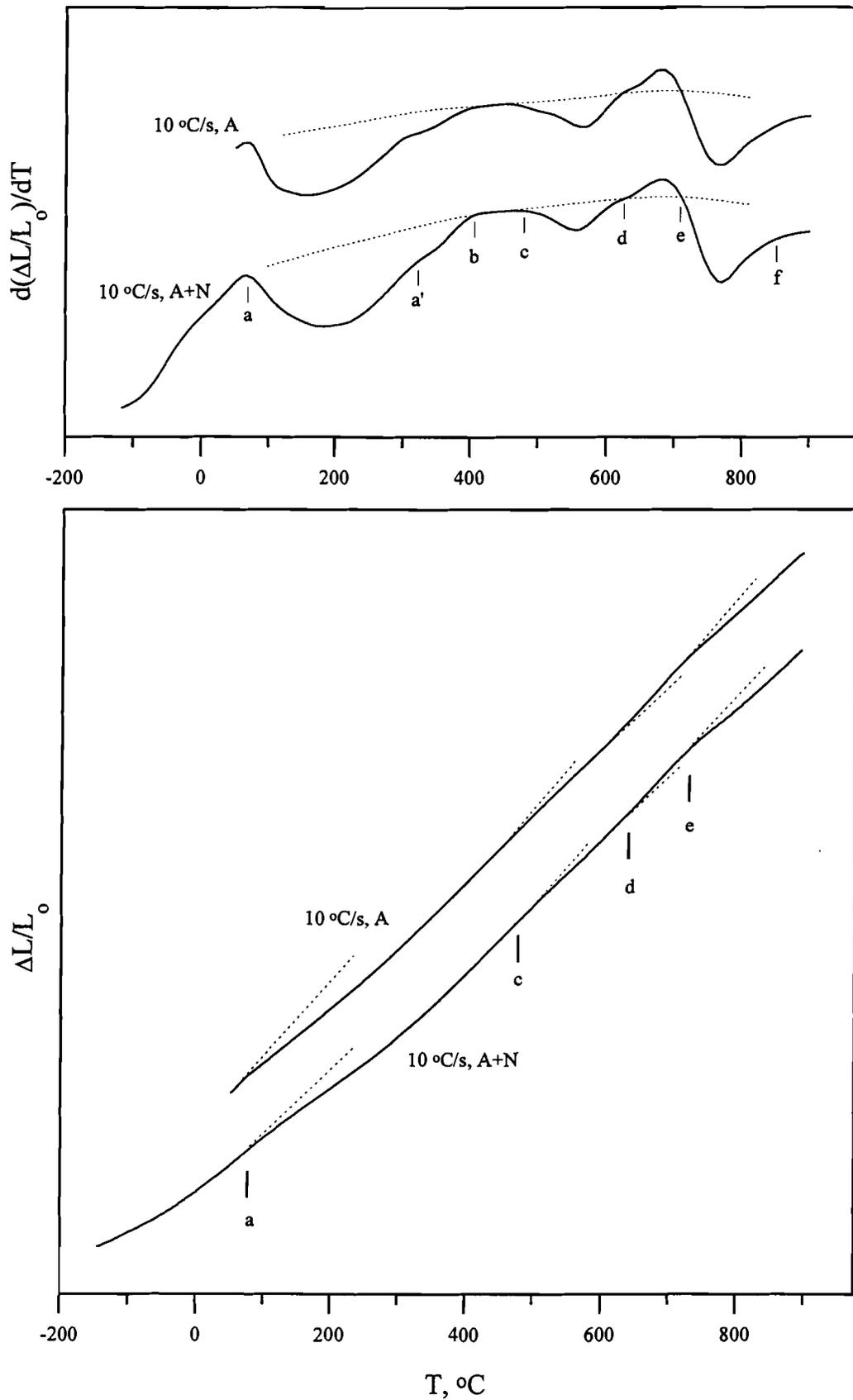


Fig. 3.50 - Comparação das curvas dilatométricas e respectivas curvas derivadas (em cima) para os estados de partida, A e A+N, obtidas no dilatômetro Adamel DT.1000.

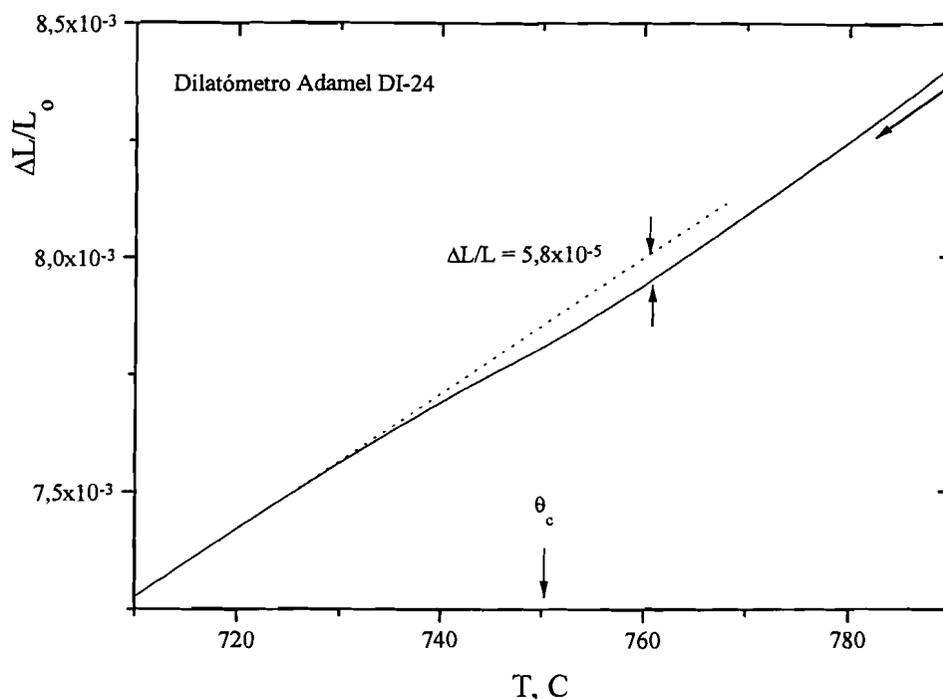


Fig. 3.51 - Expansão associada à transição paramagnética-ferromagnética observada, por dilatometria, no arrefecimento desde 790°C.

3.3.2.2 - Calorimetria

Os ensaios de calorimetria foram realizados com um equipamento de análise térmica diferencial (DTA), Rigaku modelo TAS 100, do laboratório de Cerâmica e Vidros do DCM da FCT. Com esse propósito, foram preparadas pequenas amostras do aço, com geometria aproximadamente cúbica (dimensão das arestas próxima de 5 mm). Antes dos ensaios de DTA, as amostras foram temperadas em água à temperatura ambiente (após austenitização de 15 minutos a 1050 °C, em ampolas de quartzo seladas sob vácuo). O estado de partida é equivalente ao designado por A'. Os resultados obtidos são apresentados na figura 3.52.

Tal como para os ensaios de dilatometria, assinalam-se os limites dos domínios de transformação por letras minúsculas (nomeadamente, a-b, b-c e c-d, para as três primeiras etapas de revenido). As transformações de mais alta temperatura são 'escondidas' pelo forte poder entálpico da transição de estados magnéticos do ferro (acentuada variação do calor específico com a proximidade da temperatura de Curie), pelo que não foi possível diferenciá-las. Verifica-se, como seria de esperar, um deslocamento ligeiro das transformações

para mais altas temperaturas, com o aumento da velocidade de aquecimento; a temperatura de Curie constitui, naturalmente, uma exceção. O aumento da velocidade de aquecimento conduziu também a uma mais acentuada diferenciação dos domínios de ocorrência das transformações.

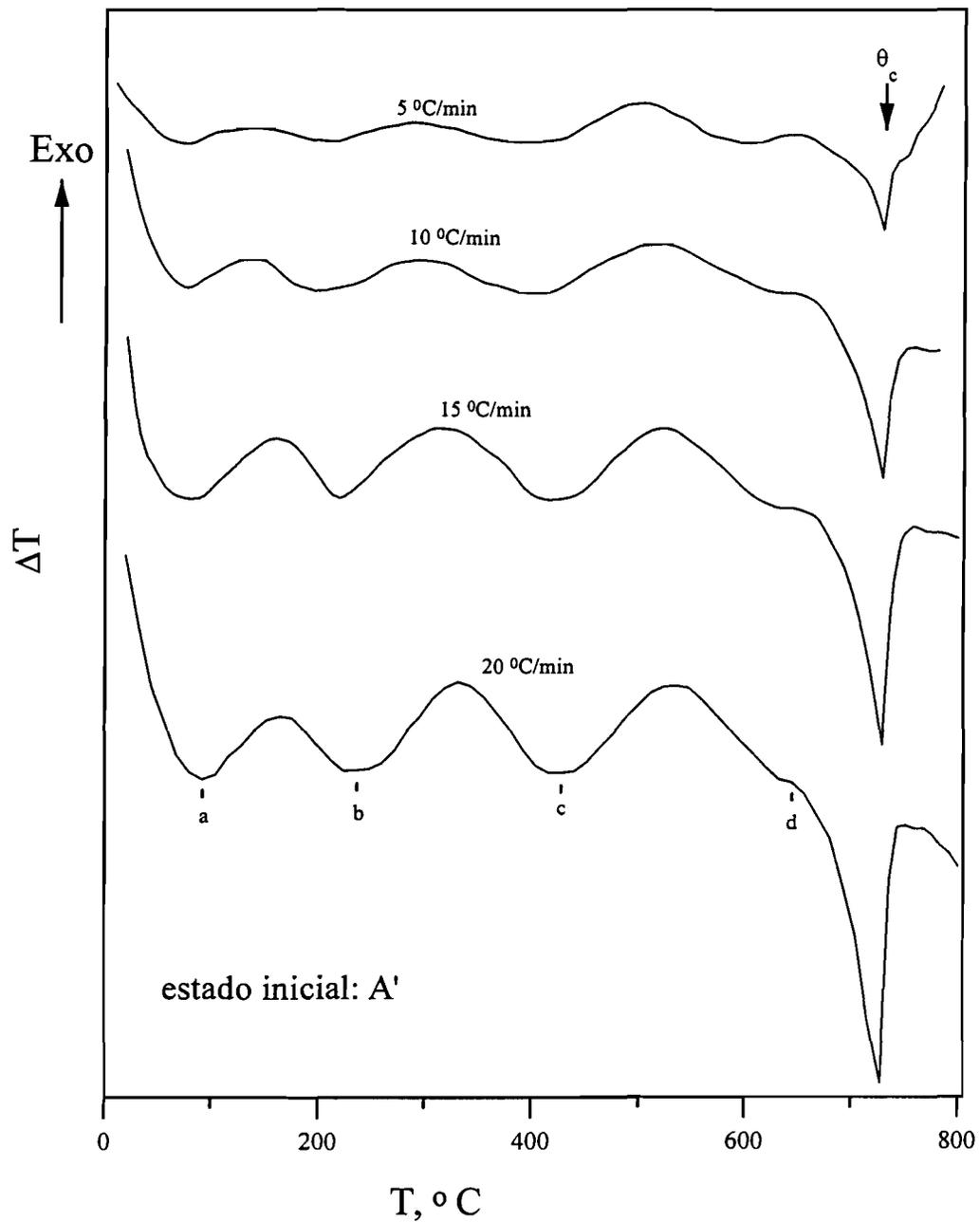


Fig. 3.52 - Curvas obtidas em DTA para o aquecimento de revenido de amostras temperadas.

As transformações cujos domínios foram assinalados (a-b, b-c e c-d) são, sem excepção, exotérmicas. Observa-se ainda uma pequena perturbação (próxima dos 650 °C) para os ensaios às menores velocidades de aquecimento; esta perturbação está provavelmente associada a uma transformação exotérmica; fazendo o paralelismo com os resultados dilatométricos esta perturbação seria atribuída à transformação ocorrente no domínio d-esses ensaios.

3.3.2.3 - Difracção de Raios X

Com o propósito de situar o aço quanto à sua trajectória de evolução no revenido foram finamente analisadas por difracção de raios X (radiação CuK_α , 50 kV/30 mA, varrimento $30^\circ < 2\theta < 90^\circ$ com passos de $\Delta 2\theta = 0,05^\circ$ e com 30 segundos de aquisição por ponto, num total de 10 horas por difractograma), amostras revenidas de 2 a 24 horas, às temperaturas de 450, 550 e 650 °C.

Tal como nas caracterizações anteriores, utilizaram-se amostras temperadas em água, após 15 minutos de manutenção a 1050 °C. Para este estudo foram só observadas amostras temperadas a 'sub-zero' (estado de têmpera, anterior ao revenido, definido por A'+N).

Verificou-se que uma identificação segura dos carbonetos só era possível nas amostras revenidas à temperatura mais alta (650°C). Para a identificação recorreu-se a resultados de difracção publicados, para os carbonetos mais frequentes nos aços, em 'fichas' JCPDS, (ver tabela F.1 do Anexo F). Observaram-se picos de difracção praticamente coincidentes aos tabelados para o Cr_7C_3 e $(\text{Fe,W})_6\text{C}$, ou seja, para carbonetos do tipo M_7C_3 e M_6C , respectivamente. Não se detectou, mesmo para os maiores tempos de manutenção, vestígios do carboneto M_{23}C_6 . Para uma identificação, complementar, dos picos de difracção desses carbonetos, foram também consideradas todas as possíveis linhas de difracção calculadas a partir dos dados respeitantes aos grupos espaciais e parâmetros de rede documentados para os mesmos ^[110].

Na figura 3.53 apresentam-se os difractogramas obtidos para as amostras revenidas 2, 8 e 24 horas a 650 °C. No topo de cada figura, representaram-se as intensidades relativas dos picos de difracção mais importantes, em função das posições angulares calculadas, para a

radiação $\text{CuK}\alpha$, de acordo com os valores tabelados ('fichas' JCPDS 3-980 e 11-550) para os carbonetos do tipo M_6C e M_7C_3 . Da análise comparativa desses difractogramas, há a salientar que:

- a distribuição de intensidades observada, relativa a cada um dos carbonetos, é razoavelmente concordante com a distribuição de intensidades tabeladas;

- a coincidência das posições angulares dos picos de difracção atribuídos ao M_7C_3 , relativamente aos valores tabelados, não é tão boa como a que é observada para o M_6C . Ocorre, além disso, uma variação angular dos picos com o tempo de revenido, sendo esta variação mais importante para o M_7C_3 ; a concordância das posições observadas com as tabeladas para o Cr_7C_3 melhora à medida que aumenta o tempo de revenido;

- as intensidades dos picos atribuídos ao M_6C variam bastante com o tempo de revenido, comparativamente às do M_7C_3 , sendo mesmo dificilmente detectados na amostra com 2 horas de permanência a 650 °C, o que já não sucede nas amostras sujeitas a tempos de revenido superiores;

- observa-se um pico para 2θ próximo de 37,5 ° que dificilmente pode ser atribuído aos carbonetos acima identificados. Essa posição angular coincide com a calculada a partir dos valores tabelados (ficha JCPDS 1-1159) para um de entre os 3 picos de maior intensidade do carboneto de vanádio, tipo M_4C_3 ; os restantes dois picos encontram-se sobrepostos a picos do Fe- α .

Tal como era esperado (de acordo com a revisão bibliográfica efectuada), estes resultados apontam, para uma cinética mais lenta do M_6C , relativamente ao M_7C_3 , além de um enriquecimento gradual deste último carboneto em Cr (por substituição parcial do Fe). Confirmam-se como carbonetos de equilíbrio, últimos na sequência de precipitação de revenido, o M_7C_3 , M_6C e M_4C_3 .

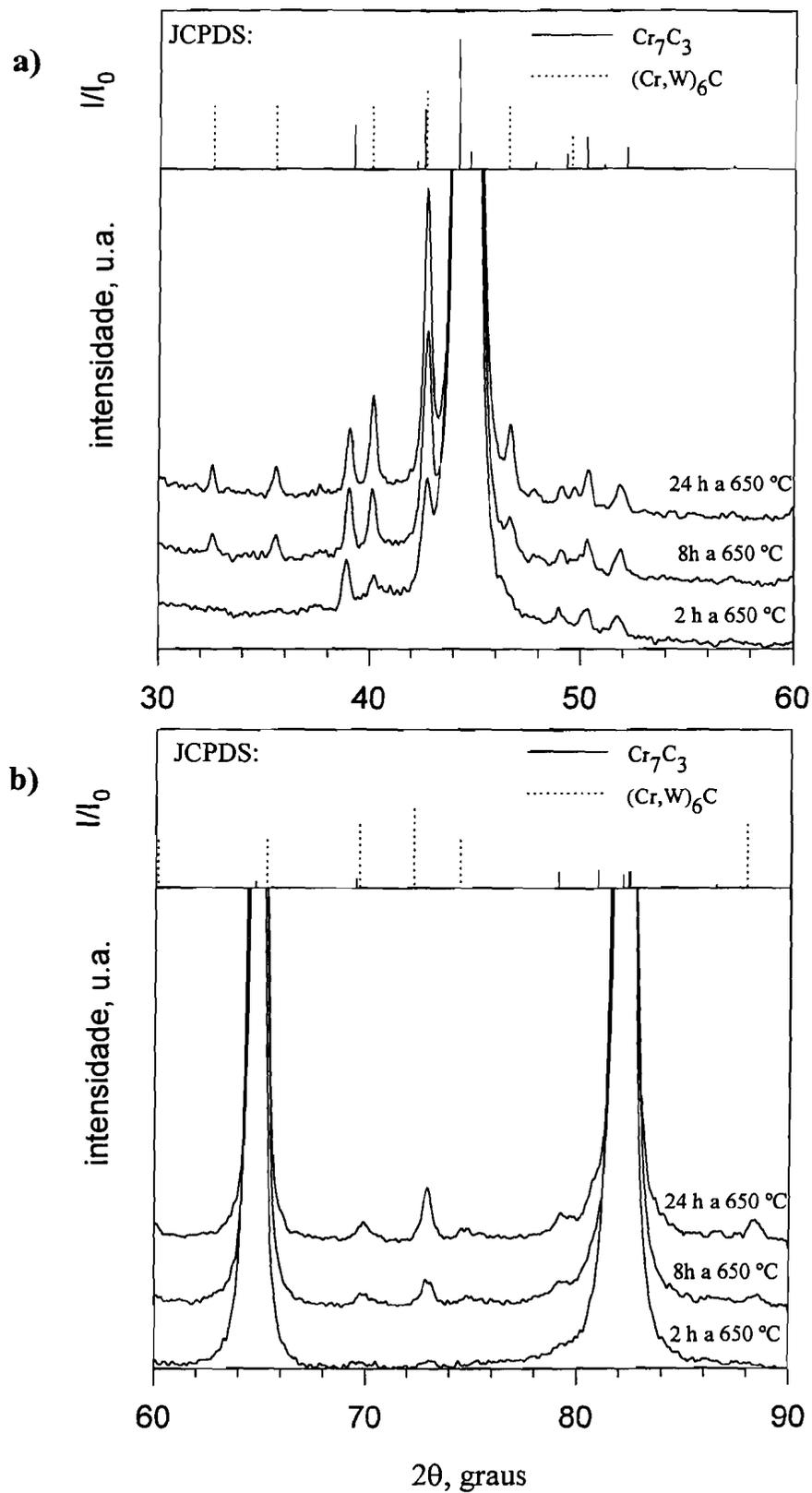


Fig. 3.53 - Diffractograma (radiação $CuK\alpha$) utilizado na identificação dos carbonetos constituintes do aço X 38 CrMoV 5 1 revenido, para diferentes tempos de manutenção a 650 °C: a) $30^\circ < 2\theta < 60^\circ$ e b) $60^\circ < 2\theta < 90^\circ$. Quadros superiores - posições angulares e intensidades relativas publicadas para os carbonetos assinalados.

