



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – UEMG



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO



**“Efeito dos tratamentos térmicos de têmpera e
particionamento na microestrutura e propriedades
mecânicas de aços API aplicados em indústrias de óleo e
gás”**

**Mestranda: Amanda de Paiva Silva
Orientador: Dr. Luiz Cláudio Cândido
Co-orientador: Dr. Vicente Braz Trindade**

Ouro Preto, Novembro de 2018.



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – UEMG

Amanda de Paiva Silva

“Efeito dos tratamentos térmicos de têmpera e particionamento na microestrutura e propriedades mecânicas de aços API aplicados em indústrias de óleo e gás”

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

Área de concentração: Análise e Seleção de Materiais
Orientador: Dr. Luiz Cláudio Cândido
Co-orientador: Dr. Vicente Braz Trindade

Ouro Preto, Novembro de 2018.

S586a

Silva, Amanda de Paiva.

Efeito dos tratamentos térmicos de têmpera e particionamento na microestrutura e propriedades mecânicas de aços API aplicados em indústrias de óleo e gás [manuscrito] / Amanda de Paiva Silva. - 2018.

104f.: il.: color; grafs; tabs.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Cláudio Cândido.

Coorientador: Prof. Dr. Vicente Braz Trindade.

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

Área de Concentração: Análise e Seleção de Materiais.

1. Têmpera e particionamento. 2. API 5L. 3. API 5CT. 4. Microestrutura e propriedades mecânicas. 5. Soldagem. I. Cândido, Luiz Cláudio. II. Trindade, Vicente Braz. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU: 620

Catálogo: www.sisbin.ufop.br



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

Pós-Graduação em Engenharia de Materiais



“Efeito dos tratamentos térmicos de têmpera e particionamento na microestrutura e propriedades mecânicas de aços API aplicados em indústrias de óleo e gás”

Autor(a): Amanda de Paiva Silva

Dissertação defendida e aprovada, em 09 de novembro de 2018, pela banca examinadora constituída pelos professores:

Prof. Luiz Cláudio Cândido (Doutor) – Orientador
Universidade Federal de Ouro Preto

Profª Margarida Márcia Fernandes Lima (Doutora)
Universidade Federal de Ouro Preto

Prof. Rhelman Rosasno Urzedo Queiroz (Doutor)
Instituto Federal de Minas Gerais
Campus Ouro Preto

Eng. Vicente Braz da Trindade Filho (Doutor) - Coorientador
Vallourec & Sumitomo Tubos do Brasil S.A.

Agradecimentos

Primeiramente, ao Prof. Dr. Luiz Cláudio Cândido pela oportunidade de orientação, os conselhos e sugestões para que fosse possível encontrar o caminho certo.

Ao Dr. Vicente Braz Trindade por permitir que este trabalho fosse possível, além de fornecer todo o suporte necessário ao seu desenvolvimento, bem como pela oportunidade de orientação; Paulo Henrique Grossi Dornelas, por toda a ajuda; e a todos os colaboradores dos Laboratórios Mecânico e Metalografia, e da Oficina Mecânica da Cia. VSB.

Ao Prof. M.Sc. Rodrigo Rangel Porcaro, pelo auxílio durante o desenvolvimento de alguns procedimentos do trabalho. Aos técnicos dos laboratórios do departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFOP pelo constante auxílio.

A todos que de alguma forma contribuíram para o bom desenvolvimento desta pesquisa.

RESUMO

A exploração da maioria das reservas de petróleo, atualmente, é submarina, dita *offshore*, e devido à crescente profundidade das mesmas, é necessário que a perfuração de poços e o transporte do petróleo e gás seja feito de forma, a minimizar o risco de acidentes. Dessa forma, buscando-se atender as exigências dos aços empregados nas indústrias petrolíferas, podem ser empregadas rotas não tradicionais de tratamentos térmicos. Neste trabalho, foram estudados três aços que atendem à Norma API 5L (2013) ou API 5CT (2011). Foram empregados tratamentos térmicos, denominados têmpera e particionamento (Q&P). Os efeitos destes na microestrutura foram avaliados e relacionados às alterações nas propriedades mecânicas dos aços analisados. As amostras foram analisadas por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV), a fim de identificar as fases e constituintes. As propriedades mecânicas foram avaliadas empregando-se ensaios de tração, microdureza Vickers e impacto Charpy. Além disso, submeteram-se esses materiais, a procedimento de soldagem pelo processo GTAW (TIG), após o referido tratamento térmico. Os resultados foram então, comparados aos obtidos quando se emprega o tratamento térmico de têmpera e revenimento (Q&T) nos mesmos aços. Pode-se perceber a presença de austenita retida na microestrutura final do material, após estes tratamentos térmicos, que concede aumento de dureza ao material, sem comprometer a ductilidade.

Palavras-chave: API 5L; API 5CT; têmpera e particionamento; microestrutura e propriedades mecânicas; Soldagem.

ABSTRACT

The recent explorations of oil and gas are mainly underwater, *offshore*, and due to the increase of the depth, it is necessary that the drilling and the transport of these products are made to prevent accidents. The demands of the oil industries in regard of steels, is increasing to guarantee the safety even in extreme conditions, besides the reduction of the costs of these companies. Three types of seamless steels were analyzed in this project. Two of them follow the Norm API 5L and one, API 5CT. It was used a non-tradition route of thermic treatments called quenching and partitioning (Q&P). It consists of a rapid cooling from the austenitized temperature, however, avoiding the martensitic transformation in all the material. Then, they are reheated to temperatures such as 400°C; 450°C; 500°C e 600°C. The samples were kept in these temperatures, so the partitioning could happen, and were quickly cooled to room temperature. The effects of the quenching and partitioning treatment in the microstructure will be evaluated regarding the influences into the mechanical properties of these steels. The objectives of this treatment are to obtain retained austenite, which grants hardness without affecting the ductility of the material. The samples were analyzed to identify the microstructure, using optic microscopy and scanning electron microscopy (S.E.M.). The mechanical properties were studied using tensile tests, Vickers microhardness e Charpy impact. Furthermore, the samples were submitted to GTAW welding procedure, after this thermic treatment. The results were compared with the quenching and tempering treatment (Q&T) in the same steels.

Key-words: Seamless tubes; API 5L steels; API 5CT steels; thermic treatments; quenching and partitioning; microstructure and mechanical properties; GTAW welding.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – (a) Representação esquemática de uma curva TRC de tratamento térmico de têmpera (Q) em água; (b) Micrografia de um aço (0,2C, % em massa) submetido ao tratamento térmico Q, onde: F: ferrita; B: bainita; P: perlita; α' : martensita	17
Figura 3.2 - Representação esquemática dos tratamentos de têmpera e revenimento. M_i e M_f são a temperatura de início e fim da transformação martensítica, respectivamente .	18
Figura 3.3 – Representação esquemática de um diagrama tensão x deformação de um aço que foi submetido aos tratamentos térmicos: Curva 1 – Normalização; Curva 2 – Têmpera; Curva 3 – Têmpera e revenimento	19
Figura 3.4 - Esquema do ciclo de tratamento térmico do processo de têmpera e particionamento (Q&P): austenitização do material, têmpera inicial, particionamento, têmpera final. Onde: γ_R - austenita retida, T_A – temperatura de austenitização, T_Q - temperatura de têmpera, T_P - temperatura de particionamento, C_γ - teor de carbono da austenita, C_i - teor de carbono inicial da liga, $C_{\alpha'P}$ – teor de carbono na martensita primária.....	21
Figura 3.5 - Microestruturas obtidas para os tratamentos térmicos de (a) e (b): Q&T, atacadas pelos reagentes Le Pera e De, respectivamente; (c) e (d): Q&P, atacadas pelos mesmos reagentes anteriores	24
Figura 3.6 - Diagramas esquemáticos da energia livre molar de Gibbs representando em: (a) a condição de equilíbrio, com apenas uma tangente, que determina potenciais químicos iguais para o ferro e o carbono; (b) condição termodinâmica do modelo CCE com diferentes composições de fases, sendo uma com maior teor de carbono que no equilíbrio, e outra com menor teor	26
Figura 3.7 - Composição da ferrita e austenita calculadas pela Equação 3.1, sendo as atividades do carbono iguais a temperaturas entre 200°C e 600°C.....	27
Figura 3. 8 – (a) Evolução da microestrutura de um material submetido a Q&P, de acordo com a metodologia proposta por Speer et al., (2004). A fração final de austenita à temperatura ambiente é obtida a partir da linha sólida. As linhas tracejadas se referem à austenita e à martensita presentes na temperatura de têmpera inicial, e à martensita secundária que pode ser formada no resfriamento final. (b) Quantidade prevista de austenita retida para diferentes concentrações iniciais de carbono	30
Figura 3.9 – Fração volumétrica final de austenita retida como função da temperatura de têmpera, na temperatura de particionamento de 500 °C, e a fração volumétrica esperada	

de austenita retida nas mesmas condições para uma liga, 9260, 0,6C-2Si, % em massa, submetida a Q&P.....	31
Figura 3.10 – Uso das equações propostas por Speer et al. (2003a) no cálculo de CCE para, um aço Fe-0,21C (% em massa), (a) composição da martensita e (b) composição da austenita. São apresentadas as influências dos parâmetros de particionamento (temperatura de particionamento; dependência da fração inicial de martensita ($f_{i\alpha'}$)). Assumiu-se $f_{i\alpha'} = 0.67$	32
Figura 3.11 – Perfis de concentração de carbono (% em massa), obtidos pela simulação com software DICTRA, normal à interface plana para um aço 0,19C-1,59Mn-1,63Si (% em massa), a uma temperatura de particionamento igual a 400 °C e tempos de particionamento de 0,0001s; 0,001s; 0,01s; 0,1s; 1s e 10s. (a) placa martensítica, sendo que para os três tempos mais longos, as curvas se sobrepõem e (b) austenita adjacente.....	33
Figura 3.12 Efeito da temperatura de particionamento na quantidade de austenita retida, f_y , nas amostras processadas em (a) uma etapa, sendo $T_Q = T_P$, (b) duas etapas, sendo $T_P = 425$ °C e T_Q variando entre 260 °C e 320°C	34
Figura 3.13 – Diagrama esquemático das sub-regiões da ZAC correlacionadas às faixas de temperaturas do diagrama Fe-Fe ₃ C para um aço 0,2C (% em massa).....	36
Figura 4.1 – Fluxograma representado os procedimentos realizados durante o trabalho de pesquisa.....	39
Figura 4.2 – Equipamentos utilizados nos tratamentos térmicos.(a) forno do tipo mufla; (b) tanque de resfriamento em água; (c) termopar.	40
Figura 4.3 - Ciclo térmico do tratamento de normalização empregado na análise dos três diferentes aços estudados.....	40
Figura 4.4 – Ciclo térmico do tratamento de têmpera empregado na análise dos três diferentes aços estudados.....	41
Figura 4.5 – Ciclo do tratamento térmico de têmpera e revenimento (Q&T) empregado para os três aços analisados no estudo.....	42
Figura 4.6 – Ciclo do tratamento térmico de têmpera e revenimento, empregado nas três amostras BQT.....	42
Figura 4.7 (a) Cuba de aço inoxidável empregada para realizar a têmpera em sal fundido de NaNO ₃ ; (b) Cuba posicionada no interior do forno.....	44
Figura 4.8 - Ciclos térmicos dos tratamentos de têmpera e particionamento, a que foram submetidos as amostras do aços A, B e C.	45