3.3.2.4 - Microdurezas

Com o objectivo de traçar a curva de revenido do aço e, assim, concluir quanto ao domínio de temperaturas de endurecimento secundário realizaram-se ensaios de microdurezas Vickers (microdurómetro referido no ponto 3.1.3.4) em amostras revenidas a diferentes tempos e temperaturas. A gama de temperaturas escolhida situou-se entre 450 e 650 °C. O ciclo térmico de têmpera, precedente às manutenções de revenido, foi idêntico ao designado por A'+N nas situações anteriores.

Na figura 3.54 apresenta-se a evolução da dureza, com o tempo de revenido, para temperaturas próximas do domínio de endurecimento secundário em aços ligados. A curva para manutenções a 550 °C exibe, para tempos compreendidos entre as 2 e as 3 horas, um endurecimento significativo. Para o tratamento a 650 °C verificou-se um amaciamento rápido do aço. A 450 °C o aço apresenta uma dureza relativamente estável. Na figura 3.55 apresenta-se a curva de revenido obtida para manutenções de 2 horas. Esta foi complementada com dados experimentais para outras temperaturas.

Convém relembrar, para este tópico, alguns trabalhos pioneiros sobre o efeito dos elementos de liga no endurecimento secundário, tais como Irvine *et al.* ^[52] (para ligas ternárias Fe-C-X, sendo X=Mn, Ni, Cr, Mo, W, V e Ti), Honeycombe *et al.* ^[111] (para ligas Fe-Mo-C e Fe-V-C), Shempp *et al.* ^[112] (para aços com 5% de Cr e teores variáveis de Mo, V e Si), de Ronald *et al.* ^[39] (para ligas Fe-C-Cr, com diferentes teores de crómio) e, mais recentemente, de Garrison *et al.* ^[62] (para o efeito de modificações no teor de Si, Al e V em aços H13), bem como, de Nilson *et al.* ^[84] (para o estudo do efeito da temperatura de austenitização em aços H11 e H13), entre outros ^[31,51,59,113-114]. Os resultados destes autores, no que respeita a aços ao Cr, Mo e/ou V, indicam como temperatura de endurecimento secundário valores próximos dos 550°C. Nesses estudos os principais carbonetos promotores de endurecimento secundário são o Mo₂C ^[52,59,62,111] e o V₄C₃ ^[31,51-52,59,111] (os carbonetos de crómio só conduzem a um endurecimento em aços com teores de crómio superiores a 12 % ^[39,52])

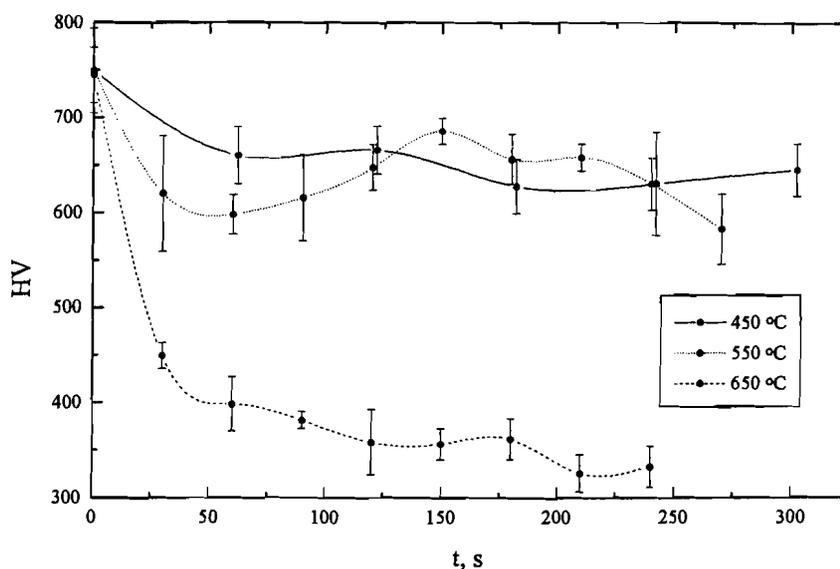


Fig. 3.54 - Evolução das durezas Vickers com o tempo a diferentes temperaturas de revenido do aço X 38 CrMoV 5 1 (intervalos de confiança calculados para 95%).

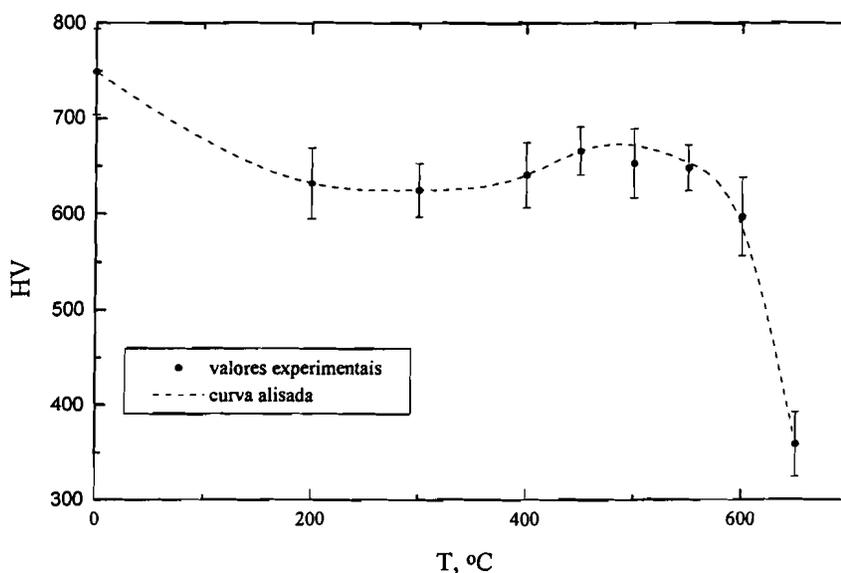


Fig. 3.55 - Curva de revenido obtida para o aço X 38 CrMoV 5 1.

Numa tentativa de identificar os carbonetos responsáveis pelo endurecimento secundário, observou-se por microscopia electrónica de transmissão (microscópio JEOL-JEM-100S da Universidade de Coimbra), um conjunto de lâminas finas* obtidas a partir de amostras revenidas a 550 °C. Não foi possível, contudo, resolver tais carbonetos (supostamente o M_4C_3 e o M_2C), dadas as reduzidas dimensões dos mesmos (inferiores a 0,1 μm , segundo Gumpel *et al.* [32,69], em observações realizadas sobre aços X 38 CrMoV 5 1). As

* Para o efeito recorreu-se a um equipamento Tenupol da Struers. O electrólito utilizado consistiu numa solução de *Ethylenglycol Mono-Butylether* com 5% de ácido perclórico (a 60%). A tensão aplicada foi de 55 V (resultando numa corrente, entre eléctrodos, próxima dos 80 mA)

imagens obtidas para os maiores tempos de revenido sugerem, no entanto, por comparação com microfotografias de outros autores ^[32,69,72], a existência de M_7C_3 (morfologia cubóide, próxima da globular quando não bem resolvido) e de M_3C coalescido (morfologia lamelar de contornos irregulares) a essa temperatura. Serve a figura 3.56 ara exemplificar essas observações.

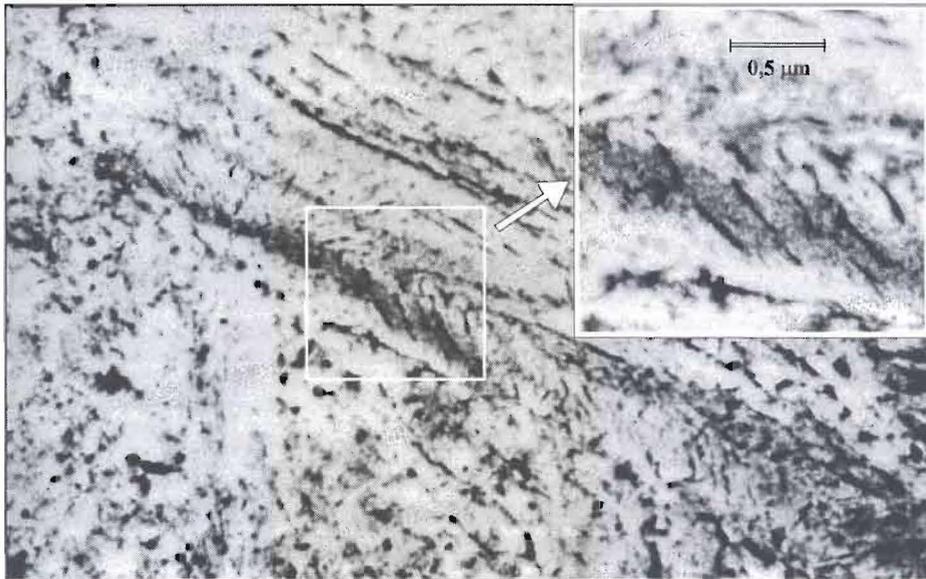


Fig. 3.56 - Imagem TEM de uma amostra sobre-revenida, 24 horas a 550 °C (no canto superior direito apresenta-se uma segunda imagem a maior ampliação da região central assinalada).

3.3.2.5 - Conclusões

Os resultados obtidos (pontos 3.3.2.1-4), bem como a revisão bibliográfica efectuada (a propósito da sequência de revenido no aço em estudo, figura 2.15), permitem uma identificação, relativamente segura, do que acontece durante o aquecimento das amostras temperadas. Para o efeito, acrescentem-se os trabalhos de Mittemeijer *et al.* ^[34,115-117] (classificação das três primeiras etapas de revenido segundo as variações volúmicas, entálpicas e de dureza, observadas em martensites Fe-C), de Kurdjumov ^[118] (em especial, os resultados de análise térmica em aços ao carbono) e de Cizeron *et al.* ^[93] (resultados dilatométricos referentes a um aço rápido temperado), entre outros ^[96,119]. Na tabela 3.17 resumem-se as principais observações e identificações conseguidas. A 4ª etapa de revenido foi dividida em duas ‘fases’.

Sinalização usada nas figuras	$\Delta V^{(1)}$	$\Delta H^{(2)}$	Descrição da ocorrência	Designação
a-b	-	-	Precipitação do carboneto- ϵ	1ª etapa
b-c	+	-	Decomposição da austenite residual	2ª etapa
c-d	-	-	Precipitação de cementite (M_3C)	3ª etapa
d-e	+	-	Precipitação de carbonetos secundários (V_4C_3 e M_2C)	4ª etapa (1ª 'fase')
e-f	-	?	Formação de carbonetos de equilíbrio (M_7C_3 e M_6C) + coalescência	4ª etapa (2ª 'fase')
θ_c	-	+	Reversível. Transição ferromagnética -paramagnética	Temperatura de Curie

(1) Variação volumica: + expansão e - contração.
(2) Entalpia: - exotérmica e + endotérmica.

Tab. 3.17 - Identificação das ocorrências observada no reaquecimento de amostras temperadas e respectivas designações.

Como já atrás foi referido, observou-se, em diferentes ensaios dilatométricos para a primeira etapa de revenido (respeitante ao segmento assinalado por a-b), uma 'perturbação' na evolução até então decorrente (cujo início é assinalado pelo ponto a' nas figuras 3.48 a 3.50). É pouco provável que esta seja uma consequência de heterogeneidades de composição do aço em estudo pois, nesse caso, perturbações semelhantes deveriam ser observadas nas restantes etapas. Outras explicações poderão ser a transição gradual do carboneto ϵ/η para precipitados, estrutural e estequiometricamente mais próximos da cementite (como revisto na secção 2.3.1) ou a transições de Curie respeitantes a carbonetos presentes no estado temperado.

Os resultados experimentais permitiram, por outro lado, esboçar o diagrama temperatura-tempo (figura 3.57) das etapas de revenido do aço (registadas por aquecimento a velocidade constante). Para esse efeito, recorreu-se aos resultados dilatométricos (colecção mais vasta de dados a diferentes velocidades, figuras 3.48 a 3.50), excepto para a etapa de decomposição da austenite residual; para essa etapa, preferiu-se, pelas mesmas razões, os resultados obtidos por análise térmica (figura 3.52). Convém assinalar que as temperaturas observadas por DTA apresentam desvios, por vezes significativos (± 30 °C), relativamente às temperaturas registadas dilatometricamente. Dada a significativa sobreposição de trans-

formações, optou-se por quantificar, unicamente, as condições temperatura-tempo para a velocidade máxima de transformação, associadas a cada etapa de revenido nas condições experimentadas. Os resultados para o intervalo de velocidades experimentadas apresentam um andamento aproximadamente linear para uma representação T versus $\log t$.

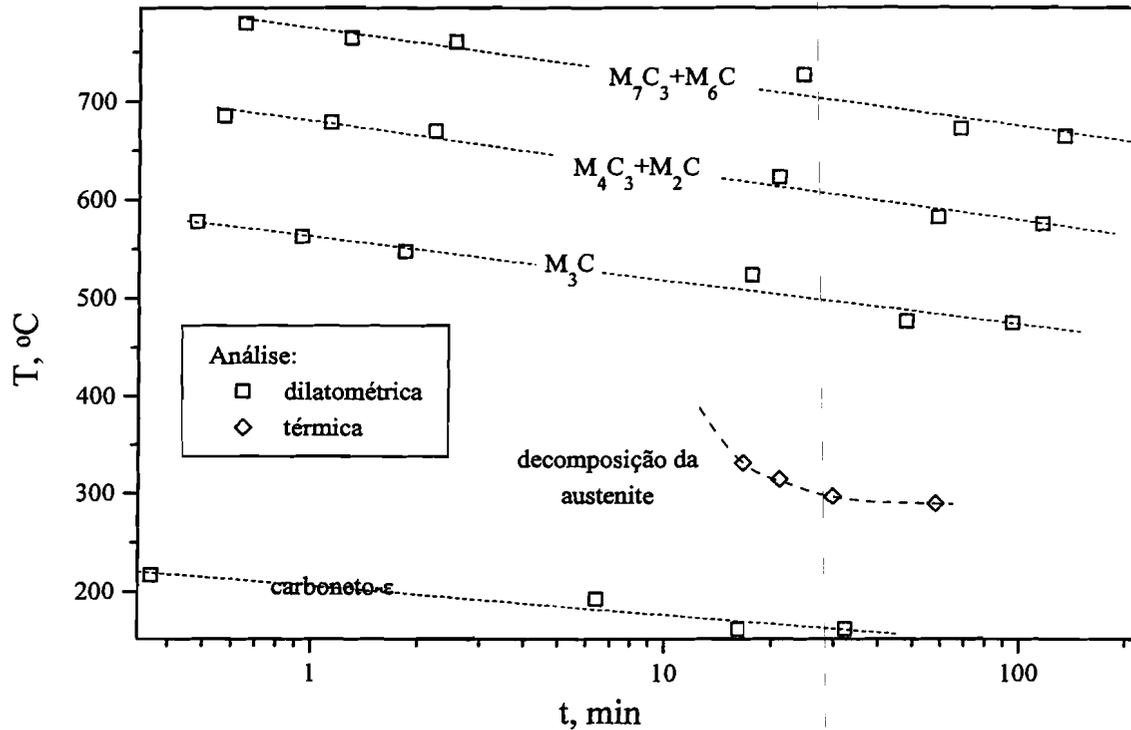


Fig. 3.57 - Diagrama para a sequência de transformações por revenido a velocidade de aquecimento constante. Os valores representados referem-se às condições registadas para a velocidade máxima da respectiva ocorrência.

3.3.3 - Estudo das variações dimensionais

Os ensaios dilatométricos efectuados permitem fazer uma estimativa das variações dimensionais associadas a cada etapa de revenido. Nos pontos seguintes iremos tentar (quando possível) quantificar as variações dimensionais observadas e confrontá-las com previsões teóricas (idealizadas). Estas serão baseadas em considerações suportadas nos dados cristalográficos recolhidos para as fases intervenientes. Para esse efeito, convém à partida distinguir duas situações: i) as precipitações em que os elementos de liga pouco ou nada intervêm, daquelas ii) em que são esperadas importantes variações na concentração de elementos de liga na matriz (ferrítica ou martensítica) com a precipitação. Assim, para a

primeira situação iremos considerar, à partida, a 1ª e a 3ª etapa de revenido (ir-se-á ignorar a decomposição de austenite residual, associada à 2ª etapa de revenido) e, para a segunda situação, as diferentes transformações conducentes à formação dos carbonetos de liga esperados na sequência de precipitação do aço em questão.

3.3.3.1 - Precipitação dos carbonetos de ferro

Iniciaremos o estudo proposto com a análise da precipitação do carboneto- ϵ/η e da cementite (que será definida como fase θ -Fe₃C, de modo a não se confundir com o carboneto de transição, representado pela fórmula ϵ/η -Fe_yC).

3.3.3.1.a) Resultados (quantitativos)

Para facilitar a comparação entre as extensões de precipitação, os valores obtidos foram extrapolados para a temperatura ambiente (25 °C), conforme se exemplifica na figura 3.58 (com uma das curvas dilatométricas obtida experimentalmente). Esta metodologia ignora a dependência do coeficiente de dilatação do aço com a temperatura e a composição [98,120-121].

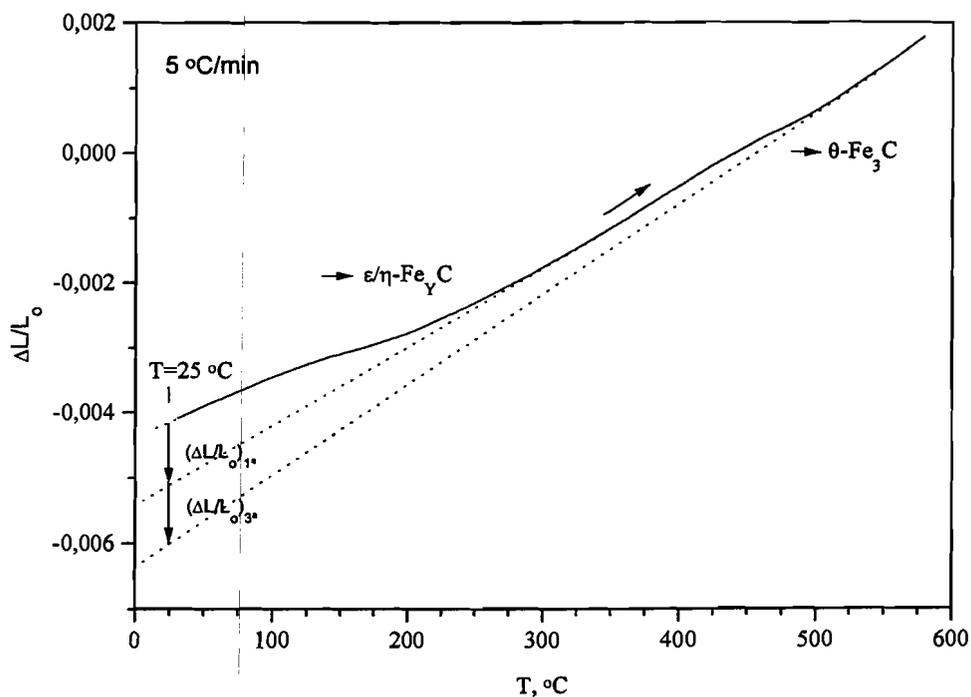


Fig. 3.58 - Exemplificação do processo gráfico utilizado na determinação das extensões de precipitação observadas no revenido, medidas a 25 °C.

Para o efeito, foram só considerados os ensaios realizados sobre amostras temperadas a 'sub-zero' (estado A+N ou A'+N). Para os ensaios efectuados no dilatómetro DI-24, verificou-se que a duplicação da velocidade de 5 para 10 °C/min não conduzia a diferenças dimensionais significativas. Por esse motivo, consideram-se os valores médios das extensões para cada uma das precipitações. Por outro lado, para os ensaios no dilatómetro DT.1000, verificou-se uma significativa dispersão de resultados, mesmo para os ensaios realizados à mesma velocidade de aquecimento; essa dispersão de resultados foi imputada às flutuações de composição química do aço. Assim, de entre estes últimos ensaios, foi unicamente considerado o ensaio com a extensão (correspondente à precipitação do carboneto ϵ/η) mais próxima da obtida a baixas velocidades de aquecimento. Na tabela 3.18, resumem-se esses resultados.

	1ª etapa	3ª etapa
5-10 °C/min	- 0,10	-0,09
10 °C/s	-0,10 ⁽¹⁾	-0,03
(1) foi escolhido o ensaio com a extensão mais próxima de -0,10		

Tab. 3.18 - Extensões experimentais (%), para as 1ªs etapas de revenido (valores a 25 °C).

Observando os resultados apresentados na tabela 3.18, destaca-se a diferença entre as extensões de precipitação da cementite (3ª etapa de revenido). Esta é, no ensaio dilatométrico realizado a maior velocidade de aquecimento (10 °C/s), significativamente inferior ao valor médio obtido para os ensaios a menores velocidades (5 e 10 °C/min). Uma explicação para esta diferença poderá residir no menor grau de substituição de Fe por Cr na cementite, para o ensaio efectuado a maior velocidade. Sabe-se^[122], que o parâmetro de rede da ferrite diminui, significativamente, com a diminuição do teor de Cr em solução. Na cementite essa substituição conduz, por outro lado, a uma ligeira contracção^[123]. Os resultados dilatométricos da figura 3.49 reflectem esse comportamento (menor substituição com o aumento da velocidade de aquecimento).

3.3.3.1.b) - Previsões (quantitativas)

Para a previsão das variações dimensionais associadas à precipitação do carboneto ϵ/η e, posteriormente, da cementite (carboneto θ -Fe₃C), há que ter em conta as variações resultantes do prévio envelhecimento da martensite, a temperaturas próximas da ambiente (como referido na secção 2.3.1). Recorde-se que o envelhecimento da martensite pode resultar

numa segregação de carbono entre 0,1 e 0,2 %C (0,46 a 0,92 at. %C). Verifica-se que este fenómeno conduz a uma significativa contracção da matriz martensítica ^[34-35,124-126]. Por outro lado, sabe-se que o carbono segregado não toma parte na precipitação do carboneto ϵ/η ^[34] e que a 3ª etapa de revenido termina com a precipitação de praticamente todo o carbono em cementite (a solubilidade do carbono na ferrite é muito reduzida). Deste modo, para a presente análise serão consideradas as seguintes reacções:



onde α' e α'_s representam, respectivamente, a matriz martensítica não envelhecida e envelhecida. Por outro lado, α_s e α referem-se, respectivamente, à matriz ferrítica incorporando ou não o carbono segregado. Quanto ao parâmetro estequiométrico 'y' do carboneto ϵ/η , este deverá situar-se entre 2 e 3 (carboneto $\epsilon\text{-Fe}_3\text{C}$ segundo Jack ^[42], $\eta\text{-Fe}_2\text{C}$ segundo Nagakura *et al.* ^[119,127-128] e $\epsilon/\eta\text{-Fe}_9\text{C}_4$ segundo Génim ^[43,129]).

Para efeitos de cálculo, iremos tomar como base, uma amostragem de 100 átomos para o aço em estudo (cuja composição média foi apresentada na tabela 3.1). Os quadros seguintes (tabelas 3.19 a 3.22) apresentam a distribuição atómica dos elementos (n_i para cada elemento isoladamente e n_M para a soma dos elementos metálicos), por fase interveniente. Nesses quadros é incluído o volume por átomo de metal para cada uma das fases (v_k), bem como, o volume da respectiva fase para a amostragem considerada ($V_k = v_k \cdot n_M$). Para as soluções sólidas o valor de v_k foi determinado com base no parâmetro de rede da célula cristalina, afectado pela sua composição química (percentagens atómicas apresentadas, nesses quadros, entre parêntesis). Os parâmetros de rede considerados foram obtidos recorrendo aos dados cristalográficos apresentados no Anexo F. Refira-se que esses dados são relativos a medições à temperatura ambiente. A tabela 3.19 é reservada para a estrutura de partida, considerada a mesma nas reacções propostas: a fase α' . Nas tabelas 3.20 a 3.22 são indicados os valores obtidos para os produtos de cada uma dessas reacções. Para o envelhecimento da martensite (reacção 3.13a) e para a precipitação do carboneto ϵ/η (reacção 3.13b), verificou-se que as variações dimensionais mais próximas das obtidas experimentalmente eram conseguidas

considerando uma segregação de 0,1 %C (0,463 at. %) e para o carboneto ϵ ou η a fórmula Fe_2C ($y=2$). Por esse motivo, os valores indicados nas tabelas 3.20 e 3.21 vêm referidos a essas quantidades.

	n_C	n_{Cr}	n_{Mo}	n_V	n_{Si}	n_{Mn}	n_{Fe}	n_M	v_k	V_k
α'	1,73 (1,73)	5,25 (5,25)	0,71 (0,71)	0,45 (0,45)	2,10 (2,10)	0,34 (0,34)	89,43 (89,43)	98,27	12,019	1181,1

Tab. 3.19 - Distribuição atômica dos elementos na fase-mãe, α' e os respectivos volumes (em \AA^3). Entre parêntesis, indica-se a composição química, em at. %, dessa fase (considerada igual à composição da liga).

	n_C	n_{Cr}	n_{Mo}	n_V	n_{Si}	n_{Mn}	n_{Fe}	n_M	v_k	V_k
α'_s	1,26 ⁽¹⁾ (1,27)	5,25 (5,27)	0,71 (0,71)	0,45 (0,45)	2,10 (2,11)	0,34 (0,34)	89,43 (89,85)	98,27	11,981	1177,5

(1) átomos de carbono não segregados (1,727-0,463 \approx 1,26)

Tab. 3.20 - Distribuição atômica dos elementos na fase-produto para a reacção 3.13a e respectivos volumes (\AA^3). Entre parêntesis, indica-se a composição química (at. %) dessa fase.

	n_C	n_{Cr}	n_{Mo}	n_V	n_{Si}	n_{Mn}	n_{Fe}	n_M	v_k	V_k
$\epsilon\text{-Fe}_2\text{C}$	1,26	-	-	-	-	-	2,53	2,53	14,283	36,1
$\eta\text{-Fe}_2\text{C}$	1,26	-	-	-	-	-	2,53	2,53	14,371	36,3
α_s	0 ⁽¹⁾ (0)	5,25 (5,48)	0,71 (0,74)	0,45 (0,47)	2,10 (2,19)	0,34 (0,35)	86,90 (90,76)	95,75	11,881	1137,6

(1) átomos de carbono não segregados

Tab. 3.21 - Distribuição atômica dos elementos nas fases-produto para a reacção 3.13b (considerando, alternativamente, a precipitação de ϵ e η) e respectivos volumes (em \AA^3). Entre parêntesis, indica-se a composição química (em at. %) da solução sólida.

	n_C	n_{Cr}	n_{Mo}	n_V	n_{Si}	n_{Mn}	n_{Fe}	n_M	v_k	V_k
$\theta\text{-Fe}_3\text{C}$	1,73	-	-	-	-	-	5,18	5,18	12,948	67,1
α	0 (0)	5,25 (5,64)	0,71 (0,76)	0,45 (0,48)	2,10 (2,25)	0,34 (0,36)	84,25 (90,50)	93,09	11,885	1106,4

Tab. 3.22 - Distribuição atômica dos elementos nas fases-produto para a reacção 3.13c e respectivos volumes (em \AA^3). Entre parêntesis, indica-se a composição química (em at. %) da solução sólida.

Os volumes (V_k) obtidos para as diferentes fases permitem fazer uma estimativa das variações volúmicas para cada uma das reacções, bem como, por diferença entre estas, da variação volúmica entre a 1ª e 3ª etapas de revenido. Na tabela seguinte (tab. 3.23) resumem-se as variações volúmicas calculadas (em valores percentuais).

reação 3.13a	reação 3.13b	reação 3.13c
-0,31	-0,63 ou -0,61 ⁽¹⁾	-0,64
	1ª etapa	3ª etapa
	-0,33 ou -0,31 ⁽¹⁾	-0,01 ou -0,03 ⁽¹⁾
	($\Delta L/L_0 \approx -0,11 \%$)	($\Delta L/L_0 \approx -0,01 \%$)

(1) valores deduzidos considerando a precipitação de ϵ ou η , respectivamente.

Tab. 3.23 - Variações volúmicas (%) estimadas para as reacções consideradas (para a 1ª e 3ª etapa de revenido, incluem-se as extensões médias associadas).

Dos resultados obtidos para as 1ª etapas de revenido, apresentadas na tabela 3.23, pode-se concluir que:

- a inclusão do envelhecimento da martensite no cálculo, concretamente o efeito da segregação de carbono, é importante (variação dimensional muito significativa);
- considerar no cálculo para o carboneto de transição, a estrutura identificada para ϵ (hexagonal) ou para η (ortorrômbica), conduz a resultados muito próximos;
- as variações dimensionais previstas para a 1ª etapa de revenido são significativamente superiores às deduzidas para a 3ª etapa.

Comparando os valores teóricos (tabela 3.23) com os valores médios experimentais (tabela 3.18), verifica-se que estes são, para a 1ª etapa de revenido, aproximadamente concordantes. Para a 2ª etapa de revenido os valores teóricos são significativamente inferiores. Esta diferença poderá ser explicada com base numa maior substituição do Fe por Cr na cementite (mais importante para as menores velocidades de aquecimento). Para esse efeito, iremos repetir os cálculos realizados para a reacção 3.13c, considerando a situação extrema de uma cementite θ -Cr₃C. O balanço atómico (para 100 átomos), tal como atrás descrito, é apresentado na tabela 3.24.

	n _C	n _{Cr}	n _{Mo}	n _V	n _{Si}	n _{Mn}	n _{Fe}	n _M	v _k	V _k
θ -Cr ₃ C	1,73	5,18	-	-	-	-	-	5,18	12,948	67,1
α	0	0,07	0,71	0,45	2,10	0,34	89,43	93,09	11,821	1100,5
	(0)	(0,07)	(0,76)	(0,48)	(2,25)	(0,36)	(96,06)			

Tab. 3.24 - Distribuição atómica dos elementos nas fases-produto para a reacção 3.13c e respectivos volumes (em Å³), considerando θ -Cr₃C. Entre parêntesis, indica-se a composição química (em at. %) da solução sólida.

A variação volúmica para a reacção 3.13c é agora de -1,14 %. Daqui resulta para a 3ª etapa de revenido uma variação volúmica de -0,52 %, ou seja, uma extensão de precipitação máxima de -0,17 %. Deste modo, conclui-se que a substituição do Fe por Cr na cementite, pode explicar os valores observados para o aço em estudo.

3.3.3.2 - Precipitação dos carbonetos de liga

Iremos agora abordar a questão da precipitação, a mais altas temperaturas, dos carbonetos de liga. Para este estudo convém ter presente a sequência de precipitação considerada para o aço (ver ponto 3.3.2.5).

3.3.3.2.a) - Resultados (qualitativos)

Na gama de temperaturas de precipitação dos carbonetos de liga há uma significativa sobreposição de ocorrências (diferentes precipitações concorrentes, a que se soma o efeito de magnetoestricção da transição de Curie). Além disso, estas precipitações ocorrem a altas temperaturas, após significativas alterações estruturais (a extrapolação para 25 °C seria irrealista). Deste modo, limitaremos esta análise a uma abordagem semi-quantitativa.

Dilatometricamente, a 4ª etapa de revenido (precipitação de carbonetos de liga) caracteriza-se por uma fase inicial onde ocorre uma ligeira expansão (associada aos carbonetos responsáveis pelo endurecimento secundário), seguida de uma significativa contracção a mais altas temperaturas (amaciamento). Ou seja, de acordo com a sequência de precipitação apresentada, a 1ª 'fase' da 4ª etapa (formação de M_4C_3 e M_2C , carbonetos ricos em V e Mo, respectivamente) deverá conduzir a uma expansão; por outro lado, a 2ª 'fase' (precipitação de M_7C_3 e M_6C , carbonetos ricos em Cr e Mo, respectivamente), estará associada a uma importante contracção.

3.3.3.2.b) - Previsões (quantitativas)

Tal como efectuado para a 1ª e 3ª etapa de revenido, ir-se-á tentar prever as variações dimensionais associadas à precipitação dos elementos de liga. Dada a complexidade de

reações foram consideradas as seguintes simplificações:

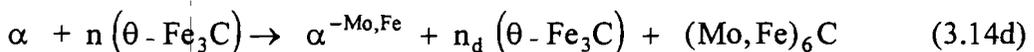
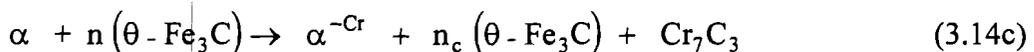
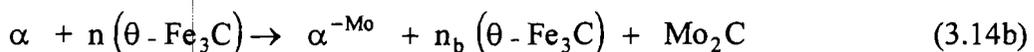
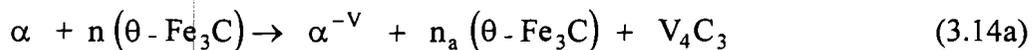
- para a estrutura de partida considera-se que todo o carbono está combinado na cementite $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$; a matriz será considerada ferrítica, contendo todos os elementos de liga em solução;

- todo o V e Mo combinam-se, com o carbono necessário, para formar V_4C_3 e Mo_2C , respectivamente, reduzindo assim a quantidade de $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ existente na estrutura de partida;

- o carboneto Cr_7C_3 formar-se-á na proporção de $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$, sobrando da precipitação de V_4C_3 e Mo_2C (no balanço final toda a cementite foi transformada nesses carbonetos);

- para a transformação $\text{M}_2\text{C} \rightarrow \text{M}_6\text{C}$, considerou-se que todo o Mo_2C será transformado em $(\text{Mo,Fe})_6\text{C}$ (ou seja, a insuficiência de Mo para a completa transformação, é compensada com Fe retirado da matriz).