Figura 4.9 – Ciclos dos tratamentos térmicos de têmpera e particionamento, as quais foram submetidas as amostras BQP.	46
Figura 4.10 – (a) Representação esquemática dos corpos de prova de tração cilíndricos reduzidos, confeccionados a partir dos aços A, B e C, e para as amostras BQT e BQP; (b) Dimensões e cotas dos corpos de prova de barra redonda (Adaptação de ASTM A370, 2012 e ASTM E8/8M, 2013).....	48
Figura 4.11 – (a) Representação esquemática da geometria dos corpos de prova de impacto Charpy, confeccionados a partir dos aços A, B e C, e para as amostras BQT e BQP. (b) Dimensões dos mesmos (Adaptação de ASTM A370, 2012 e ASTM E8/8M, 2013).....	49
Figura 4.12 – Geometria, dimensões e pontos de indentação dos corpos de prova de ensaio de microdureza Vickers, confeccionados a partir dos aços A, B e C, e para as amostras BQT e BQP. Os pontos foram medidos em: 1 - próximos ao diâmetro externo; em 2 – no meio da espessura; e em 3 - próximo ao diâmetro interno (ASTM A370, 2012).	50
Figura 4.13 – Corpo de prova das amostras de BQT e BQP, empregadas no ensaio de microdureza Vickers, HV1, na condição soldada, ressaltando os perfis horizontal e vertical, atendendo a Norma ASTM A370-12a (2012), onde: MB refere-se ao metal base; ZTA: zona termicamente afetada; ZF: zona fundida.....	50
Figura 5.1 - Diagramas de resfriamento contínuo (TRC) empregados, para a determinação das transformações de fase esperadas para (a) aços A e B; (b) aço C, onde, F: ferrita; FG: ferrita granular; FQP: ferrita quase poligonal; FP: ferrita poligonal; FB: ferrita bainítica; P: perlita e B: bainita.....	54
Figura 5.2 – Microestruturas previstas após os tratamentos térmicos de (a) normalização para os três aços estudados; (b) têmpera e revenimento para os aços A e B; (c) têmpera e revenimento para o aço C; (d) têmpera e particionamento para os aços A e B; (e) têmpera e particionamento para o aço C, onde : F: ferrita; P: perlita; α' : martensita; α'_R : martensita revenida; B': bainita revenida; α'_P : martensita primária; α'_S : martensita secundária; B: bainita; B _S : bainita secundária; χ_R : austenita retida e MA: constituinte martensita-austenita.....	57
Figura 5.3 – Microestruturas dos aços após tratamento térmico de normalização: A (a,b); B (c,d); C (e,f); MO (a, c, e – 250X; b, d, f, - 1.000X); MEV, aço B (g – 1.600X, h – 12.000X); ataque Nital 2%.	59
Figura 5.4 – Análise metalográfica quantitativa do (a) aço A; (b) aço B; (c) aço C, em termos de ferrita e perlita, após o tratamento térmico de normalização.....	59

Figura 5.5 - Microestruturas dos aços após tratamento térmico de têmpera: A (a,b); B (c, d); C (e, f); MO (a, c, e – 1.000X); MEV (b, d, f – 5.000X); Ataque: Nital 2%.....	61
Figura 5.6 – Resultados do ensaio de microdureza Vickers HV1, das amostras dos aços A, B e C submetidas aos tratamentos térmicos de normalização e têmpera.	61
Figura 5.7 – Microestruturas dos aços após tratamentos térmicos de têmpera e revenimento: A (a,b); B (c, d); C (e, f); MO (a, c, e – 1.000X); MEV (b, d, f – 5.000X); Ataque: Nital 2%. Temperatura de revenimento de 650°C.....	63
Figura 5.8 - Microestruturas dos aços após tratamentos térmicos de têmpera e particionamento: A (a,b); B (c, d); C (e, f); MO (a, c, e – 1.000X); MEV (b, d, f – 5.000X); Ataque: Nital 2%. Temperatura de particionamento de 500°C. Onde, F: ferrita; B: bainita primária; B _S : bainita secundária; α' _P : martensita primária; α' _S : martensita secundária.....	64
Figura 5.9 – Microestruturas observadas via microscopia óptica, (a) 200X; (b) 500X. Reagente Le Pera, para as amostras do Aço A, submetidas aos tratamentos térmicos de têmpera e particionamento, na condição de 500°C como temperatura de particionamento.....	66
Figura 5.10 - Microestrutura das amostras do Aço A, submetidas aos tratamentos térmicos de têmpera e particionamento, empregando-se como temperatura de particionamento, 500°C, onde, γ _R : austenita retida. MEV (5.000X). Ataque químico Le Pera.....	67
Figura 5.11 - Microestrutura observada via microscopia óptica (500X). Reagente Le Pera, para as amostras do Aço B, submetidas aos tratamentos térmicos de têmpera e particionamento, na condição de 500°C como temperatura de particionamento, onde, B: bainita primária e B _S bainita secundária.	68
Figura 5.12 - Microestruturas das amostras do Aço B, observadas por MEV, (a) 2.000X ; (b) 5.000X; submetidas aos tratamentos térmicos de têmpera e particionamento (temperatura de particionamento a 500°C), onde, B: bainita primária e B _S bainita secundária; MA: constituinte martensita/austenita retida. Ataque químico: Le Pera.....	68
Figura 5.13 - Microestruturas das amostras do Aço C, observadas por, MO (a) 200X; (b) 500X; MEV (c) 2.000X; (d) 5.000X submetidas aos tratamentos térmicos de têmpera e particionamento (temperatura de particionamento a 500°C), onde, α' _P : martensita primária e B _S : bainita secundária. Reagente LePera.	69
Figura 5.14 - Resistência mecânica de tração das amostras dos aços A, B e C, submetidos aos tratamentos térmicos de têmpera e revenimento (Q&T), patamar de revenimento a 650°C, e de têmpera e particionamento (Q&P), patamar de particionamento a 500°C.....	70

Figura 5.15 - Razão elástica (LE/LR) obtida para o as amostras dos aços A, B e C, submetidas a Q&T, patamar de revenimento a 650°C, e Q&P patamar de particionamento a 500°C.	71
Figura 5.16 – Curvas de tensão x deformação obtidas para as amostras BQT e BQP, submetidas aos tratamentos térmicos de têmpera e revenimento e têmpera e particionamento.	73
Figura 5.17 – Resistência ao impacto a temperatura de -60°C, de CPs dos aços A, B e C, submetidos aos tratamentos térmicos de têmpera e revenimento (temperatura de revenimento a 650°C, por 40 minutos) e têmpera e particionamento (temperatura de particionamento a 500°C, por 20 minutos).	74
Figura 5.18 – Energia absorvida (J) no ensaio de impacto Charpy x Temperatura (°C) para as amostras BQT e BQP.	76
Figura 5.19 – Dureza média em função de (a) temperatura de revenimento (°C); (b) temperatura de particionamento (°C), para tratamento de Q&T e Q&P, das amostras dos aços A, B e C, empregando-se os patamares de revenimento e de particionamento de 400°C, 450°C, 500°C e 600°C, por 40 minutos e 20 minutos, respectivamente.	77
Figura 5.20 - Microdureza média em função de temperatura de particionamento (°C) das amostras dos aços A e B submetidos a Q&P, empregando-se os patamares de particionamento de 400°C, 450°C, 500°C e 600°C, por 20 minutos.	78
Figura 5.21 - Dureza média em função patamar de temperatura (°C) das amostras do Aço C submetidas a Q&T e Q&P, empregando-se os patamares de revenimento e de particionamento de 400°C, 450°C, 500°C e 600°C, por 40 minutos e 20 minutos, respectivamente.	79
Figura 5.22 – Perfis de microdureza, HV1, realizados para as amostras submetidas ao procedimento de soldagem, que haviam sido previamente tratadas por (a) e (b) têmpera e revenimento (BQT 1 e BQT 3); (c) e (d) têmpera e particionamento (BQP 1 e BQP 3).	80
Figura 5.23 – Microfractografias (MEV) de CPs ensaiados em tração das amostras; BQT: (a) 1.000X; (b) 5.000X; BQP: (c) 1.000X; (d) 5.000X.	82
Figura 5.24 – Microfractografias, de CPs ensaiados em impacto Charpy das amostras, BQT: (a) -60°C; (b) -80°C; BQP: (c) -60°C; (d) -80°C. MEV (500X).	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Reagentes comumente utilizados para realizar ataques químicos em aços multifásicos, seus efeitos na microestrutura e algumas limitações	23
Tabela 3.4 – Rendimento térmico (e_{η}) de alguns processos de soldagem a arco	35
Tabela 4.1 - Composição química nominal (% em massa) dos aços estudados, bem como cálculo do carbono equivalente, segundo o <i>International Institute of Welding</i> (CE_{IIW}) e o parâmetro de trincamento modificado (CE_{Pcm}).....	38
Tabela 4.2 - Parâmetros de têmpera e revenimento e têmpera e particionamento, aplicados nas amostras dos três aços do estudo (aços A, B e C). As condições de austenitização são idênticas em ambos os tratamentos.	46
Tabela 4.3 - Parâmetros dos tratamentos Q&T e Q&P empregados nas amostras BQT e BQP.	47
Tabela 4.4 - Detalhamento dos parâmetros (corrente (A); velocidade (mm/s); aporte térmico (J/mm)) empregados no processo de soldagem GTAW das amostras BQT e BQP, após os tratamentos térmicos de têmpera e revenimento, e têmpera e particionamento, respectivamente.	47
Tabela 5.1 – Propriedades mecânicas dos três aços do estudo, submetidos à têmpera e revenimento (patamar de revenimento a 650°C, por 40 minutos,) e têmpera e particionamento (patamar de particionamento a 500°C, por 20 minutos).....	70
Tabela 5.2 – Propriedades mecânicas das amostras BQT e BQP, em ensaio de tração, que foram submetidas ao procedimento de têmpera e revenimento (Q&T) e têmpera e particionamento (Q&P)	72

LISTA DE SÍMBOLOS

α'_R – Martensita Revenida

Q - Têmpera

α' - Martensita

F – Ferrita

B – Bainita

γ_R - Austenita Retida

P – Perlita

T - Revenimento

M_i - Temperatura de Início de Formação da Martensita

M_f - Temperatura de Final de Formação da Martensita

T_A - Temperatura de Austenitização

C_γ - Teor de Carbono na Austenita Retida

C_i - Teor de Carbono da Liga

T_Q - Temperatura de Têmpera

α'_P - Martensita Primária

$C_{\alpha'_P}$ - Teor de Carbono da Martensita Primária

T_P - Temperatura de Particionamento

α'_S - Martensita Secundária

ε - Carboneto

η - Carboneto

Fe_2SiO_4 – Faialita

α'/γ – Interface Martensita/Austenita

x_{EQ}^α – Composição da Fase Ferrítica em Equilíbrio

x_{EQ}^γ – Composição da Fase Austenítica em Equilíbrio

μ_C^α – Potencial Químico do Carbono na Ferrita

μ_C^γ – Potencial Químico do Carbono na Austenita

μ_{Fe}^α – Potencial Químico do Ferro na Ferrita

μ_{Fe}^γ – Potencial Químico do Ferro na Austenita

$x_C^{\alpha'}$ - Fração Molar de Carbono na Martensita

x_C^γ - Fração Molar de Carbono na Austenita

f_{CCE}^γ – Fração Molar de Carbono da Fase Austenítica Após o Particionamento

$x_{C_{CCE}}^Y$ – Teor de Carbono da Fase Austenítica Após o Particionamento

x_C^{liga} - Conteúdo Nominal de Carbono do Aço

$f_{CCE}^{\alpha'}$ - Fração da Fase Martensítica Após o Particionamento

$X_{C_{CCE}}^{\alpha'}$ - Composição da Fase Martensítica Após o Particionamento

$f_{CCE}^{\alpha'}$ - Fração da Fase Ferrítica Após o Particionamento

f_{CCE}^Y - Fração da Fase Austenítica Após o Particionamento

J_C - Fluxo Difusional de Carbono da Martensita para Austenita

M_C - Coeficiente de Mobilidade de Carbono

x_C - Fração Molar de Carbono Local

$\nabla\mu_C$ - Gradiente de Potencial Químico do Carbono

D_C - Difusividade do carbono

f_C - Coeficiente de Atividade do Carbono

γ_{final} - Máxima Quantidade de Austenita Retida

V – Tensão

i - Corrente

v_s - Velocidade de Soldagem

e_η - Eficiência de Transferência de Calor

FG - Ferrita de Contorno de Grão

FQP - Ferrita Quase Poligonal

FP - Ferrita Poligonal

FB - Ferrita Bainítica

MA – Constituinte Martensita/Austenita Retida

B' – Bainita Revenida

B_S – Bainita Secundária

LISTA DE SIGLAS

VSΒ - Vallourec & Sumitomo Tubos do Brasil

API - Sigla em Inglês: *American Petroleum Institute* – Instituto de Petróleo Americano

ARBL – Alta Resistência Mecânica e Baixa Liga

Q&T – *Quenching and Tempering* – Têmpera e Revenimento

Q&P - *Quenching and Partitioning* – Têmpera e Particionamento

TRIP - *Transformation Induced Plasticity* – Transformação Induzida por Deformação

MO – Microscopia Óptica

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

GTAW - *Gas Tungsten Arc Welding*

TIG – *Tungsten Inert Gas*

CPs – Corpos de Prova

PSI - Sigla em Inglês: *Pounds per Square Inch* – Libras por Polegada Quadrada

CCC - Estrutura Cúbica de Corpo Centrado

TCC - Estrutura Tetragonal de Corpo Centrado

CFC - Estrutura Cúbica de Face Centrada

CPE - *Constrained Paraequilibrium* – Paraequilíbrio Restrito

CCE - *Constrained Carbon Equilibrium* – Equilíbrio de Carbono Restrito

R – Constante dos Gases

DP - *Dual Phase*

ZTA - Zona Termicamente Afetada

ZAC - Zona Afetada Pelo Calor

ZF – Zona Fundida

CE – Carbono Equivalente

IIW - *International Institute of Welding* – Instituto Internacional de Soldagem

MB - Metal Base

ASTM - “American Society for Testing and Materials” – Sociedade Americana de Testes e Materiais

TRC – Diagrama de Resfriamento Contínuo

AWS - *American Welding Society* – Sociedade Americana de Soldagem

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	10
2 OBJETIVOS.....	13
2.1 Objetivo Geral	13
2.2 Objetivos Específicos	13
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
3.1 Aços de Alta Resistência Mecânica e Baixa Liga (ARBL).....	15
3.2 Tratamentos Térmicos de Têmpera e Revenimento (Q&T).....	16
3.3 Têmpera e Particionamento (Q&P).....	19
3.3.1 Termodinâmica e cinética do particionamento de carbono.....	24
3.3.2 Determinação dos parâmetros de Q&P	29
3.4 Soldagem.....	34
3.4.1 A zona termicamente afetada (ZTA).....	35
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	38
4.1 Materiais.....	38
4.2 Metodologia.....	38
4.2.1 Tratamentos Térmicos	39
4.2.1.1 Tratamento térmico de normalização (N).....	40
4.2.1.2 Tratamento térmico de têmpera (Q)	41
4.2.1.3 Tratamentos térmicos de têmpera e revenimento (Q&T).....	41
4.2.2 Desenvolvimento da Metodologia para Realização dos Tratamentos Q&P	43
4.3 Procedimentos de Soldagem.....	47
4.4 Ensaio de Tração	48
4.5 Ensaio de Impacto Charpy.....	49
4.6 Ensaio de Microdureza Vickers.....	49
4.7 Ensaio de Microdureza Vickers na Condição como Soldado.....	50
4.8 Análise por Microscopia Óptica	51
4.9 Análise por MEV.....	52
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1 Transformações de Fase Esperadas Após os Tratamentos Térmicos.....	53
5.2 Tratamento Térmico de Normalização (N)	57
5.3 Tratamento Térmico de Têmpera (Q).....	60
5.4 Ensaio de Microdureza para as Amostras Normalizadas e Temperadas	61

5.5 Tratamentos Térmicos de Têmpera e Revenimento (Q&T).....	62
5.6 Tratamentos Térmicos de Têmpera e Particionamento (Q&P – Nital 2%).....	63
5.7 Tratamentos Térmicos de Têmpera e Particionamento (Q&P – Le pera)	66
5.8 Ensaio de Tração	70
5.9 Ensaio de Impacto Charpy.....	74
5.10 Ensaio de Microdureza Vickers.....	76
5.11 Análise das Microfractografias.....	81
6 CONCLUSÕES	85
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	87
REFERÊNCIAS	88

1 INTRODUÇÃO

Os aços API, considerados ARBL (alta resistência mecânica e baixa liga), são empregados na extração e transporte de óleo e gás, e surgiram como uma demanda da indústria de óleo quanto à diminuição de seus gastos. Tal efeito é obtido já que, com a melhoria dos materiais empregados, foi possível reduzir a espessura da parede dos tubos, e conseqüentemente, o peso dos mesmos, sem alterar as pressões de trabalho a que o material suporta e assim, os custos com relação a transporte se tornaram menores (BALLESTEROS, 2009; ARAUJO, 2013).

Entre 1973 e 1985 ocorreu uma profunda crise do petróleo, que levou à exploração de reservas existentes em locais muito frios como a Sibéria e o Alasca. Dessa maneira, aumentaram-se os requisitos dos materiais a serem empregados, visto o clima severo. Atualmente, estuda-se cada vez mais o deslocamento da exploração de petróleo pelo mar (exploração *offshore*), aumentando novamente as exigências quanto à qualidade dos tubos, devido à profundidade em que as reservas se encontram. Portanto, é preciso garantir um aço com características como, alta tenacidade, alta resistência mecânica, aliadas à boa soldabilidade, baixo nível de inclusões e boa qualidade superficial (ISHIKAWA et al., 1998; ORDÓÑEZ, 2004).

Os tubos API empregados para este propósito podem ser sem costura, *seamless*, ou com costura, *welded*. Para fins deste trabalho, foram estudados os tubos sem costura (as barras são laminadas e trefiladas até alcançarem sua forma final, sendo que não se utiliza nenhum processo de união) (ARAUJO, 2013). Ao final de sua fabricação, emprega-se tratamento térmico de normalização, a fim de aliviar as tensões provenientes do processo, e, em seguida, realiza-se o tratamento térmico de têmpera e revenimento (Q&T), sendo que a microestrutura final é composta por martensita revenida (α'_R). O emprego deste tratamento térmico permite a obtenção de um material que possui elevada resistência mecânica e ductilidade (COLPAERT, 2008; SILVA e MEI, 2010).

No Brasil, 80% das reservas petrolíferas encontram-se na região do pré-sal, que se trata de uma camada de rochas porosas, localizada entre 5.000m e 6.000m abaixo do leito submarino, aproximadamente 400km da costa litorânea. Recebe este nome, já que se encontra depois da camada de sal que a recobre. Um dos maiores desafios enfrentados na

sua exploração, trata-se da presença de contaminantes, como o gás carbônico (CO₂) e o gás sulfídrico (H₂S). A presença deste último, pode ocorrer de forma natural, ou ser devido à ação de bactérias “*Desulfovibrio Desulfuricans*” que promove a redução dos íons sulfato (SO₄²⁻), sendo que essas, encontram-se naturalmente, em águas marinhas e podem ser introduzidas nos poços (IOST, 2015).

Este gás (H₂S), também chamado de *sour gas*, é extremamente maléfico aos aços, podendo ocasionar o trincamento dos mesmos, caso presente no fluído, em pressões parciais superiores a 0,3kPa, ainda que em curtos períodos de exposição, dependendo das características do meio, como pH e temperatura. Este tipo de degradação é denominado de fragilização pelo hidrogênio, sendo comum em tanques de armazenamento e tubulações de aço (como gasodutos e oleodutos). O processo corrosivo promovido por este gás, pode ser devido ao contato inicial do sulfeto de hidrogênio com o aço, que leva a formação de sulfeto de ferro e gás hidrogênio. O hidrogênio se dissocia e se difunde para o interior do aço, acumulando-se em falhas já existentes, como trincas ou poros. Esses átomos, então, se recombinam formando gás hidrogênio no interior da falha, e, como consequência, surgem elevadas pressões, no interior das mesmas. A pressão que esse gás exerce, pode ser o suficiente para causar a ruptura do aço, podendo levar ao rompimento de tubulações ou equipamentos, gerando graves impactos ambientais, econômicos e sociais. Dessa forma é necessário, cada vez mais, buscar a fabricação de materiais que sejam capazes de suportar esses fenômenos e ainda levar a uma redução do custo produtivo dos mesmos (HINCAPIE-LADINO e FALLEIROS, 2015; PAULA, 2017).

Neste sentido, buscando-se uma melhoria continua dos produtos existentes, ou ainda o desenvolvimento de novos produtos, desde que apresentem custos que viabilizem sua produção, pode-se empregar procedimentos não convencionais, contanto que seja possível compreender como as propriedades mecânicas são afetadas. Assim, empregou-se um novo tratamento térmico, denominado tratamento térmico de têmpera e particionamento (Q&P) que vem sendo cada vez mais empregado no setor metalúrgico, já que permite uma boa combinação entre resistência mecânica e ductilidade, além de permitir a fabricação de peças com geometrias mais complexas, empregando menos etapas durante seu processo de manufatura.