As reações consideradas serão então:



representando α a ferrite de partida, α^m a ferrite empobrecida no elemento m, $n(\theta\text{-Fe}_3\text{C})$ a quantidade inicial de cementite e $n_i(\theta\text{-Fe}_3\text{C})$ a quantidade de cementite sobrando na reação i. Note-se que, de acordo com as simplificações introduzidas, ter-se-á $n_c = 2n - n_a - n_b$ e $n_b = n_d$. Nos quadros seguintes (tabelas 3.25 a 3.29), resumem-se os balanços atômicos (para 100 átomos), bem como, os volumes determinados para as respectivas fases. No primeiro destes quadros, tabela 3.25, apresentam-se os valores considerados para a estrutura de partida (ferrite e cementite). Nos restantes quadros indicam-se os valores obtidos para os produtos das respectivas reações.

	n_C	n_{Cr}	n_{Mo}	n_V	n_{Si}	n_{Mn}	n_{Fe}	n_M	v_k	V_k
$n \cdot (\theta\text{-Fe}_3\text{C})$	1,73	-	-	-	-	-	5,18	5,18	12,948	67,1
α	0	5,25	0,71	0,45	2,10	0,34	84,25	93,09	11,885	1106,4
	(0)	(5,64)	(0,76)	(0,48)	(2,25)	(0,36)	(90,50)			

Tab. 3.25 - Distribuição atômica dos elementos para a estrutura de partida nas reacções 3.14a a 3.14d, e respectivos volumes (em Å^3). Entre parêntesis, indica-se a composição química (em at. %) da solução sólida.

	n_C	n_{Cr}	n_{Mo}	n_V	n_{Si}	n_{Mn}	n_{Fe}	n_M	v_k	V_k
V_4C_3	0,34	-	-	0,45	-	-	-	0,45	17,998	8,1
$n_a \cdot (\theta\text{-Fe}_3\text{C})$	1,39	-	-	-	-	-	4,17	4,17	12,948	54,0
α^V	0	5,25	0,71	0	2,10	0,34	85,26	93,66	11,877	1112,3
	(0)	(5,60)	(0,76)	(0)	(2,24)	(0,36)	(91,04)			

Tab. 3.26 - Distribuição atômica dos elementos nas fases-produto para a reacção 3.14a e respectivos volumes (em Å^3). Entre parêntesis, indica-se a composição química (em at. %) da solução sólida.

	n_C	n_{Cr}	n_{Mo}	n_V	n_{Si}	n_{Mn}	n_{Fe}	n_M	v_k	V_k
Mo_2C	0,36	-	0,71	-	-	-	-	0,71	18,606	13,2
$n_b \cdot (\theta\text{-Fe}_3\text{C})$	1,37	-	-	-	-	-	4,11	4,11	12,948	53,3
α^{Mo}	0	5,25	0	0,45	2,10	0,34	85,32	93,45	11,848	1107,2
	(0)	(5,61)	(0)	(0,48)	(2,25)	(0,36)	(91,30)			

Tab. 3.27 - Distribuição atômica dos elementos nas fases-produto para a reacção 3.14b e respectivos volumes (em Å^3). Entre parêntesis, indica-se a composição química (em at. %) da solução sólida.

	n_C	n_{Cr}	n_{Mo}	n_V	n_{Si}	n_{Mn}	n_{Fe}	n_M	v_k	V_k
Cr_7C_3	1,03	2,41	-	-	-	-	-	2,41	13,670	33,0
$n_c \cdot (\theta\text{-Fe}_3\text{C})$	0,69	-	-	-	-	-	2,08	2,08	12,948	26,9
α^{Cr}	0	2,84	0,71	0,45	2,10	0,34	87,35	93,78	11,820	1108,5
	(0)	(3,02)	(0,76)	(0,48)	(2,24)	(0,36)	(93,14)			

Tab. 3.28 - Distribuição atômica dos elementos nas fases-produto para a reacção 3.14c e respectivos volumes (em Å^3). Entre parêntesis, indica-se a composição química (em at. %) da solução sólida.

	n_C	n_{Cr}	n_{Mo}	n_V	n_{Si}	n_{Mn}	n_{Fe}	n_M	v_k	V_k
$(Mo,Fe)_6C$	0,36	-	0,71	-	-	-	1,42	2,13	14,016	29,9
$n_d \cdot (\theta\text{-Fe}_3\text{C})$	1,37	-	-	-	-	-	4,11	4,11	12,948	53,3
$\alpha^{Mo,Fe}$	0	5,25	0	0,45	2,10	0,34	83,89	92,03	11,849	1090,5
	(0)	(5,70)	(0)	(0,49)	(2,28)	(0,37)	(91,16)			

Tab. 3.29 - Distribuição atômica dos elementos nas fases-produto para a reacção 3.14d e respectivos volumes (em Å^3). Entre parêntesis, indica-se a composição química (em at. %) da solução sólida.

Os volumes calculados permitem fazer uma estimativa das variações dimensionais associadas a cada uma das reacções (3.14a a 3.14d). Por outro lado, combinando esses

resultados é possível determinar as variações esperadas para a precipitação dos carbonetos responsáveis pelo endurecimento secundário (1ª 'fase' da 4ª etapa de revenido), bem como, para a formação dos carbonetos finais da sequência de precipitação (2ª 'fase' dessa etapa). Esses resultados são resumidos na tabela 3.30. Os valores deduzidos estão em concordância com as determinações experimentais (ligeira expansão para a 1ª 'fase' da 4ª etapa, seguida de uma significativa contracção para a 2ª 'fase' dessa etapa). Acrescente-se que a transformação $M_2C \rightarrow M_6C$, de acordo com os pressupostos considerados, conduz a uma extensão quase nula.

$Fe_3C \rightarrow V_4C_3$ (eq. 3.14a)	$Fe_3C \rightarrow Mo_2C$ (eq. 3.14b)	$Fe_3C \rightarrow Cr_7C_3$ (eq. 3.14c)	$Mo_2C \rightarrow M_6C$ (eqs. 3.14b,d)
0,08	0,02	-0,43	-0,01
1ª 'fase'		2ª 'fase'	
0,10		-0,44	
($\Delta L/L_0 \approx 0,03\%$)		($\Delta L/L_0 \approx -0,15\%$)	

Tab. 3.30 - Variações volúmicas (%) estimadas para as precipitações de carbonetos de liga (para cada uma das 'fases' da 4ª etapa de revenido, incluem-se as extensões médias associadas).

3.3.3.3 - Comportamento no revenido dos provetes A1 e A2

Vimos no sub-capítulo anterior (3.2) que o provete denominado de A1 apresentava, relativamente ao provete A2, um teor em carbono inferior em cerca de -0,1 %. Com o objectivo de analisar o efeito dessa diferença nas variações dimensionais de revenido, iremos determinar os valores experimentais, com base nas respectivas curvas dilatométricas, bem como calcular as variações teóricas esperadas. Essa comparação será limitada à 1ª etapa de revenido, dado ser aquela em que os elementos de liga pouco ou nada intervêm. As curvas dilatométricas, referentes ao aquecimento de revenido dos provetes A1 e A2, são apresentadas na figura 3.59. As extensões de precipitação determinadas foram, respectivamente, de -0,077 % e -0,104 %. O efeito teórico de variações no teor de carbono foi calculado, para diferentes teores desse elemento, em redor do valor médio do aço (0,38 %C). Com esse propósito seguiu-se uma metodologia semelhante à descrita na alínea 3.3.3.1.b. Essas estimativas permitiram traçar a curva teórica para esse efeito. Na figura 3.60 compara-se essa curva com os resultados experimentais. Verifica-se que a diferença em teores de carbono, estimada por este método, é próxima da prevista no sub-capítulo 3.2.

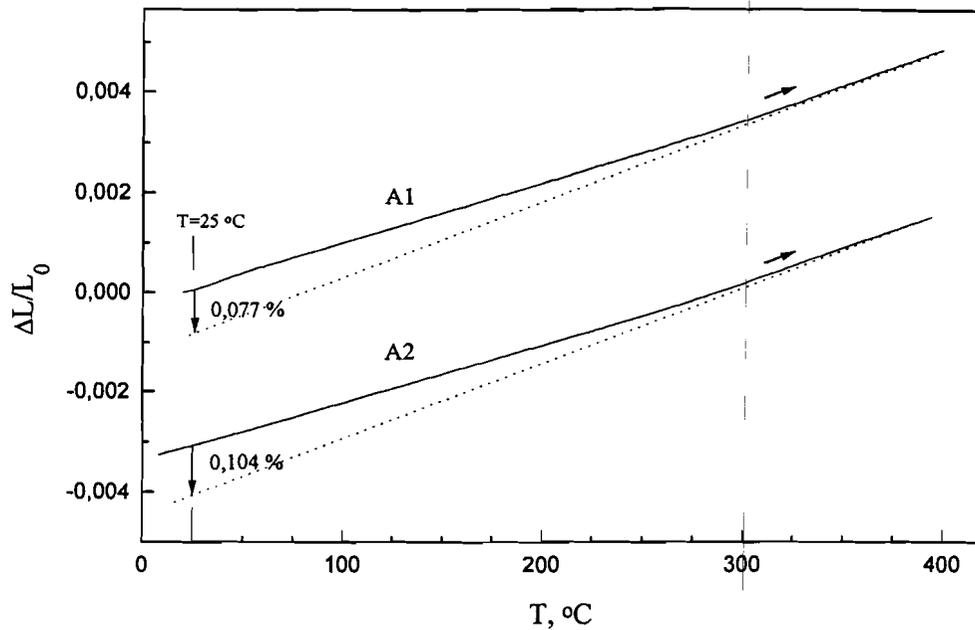


Fig. 3.59 - Determinação das extensões de transformação nos provetes A1 e A2, a 25°C , para a 1ª etapa de revenido, com base nas respectivas curvas dilatométricas.

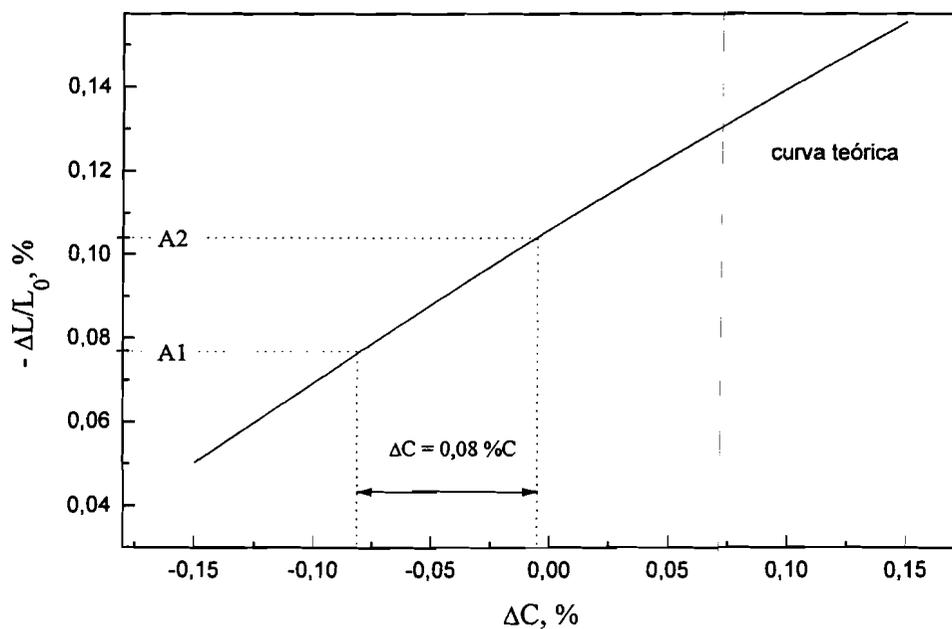


Fig. 3.60 - Curva teórica da variação das extensões de precipitação, relativas à 1ª etapa de revenido, em função do desvio do teor de carbono, relativamente ao teor médio de 0,38 %. Estão referenciados sobre a escala $\Delta L/L_0$ os valores correspondentes aos ensaios dos provetes A1 (-0,077%) e A2 (-0,104 %).

3.3.3.4 - Discussão

O cálculo das variações volúmicas, aplicado à sequência de revenido esperada para o aço em questão, permitiu uma melhor compreensão do comportamento dilatométrico observado no aquecimento de revenido desse aço. Nomeadamente, pôs em evidência a importância que assume a substituição do Fe por Cr na cementite (em especial, nos ensaios realizados a baixas velocidades de aquecimento). Permitiu também atribuir a ligeira expansão observada (a mais altas temperaturas) à precipitação dos carbonetos secundários, e associar a significativa contração que se segue, à precipitação dos carbonetos finais da sequência (em especial, do M_7C_3). O cálculo, aplicado ao efeito de variações no teor médio de carbono (realizado exclusivamente para a precipitação do carboneto ϵ/η), ajudou a explicar as diferentes variações dimensionais registadas entre os provetes dilatométricos ensaiados (nomeadamente, para os provetes A1 e A2).

Nos cálculos efectuados, ignorou-se o efeito do silício e o efeito cruzado dos elementos de liga, além do efeito de eventuais tensões residuais de têmpera, no parâmetro de rede das soluções sólidas envolvidas (martensite e ferrite). Paralelamente, aos cálculos efectuados, analisou-se o efeito desse parâmetro nas estimativas volúmicas. Verificou-se que uma variação de 0,01 Å (inferior a 0,5 %) no parâmetro de rede da martensite conduzia a desvios relativos, para as variações volúmicas calculadas durante as primeiras etapas de revenido, próximos de 10 % (para esta análise consideram-se os valores médios tomados para o aço em estudo). Assim, a obtenção de informações estruturais adicionais, como, por exemplo, qual o valor real do teor em carbono segregado na martensite envelhecida, a estequiometria do carboneto ϵ/η ou mesmo a previsão quantitativa das extensões de transformação deverá ser cuidadosamente ponderada. São, no entanto, estas previsões úteis a uma descrição complementar, semi-quantitativa, da evolução no revenido de aços medianamente ligados.

Capítulo 4

CONCLUSÕES

Diferentes técnicas de análise (observação metalográfica, microanálise química, microdureza Vickers e análise topográfica) permitiram estudar no aço DIN X38 CrMoV 5 1, as consequências da presença de uma microestrutura bandeada. A análise das figuras de pólos obtidas para o aço no estado fornecido, permitiu pôr em evidência uma textura próxima de $\{112\}\langle 110\rangle$.

As bandas de segregação no aço estudado distribuem-se, segundo a espessura da chapa laminada, de forma aproximadamente aleatória. A secção transversal dessas bandas apresenta uma dimensão média muito mais reduzida segundo a direcção da espessura do que segundo a direcção transversal da chapa, sendo esta largura das bandas muito variável. A distribuição das bandas traduz-se na existência de regiões com elevada densidade de bandas, em oposição a regiões com menor número de bandas. Como resultado dessa distribuição, as tentativas de quantificar a periodicidade das flutuações químicas no aço obrigaram a considerar na sua descrição pelo menos dois importantes níveis de periodicidade. O primeiro nível de periodicidades (designado no texto por nível 1) reflecte, predominantemente, a existência de regiões com diferentes concentrações de bandas. O outro nível de periodicidades (designado por nível 2) traduz as significativas variações de composição, em especial dos elementos carburígenos, observadas na proximidade de cada banda. Verificou-se que para o carbono, pelo menos em amostras temperadas, o nível 1 de periodicidades era o mais significativo. Assim sendo, e dada a importância do carbono, por exemplo na transformação martensítica, concluiu-se que a caracterização de estruturas bandeadas, não poderá ignorar essa distribuição mais 'larga'.

A técnica normalmente utilizada para a caracterização de estruturas bandeadas consiste em observações metalográficas do material, complementadas por microanálise química (habitualmente limitada aos principais elementos de liga). A microanálise não é a técnica mais apropriada a caracterizações químicas abrangendo extensas regiões do material, sendo sobretudo vocacionada para caracterizações locais de composição. Em contrapartida, uma técnica alternativa, como a medição de microdurezas sobre amostras temperadas, põe em evidência flutuações químicas a mais longa distância (também importantes nos aços bandeados). Nenhuma das técnicas é, *de per si*, vocacionada para uma caracterização global das flutuações.

A análise dilatométrica da transformação martensítica é apropriada, pelo menos no aço analisado, à caracterização pretendida. Para tal, construiu-se um modelo para descrever a transformação martensítica, usando a equação de Koistinen-Marburger, sendo a temperatura M_S substituída por uma distribuição gaussiana de temperaturas. O modelo assim desenvolvido fornece-nos um indicador (S , o desvio padrão das temperaturas M_S) que permite a quantificação da dispersão de composição. O parâmetro S pode ser convertido, por aplicação da equação de Andrews, num desvio padrão do teor de carbono equivalente. A metodologia desenvolvida permite determinar, além disso, valores médios para a temperatura M_S e para a “velocidade” da transformação (traduzida pelo valor de α da equação de Koistinen-Marburger). Os parâmetros determinados traduzem a distribuição de composições conseguida com a austenização anterior à têmpera. Concluiu-se que os valores determinados são característicos do aço, desde que as condições de austenitização sejam suficientes para a dissolução completa dos carbonetos e para a homogeneização ‘local’ dos elementos dissolvidos (nessas condições a austenite de partida apresenta uma composição média igual à do aço).

Verificou-se que os parâmetros α e S determinados segundo a metodologia desenvolvida, não se podem considerar mais do que valores médios para o aço. Uma descrição mais rigorosa da evolução da transformação martensítica permitindo, por exemplo, a determinação de austenite residual, obrigaria a uma incorporação de novos parâmetros no modelo.

Um outro aspecto abordado no presente trabalho foi a análise da variação volúmica associada à transformação austenítica, à dissolução de carbonetos de liga na austenite e à precipitação de carbonetos no revenido. Os cálculos efectuados, baseados em dados cristalográficos das fases intervenientes, permitiram uma melhor compreensão da evolução dilatométrica observada para os ciclos térmicos de têmpera e de revenido. Para o revenido considerou-se uma sequência próxima da avançada a partir da revisão bibliográfica (veja-se a figura 2.15) e confirmada com os resultados experimentais obtidos para o aço estudado. A aproximação teórica permitiu uma explicação semi-quantitativa das extensões de transformação observadas, como sejam o efeito da velocidade de aquecimento na extensão de precipitação da cementite e a expansão observada a temperaturas de endurecimento secundário. Em algumas situações, nomeadamente na austenitização e na 1ª etapa de revenido,

a confrontação com os valores teóricos calculados pôs em evidência importantes diferenças na composição média dos provetes dilatométricos (justificadas por flutuações de nível macroscópico). Esse argumento foi também utilizado para explicar as diferenças observadas na temperatura M_s e no grau de precipitações ocorridas durante a têmpera.

Estas conclusões permitem apontar a dilatometria como uma ferramenta a explorar na caracterização de flutuações químicas dos aços. Melhores resultados deverão ser conseguidos, com um conhecimento mais profundo das cinéticas e sequências de transformação observadas no tratamento térmico dos aços.

ANEXOS

Anexo A - Resultados de microanálise química

Neste anexo apresentam-se os 3 grupos de microanálise realizados, com vista à caracterização química (elementar) do aço. Os resultados apresentados (tabelas A.1 a A.3) foram obtidos sobre regiões da amostra não contrastadas.