A microestrutura obtida após o tratamento térmico de Q&P, é constituída por uma matriz martensítica com considerável teor de austenita retida. Essa última é considerada benéfica em aços TRIP, por exemplo, uma vez que pode aumentar a quantidade de energia absorvida pelo material, evitando que o mesmo frature, além de aumentar sua ductilidade. Dessa forma, é possível a confecção de tubos de aço com paredes mais finas, o que significa uma redução dos custos quanto ao transporte destes, até o local de extração de petróleo, devido ao menor consumo de combustíveis, sem, entretanto, comprometer os critérios de segurança a serem seguidos. Os parâmetros do tratamento térmico de Q&P devem ser bem estabelecidos à fim de evitar a formação de microestruturas indesejáveis e de tal forma que os teores de austenita retida possibilitem a obtenção da melhor relação, entre a microestrutura e as propriedades mecânicas.

Neste trabalho, foram empregados os tratamentos térmicos de têmpera e particionamento (rota não tradicional de tratamentos). Para isto, foi realizado tratamento térmico de têmpera em sal fundido seguido de tratamento térmico de particionamento. Diferentes temperaturas de particionamento foram analisadas quanto a seus efeitos na microestrutura e propriedades, como microdureza, resistência à tração e resistência ao impacto. Foi avaliado, também, o comportamento deste material, após procedimento de soldagem.

2 OBJETIVOS

Neste capítulo serão apresentados os objetivos, geral e específicos, propostos que foram desenvolvidos nessa dissertação de mestrado.

2.1 Objetivo Geral

Buscou-se avaliar a microestrutura e propriedades mecânicas de três aços com aplicações na indústria petrolífera. Dois desses atendem à Norma API 5L (2013), “Specification for Line Pipe Steel”, enquanto o terceiro segue a Norma API 5CT (2011), “Specification for Casing e Tubing”. Estes foram submetidos aos tratamentos térmicos de têmpera e revenimento (Q&T) e têmpera e particionamento (Q&P) e analisados quanto à suas propriedades mecânicas e microestruturas obtidas. Empregou-se, então, procedimento de soldagem GTAW (TIG), a fim de avaliar a viabilidade dos tratamentos Q&P em procedimentos pré soldagem.

2.2 Objetivos Específicos

- Preparação da infraestrutura para os tratamentos térmicos de têmpera e particionamento, a partir da construção de uma cuba de aço, que permita a realização da têmpera inicial em sal fundido de nitrato de sódio (NaNO_3);
- Realizar os tratamentos térmicos de têmpera e particionamento nas amostras dos três aços, que possuem diferentes teores de carbono/elementos de liga, a fim de, através de comparação com os resultados obtidos nos tratamentos térmicos de têmpera e revenimento, determinar os efeitos dos tratamentos Q&P nos materiais estudados;
- Caracterizar as microestruturas, usando microscopia óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV), empregando-se dois reagentes (Nital 2% e LePera), a fim de revelar as diferentes fases formadas, para as amostras tratadas por têmpera e particionamento;
- Realizar ensaios mecânicos de microdureza, tração e impacto Charpy nos corpos de prova ensaiados, a fim de determinar como as diferentes microestruturas formadas afetam as propriedades mecânicas dos materiais.
- Realizar procedimento de soldagem GTAW (TIG) em um dos aços, a fim de se determinar os efeitos dos tratamentos térmicos de têmpera e particionamento no

material após a soldagem, por meio de comparação com amostras tratadas via têmpera e revenimento;

- Empregar microscopia eletrônica de varredura, nos corpos de prova (CPs) submetidos à ensaio de tração e impacto Charpy, a fim de se analisar as microfractografias.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir será apresentada uma revisão bibliográfica sobre o tema que irá fundamentar a base científica do estudo. Serão abordados os tratamentos térmicos tradicionais, empregados na produção de aços para tubos, bem como a têmpera e particionamento que surgem como uma rota não tradicional de tratamentos térmicos.

3.1 Aços de Alta Resistência Mecânica e Baixa Liga (ARBL)

Devido à maior demanda em relação ao uso de combustíveis, busca-se otimizar o transporte de óleo e gás. Desse modo, com a descoberta do pré-sal e de outras reservas marinhas, ampliou-se a exploração em regiões *offshore* que é feita em águas profundas. Assim, a indústria de óleo aumentou as exigências quanto ao desempenho dos tubos utilizados em seus empreendimentos. Ao se comparar os possíveis meios de transporte, verifica-se que a utilização de tubos é altamente viável, uma vez que alia segurança à baixo custo (BATALHA, 2015).

Os aços microligados ou de alta resistência mecânica e baixa liga, referem-se a aços com baixos teores de carbono (0,06% a 0,25%), manganês até 1,9%, com pequenas quantidades de alumínio (Al), vanádio (V), titânio (Ti), nióbio (Nb), molibdênio (Mo), níquel (Ni), cobre (Cu), nitrogênio (N) ou cromo (Cr), menores que 0,1% e sem ultrapassar um total de 8% em massa da composição (ORDÓÑEZ, 2004; MODENESI 2012).

O instituto “American Petroleum Institute” – API categoriza os aços estruturais de acordo com sua aplicação e resistência mecânica. A Norma API 5L “Specification for Line Pipe Steel” fornece padrões para tubos quanto ao transporte adequado de água, gás e óleo. O grau do tubo é determinado pelo limite de escoamento em libras por polegada quadrada (psi) podendo ser classificado como grau A, B e X (API 5L, 2013; BALLESTEROS, 2009). No entanto, a Norma API 5CT “Specification for Casing e Tubing” padroniza tubos de revestimento de poços para condução de petróleo e gás de alta pressão, constituindo a chamada coluna de revestimento de poços. Existem três níveis de especificação PSL-1, PSL-2 e PSL-3 (API 5CT, 2011; SOARES, 2015).

3.2 Tratamentos Térmicos de Têmpera e Revenimento (Q&T)

Os tratamentos de têmpera e revenimento – do inglês *quenching and tempering* - (Q&T) são largamente empregados na confecção de tubos sem costura, visto que permitem uma combinação de elevada resistência mecânica com boa ductilidade. O tratamento térmico de têmpera (Q) consiste em aquecer o material até a temperatura de austenitização e, em seguida, promover seu resfriamento rápido. A microestrutura obtida, então, depende da taxa de resfriamento do meio. Caso seja realizado com elevadas taxas de resfriamento, obtém-se a martensita, α' (ferrita - F - supersaturada em carbono). Do contrário são formados produtos de transformação com durezas menores, como a bainita (B) ou ferrita, além de ser esperado, na microestrutura final do material, austenita retida (γ_R). Assim, o meio empregado em têmpera é determinante da estrutura formada, sendo que a mesma pode ser realizada em salmoura, água, óleo, soluções poliméricas, sais fundidos ou ao ar, em ordem decrescente de capacidade de extração de calor (CALLISTER, 2007; COLPAERT, 2008; SILVA e MEI, 2010). A temperabilidade de um aço (que está associada à facilidade do mesmo em formar martensita) tem alta influência na quantidade de martensita formada após o tratamento térmico de têmpera. Elementos de liga, comumente adicionados, retardam as transformações de decomposição da austenita, aumentando a temperabilidade (COLPAERT, 2008).

A transformação martensítica, ocorre por cisalhamento da estrutura da austenita. Muitos átomos movem-se cooperativamente e praticamente simultaneamente para completar a transformação, mecanismo este muito diferente da movimentação átomo a átomo, através das interfaces, em transformações envolvendo difusão. Uma vez que se trata de um processo adifusional, a martensita tem exatamente a mesma composição química que pode ser observada na austenita, previamente ao resfriamento rápido. Devido a este resfriamento do material, e uma vez que a difusão é impedida, os átomos de carbono não sofrem particionamento entre a cementita (Fe_3C) e a ferrita, permanecendo aprisionado nos sítios octaédricos da estrutura cúbica de corpo centrado (CCC). A solubilidade em carbono da estrutura CCC é muito excedida quando a martensita se forma e portanto, essa assume a estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC). Quanto maior a concentração de carbono na martensita, mais sítios intersticiais são ocupados, aumentando a tetragonalidade. Com a formação da estrutura TCC, são geradas distorções na rede cristalina e, conseqüentemente, surgem gradientes de tensões na peça. Além disso, a

segregação de impurezas nos contornos de grão da austenita contribuem para a fragilização da martensita, que, geralmente, apresenta baixa ductilidade e tenacidade (KRAUSS, 2005; BHADSHIA e HONEYCOMBE, 2006; CALLISTER, 2007).

Peças que sofreram têmpera, ao serem observadas no MO, identifica-se facilmente a região martensítica pelo seu aspecto. Os grãos de austenita transformam-se em lamelas ou ripas de martensita (BHADSHIA e HONEYCOMBE, 2006). Na Figura 3.1 (a) observa-se a representação esquemática do tratamento térmico de têmpera; (b) micrografia de um aço (0,2C, % em massa) que sofreu este tratamento, sendo realizado ataque químico empregando-se Nital 2%, sendo que pode-se observar ripas de martensita em sua microestrutura, onde: F: ferrita; B: bainita; P: perlita; α' : martensita.

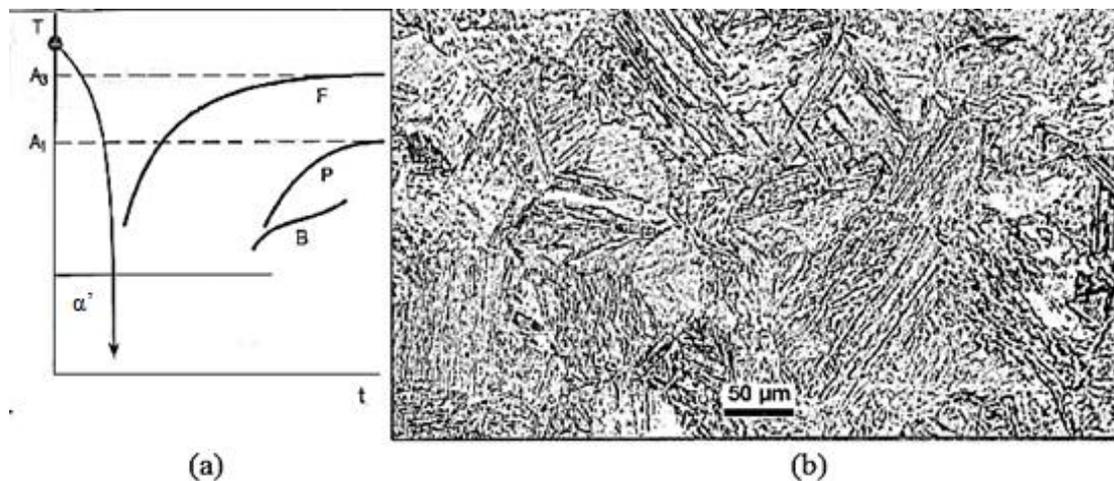


Figura 3.1 – (a) Representação esquemática de uma curva TRC de tratamento térmico de têmpera (Q) em água; (b) Micrografia de um aço (0,2C, % em massa) submetido ao tratamento térmico Q, onde: F: ferrita; B: bainita; P: perlita; α' : martensita (Adaptado de COLPAERT, 2008).

Os valores de resistência mecânica observada nos materiais após este tratamento, podem ser devido a alguns fatores como: distorção dos parâmetros de rede, causado pelo aprisionamento de átomos de carbono nos sítios octaédricos da martensita; segregação de átomos de impurezas nos contornos de grão da austenita; formação de carbonetos durante a têmpera; tensões residuais geradas durante a têmpera. Dessa forma, o revenimento trata-se do tratamento térmico que busca uma redução na fragilidade da martensita formada (KRAUSS, 2005).

A fim de melhorar as propriedades da martensita, visto que peças deixadas na condição temperada podem sofrer trincamento, que inviabiliza seu emprego direto, deve-se realizar

o revenimento, que consiste em aquecer o material a uma temperatura inferior à de austenitização (normalmente entre 500 e 700°C) e mantê-lo neste patamar por tempo suficiente para gerar alterações microestruturais (perda parcial da tetragonalidade) que permitam aliviar as tensões oriundas da têmpera, obtendo valores adequados de propriedades mecânicas (COLPAERT, 2008). A temperatura que deve ser empregada neste tratamento térmico depende da combinação entre dureza e resistência mecânica requeridas em serviço, de acordo com a aplicação do material (KRAUSS, 2005). A Figura 3.2 esquematiza as etapas dos tratamentos térmicos de têmpera e revenimento, onde: M_i trata-se da temperatura de início da transformação martensítica e M_f diz respeito à temperatura de fim da transformação martensítica.

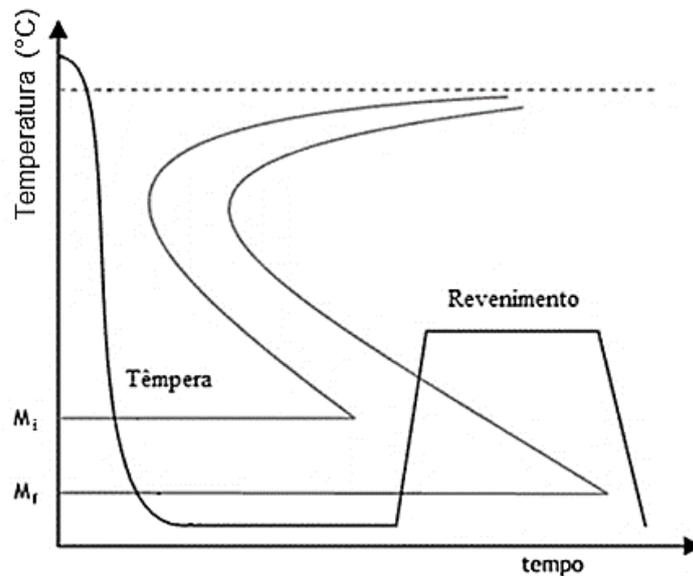


Figura 3.2 - Representação esquemática dos tratamentos de têmpera e revenimento. M_i e M_f são a temperatura de início e fim da transformação martensítica, respectivamente (Adaptado de SILVA e MEI, 2010).

Como trata-se de um constituinte metaestável, ao se promover o seu aquecimento, energia é cedida para que ocorra difusão do carbono, que sairá da supersaturação e precipitará como carbonetos, na forma de cementita fina e uniformemente dispersa numa matriz “ferrítica”. A dureza e a resistência mecânica da martensita revenida (α'_R), são menores que na martensita formada no processo de têmpera. Entretanto, observa-se um aumento na ductilidade e tenacidade do material. Os aumentos na resistência mecânica e dureza, podem ser devido ao surgimento de uma nova fase (cementita), que aumenta o número de contornos de grão por unidade de volume; a cementita reforça a matriz de ferrita ao longo de contornos e esses também atuam como barreiras ao movimento de discordâncias

durante a deformação plástica. A tenacidade e ductilidade da ferrita, aumentam as mesmas propriedades para a martensita revenida. A cementita, quando tem seu tamanho de grão aumentado, diminui a área de contornos, o que resulta em um material mais macio (KRAUSS, 2005; BHADESHIA e HONEYCOMBE, 2006; SILVA e MEI, 2010).

A Figura 3.3 sumariza uma das aplicações do tratamento térmico de têmpera e revenimento (Q&T). Trata-se da representação esquemática do diagrama tensão x deformação. Como temperado, curva 2, o aço tem alto limite de escoamento, mas baixa ductilidade. Além disso, possui baixa tenacidade visto que a área abaixo da curva de tensão x deformação é pequena. Ao se analisar a curva 3, referente ao tratamento térmico de têmpera e revenimento, pode-se perceber um considerável aumento na ductilidade e tenacidade quando comparados à condição anterior. Além disso, ainda nessa condição, apresenta um maior limite de resistência, com relação ao material normalizado, curva 1 (TOTTEN, 2006).

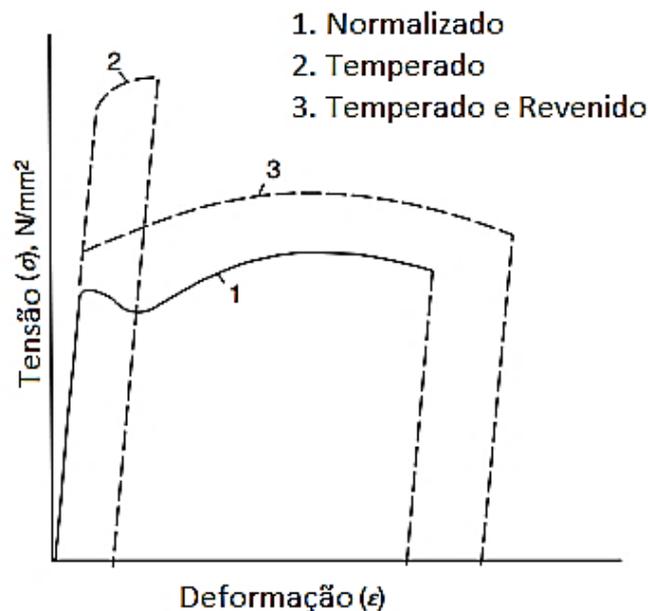


Figura 3.3 – Representação esquemática de um diagrama tensão x deformação de um aço que foi submetido aos tratamentos térmicos: Curva 1 – Normalização; Curva 2 – Têmpera; Curva 3 – Têmpera e revenimento (Adaptado de TOTTEN, 2006).

3.3 Têmpera e Particionamento (Q&P)

Os tratamentos térmicos de têmpera e particionamento – do inglês *quenching and partitioning* - (Q&P) foram originalmente proposto por Speer et al. (2003b), durante o

desenvolvimento da terceira geração de aços ARBL, como uma nova abordagem para produzir aços, com microestruturas que consistem em fases formadas em situações de não-equilíbrio, como martensita ou bainita combinadas com frações de austenita retida (γ_R). Buscam-se valores altos de tenacidade e ductilidade, aliados a alta resistência mecânica, próxima à do material temperado e revenido (SPEER et al., 2004a; SPEER et al., 2005; SANTOFIMIA et al., 2011).

No tratamento de têmpera convencional pode-se desconsiderar a partição (processo de difusão) de carbono da martensita para a austenita, visto que a temperatura de têmpera é baixa (não ocorre difusão substancial de carbono) e a supersaturação de carbono na martensita é eliminada por diferentes mecanismos, como por exemplo, a precipitação de carbonetos durante o revenimento (SPEER et al., 2005). O particionamento entre a ferrita e a austenita, durante a difusão em altas temperaturas já é bem entendido, sendo que as reações que se verificam são conhecidas como transformações reconstitutivas, uma vez que o movimento difusional de curto alcance de átomos de ferro (e elementos substitucionais) ocorre juntamente com alterações na estrutura cristalina entre CCC e estrutura cúbica de face centrada (CFC). Já o particionamento de carbono entre a martensita supersaturada e a austenita retida ainda necessita de investigações (SPEER et al., 2003a; EDMONDS et al., 2006). Durante este procedimento, o carbono que se encontra supersaturado na martensita devido à têmpera, se difunde para a austenita não transformada, uma vez que essa apresenta uma maior solubilidade com relação ao carbono, quando comparada à martensita (BHADESHIA, 2001; GALLAGHER et al., 2002; SPEER et al., 2004a; SPEER et al., 2005).

Segundo os estudos de Speer et al. (2004a), Speer et al. (2005), Edmonds et al. (2006), Santofimia et al. (2008), Qu (2013), HajyAkbari et al. (2014a), Araújo (2016) e Seo et al. (2016), os tratamentos térmicos de Q&P podem ser divididos em três etapas:

1. O aço austenitizado (na temperatura de austenitização, T_A), ou parcialmente austenitizado, cujo teor de carbono da austenita, C_γ , é igual ao teor de carbono inicial da liga, C_i , é inicialmente temperado a uma temperatura de têmpera (T_Q) entre as temperaturas M_i (temperatura de início de formação da martensita) e M_f (temperatura de final de formação da martensita), e a microestrutura é parcialmente transformada em martensita primária (α'_P). Ao final dessa fase, os teores de carbono, C_i , C_γ e $C_{\alpha'_P}$ (teor de carbono na martensita primária) são iguais.

2. Em seguida, o material é mantido num patamar isotérmico (temperatura de particionamento - T_P), por um certo tempo. A temperatura pode ser igual à T_Q , ou mais alta, sendo necessário um reaquecimento do material no segundo caso (particionamento em uma etapa ou em duas etapas, respectivamente). Durante este estágio do particionamento, o carbono se difunde da martensita primária para a austenita não transformada. Como resultado, a martensita se torna empobrecida em carbono, e a austenita enriquecida permanece metaestável à temperatura ambiente. Neste momento, o teor de carbono em C_γ torna-se maior que C_i e $C_{\alpha'P}$.
3. Num terceiro momento, promove-se um resfriamento final do material (têmpera final). Caso o particionamento de carbono para a austenita não seja suficiente para promover sua estabilização, essa se transformará em martensita secundária (α'_s). Entretanto, essa martensita será diferente da formada anteriormente, uma vez que é esperado que apresente maior teor de carbono. A Figura 3.4 representa um gráfico esquemático do processo Q&P, bem como a evolução da microestrutura em cada etapa do tratamento.