Mn	Cr	V	Mo	Si
0,338	4,815	0,384	1,103	1,062
0,327	4,996	0,423	1,233	1,082
0,353	5,268	0,471	1,464	1,091
0,341	5,101	0,425	1,337	1,109
0,334	4,828	0,394	1,105	1,073

Tab. A.1 - Teores médios de 5 aquisições abrangendo quadrados com 25 μm de lado.

μm	C ⁽¹⁾	Mn	Cr	V	Mo	Si	μm	C ⁽¹⁾	Mn	Cr	V	Mo	Si	μm	C ⁽¹⁾	Mn	Cr	V	Mo	Si
0	0,39	0,31	4,94	0,41	1,46	1,01	68	0,34	0,36	4,47	0,35	1,10	0,95	136	0,37	0,37	4,86	0,41	1,46	0,95
2	0,40	0,39	4,79	0,42	1,45	1,00	70	0,34	0,38	4,57	0,38	1,10	0,98	138	0,38	0,31	4,89	0,39	1,37	0,91
4	0,42	0,35	4,93	0,40	1,38	1,02	72	0,34	0,34	4,81	0,35	1,16	0,95	140	0,38	0,35	4,83	0,41	1,47	0,94
6	0,43	0,40	5,12	0,43	1,31	0,98	74	0,34	0,37	4,97	0,43	1,17	0,95	142	0,38	0,32	4,67	0,44	1,38	0,92
8	0,45	0,36	4,90	0,41	1,43	1,05	76	0,35	0,35	4,84	0,40	1,33	0,93	144	0,37	0,35	4,75	0,40	1,25	0,96
10	0,46	0,37	5,37	0,50	1,34	0,99	78	0,35	0,36	4,84	0,41	1,26	0,95	146	0,38	0,33	4,69	0,39	1,22	0,92
12	0,47	0,34	4,73	0,37	1,35	0,96	80	0,34	0,34	4,77	0,42	1,36	0,96	148	0,38	0,31	4,58	0,38	1,22	0,92
14	0,47	0,34	4,76	0,44	1,33	1,00	82	0,34	0,41	5,11	0,42	1,36	0,93	150	0,38	0,32	4,54	0,38	1,12	0,92
16	0,45	0,33	4,90	0,66	2,12	1,04	84	0,34	0,38	4,88	0,41	1,51	0,94	152	0,38	0,33	4,64	0,37	1,30	0,92
18	0,44	0,37	4,78	0,45	1,35	1,00	86	0,34	0,35	4,78	0,39	1,35	0,95	154	0,38	0,30	4,56	0,39	1,18	0,91
20	0,44	0,36	4,68	0,38	1,34	1,03	88	0,35	0,31	4,79	0,40	1,44	0,99	156	0,38	0,34	4,74	0,38	1,22	0,90
22	0,44	0,37	4,60	0,39	1,27	1,03	90	0,35	0,41	4,63	0,41	1,38	0,93	158	0,37	0,36	4,67	0,40	1,13	0,87
24	0,44	0,35	4,76	0,41	1,33	1,06	92	0,35	0,36	4,89	0,40	1,26	0,96	160	0,38	0,31	4,54	0,41	1,18	0,88
26	0,41	0,30	4,62	0,40	1,24	1,05	94	0,37	0,32	4,89	0,39	1,29	1,01	162	0,38	0,37	4,74	0,39	1,20	0,86
28	0,42	0,31	4,52	0,38	1,18	1,04	96	0,37	0,34	4,96	0,42	1,41	1,01	164	0,38	0,34	4,74	0,37	1,17	0,90
30	0,40	0,34	4,44	0,38	1,17	1,00	98	0,36	0,40	4,92	0,43	1,35	0,92	166	0,38	0,38	4,77	0,37	1,22	0,85
32	0,39	0,31	4,46	0,37	1,15	1,01	100	0,36	0,36	5,09	0,42	1,38	0,97	168	0,39	0,28	4,80	0,39	1,19	0,85
34	0,38	0,32	4,58	0,37	1,12	1,00	102	0,36	0,38	4,79	0,49	1,36	0,97	170	0,38	0,36	4,76	0,38	1,25	0,86
36	0,39	0,33	4,58	0,40	1,25	1,06	104	0,37	0,33	4,84	0,41	1,50	0,99	172	0,38	0,31	4,57	0,39	1,36	0,84
38	0,38	0,30	4,80	0,38	1,25	1,07	106	0,37	0,34	4,69	0,41	1,29	1,01	174	0,38	0,46	4,46	0,38	1,15	0,88
40	0,37	0,31	4,68	0,40	1,37	1,11	108	0,37	0,34	4,91	0,40	1,44	1,01	176	0,38	0,30	4,42	0,39	1,34	0,85
42	0,38	0,31	4,94	0,41	1,38	1,09	110	0,37	0,37	5,06	0,47	1,47	1,00	178	0,39	0,34	4,38	0,37	1,10	0,88
44	0,37	0,30	5,00	0,43	1,42	1,09	112	0,36	0,33	5,11	0,45	1,68	1,02	180	0,39	0,35	4,44	0,32	1,07	0,85
46	0,37	0,36	4,84	0,39	1,42	1,05	114	0,36	0,34	5,20	0,47	1,77	1,00	182	0,40	0,37	4,37	0,37	0,99	0,85
48	0,35	0,33	4,74	0,41	1,28	1,03	116	0,36	0,32	5,23	0,46	1,84	0,99	184	0,40	0,34	4,55	0,34	1,10	0,86
50	0,36	0,35	4,74	0,38	1,29	1,03	118	0,37	0,36	5,12	0,47	1,62	0,96	186	0,40	0,32	4,43	0,39	1,22	0,88
52	0,35	0,31	4,63	0,42	1,32	1,00	120	0,38	0,34	4,74	0,43	1,58	0,97	188	0,40	0,34	4,42	0,37	1,26	0,89
54	0,34	0,34	4,82	0,45	1,24	0,98	122	0,38	0,34	4,75	0,41	1,35	0,92	190	0,39	0,32	4,60	0,36	1,27	0,86
56	0,34	0,32	4,81	0,47	1,28	1,02	124	0,38	0,33	4,79	0,41	1,38	0,94	192	0,39	0,25	4,76	0,37	1,44	0,88
58	0,34	0,38	4,57	0,34	1,25	1,02	126	0,38	0,39	4,80	0,40	1,31	0,94	194	0,39	0,31	4,68	0,50	1,30	0,94
60	0,35	0,33	4,60	0,37	1,19	0,98	128	0,39	0,35	4,86	0,44	1,44	0,93	196	0,39	0,28	4,55	0,47	1,55	0,93
62	0,35	0,36	4,50	0,37	1,22	0,99	130	0,38	0,38	4,98	0,43	1,46	0,93	198	0,40	0,33	4,51	0,47	1,21	0,88
64	0,35	0,29	4,45	0,35	1,21	0,99	132	0,38	0,32	5,13	0,38	1,53	0,96							
66	0,34	0,32	4,48	0,43	1,09	1,02	134	0,38	0,43	4,91	0,42	1,47	0,92							

(1) valores normalizados para um teor médio de 0,38 % C.

Tab. A.2 - 100 aquisições 'pontuais', espaçadas entre si de 2 μm , obtidas sobre um segmento de recta perpendicular às bandas de segregação.

μm	C ⁽¹⁾	Mn	Cr	V ⁽²⁾	Mo	Si
0	0,31	0,32	5,48	0,43	1,44	1,07
2	0,27	0,33	5,58	0,47	1,67	1,13
4	0,36	0,32	5,56	0,43	1,74	1,06
6	0,39	0,29	5,36	0,36	1,57	1,07
8	0,41	0,34	5,05	0,38	1,43	1,08
10	0,42	0,34	4,86	0,36	1,33	1,10
12	0,43	0,29	4,74	0,32	1,16	1,07
14	0,42	0,32	4,74	0,36	1,14	1,07
16	0,41	0,29	4,76	0,36	1,03	1,08
18	0,43	0,33	4,76	0,38	1,07	1,08
20	0,42	0,31	4,69	0,38	1,08	1,09
22	0,39	0,30	4,88	0,34	0,94	1,09
24	0,40	0,31	5,02	0,41	1,13	1,13
26	0,38	0,32	4,99	0,43	1,17	1,12
28	0,38	0,33	5,05	0,43	1,26	1,06
30	0,39	0,37	5,13	0,47	1,37	1,12
32	0,35	0,39	6,02	0,77	2,04	1,12
34	0,26	0,35	5,65	0,47	1,92	1,12

(1) valores normalizados para 0,38 % C.

(2) contagens convertidas para um teor médio de 0,42 % V.

Tab. A.3 - Aquisições 'pontuais', espaçadas entre si de 2 μm obtidas sobre um segmento de recta perpendicular às bandas de segregação e abrangendo 2 bandas vizinhas.

Anexo B - Efeito de uma estrutura bandeada nas diagonais de indentação

As estruturas bandeadas, devido à sua inerente anisotropia, podem conduzir a significativas diferenças entre as dimensões das duas diagonais de uma mesma impressão Vickers. Desses efeitos, destacamos o i) efeito da rugosidade desenvolvida com a preparação da superfície e ii) e o facto de a dimensão de cada diagonal traduzir a dureza média para uma região superior à da impressão (efeito, que por comodidade iremos apelidar de efeito de ‘vizinhança’).

i) Efeito da rugosidade

Testes preliminares de microdurezas Vickers, em amostras temperadas, permitiram verificar que a rugosidade criada com a preparação metalográfica da amostra (polimento, especialmente quando seguido de contrastação química) afectava sensivelmente a dimensão das diagonais da indentação (sobretudo as diagonais perpendiculares à direcção longitudinal das bandas). Este efeito é o resultado da heterogeneidade de propriedades, nomeadamente da resistência ao desgaste e à corrosão, naturais de uma estrutura bandeada. Assim, é de esperar que as bandas de segregação, sendo mais ricas em elementos de liga e em carbono, apresentem superfícies convexas (menos perturbadas pela preparação) para a direcção transversal às bandas. As diagonais segundo a direcção longitudinal deverão ser pouco afectadas por essa rugosidade. Deste modo, as diagonais das indentações transversais às bandas (d_x) serão, em média, inferiores às diagonais medidas na direcção longitudinal (d_y) para impressões em regiões com maior grau de segregação. Para o espaço inter-bandas será de esperar, pelo contrário, superfícies côncavas; daqui resultam valores de d_x superiores a d_y . As durezas representativas da região analisada deverão ser deduzidas, portanto, com base nas diagonais d_y das indentações.

A diferenciação entre diagonais, d_x e d_y , poderá ser útil para uma caracterização, complementar, das heterogeneidades. Assim, iremos tentar relacionar Δd (valor médio observado para a diferença entre diagonais, $d_y - d_x$, numa dada região) com δ (amplitude média da rugosidade). Para esse efeito, definiu-se R_C , como sendo o raio de curvatura médio da região considerada (banda ou região inter-bandas).

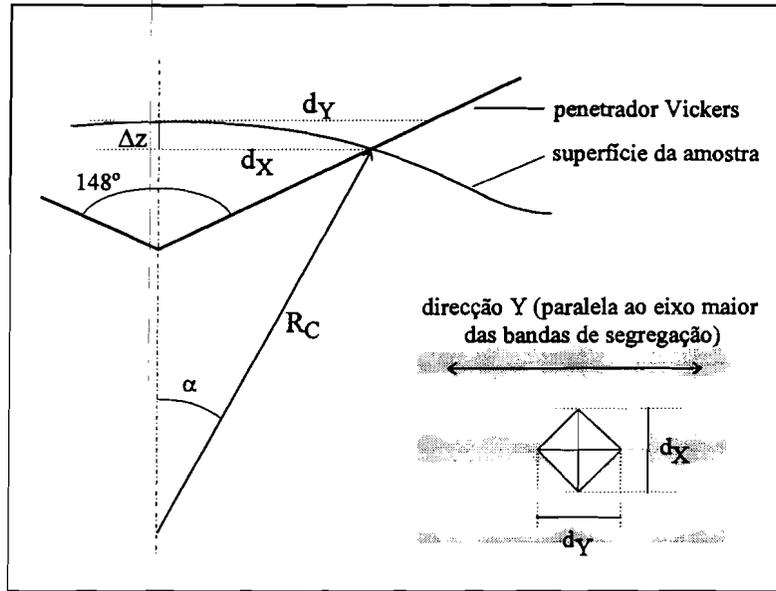


Fig. B.1 - Esquema considerado para a dedução da relação entre as diagonais de uma indentação Vickers, d_x e d_y , com o raio de curvatura transversal, R_C , na superfície indentada.

O esquema da figura B.1 ilustra a situação considerada para uma superfície transversalmente convexa. Os vértices das diagonais de uma dada indentação, situar-se-ão a diferentes cotas, relativamente à superfície. Designando por Δz a diferença entre as respectivas cotas, verifica-se que:

$$\Delta z = R_C \cdot (1 - \cos \alpha) \quad (\text{B.1})$$

e sendo

$$\text{sen} \alpha = \frac{d_x/2}{R_C} \quad (\text{B.2})$$

resulta, da combinação dessas duas expressões, a seguinte equação para o raio de curvatura,

$$R_C = \frac{d_x^2/4 + \Delta z^2}{2\Delta z} \quad (\text{B.3})$$

Essa equação poderá ser aproximada, uma vez que $d_x/2$ é muito maior que Δz , a

$$R_C \approx \frac{d_x^2}{8\Delta z} \quad (\text{B.4})$$

expressão que iremos utilizar nos cálculos.

Por outro lado, dada a geometria do penetrador Vickers (pirâmide de base quadrada, com abertura entre faces opostas igual a 136° o que se traduz numa abertura entre arestas de 148°), conclui-se que

$$\Delta z = \frac{d_Y - d_X}{2 \cdot \text{tg}(148/2)} \quad (\text{B.5})$$

Deste modo, resulta a expressão,

$$R_C = \frac{d_X^2}{d_Y - d_X} \cdot \frac{\text{tg}(148/2)}{4} \quad (\text{B.6a})$$

para uma superfície convexa. Para uma região transversalmente côncava, obtém-se uma expressão idêntica:

$$R_C = \frac{d_X^2}{d_X - d_Y} \cdot \frac{\text{tg}(148/2)}{4} \quad (\text{B.6b})$$

Para uma superfície com um perfil periódico de raio de curvatura R_C e comprimento de onda λ (como ilustrado na figura B.2) a amplitude δ , será dada por:

$$\delta = R_C - \sqrt{R_C^2 - \frac{\lambda^2}{16}} \quad (\text{B.7})$$

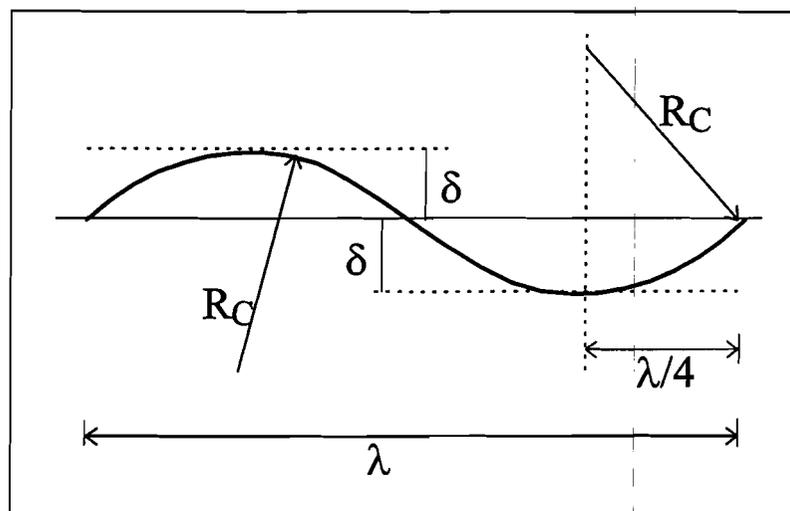


Fig. B.2 - Esquema considerado, para a dedução da relação do raio de curvatura, R_C , de uma superfície com a rugosidade de amplitude δ e comprimento de onda λ .

As expressões B.6 e B.7 permitem relacionar a amplitude da rugosidade em questão com o diferença observada entre as diagonais da indentação. Para as situações em estudo, em que $\delta \ll \lambda$, resulta da combinação dessas expressões, a relação aproximada:

$$2\delta \approx \frac{\lambda^2}{4 \cdot d_X^2 \cdot \text{tg}(148/2)} |d_Y - d_X| \quad (\text{B.8})$$

Com base nessa expressão, construíram-se as curvas apresentadas na figura B.3. Para o efeito, consideram-se para as diagonais da indentação os valores médios de 15 e 27 μm (correspondentes a impressões, para a carga de 100 e 300 g, respectivamente, num material de dureza próxima dos 750 kg/mm^2 , ou seja de um aço temperado com aproximadamente 0,4 %C).

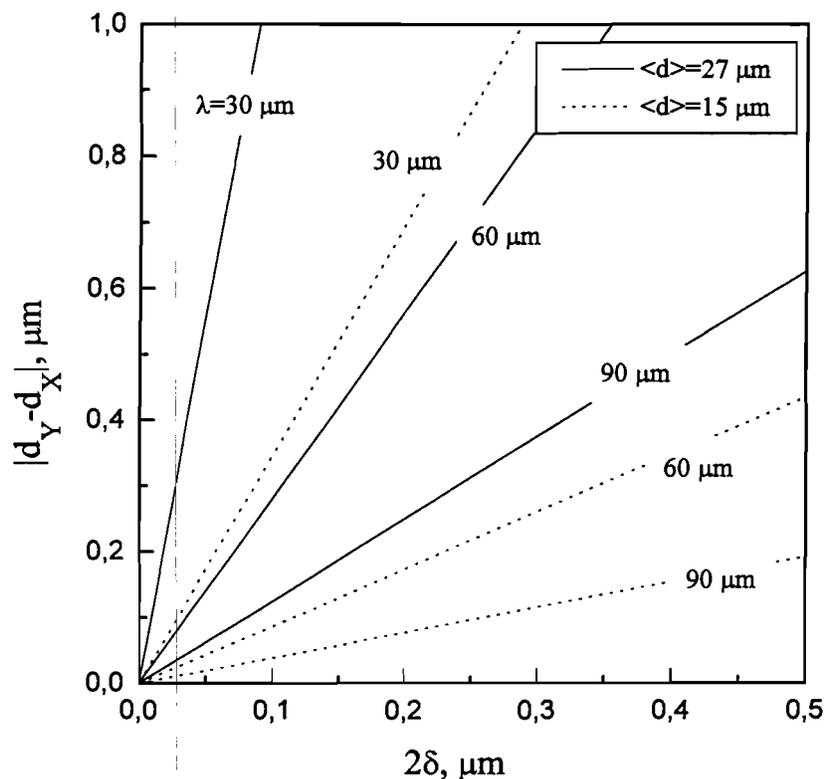


Fig. B.3 - Curvas de relação da diferença entre diagonais de indentação, em função do parâmetro de rugosidade 2δ e do comprimento de onda ($\lambda=30, 60$ e $90 \mu\text{m}$), para indentações com diagonais médias de 15 e 27 μm .

As curvas apresentadas permitem facilmente distinguir as situações de rugosidade em que a diagonal transversal às bandas de segregação é significativamente afectada. No caso do

microdurómetro Leitz do DCM, a menor divisão da escala micrométrica de leitura é de 0,5 μm . Assim, as medições de dureza deverão ser exclusivamente calculadas, com base na diagonal paralela à direcção das bandas de segregação, sempre que a rugosidade possa afectar a diferença d_Y-d_X em valores próximos ou, pelo menos, superiores a 0,5 μm .

ii) Efeito de ‘vizinhança’

Não iremos aqui tentar quantificar o efeito de ‘vizinhança’. No entanto, tal como para o efeito da rugosidade, o efeito de vizinhança deverá ser mais significativo para a diagonal d_X (tal como atrás definida). Assim, por exemplo, para uma impressão Vickers posicionada totalmente no interior de uma banda relativamente estreita, a diagonal d_X deverá reflectir o efeito da dureza das regiões mais próximas dos seus extremos, porventura das regiões inter-bandas adjacentes (em média, de menor dureza). Deste modo, para as impressões sobre bandas de segregação, a diagonal d_X deverá resultar numa dimensão superior à de d_Y . Ou seja, este efeito, irá opor-se ao efeito mencionado para a rugosidade.

Anexo C - Ensaios de Microdurezas - resultados para as diagonais

Para as amostras temperadas procedeu-se a dois grupos de indentações, com diferentes cargas: (1) P=100 g e (2) P=300 g. Nas tabelas seguintes apresentam-se os valores observados.

bandas		matriz	
d_x	d_y	d_x	d_y
15,33	15,5	16,00	16,00
15,33	15,33	16,17	16,00
15,17	15,33	16,33	16,17
15,50	15,67	16,00	16,00
15,33	15,17	15,83	15,67
15,17	15,17	15,50	15,50
15,17	15,17	16,00	15,83
15,00	15,50	16,00	15,67
15,67	15,83	15,83	15,83
15,00	15,67	16,17	15,83

-cada dimensão é o resultado da média de 3 indentações independentes numa mesma região.

Tab. C.1 - Dimensões das diagonais (μm) observadas para o grupo (1) de indentações Vickers. Preparação da amostra: polimento seguido de contrastação química.

d_x	d_y								
27	26,5	28	27	27,5	26	26,5	26,5	26,5	26,5
26,5	26	27,5	27,5	27,5	26,5	27	27	26,5	27
27	27,5	27,5	28	26,5	27	27	27	27	26,5
26,5	26,5	27	28	26	26	26,5	26,5	27	26,5
26,5	26,5	28	27,5	27	26	x	x	27	26
26,5	26,5	27,5	27	26,5	27	27	27	26,5	27
27	26,5	27	26,5	27	26,5	27	26,5	27	26,5
26,5	26	27,5	27	27,5	26,5	26,5	26	27	26,5
26	27	27,5	27	27	26,5	26	26,5	26,5	26,5
27	26,5	28,5	28	27	26,5	26,5	27	27	27
26,5	26,5	27,5	27	26	26,5	27	26,5	26,5	27
27	27	27	27	27	27,5	26,5	26,5	27	27
27	26,5	28	26,5	26,5	26	27	26	27	26
27	26	27,5	27	26,5	26,5	27	26,5	27,5	27,5
27	27,5	28	27,5	27	27	27	26,5	28	27,5
27,5	27	27	27	27	26,5	x	x	27	27
27	27	28	28	26	26	x	x	27,5	27
27,5	27,5	26,5	26,5	27	26,5	27,5	28	27,5	28
27,5	27,5	27,5	27	28	27,5	27,5	26,5	28,5	28
26,5	27	28	27	27	27	28	27	28	27,5
27	27	28	27,5	27,5	27	27,5	27	28,5	28

x - diagonais não consideradas (vértice(s) da indentação mal definido(s))

Tab. C.2 - Diagonais (em μm) observadas para as indentações respeitantes ao grupo (2), subdivididas nos 5 conjuntos, de 21 impressões cada, de microdurezas Vickers realizadas. Preparação da amostra: só polimento.

As dimensões d_x , respeitam às medições das diagonais posicionadas perpendicularmente às bandas de segregação, sendo as dimensões d_y para as diagonais paralelas a essas mesmas bandas.

Anexo D - Análise de texturas

Anexo D.1 - Previsão da textura herdada de uma austenite laminada

Supondo que a textura observada no aço é resultante de uma forte laminagem ou forjagem, no domínio austenítico (cfc), então, a compreensão da textura de um aço à temperatura ambiente deverá ter em conta a transformação austenite-ferrite ocorrida no arrefecimento. A principal relação de orientação conhecida entre ambas as estruturas é a definida por Kurdjumov-Sachs ^[1]:

$$\begin{aligned} \{111\}_{\gamma} // \{110\}_{\alpha} \\ \langle 110 \rangle_{\gamma} // \langle 111 \rangle_{\alpha} \end{aligned}$$

Para os metais cfc fortemente laminados a textura mais importante é a $\{110\}\langle 112 \rangle$ ^[80] (a figura de pólos é representada na figura D.1) Com vista à representação estereográfica dessa textura iremos considerar como plano de laminagem (PL) o plano (110). Para a direcção de laminagem (DL) haverá que ter em conta duas direcções cristalográficas, $[\bar{1}12]$ e $[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]$ (repare-se que 110 é um eixo giro binário o que permite reduzir para metade o número de direcções a analisar). Essas direcções fazem, entre si, um ângulo de $109,47^\circ$. Ao considerar ambas as direcções, a simetria da deformação (3 planos de reflexão perpendiculares entre si, nomeadamente o plano de laminagem, o plano normal à direcção de laminagem e o normal à direcção transversal) vem imediatamente satisfeita.

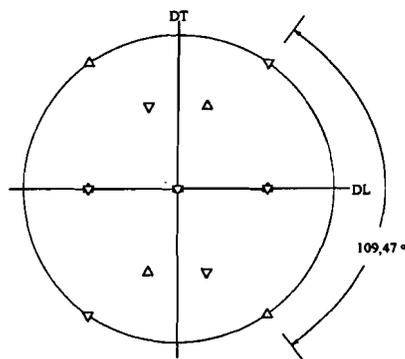


Fig. D.1 - Pólos 110 para uma textura cúbica $\{110\}\langle 112 \rangle$ (os símbolos, Δ e ∇ , representam os pólos para cada uma das projecções consideradas, $DL \equiv [\bar{1}12]$ e $DL \equiv [\bar{1}\bar{1}\bar{2}]$, respectivamente).

Para o estudo destas texturas, recorrendo por exemplo às figuras de pólos (FP) obtidas por difracção de raios X, a figura observada deverá então ser percebida como a combinação de duas projecções estereográficas de um cristal cúbico, sobrepostas e rodadas em torno da direcção $[110]$ do ângulo acima referido.

Para a compreensão da textura em materiais policristalinos ccc herdados da estrutura cfc, tendo em conta a relação de orientação de Kurdjumov-Sachs, a rotação correspondente será de 120° em torno da direcção $[111]$, como passaremos a explicar.

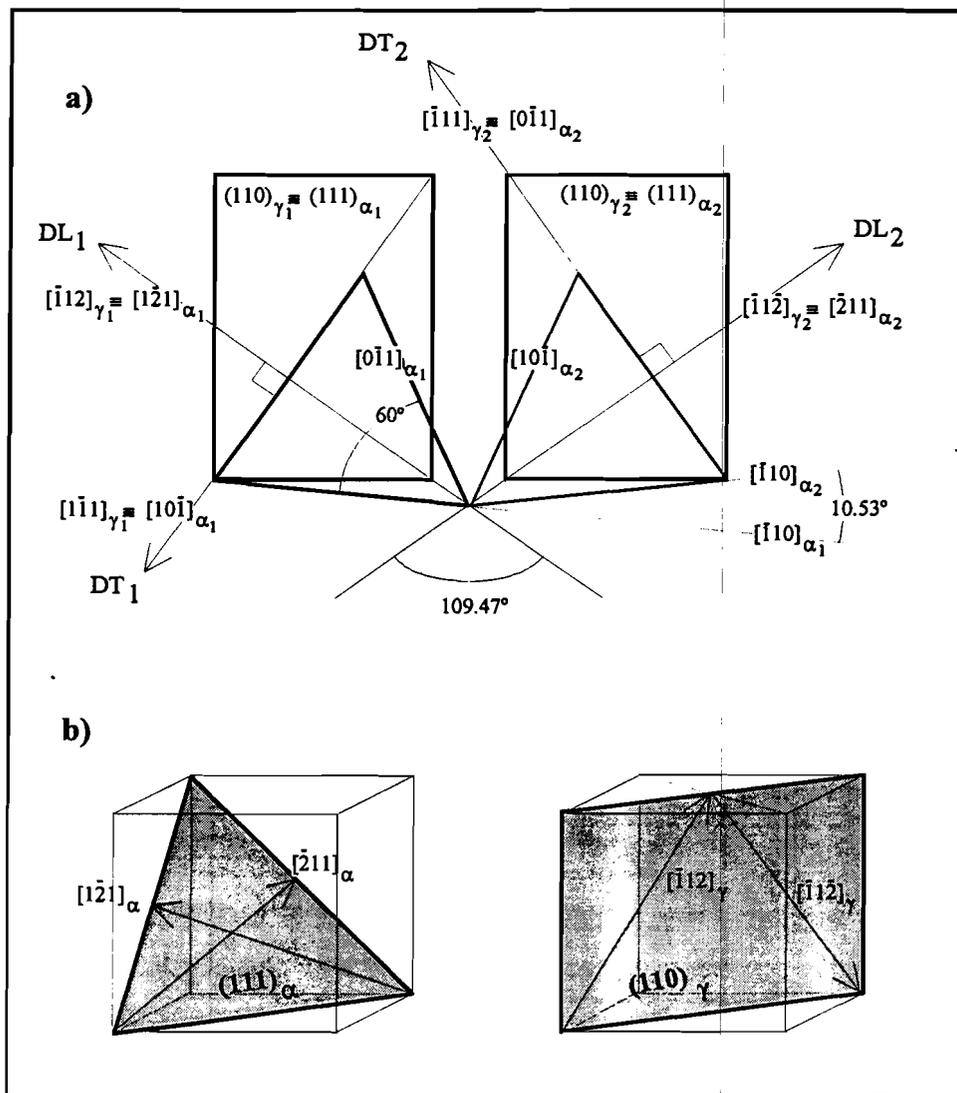


Fig. D.2 - Esquema auxiliar à explicação das rotações previstas para as projecções estereográficas a) planos de laminação, (110) de γ e (111) de α , para duas orientações distintas, satisfazendo a relação de Kurdjumov-Sachs b) planos e direcções de laminação considerados no esquema.

Considerem-se os planos de laminagem, por exemplo $(110)_\gamma$ de dois cristais de austenite (γ_1 e γ_2), inicialmente orientados do mesmo modo (veja-se a figura D.2). Sejam $[\bar{1}12]_{\gamma_1}$ e $[\bar{1}1\bar{2}]_{\gamma_2}$ as direcções possíveis para a direcção de laminagem em γ_1 e γ_2 , respectivamente. Para obrigar à coincidência das direcções de laminagem será necessária uma rotação de um cristal relativamente ao outro. Esse ângulo vale, como referido atrás, $109,47^\circ$ em torno de $[110]_\gamma$. Suponha-se agora dois cristais α , alinhados de modo a satisfazer a relação de orientação de Kurdjumov-Sachs, com um e outro cristal γ . Para esse efeito consideraram-se os planos $(111)_\alpha$ como os coincidentes com os planos $(110)_\gamma$. Existem diferentes possibilidades de conjugar as direcções de α com γ , de modo a satisfazer a relação de orientação de Kurdjumov-Sachs, no entanto só uma destas combinações conduz a orientações distintas entre α_1 e α_2 (conforme se exemplifica no esquema). Os planos $(111)_\alpha$ ficam à partida desfasados de $10,53^\circ$, conforme é posto em evidência, no esquema, para as direcções $[\bar{1}10]_\alpha$. Assim, a rotação de coincidência mencionada para γ , traduzir-se-á num ângulo de 120° ($109,47^\circ + 10,53^\circ$) entre pólos equivalentes para as projecções estereográficas de α .

Uma vez que o eixo $[111]$ é um eixo giro ternário, essa rotação estereográfica não terá qualquer consequência na projecção. No entanto, como essa direcção coincide com um eixo de inversão, será diferente considerar para a projecção o plano $(111)_\alpha$ ou o plano $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_\alpha$, como plano coincidente com $(110)_\gamma$.

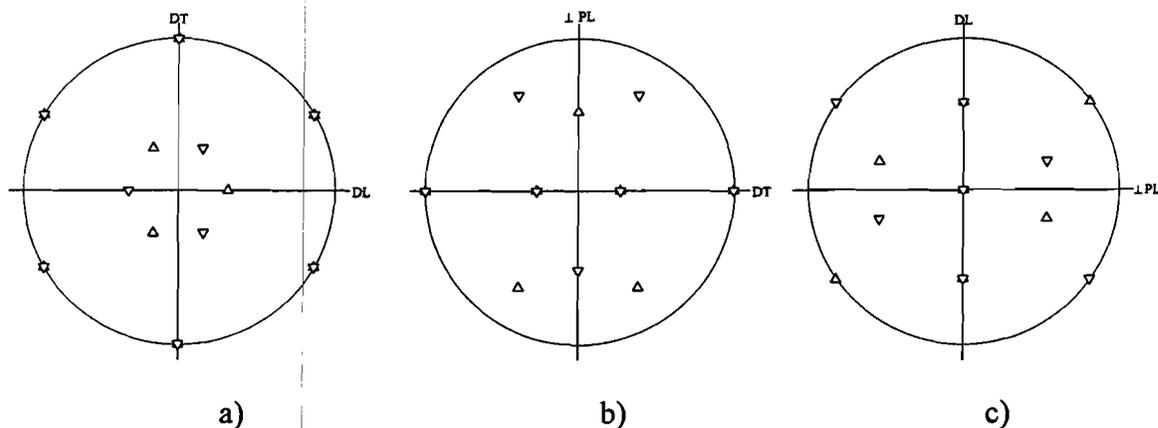


Fig. D.3 - Pólos previstos para as F.P. $\{110\}$ da estrutura ccc resultante. Figuras correspondente a) ao PL e perpendiculares b) à direcção DL e c) à direcção DT.

Destas considerações verifica-se que haverá alguns pólos que virão reforçados relativamente aos restantes, por coincidência dos mesmos em ambas as orientações. Para os aços, a textura da ferrite que reflecte uma textura de laminagem a quente da estrutura austenítica, será então $\{111\}\langle 112\rangle$ (cuja figura de pólos é apresentada na figura D.3).

Anexo D.2 - Textura de laminagem a frio, $\{112\}\langle 110\rangle$

Uma das texturas frequentemente propostas, para metais e ligas de estrutura ccc quando laminados a frio, é a $\{112\}\langle 110\rangle$ [79,81]. É necessário considerar, tal como para a textura mencionada no anexo anterior, duas variantes; para o plano de laminagem (112), as possíveis direcções de laminagem serão $[110]$ e $[\bar{1}\bar{1}0]$. Esta combinação representa uma rotação de 180° em torno da direcção perpendicular a PL. Deste modo, conclui-se que alguns pólos virão duplamente reforçados (figura D.4).

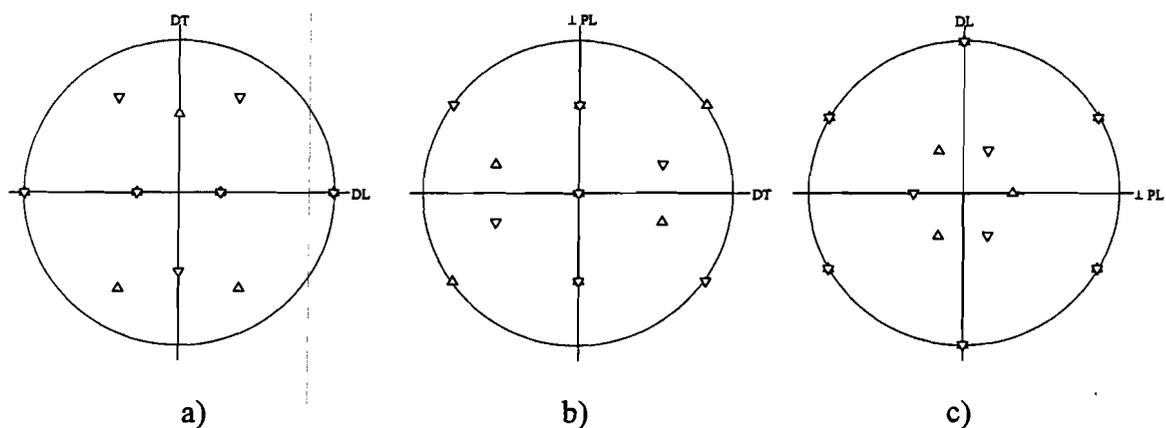


Fig. D.4- Pólos previstos para as F.P. $\{110\}$ de uma estrutura cúbica com textura $\{112\}\langle 110\rangle$. Figuras correspondentes a) ao PL e perpendiculares b) à direcção DL e c) à direcção DT.

Os pólos 'reforçados' e mais próximos do centro da projecção estereográfica serão, provavelmente, aqueles que irão caracterizar melhor a textura segundo uma representação por figuras de pólos.