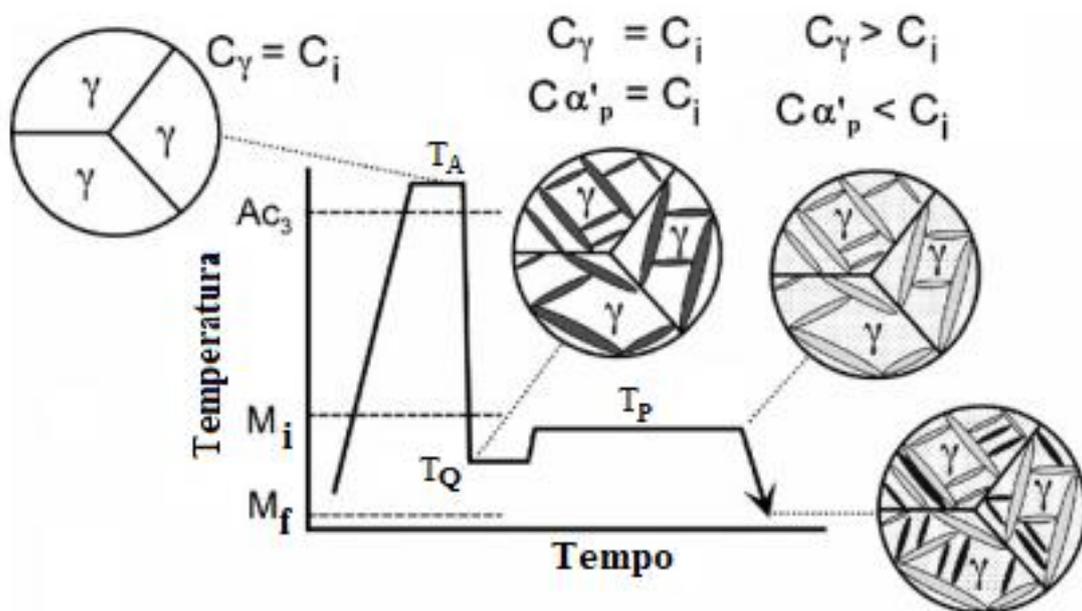


Figura 3.4 - Esquema do ciclo de tratamento térmico do processo de têmpera e particionamento (Q&P): austenitização do material, têmpera inicial, particionamento, tempera final. Onde: γ_R - austenita retida, T_A - temperatura de austenitização, T_Q - temperatura de tempera, T_P - temperatura de particionamento, C_γ - teor de carbono da austenita, C_i - teor de carbono inicial da liga, $C_{\alpha'P}$ - teor de carbono na martensita primária (Adaptado de EDMONDS et al., 2006).

Em seu estudo Bigg et al. (2011) propuseram que a partição do carbono ocorre em três

etapas. Inicialmente, têm-se a partição no interior do grão, em defeitos e discordâncias. Em seguida, a difusão ocorre através dos contornos de grão adjacentes de austenita. Por último, formam-se carbonetos, que concedem estabilidade termodinâmica ao processo. Entretanto, para os tratamentos térmicos de Q&P, deve-se ressaltar que algumas reações, como as de decomposição da austenita em bainita e de formação de carbonetos (mesmo que essa, tradicionalmente seja importante para diminuir a fragilidade de aços tratados por Q&T), devem ser inibidas a fim de impedir a competição pelo carbono, já que os tratamentos objetivam disponibilizar a maior quantidade possível deste, para enriquecer a austenita. Pode-se utilizar o silício, e até mesmo o alumínio ou fósforo, a fim de se impedir a formação de cementita. O silício atua de forma a inibir a transição de carbonetos ϵ e η para a cementita, suprimindo sua formação, dessa forma, comporta-se como uma barreira cinética, à formação de carbonetos. Contudo, seu emprego deve ser feito com ressalvas, pois além de ser um elemento fragilizante quando na composição dos aços, se o material for solicitado em altas temperaturas, será formada a faialita (Fe_2SiO_4), sendo essa de difícil remoção antes da laminação a quente, gerando um problema no acabamento superficial. O alumínio atua de maneira menos eficaz, mas ainda assim impede a formação da cementita, enquanto que o fósforo tem sua ação semelhante à do alumínio (BHADESHIA, 2001; GALLAGHER et al., 2002; SPEER et al., 2005; BHADESHIA e HONEYCOMBE, 2006; DE KNIF et al., 2014; SANTOFIMIA et al., 2014; HAJYAKBARY et al., 2016; KIM et al., 2016).

A microestrutura final esperada consiste de austenita retida, refinada, enriquecida com carbono, que aumenta a deformação plástica, a tenacidade e a dureza do material em uma matriz martensítica pobre em carbono que fornece uma alta resistência mecânica ao mesmo. Uma vez que seja possível impedir a precipitação de carbonetos, o particionamento de carbono da martensita para a austenita pode ser realizado, mesmo em temperaturas elevadas, sendo essa, a particularidade do processo de Q&P (SPEER et al. 2003a; SPEER et al., 2003b).

Apesar de que as reações de formação da ferrita e da bainita devem ser inibidas, essas fases podem existir na microestrutura final após o tratamento térmico de Q&P (dependendo dos parâmetros empregados). Dessa forma, devem ser realizados procedimentos com uso de substâncias químicas que atacam preferencialmente uma das fases presentes, a fim de possibilitar sua identificação (SANTOFIMIA et al., 2008). A

Tabela 3.1 resume possíveis ataques com reagentes químicos, seus respectivos efeitos na microestrutura e limitações, que podem ser utilizados para distinguir as fases formadas em aços submetidos a Q&P.

Tabela 3.1 – Reagentes comumente utilizados para realizar ataques químicos em aços multifásicos, seus efeitos na microestrutura e algumas limitações (Adaptado de De et al., 2003).

Reagentes	Efeito dos reagentes na microestrutura	Limitações
2-5% Nital; 10% Metabisulfito de sódio	Ferrita quase branca, bainita, martensita e perlita escuras, austenita branca	Bainita, perlita, carbonetos e martensita aparecem escuras
LePera - Porções iguais das soluções: (a) 1% de Metabisulfito de sódio; (b) 4% Picral	Ferrita amarela/azul, bainita marrom, austenita retida e constituinte MA, brancas	Austenita e martensita não são identificáveis separadamente. Necessário tratamento térmico adicional ou microscópio eletrônico de varredura para identificá-las
4% Picral; 2% Metabisulfito de sódio	Ferrita marrom, martensita e austenita brancas	Austenita e martensita não são identificáveis isoladamente

Em seu trabalho, De et al. (2003) desenvolveram um novo procedimento de ataque químico (ataque em duas etapas. Inicialmente, solução de 5% picral com algumas gotas de ácido hidrocloreídrico, seguido de um segundo ataque utilizando uma solução de 10% metabisulfito de sódio) sendo aqui chamado, de reagente de De. A Figura 3.5 faz um comparativo das microestruturas obtidas pelos tratamentos de Q&T e Q&P ($T_p = 175^\circ\text{C}$ por 100s) utilizando reagentes de LePera e De, em um aço baixo carbono, Fe-0,19C-1,61Mn-0,35Si-1,10Al-0,09P (% em massa), e alta resistência mecânica. Pode-se perceber que as microestruturas obtidas ao final de cada processo diferem entre si, evidenciando o efeito da particionamento. Em (a) e (b), têm-se uma estrutura temperada e revenida colorida pelo reagente de LePera e De, respectivamente, enquanto em (c) e (d), uma estrutura temperada e particionada, colorida pelos mesmos reagentes, respectivamente. Segundo Santofima et al. (2008) ao se promover um ataque com o reagente de LePera, a ferrita aparece com coloração escura enquanto que tanto a martensita quanto a austenita permanecem claras e não podem ser distinguidas entre si. Com a utilização do reagente de De, é possível identificar a matriz ferrítica, em cinza, sendo que no interior de alguns desse grãos (que são delimitados por grãos mais escuros) existem áreas em cinza claro, que correspondem às áreas escuras da fase ferrítica, observadas com o ataque de LePera. A austenita retida é perceptível pela presença de ilhas brancas diferentes da fase ferrítica, enquanto que a martensita é observada como

grãos cinza.

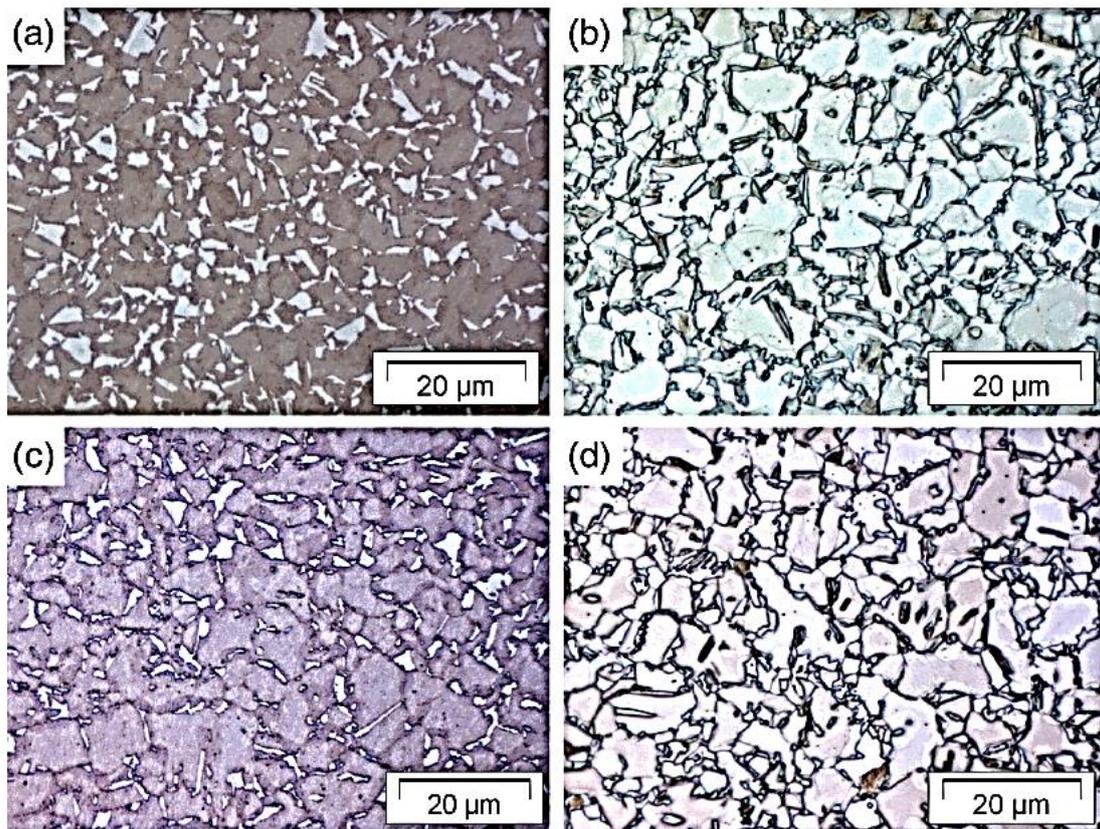


Figura 3.5 - Microestruturas obtidas para os tratamentos térmicos de (a) e (b): Q&T, atacadas pelos reagentes Le Pera e De, respectivamente; (c) e (d): Q&P, atacadas pelos mesmos reagentes anteriores (SANTOFIMA et al., 2008).

Ao final do processo de Q&P considera-se que não houve particionamento de ferro ou outros elementos substitucionais, visto que o tratamento ocorre em temperaturas mais baixas, o que não seria suficiente para promover a movimentação dos mesmos (apesar de já ter sido detectado particionamento de manganês) (SEO et al., 2016; TOJI et al., 2014).

3.3.1 Termodinâmica e cinética do particionamento de carbono

Durante o tratamento térmico de têmpera e revenimento, a austenita retida deve se decompor em ferrita e cementita a fim de estabilizar a microestrutura do material. Entretanto, o objetivo do tratamento térmico de têmpera e particionamento é exatamente o oposto e, afim de melhor entender os fenômenos relacionados, é preciso compreender a termodinâmica e a cinética do particionamento de carbono (EDMONDS et al., 2006). Para determinar a termodinâmica do processo, foi desenvolvido um modelo por Speer et al. (2003a) denominado de paraequilíbrio constricto – do inglês *constrained*

paraequilibrium - (CPE), sendo que ‘para’ refere-se apenas ao carbono em equilíbrio, e não a átomos substitucionais. Entretanto, após discussões a respeito do termo *paraequilibrium*, foi acordado que o correto seria equilíbrio constricto de carbono – do inglês *constrained carbon equilibrium* – (CCE) (HILLERT e AGREN, 2004a; HILLERT e AGREN, 2004b; SPEER et al., 2004b; MARTINS, 2007; BIGG, 2011).

Para que um sistema composto por diferentes fases atinja o *paraequilibrium*, os potenciais químicos das mesmas devem ser iguais, configurando uma situação de equilíbrio metaestável entre a ferrita e a austenita (no qual ocorre difusão de carbono de longo alcance), assim as frações das fases ferrítica/austenítica se ajustam (Fe, átomos substitucionais e C). O modelo desenvolvido para determinar a termodinâmica do particionamento também se fundamenta na existência de um equilíbrio metaestável entre a martensita (i.e., ferrita) e austenita que é obtido pelo completo particionamento de carbono. Entretanto, a difusão de átomos de ferro e de elementos substitucionais é restringida (o número de átomos destes elementos é conservado em cada fase). Dessa forma considera-se que apenas o carbono se movimenta por distâncias maiores que as dimensões da célula unitária. Além disto, a condição de equilíbrio constricto de carbono também se baseia na premissa de que não ocorre variação na posição das interfaces (interface martensita/austenita – α'/γ - é estacionária) (SPEER et al., 2003a; SPEER et al., 2005; EDMONDS et al., 2006).

A Figura 3.6 representa dois diagramas esquemáticos da energia livre molar de Gibbs em função da composição da ferrita e austenita, em um sistema ferro-carbono, a uma certa temperatura. Segundo o diagrama representado em (a), no equilíbrio, existe apenas uma composição de fases ferrita/austenita (x_{EQ}^{α} e x_{EQ}^{γ}) que satisfaz a construção de uma tangente comum na qual os potenciais químicos do ferro e carbono são iguais nas duas fases ($\mu_C^{\alpha} = \mu_C^{\gamma}$ e $\mu_{Fe}^{\alpha} = \mu_{Fe}^{\gamma}$). Para o modelo CCE, apenas o potencial químico do carbono deve ser igual em ambas as fases. Então, as tangentes das curvas de energia livre devem interceptar o eixo do carbono em um único ponto. Essa condição pode ser satisfeita por uma infinidade de composições diferentes entre as fases. Em (b) são apresentadas duas dessas possibilidades, com maior ($x_{CCE}^{\alpha-II}$ e $x_{CCE}^{\gamma-II}$) e menor ($x_{CCE}^{\alpha-I}$ e $x_{CCE}^{\gamma-I}$) concentração de carbono, que a composição das fases em equilíbrio. Entretanto, o modelo CCE deve satisfazer a restrição de um único balanço de massa, associado à interface

estacionária α'/γ (SPEER et al., 2003a; SPEER et al., 2005, ARAÚJO, 2016).

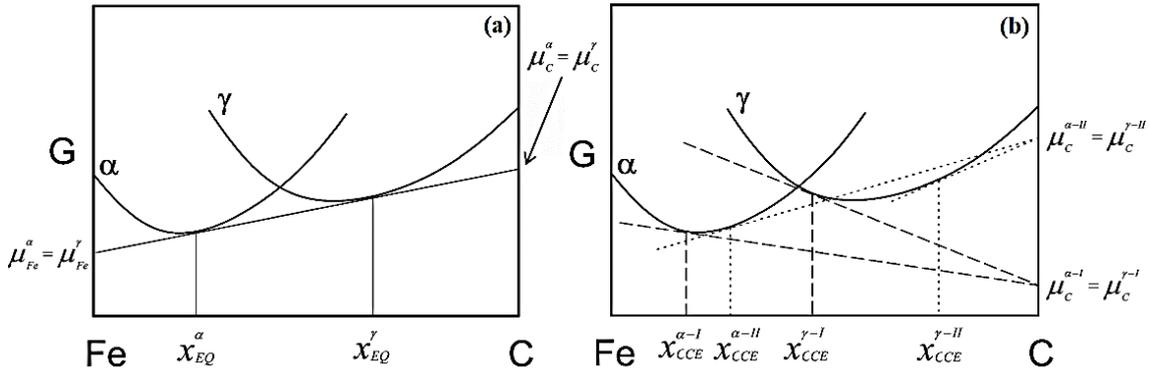


Figura 3.6 - Diagramas esquemáticos da energia livre molar de Gibbs representando em: (a) a condição de equilíbrio, com apenas uma tangente, que determina potenciais químicos iguais para o ferro e o carbono; (b) condição termodinâmica do modelo CCE com diferentes composições de fases, sendo uma com maior teor de carbono que no equilíbrio, e outra com menor teor (Adaptado de SPEER et al., 2003a).

Com o objetivo de determinar o “ponto final” do tratamento térmico de particionamento, em seu estudo, Speer et al. (2003a) propuseram a utilização de quatro equações, Equações (3.1) – (3.4). Para tal, deve-se considerar que a interface α'/γ é imóvel, e, a título de simplificação dos cálculos, ignora-se o efeito de elementos de liga.

$$x_C^{\gamma} = x_C^{\alpha'} \cdot \exp\left(\frac{76789 - 43,8T - (169105 - 120,4T)x_C^{\gamma}}{RT}\right) \quad (3.1)$$

$$f_{CCE}^{\gamma}(1 - x_{CCE}^{\gamma}) = f_i^{\gamma}(1 - x_{C_i}^{liga}) \quad (3.2)$$

$$f_{CCE}^{\alpha'} X_{CCE}^{\alpha'} + f_{CCE}^{\gamma} X_{CCE}^{\gamma} = X_C^{liga} \quad (3.3)$$

$$f_{CCE}^{\alpha'} + f_{CCE}^{\gamma} = 1 \quad (3.4)$$

Na Equação 3.1 as incógnitas $x_C^{\alpha'}$ e x_C^{γ} referem-se à fração molar de carbono na martensita e na austenita, respectivamente. Essa equação evidencia que as atividades do carbono nessas fases são iguais. R é a constante dos gases. T é a temperatura de particionamento, em K. A Equação 3.2, é obtida a partir do balanço de massa do ferro. A fração molar e teor de carbono da fase austenítica após o particionamento, são representadas por f_{CCE}^{γ} e x_{CCE}^{γ} , respectivamente, f_i^{γ} é a fração molar inicial da fase austenítica e x_C^{liga} refere-se ao conteúdo nominal de carbono do aço. Essa equação (3.2) pode ser empregada, pois, como a fração das fases se alteram após o particionamento (considerando-se que a interface martensita/austenita é restringida para ser considerada

estacionária), devem ocorrer ajustes na fração molar em cada fase, para conservar o número total de átomos nas mesmas, devido ao particionamento de carbono. A Equação 3.3, trata-se do balanço de massa para o carbono. A fração da fase martensítica e sua composição após o particionamento são representadas, respectivamente, por $f_{CCE}^{\alpha'}$ e $X_{CCE}^{\alpha'}$. A Equação 3.4 indica a relação entre as frações das fases, sendo que $f_{CCE}^{\alpha'}$ diz respeito à fração da fase ferrítica e f_{CCE}^{γ} diz respeito à fração da fase austenítica após o particionamento (SEO et al., 2016). A Figura 3.7 faz um comparativo com relação a concentração, em equilíbrio, de carbono nas fases ferrítica e austenítica, ilustrando condições termodinâmicas obtidas a partir da aplicação da Equação 3.1, para um aço *dual phase* (DP)¹, em várias temperaturas. Assumindo-se que não existem reações competindo pelo carbono, pode-se perceber que a condição termodinâmica mais favorável se refere àquela na qual o carbono tem seu maior conteúdo na fase austenítica, uma vez que essa apresenta maior solubilidade para tal elemento (SPEER et al., 2003a; MARTINS, 2007; BIGG, 2011).

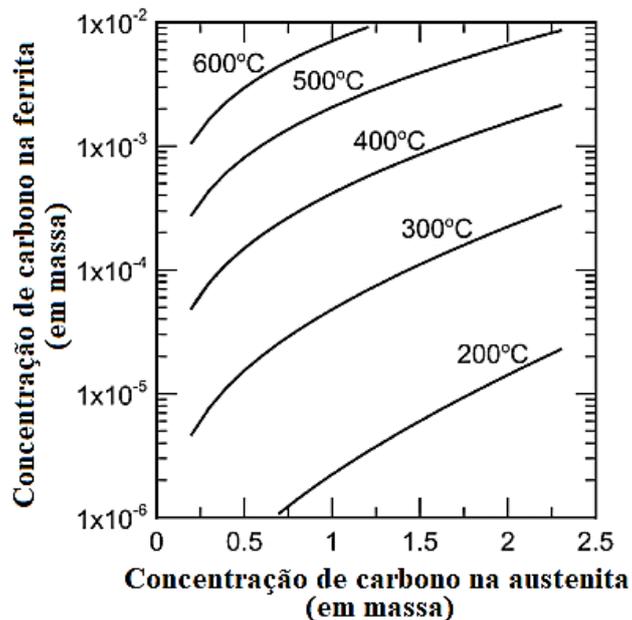


Figura 3.7 - Composição da ferrita e austenita calculadas pela Equação 3.1, sendo as atividades do carbono iguais a temperaturas entre 200°C e 600°C (Adaptado de SPEER et al., 2003a).