Anexo D.3 - Correção de Gale e Griffiths

O método de Shultz é o mais amplamente utilizado para uma determinação quantitativa da textura por reflexão. Esta foi a técnica empregue no presente estudo. No decurso de uma aquisição, o contador é mantido a 2θ constante (θ é o ângulo de Bragg escolhido), enquanto a amostra é rodada alternativamente segundo dois eixos. Um dos eixos é normal à superfície da amostra (eixo z, na figura D.5) e o outro, o eixo de inclinação (eixo x) situado na intersecção da superfície da amostra com o plano do círculo goniométrico. O ângulo de rotação do primeiro eixo será indicado por φ e o ângulo de inclinação por χ .

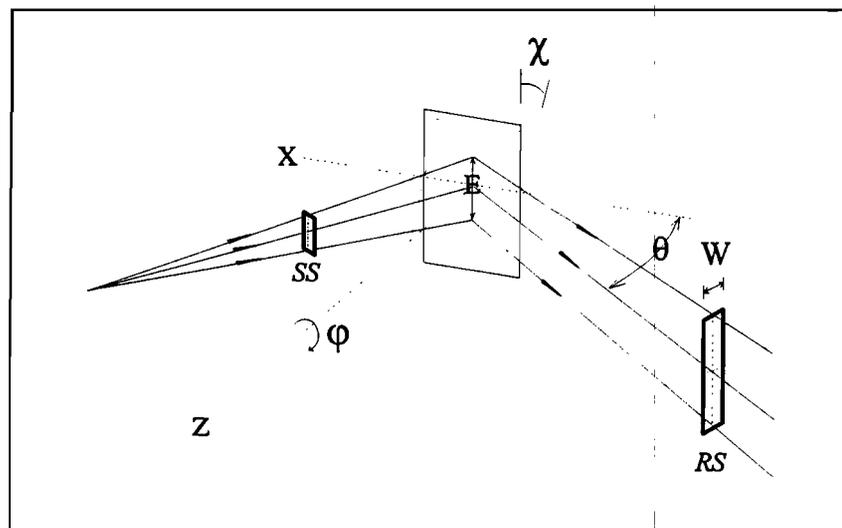


Fig. D.5 - Esquema ilustrativo das variáveis implicadas na equação de correção de Gale e Griffiths aplicada ao método de reflexão de Shultz num goniómetro de texturas.

Para elevados valores de χ a desfocagem é tão importante que podem ocorrer perdas apreciáveis nas intensidades observadas. Para obter uma descrição quantitativa da figura de pólos de amostras texturadas, é necessário corrigir as intensidades observadas relativamente a esse "efeito de desfocagem". Para este fim, Gale e Griffiths^[130] deduziram uma equação para a correção de intensidades. Sendo $I(\chi)$ a intensidade observada para um determinado ângulo de inclinação, a calibração dessa intensidade para as condições de focagem em $\chi=0$, expresso por $I(0)$, faz-se recorrendo às seguintes expressões:

$$I(0) = \frac{I(\chi)}{C(\theta, \chi)} \quad (\text{D.1})$$

com

$$C(\theta, \chi) = \frac{\tau\sqrt{2}}{2a \operatorname{erf} \frac{W}{2\tau\sqrt{2}}} \left\{ \alpha_1 \operatorname{erf} \alpha_1 - \alpha_2 \operatorname{erf} \alpha_2 + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left[\exp(-\alpha_1^2) - \exp(-\alpha_2^2) \right] \right\} \quad (\text{D.2})$$

onde,

$$\alpha_1 = \frac{a + \frac{1}{2}W}{\tau\sqrt{2}} \quad \text{e} \quad \alpha_2 = \frac{a - \frac{1}{2}W}{\tau\sqrt{2}} \quad (\text{D.3.a}) \text{ e } (\text{D.3.b})$$

e,

$$\tau = \frac{\omega}{\sqrt{2}\pi}, \quad (\text{D.4})$$

sendo,

$$a = \cos \theta \cdot \operatorname{tg} \chi \cdot \frac{E}{R} \quad (\text{D.5})$$

significando:

- W a abertura angular da fenda RS (de acordo com a montagem ilustrada na fig. D.5),
- E a altura do feixe de raios X no centro do goniómetro,
- R o raio do goniómetro (distância do centro do goniómetro à fenda RS) e
- ω a largura integral do pico difractado determinada para $\chi=0$.

Anexo E - Equações empíricas para a cinética martensítica.

Uma previsão razoável do avanço da transformação atérmica de austenite em martensite passa, em primeiro lugar, pelo conhecimento da temperatura de início de transformação, seguindo-se a dependência do grau de transformação com o sobre-arrefecimento abaixo dessa temperatura.

Dada a importância da temperatura M_S no tratamento térmico de têmpera dos aços, cedo diferentes autores tentaram quantificar a dependência dessa temperatura com a composição química. As expressões empíricas mais ajustadas a aços ao crómio são devidas a Andrews^[103] e Steven-Haynes^[131], respectivamente:

$$M_S(^{\circ}\text{C}) = 539 - 423 \cdot C - 30,4 \cdot \text{Mn} - 12,1 \cdot \text{Cr} - 17,7 \cdot \text{Ni} - 7,5 \cdot \text{Mo} \quad (\text{E.1})$$

$$M_S(^{\circ}\text{C}) = 561 - 474 \cdot C - 33 \cdot \text{Mn} - 17\text{Cr} - 17 \cdot \text{Ni} - 21 \cdot \text{Mo} \quad (\text{E.2})$$

representando os símbolos químicos, nessas expressões, os valores em percentagens ponderais dos respectivos elementos. Uma revisão relativamente recente sobre as expressões empíricas publicadas para previsão da temperatura M_S nos aços, foi realizada por Kung e Rayment^[104]. Estes autores propõem a adição do termo $-7,5 \cdot \text{Si}$ para a inclusão do efeito do silício nessas expressões.

Para a cinética da transformação martensítica diferentes equações foram propostas^[132-135], das quais a equação de Koistinen e Marburger^[132] é a mais aceite,

$$Y_m = 1 - \exp\left[-\alpha \cdot (M_S - T)\right] \quad (\text{E.3})$$

sendo Y_m a fracção de martensite transformada à temperatura T . A constante α é normalmente tomada nos aços, para determinações de austenite residual à temperatura ambiente ou inferior, como sendo próxima de $0,011 \text{ K}^{-1}$ ^[2-3,8,132]. No entanto, acrescenta-se que, para determinações em aços de baixo carbono, como sejam os aços *maraging*, este parâmetro pode aproximar-se de $0,05 \text{ K}^{-1}$ ^[97]. Na figura seguinte, representa-se essa cinética para diferentes valores de α .

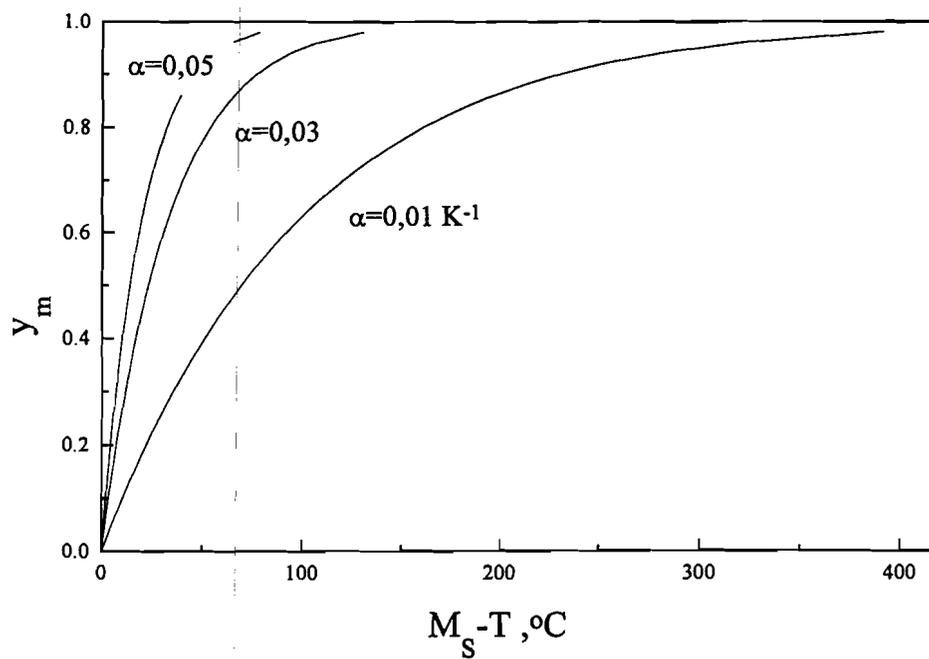


Fig. E.1 - Representação da cinética martensítica, segundo Koistinen e Marburger (equação E.3), para $\alpha=0,01$, $0,03$ e $0,05 \text{ K}^{-1}$.

Anexo F - Dados cristalográficos das principais fases em aços Cr-Mo-V

Resume-se neste anexo a informação cristalográfica utilizada, na presente tese, para as fases mais importantes encontradas em aços-ferramenta.

Fase	sistema cristalino	parâmetro de rede, Å	átomos de metal por célula	volume por célula, Å ³	grupo espacial	Fonte
Austenite, γ	cúbico (cfc)	$a=a_0+0,044 \cdot \%C$	4	-	-	[34]
Ferrite, α	cúbico (ccc)	$a=a_0$	2	-	-	[34]
martensite, α'	tetragonal, (tcc)	$a=a_0-0,013 \cdot \%C$ $c=a_0+0,116 \cdot \%C$	2	-	-	[34]
cementite, Fe ₃ C	ortorrômbico	$a=5,0910$ $b=6,7434$ $c=4,5260$	12	155,381	Pnma (62)	JCPDS 35-772
carboneto - ϵ , Fe ₂ C	hexagonal	$a=2,754$ $c=4,349$	2	28,566	P63/mmc (194)	JCPDS 36-1249
carboneto - η , Fe ₂ C	ortorrômbico	$a=4,704$ $b=4,318$ $c=2,830$	4	54,483	Pnmm (58)	JCPDS 37-999
Cr ₇ C ₃	hexagonal	$a=13,98$ $c=4,523$	56	765,546	P31c (159)	JCPDS 11-550
Cr ₂₃ C ₆	cúbica	$a=10,6599$	92	1211,321	Fm3m (225)	JCPDS 35-786
Mo ₂ C	hexagonal	$a=3,0124$ $c=4,7352$	2	37,213	P63/mmc (194)	JCPDS 35-787
M ₆ C	cúbica	$a=11,04$	96	1345,753	Fd3m	JCPDS 3-980
V ₄ C ₃	cúbica	$a=4,16$	4	71,991	Fm3m (225)	JCPDS 1-1159

JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards

Tab. F.1 - Dados cristalográficos, para as principais fases cristalinas em aços-ferramenta, usados na presente tese.

Dos elementos encontrados nos aços, são os elementos intersticiais, aqueles cuja presença mais influencia as variações dos parâmetros de rede. Por esse motivo, as expressões empíricas correntes para a determinação dos parâmetros de rede dessas estruturas (austenite, ferrite e martensite), são dadas em função do teor de carbono. Em rigor, estas expressões seriam unicamente válidas para os aços ao carbono. Para o parâmetro de rede da austenite, Dyson e Holmes^[94], propõem as seguintes correções:

$$a_0 [\text{Å}] = 3,555 + (0,6 \cdot \text{at \%Cr} + 5,3 \cdot \text{at \%Mo} + 5,7 \cdot \text{at \%W} + 1,7 \cdot \text{at \%V} + 1,0 \cdot \text{at \%Mn} - 0,2 \cdot \text{at \%Ni}) \times 10^{-3} \quad (\text{F.1})$$

Por outro lado, para o parâmetro de rede da ferrite- α , Abrahamson *et al.* ^[122] propõem a seguinte aproximação,

$$a_0 [\text{Å}] = 2,8662 + (9,21 \cdot \text{at \%Cr} + 38,09 \cdot \text{at \%Mo} + 37,13 \cdot \text{at \%W} + 12,13 \cdot \text{at \%V} + 9,22 \cdot \text{at \%Mn} + 12,21 \cdot \text{at \%Ni}) \times 10^{-4} \quad (\text{F.2})$$

que resumimos, para os principais elementos de liga nos aços-ferramenta (o parâmetro de rede assim determinado será também o utilizado, para a contabilização do efeito de elementos de liga, na martensite).

Anexo G - Determinação de austenite residual por difracção de raios X

A intensidade de radiação difractada por uma dada fase é, dentro de certos limites, proporcional à fracção volúmica dessa fase na mistura. Assim, a determinação da fracção volúmica de austenite retida (v_γ) poderá ser estimada com base nas razões entre as intensidades observadas (I_k) na mistura e as intensidades teóricas (R_k) calculadas para a fase isolada. Se ignorarmos a presença de 3^{as} fases (p.e. carbonetos não dissolvidos), poderemos utilizar a seguinte expressão ^[136]:

$$v_\gamma = \left[1 + R_t \cdot \frac{\sum I_{\alpha',hkl}}{\sum I_{\gamma,hkl}} \right]^{-1} \quad (G.1)$$

onde $I_{\alpha',hkl}$ e $I_{\gamma,hkl}$ representam as intensidades integrais observadas, respectivamente, dos picos de difracção considerados para a martensite e para a austenite na mistura (as difracções dos planos $\{200\}_\alpha$, $\{200\}_\gamma$, $\{220\}_\gamma$, são as vulgarmente escolhidas para essa determinação; os picos correspondentes a $\{111\}_\gamma$ e $\{110\}_\alpha$ não são considerados devido à sua sobreposição parcial). Para o presente aço, dado este apresentar à partida alguma textura, iremos também incluir as intensidades respeitantes aos planos $\{211\}_\alpha$. R_t é a respectiva razão teórica dessas intensidades,

$$R_t = \frac{\sum R_{\gamma,hkl}}{\sum R_{\alpha',hkl}} \quad (G.2)$$

onde,

$$R_{hkl} \approx |F|^2 \cdot p \cdot LP \cdot e^{-2M} \quad (G.3)$$

sendo:

- F o factor de estrutura, dado por: $F=2 \cdot (f+\Delta f)$ ou $F=4 \cdot (f+\Delta f)$, respectivamente, para estruturas ccc e cfc; f é o factor de dispersão atómico; o termo Δf traduz o efeito de 'dispersão anómala',

- p o factor de multiplicidade para a reflexão hkl ($p=6, 12$ e 24 , respectivamente, para os planos $h00, hh0$ e hhl , em estruturas cúbicas),

- LP o factor de correcção do efeito de polarização e de Lorentz,
- e^{-2M} o factor de temperatura, em que $M=B(\sin\theta/\lambda)^2$, onde B é função da temperatura de Debye do material, θ o ângulo de difracção e λ o de comprimento de onda da radiação e
- v_i o volume da célula unitária para a fase i.

O factor de dispersão $f+\Delta f$ e o coeficiente B dependem da composição química [137]; essa dependência é aqui traduzida calculando os seus valores com recurso à média ponderada dos correspondentes valores para os elementos puros; o factor de ponderação é a percentagem ponderal em que os referidos elementos estão presentes na liga. Na tabela G.1 apresentam-se os factores calculados, para o aço X38CrMoV 5 1, considerando para o efeito a radiação CuK_α .

hkl	θ , graus ⁽¹⁾	$f+\Delta f$ ⁽²⁾	LP ⁽³⁾	e^{-2M} ⁽⁴⁾
{200} _{α'}	32,3	13,18	2,64	1,11
{211} _{α'}	41,0	11,62	1,74	1,17
{200} _{γ}	25,3	15,00	4,47	1,07
{220} _{γ}	37,5	12,18	1,99	1,15

(1) Posições angulares médias determinadas para o aço temperado.

(2) Factor ponderado para a composição do aço; para o Fe puro os valores calculados foram respectivamente: 13,23, 11,66, 15,07 e 12,22.

(3) Incluiu-se a correcção para a presença de um monocromador na montagem (ângulo de difracção, $\alpha=13,28^\circ$).

(4) $B=0,295$ para o aço; para o Fe puro calculou-se $B=0,273$

Tab. G.1 - Factores, dependentes de θ , determinados para o cálculo das intensidades teóricas, considerando a radiação K_α do cobre.

A aplicação dos factores calculados (apresentados na tabela acima) para o aço X38CrMoV5 1, nas expressões G.2 e G.3, resultou no valor de $R_t=1,19$.

Anexo H - Propagação de erros

Suponha-se que um sistema é caracterizado por uma função escalar $Y=Y(X_1, X_2, \dots, X_n)$, onde as variáveis aleatórias X_i são estatisticamente dependentes, com valores esperados $E(X_i)=\eta_i$ e covariâncias finitas, S_{ij} . Se Y for diferenciável para cada $X_i=\eta_i$, a expansão em série de Taylor de Y em redor do seu valor esperado conduz, limitando-nos aos termos de primeira ordem:

$$\Delta Y \approx \sum_{i=1}^n \frac{\delta Y}{\delta \eta_i} \cdot \Delta X_i \quad (\text{H.1})$$

onde $\Delta x_i = X_i - \eta_i$ e $\delta Y / \delta \eta_i$ representa $\delta Y / \delta X_i$ para $X_i = \eta_i$. Então, quadrando ambos os termos, teremos:

$$(\Delta Y)^2 \approx \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{\delta Y}{\delta \eta_i} \frac{\delta Y}{\delta \eta_j} \cdot \Delta X_i \Delta X_j \quad (\text{H.2})$$

que resulta no valor esperado para ΔY^2 , dado por:

$$E[(\Delta Y)^2] \approx \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{\delta Y}{\delta \eta_i} \frac{\delta Y}{\delta \eta_j} \cdot E[\Delta X_i \Delta X_j] \quad (\text{H.3})$$

donde, representando por S_Y^2 a variância de Y e por S_{ij} a covariância entre as variáveis X_i e X_j vem, de acordo com a própria definição destas grandezas,

$$S_Y^2 \approx \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{\delta Y}{\delta \eta_i} \frac{\delta Y}{\delta \eta_j} \cdot S_{ij} \quad (\text{H.4})$$

o que pode ser reescrito na forma:

$$S_Y^2 \approx \sum_{i=1}^n \left(\frac{\delta Y}{\delta \eta_i} \right)^2 \cdot S_{X_i}^2 + \sum_{i=1, i \neq j}^n \sum_{j=1}^n \frac{\delta Y}{\delta \eta_i} \frac{\delta Y}{\delta \eta_j} \cdot S_{ij} \quad (\text{H.5})$$

No caso de as variáveis X_i serem independentes a expressão conseguida, reduz-se a

$$S_Y^2 \approx \sum_{i=1}^n \left(\frac{\delta Y}{\delta \eta_i} \right)^2 \cdot S_{X_i}^2 \quad (\text{H.6})$$

Um desenvolvimento mais detalhado dos conceitos aqui apresentados pode ser encontrado, por exemplo, nas páginas 533 a 539 da referência [138].

BIBLIOGRAFIA

-
- [1] R. W. K. Honeycombe, "Aços, Microestrutura e Propriedades", Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1985)
 - [2] B. Hildenwall, Ph. D. Thesis, Dissertations, nº 39, Linkoping Studies in Science and Techonology, Sweden (1979)
 - [3] S. Sjostrom, Ph. D. Thesis, Dissertations, nº 84, Linkoping Studies in Science and Techonology, Sweden (1982)
 - [4] B. Fernandes, Thèse Doctorat, INPL, Nancy, France (1985)
 - [5] S. J.-Denis, Thèse Doctorat ès-Sciences Physiques, INPL, Nancy, France (1987)
 - [6] A. J. Fletcher, "Thermal Stress and Strain Generation in Heat Treatment", Elsevier Applied Science, London (1989)
 - [7] L. Meekisho, X.Chen, "Modeling of Austenite and Martensite Phase Transformation in Salt-Bath Heating up and Oil Quenching", 7th Int. ANSYS Conf. (1996)
 - [8] J. Jergéus, Ph. D. Thesis, Chalmers University of Technology, Goteborg, Sweden (1998)
 - [9] P. Soares, "Aços-Characterísticas, Tratamentos", 4ª Ed., Livraria Livroluz, Porto (1987)
 - [10] R. S. Jackson, J. Iron Steel Inst., 208, 163-167 (1970)
 - [11] K. Kuo, J. Iron Steel Inst., 173, 363-375 (1953)
 - [12] M. Small, E. Ryba, Metall. Trans. A, 12A, 1389-1396 (1981)
 - [13] H. Wada, Metall. Trans. A, 16A, 1479-1490 (1985)
 - [14] R. C. Sharma, G. R. Purdy, J. S. Kirkaldy, Metall. Trans. A, 10A, 1119-1127 (1979)
 - [15] K. Bungardt, H. Preisendanz, G. Lehnert, Arch. Eisenh., 35, 999-1007 (1964)
 - [16] R. Benz, J. F. Elliott, J. Chipman, Metall. Trans. , 5, 2235-2240 (1974)
 - [17] T. Nishizawa, B. Uhrenius, Scand. J. Metallurgy, 6, 67-73 (1977)
 - [18] S. Hertzman, Metall. Trans. A, 18A, 1753-1766 (1987)
 - [19] L. R. Woodyatt, G. Krauss, Metall. Trans. A, 7A, 983-989 (1976)
 - [20] B. Uhrenius, Scand. J. Metallurgy, 6, 83-89 (1977)
 - [21] J.-O. Andersson, Metall. Trans. A, 19A, 627-636 (1988)
 - [22] M. Hillert, C. Qiu, Metall. Trans. A, 22A, 2187-2198 (1991)
 - [23] S. W. K. Shaw, A.G. Quarrell, J. Iron Steel Inst., 185, 10-22 (1957)
 - [24] M. J. Collins, J. Iron Steel Inst., 210, 284 (1972)

-
- [25] K. C. Mills, B. B. Argent, A. G. Quarrell, *J. Iron Steel Inst.*, 197, 9-28 (1961)
- [26] J. H. Woodhead, A. G. Quarrell, *J. Iron Steel Inst.*, 203, 605-620 (1965)
- [27] R. Smith, *ISI Spec. Rep.*, 64, 307-311 (1959)
- [28] K. W. Andrews, H. Hughes, D. J. Dyson, *J. Iron Steel Inst.*, 210, 337-350 (1972)
- [29] B. A. Senior, *Mater. Sci. Eng.*, A103, 127-138 (1988)
- [30] J. Janovec, A. Vyrostkova, M. Svoboda, *Metall. Trans. A*, 25A, 267-275 (1994)
- [31] G. P. Contractor, E. G. Schempp, W. A. Morgan, *Trans. ASM*, 54, 208-219 (1961)
- [32] P. Gumpel, H.-W. Hellmonds, M. Hooek, *Thyssen Edelst. Techn. Ber.*, 11, 143-149 (1985)
- [33] J. R. T. Branco, G. Krauss, *Heat. Treat.*, 20, 19-24 (1988)
- [34] L. Cheng, C. M. Brakman, B. M. Korevaar, E. J. Mittemeijer, *Metall. Trans. A*, 19A, 2415-2426 (1988)
- [35] K. A. Taylor, M. Cohen, *Prog. Mater. Sci.*, 36, 225-272 (1992)
- [36] Y. Nakamura, S. Nagakura, *Trans. JIM*, 27, 842-848 (1986)
- [37] Y. Nakamura, T. Mikami, S. Nagakura, *Trans. JIM*, 26, 876-885 (1985)
- [38] S. Nagakura, T. Suzuki, M. Kusonoki, *Trans. JIM*, 22, 699-709 (1981)
- [39] T. M. F. Ronald, C. Bodsworth, *J. Iron Steel Inst.*, 203, 252-259 (1965)
- [40] C. Bodsworth, A. Sanders, T. P. Callaghan, *J. Iron Steel Inst.*, 196, 57-59 (1960)
- [41] W. B. Jones, C. R. Hills, D. H. Polonis, *Metall. Trans. A*, 22A, 1049-1058 (1991)
- [42] K. H. Jack, *J. Iron Steel Inst.*, 169, 26-36 (1951)
- [43] J.-M. R. Génim, *Metall. Trans. A*, 18A, 1371-1388 (1987)
- [44] R. G. Baker, J. Nutting, *J. Iron Steel Inst.*, 192, 257-268 (1959)
- [45] D. J. Dyson, K. W. Andrews, *J. Iron Steel Inst.*, 207, 208-219 (1969)
- [46] S. Djaprie, A. G. Martin, R. A. Varney, C. M. Sellars, *J. Iron Steel Inst.*, 211, 515-516 (1973)
- [47] A. Inoue, S. Arakawa, T. Masumoto, *Trans. JIM*, 19, 11-17 (1978)
- [48] J. Beech, D. H. Warrington, *J. Iron Steel Inst.*, 204, 460-468 (1966)
- [49] Z. Qu, K. H. Kuo, *Metall. Trans. A*, 12A, 1333-1337 (1981)
- [50] R. L. Klueh, P. J. Maziasz, *Metall. Trans. A*, 20A, 373-382 (1989)
- [51] E. Tekin, P. M. Kelly, *J. Iron Steel Inst.*, 203, 715-720 (1965)
- [52] K. J. Irvine, F. B. Pickering, *J. Iron Steel Inst.*, 194, 137-153 (1960)
- [53] K. Kuo, *J. Iron Steel Inst.*, 185, 297-303 (1957)

-
- [54] J. Pilling, N. Ridley, *Metall. Trans. A*, 13A, 557-563 (1982)
- [55] D. J. Dyson, K. W. Andrews, *J. Iron Steel Inst.*, 202, 325-329 (1964)
- [56] G. D. Pirova, *Metall. Trans. A*, 27A, 498-502 (1996)
- [57] J. Cadek, O. Dupal, R. Freiwilgig, *Hut. Listy*, 17, 573-580 (1962)
- [58] D. Raynor, J. A. Whiteman, R. W. K. Honeycombe, *J. Iron Steel Inst.*, 204, 1114-1116 (1966)
- [59] J. J. Irani, R. W. K. Honeycombe, *J. Iron Steel Inst.*, 203, 826-833 (1965)
- [60] M. J. Godden, J. Beech, *J. Iron Steel Inst.*, 208, 168-171 (1970)
- [61] K. A. Ridal, A. G. Quarrell, *J. Iron Steel Inst.*, 200, 359-365 (1962)
- [62] W. M. Garrison, M. S. Bhat, *Metall. Trans. A*, 19A, 1751-1760 (1988)
- [63] Jin Yu, *Metall. Trans. A*, 20A, 1561-1564 (1989)
- [64] R. M. Hobbs, G. W. Lorimer, N. Ridley, *J. Iron Steel Inst.*, 210, 757-764 (1972)
- [65] S. Kr. Ray, O. N. Mohanty, *Trans. JIM*, 24, 81-87 (1983)
- [66] H. Wada, *Metall. Trans. A*, 17A, 1585-1592 (1986)
- [67] J. M. Leitnaker, R. L. Klueh, W. R. Laing, *Metall. Trans. A*, 6A, 1949-1955 (1975)
- [68] T. Mukherjee, D. J. Dyson, *J. Iron Steel Inst.*, 210, 203-205 (1972)
- [69] P. Gumpell, M. Hooek, *Arch. Eisenh.*, 55, 493-498 (1984)
- [70] R. L. Klueh, A. M. Nasreldin, *Metall. Trans. A*, 18A, 1279-1290 (1987)
- [71] E. Haberling, K. Rasche, *Thyssen Edelst. Techn. Ber.*, Special issue, 61-70 (1983)
- [72] J. R. T. Branco, G. Krauss, *Heat. Treat.*, 20, 98-100 (1988)
- [73] E. Haberling, K. Rasche, *Thyssen Edelst. Techn. Ber.*, Special issue, 54-60 (1983)
- [74] E. Haberling, K. Rasche, *Die Cast. Eng.*, 32, 38-43 (1988)
- [75] A. Guinier, "Théorie et Technique de la Radiocristallographie", Dunod, Paris, (1964)
- [76] J. Betzold, *Pract. Met.*, 23, 207-215 (1986)
- [77] T. Wada, H. Wada, J. F. Elliot, J. Chipman, *Metall. Trans.*, 3, 2865-2872 (1972)
- [78] E. R. Petty, "Martensite, Fundamentals and Techonology", Harlow, Longman, (1970)
- [79] F. Boutin, em "Mise en forme des Métaux et Alliages", Éditions du CNRS, Paris, 267-281 (1976)
- [80] R. W. K. Honeycombe, "The Plastic Deformation of Metals", Ed. Eduard Arnold, Londres, (1977)
- [81] P. Parnière, em "Techniques de l'Ingénieur", M3 I (M605), 1-14 (1981)
- [82] A. Le Bon, em "Mise en Forme des Métaux et Alliages", Éditions du CNRS, Paris, 283-291 (1976)

-
- [83] T. Okuno, *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, 27, 51-59 (1987)
- [84] H. Nilsson, O. Sandeberg, W. Roberts, *Proc. Int. Conf. on Tools for Die Casting*, Sunne, Sweden, Ed. Uddeholm and Swedish Institute for Metals Research, 51-69 (1983)
- [85] L. Bostrom, B. Hardverkstader, em *Proc. Conf. "Tools for Die Casting"*, Sunne, Sweden, Uddeholm and Swedish Inst. for Metals Recherche, Sweden, 95-104 (1983)
- [86] M. Kaldor, F. Tranta, *Freib. Forschungsh. B, Metall. Werkstofftech.*, B244, 195-208 (1985)
- [87] M. T. Vieira, M. M. Oliveira, J. V. Fernandes, B. Trindade, em *Proc. Conf. "5 th Interantional Congress on Heat Treatment of Materials"*, Budapest, Hungary, II, *Int. Fed. for Heat Treatment of Materials*, 941-948 (1986)
- [88] D. Shong, F. Worzala, *DGM Inf. msH*, 1, 225-232 (1988)
- [89] M. L. Schmidt, em *Proc. Conf. "Tool Materials for Molds and Dies: Application and Performance"*, St. Charles, Illinois, CSM Press, Colorado School of Mines, Colorado, 118-164 (1987)
- [90] H. Berns, P. Dyrda, F. Wendl, *Steel Res.*, 56, 167-170 (1985)
- [91] L. Raymond, W. W. Gerberich, C. F. Martin, *J. Iron Steel Inst.*, 203, 933-937 (1965)
- [92] C. G. Andrés, J. A. Jiménez, L. F. Álvarez, *Metall. Trans. A*, 27A, 1799-1805 (1996)
- [93] G. Barreau, G. Cizeron, *Mem. Sci. Rev. Met.*, 76, 729-740 (1979)
- [94] D. J. Dyson, B. Holmes, *J. Iron Steel Inst.*, 208, 469-474 (1970)
- [95] G. Barreau, G. Cizeron, O. Jacura, *C.E. Métaux*, Numero Spécial "Colloque International sur les Aciers à Coupe Rapide", Saint-Etienne, (1975)
- [96] G. Berger, "La Dilatométrie Différentielle Appliquée a l'Étude des Aciers", Dunod, Paris, (1965)
- [97] Y. Meyzaud, C. Sauzay, *Mem. Sci. Rev. Met.*, 69, 763-777 (1972)
- [98] J. M. Moyer, G. S. Ansell, *Metall. Trans. A*, 6A, 1785-1791 (1975)
- [99] B. S. Lement, em "Metals Hanbook", 8ª Ed., 1, ASM, Ohio, 654-659 (1961)
- [100] A. Goldberg, *J. Iron Steel Inst.*, 208, 289-297 (1970)
- [101] S. D. Antolovich, A. Goldberg, A. Saxena, *J. Iron Steel Inst.*, 211, 622-627 (1973)
- [102] R. J. C. Silva, F. M. B. Fernandes, em "Actas do 8º Encontro da Soc. Port. Materiais", Marinha Grande, 1, *Soc. Port. Materiais*, 295-300 (1997)
- [103] K. W. Andrews, *J. Iron Steel Inst.*, 203, 721-727 (1965)

-
- [104] C. Y. Kung, J. J. Rayment, *Metall. Trans. A*, 13A, 328-331 (1982)
- [105] M. Izumiyama, M Tsuchiya, Y. Imai, *J. Japan Inst. Met.*, 34, 291-300 (1970)
- [106] R. Wilson, "Metallurgy and Heat Treatment of Tool Steels", McGraw-Hill Book Company, England, (1975)
- [107] Z. Glowacki, A. Barbacki, *J. Iron Steel Inst.*, 204, 1034 (1966)
- [108] Z. Glowacki, J. Baer, *J. Iron Steel Inst.*, 204, 1033-1034 (1966)
- [109] Z. Glowacki, J. Baer, H. Leda, *J. Iron Steel Inst.*, 206, 393-394 (1968)
- [110] "International Table for X-Ray Crystallography", 3^a Ed., A, Kluwer Academic Publishers, London, 1992
- [111] Raynor, Whiteman, R. W. K. Honeycombe, *J. Iron Steel Inst.*, 204, 349-354 (1966)
- [112] E. G. Schempp, W. A. Morgan, *Trans. Met Soc AIME*, 224, 420-429 (1962)
- [113] C. H. White, R. W. K. Honeycombe, *J. Iron Steel Inst.*, 197, 22-28 (1961)
- [114] K. J. Irvine, F. B. Pickering, J. Garstone, *J. Iron Steel Inst.*, 196, 66-81 (1960)
- [115] E. J. Mittemeijer, A. Gent, P. J. Schaaf, *Metall. Trans. A*, 17A, 1441-1445 (1986)
- [116] E. J. Mittemeijer, L. Cheng, P. J. Schaaf, C. M. Brakman, B. M. Korevaar, *Metall. Trans. A*, 19A, 925-932 (1988)
- [117] E. J. Mittemeijer, F. C. Doorn, *Metall. Trans. A*, 14A, 976-977 (1983)
- [118] G. V. Kurdjumov, *J. Iron Steel Inst.*, 195, 26-48 (1960)
- [119] S. Nagakura, Y. Hirotsu, M. Kusunoki, T. Suzuki, Y. Nakamura, *Metall. Trans. A*, 14A, 1025-1031 (1983)
- [120] E. J. Fasiska, H. Wagenblast, *Trans. Met Soc AIME*, 239, 1818-1820 (1967)
- [121] H. Stuart, N. Ridley, *J. Iron Steel Inst.*, 208, 1087-1092 (1970)
- [122] E. P. Abrahamson, S. L. Lopata, *Trans. Met Soc AIME*, 236, 76-87 (1966)
- [123] A. Kagawa, T. Okamoto, *Trans. JIM*, 20, 659-666 (1979)
- [124] P. C. Chen, B. O. Hall, P. G. Winchell, *Metall. Trans. A*, 11A, 1323-1331 (1980)
- [125] M. Hayakawa, M. Tanigami, M. Oka, *Metall. Trans. A*, 16A, 1745-1750 (1985)
- [126] L. Cheng, N. M. Pers, A. Bottger, T. H. Keijer, E. J. Mittemeijer, *Metall. Trans. A*, 21A, 2857-2867 (1990)
- [127] Y. Horotsu, S. Nagakura, *Acta Metall.*, 20, 645-655 (1972)
- [128] S. Nagakura, M. Toyoshima, *Trans. JIM*, 20, 100-110 (1979)
- [129] J. -M. Génim, *Metall. Trans. A*, 19A, 2901-2909 (1988)
- [130] E. M. C. Huijser-Gerits, G. D. Rieck, *J. Appl. Cryst.*, 7, 286-290 (1974)

- [131] W. Steven, A. G. Haynes, J. Iron Steel Inst., 183, 349-359 (1956)
- [132] D. P. Koistinen, R. E. Marburger, Acta Metall., 7, 56-60 (1959)
- [133] W. J. Harris e M. Cohen, Trans. AIME Metall. Engrs., 180, 447-456 (1949)
- [134] C. L. Magee, em "Phase Transformation", ASM, Ohio, 115-196 (1970)
- [135] T. Inoue, S. Nagaki, T. Kishino, M. Monkawa, Ingenieur-Archiv, 50, 315-327 (1961)
- [136] C. Jaczak, J. A. Larson, S. W. Shin, "Retained Austenite and Its Measurements by X-Ray Diffraction", SP-453, SAE, Warrendale, (1980)
- [137] D. C. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction", 2^a Ed., Addison-Wesley Publishing Company, London, (1978)
- [138] K. V. Bury, "Statistical Models in Science", Robert E. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida., (1986)