Como postulado anteriormente, a partir da termodinâmica do particionamento, é possível determinar o ponto final do processo. Entretanto, o modelo cinético ainda não foi bem

¹ Aços de baixo teor de carbono, processados de forma a apresentarem uma microestrutura constituída geralmente de ilhas de martensita e bainita dispersas em uma matriz ferrítica (GORNI, 2008).

esclarecido, pois ao contrário do observado durante a austenitização e têmpera, durante o particionamento, não ocorrem processos de nucleação e crescimento de novos grãos. Portanto, a cinética do processo é controlada pela difusão do próprio carbono que, inicialmente se encontra na martensita, atravessa a fronteira ferrita/austenita, e se dirige à austenita adjacente à interface (BIGG, 2011). Em trabalhos anteriores, já foram propostas várias metodologias para determinar o modelo cinético corretamente. Uma dessas, é sugerida, por Seo et al. (2016), para o particionamento de carbono e elementos de liga substitucionais para um aço médio Mn (4%). Segundo seu estudo, e atendendo às condições do modelo de equilíbrio constricto de carbono, devem ser consideradas as equações difusionais apresentadas a seguir, Equações 3.5 – 3.9

$$J_c = -M_c x_c \nabla \mu_c \quad (3.5)$$

$$D_c = \left(1 + \frac{d \ln f_c}{d \ln x_c}\right) \cdot M_c RT \approx M_c RT \quad (3.6)$$

$$J_c = -\frac{D_c x_c}{RT} \nabla \mu_c \quad (3.7)$$

$$\frac{\partial x_c}{\partial t} = -\nabla J_c \quad (3.8)$$

$$\frac{\partial x_c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{D_c x_c}{RT} \frac{\partial \mu_c}{\partial z} \right] \quad (3.9)$$

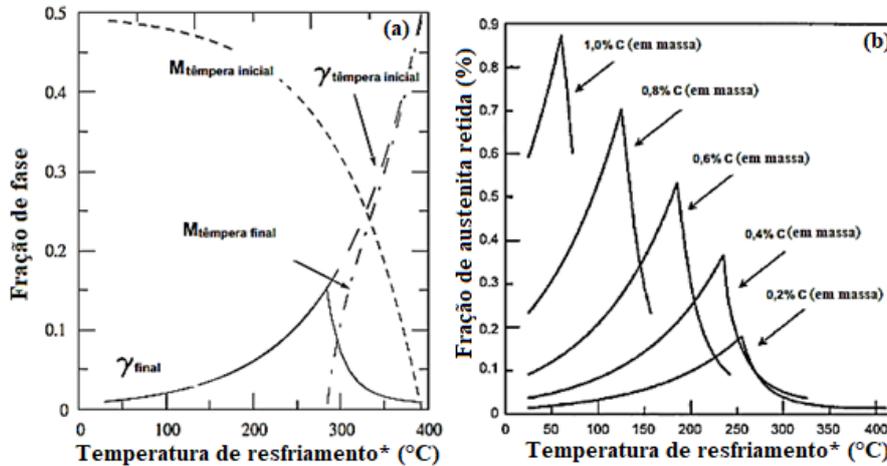
A Equação 3.5 descreve a existência de um fluxo difusional de carbono da martensita para austenita (J_c), visto que, após os tratamentos térmicos de Q&P, a microestrutura final consiste em martensita primária e austenita retida. Então, assumindo-se que no estágio inicial de têmpera, o teor de carbono é o mesmo do conteúdo nominal deste na liga, e que o mesmo se encontra uniformemente distribuído, o potencial químico do carbono na martensita é igual ao da ferrita, enquanto que da austenita não transformada é menor. Neste caso, M_c é o coeficiente de mobilidade de carbono, x_c é a fração molar de carbono local, e $\nabla \mu_c$ é o gradiente de potencial químico do carbono. A Equação 3.6 explicita a relação entre a mobilidade atômica e o coeficiente de difusão, expressa pela Equação de Nernst-Einstein, onde D_c é a difusividade do carbono, R é a constante dos gases, T é a temperatura absoluta e f_c é o coeficiente de atividade do carbono. A Equação 3.7, deriva da substituição da Equação 3.6 em 3.5, enquanto que a equação da continuidade, Equação 3.8, é obtida a partir da conservação da matéria. Finalmente, assumindo geometria unidimensional e considerando o eixo z paralelo ao gradiente potencial de carbono, tem-se a equação final de difusão (Equação (3.9)) (MARTINS, 2007; SEO et al., 2016).

3.3.2 Determinação dos parâmetros de Q&P

Considerando-se o modelo termodinâmico proposto por Speer et al. (2003a), respeitadas as condições do equilíbrio constricto de carbono, e ignorando-se a cinética do particionamento, ainda são necessárias duas informações para calcular o ponto final deste processo, sendo elas: 1) concentração de carbono total; 2) frações de martensita e austenita retida, como temperadas. Para tal finalidade, assume-se que todo carbono foi particionado da martensita para a austenita não transformada e que as reações de precipitação de carbonetos são suprimidas, assim, a fração das fases após a transformação martensítica é controlada pelo grau de super-resfriamento abaixo da temperatura M_s . Dessa forma, utiliza-se a relação de Koistinen-Marburger (SPEER et al., 2004a; SPEER et al., 2005; EDMONDS et al., 2006).

A Figura 3.8 (a) esquematiza o tratamento térmico Q&P para um aço TRIP, Fe-0,19C-1,96Al-1,46Mn-0,02Si (% em massa), na qual observa-se o resultado da determinação do ponto final do particionamento, a fim de prever a evolução da microestrutura de acordo com Speer et al. (2003a). Previamente à têmpera inicial, houve um recozimento intercrítico, que resultou em uma microestrutura composta por 50% de austenita e 50% de ferrita. A fração final de austenita é representada pela linha sólida em função da temperatura de resfriamento parcial, no intervalo M_i - M_f , ($^{\circ}\text{C}$). O pico na curva de γ_{final} se refere à uma temperatura de resfriamento parcial “ótima”, que resulta na máxima quantidade de austenita retida. Acima da temperatura de pico, frações substanciais de austenita não transformada permanecem após a têmpera inicial. Contudo, o carbono que se difunde da martensita remanescente não é suficiente para estabilizá-la, e essa se transforma em martensita secundária. Abaixo da temperatura de pico observa-se que grande parte da austenita é consumida para formar a martensita. Entretanto, o conteúdo de carbono restante na austenita, é maior que o necessário para sua estabilização à temperatura ambiente. O pico, refere-se então, a uma temperatura de resfriamento parcial particular, onde forma-se a máxima quantidade martensita, de forma que seja suficiente para enriquecer a austenita não transformada, durante o particionamento, tornando-a estável após o resfriamento final do material. A partir da (b) pode-se perceber a influência do teor de carbono da liga durante o tratamento térmico de têmpera e particionamento. Quanto maior o teor de carbono inicial, maior fração de austenita

enriquecida e estabilizada à temperatura ambiente, evidenciando o papel do enriquecimento de carbono, na estabilização da mesma (SPEER et al., 2004a; SPEER et al., 2005; EDMONDS et al., 2006; ARAÚJO, 2016).



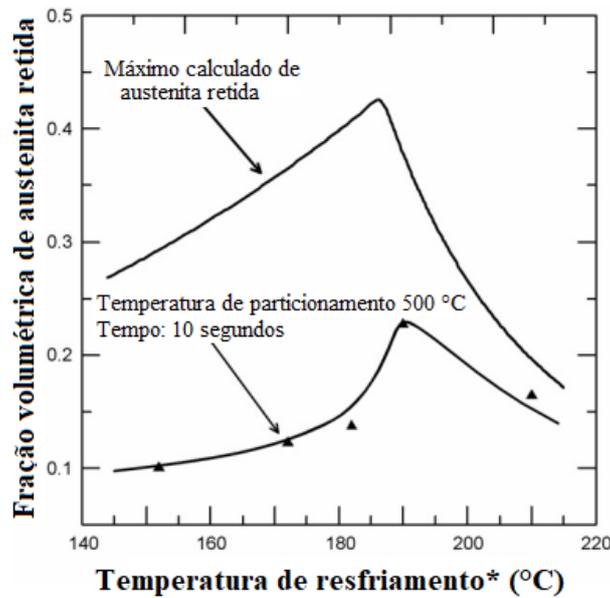
*O resfriamento refere-se à tempera parcial, entre as temperaturas de início e fim de formação da martensita (M_i e M_f).

Figura 3. 8 – (a) Evolução da microestrutura de um material submetido a Q&P, de acordo com a metodologia proposta por Speer et al., (2004). A fração final de austenita à temperatura ambiente é obtida a partir da linha sólida. As linhas tracejadas se referem à austenita e à martensita presentes na temperatura de têmpera inicial, e à martensita secundária que pode ser formada no resfriamento final (Adaptado de SPEER et al., 2004). (b) Quantidade prevista de austenita retida para diferentes concentrações iniciais de carbono (Adaptado de EDMONDS et al., 2006).

Apesar do modelo termodinâmico propor o “ponto final” do processo de particionamento, o conteúdo de carbono, observado por difratometria de raios x, na austenita é menor do que o previsto para uma liga 9260² (0,6C-2Si, % em massa) submetida ao tratamento térmico de têmpera e particionamento. Entretanto, níveis substanciais de austenita retida (aproximadamente 30% em volume), podem ser obtidos. Assim, pode-se afirmar, que o tratamento está em acordo qualitativo com o esperado, mas provavelmente ocorreram reações que competiam pelo carbono que deveria enriquecer a austenita (SPEER et al., 2005, EDMONDS et al., 2006). A Figura 3.9 é uma representação esquemática da fração volumétrica de austenita retida esperada, bem como dos valores reais obtidos para a liga 9260, em função da temperatura de resfriamento parcial, ao se submeter o material ao tratamento de Q&P, sendo o mesmo processado por 10 segundos no patamar isotérmico

² Trata-se de um aço-Si, com 1,8 a 2,2% de Si, % em massa (JUNIOR, 2011).

a 500 °C.



*O resfriamento refere-se à tempera parcial, entre as temperaturas de início e fim de formação da martensita (M_i e M_f).

Figura 3.9 – Fração volumétrica final de austenita retida como função da temperatura de têmpera, na temperatura de particionamento de 500 °C, e a fração volumétrica esperada de austenita retida nas mesmas condições para uma liga, 9260, 0,6C-2Si, % em massa, submetida a Q&P (Adaptado de SPEER et al., 2005).

A Figura 3.10, ilustra a ocorrência do particionamento do carbono, uma vez que os valores do conteúdo deste na fase austenítica, são bem maiores que na martensita, além de evidenciar a influência da temperatura de particionamento. Ela foi construída, levando-se em consideração, os cálculos do CCE para a obtenção das composições da martensita ($x_{CCE}^{\alpha'}$) e da austenita (x_{CCE}^{γ}), e empregando-se as Equações 3.1 – 3.4, em uma liga binária Fe-0,21C, % em massa, como uma função da temperatura de particionamento (T_P), da fração inicial de martensita ($f_i^{\alpha'}$), e do conteúdo inicial de carbono na liga. O equilíbrio metaestável entre a martensita/austenita, é representado por uma única *tie-line*, que é dependente apenas de T_P . A austenita sofre uma menor influência com relação a este parâmetro, quando comparada à martensita, pois a última possui baixa solubilidade ao carbono. Em (a) está indicado que a uma temperatura de particionamento de 450°C e $f_i^{\alpha'}$ igual a 0,67, o conteúdo de carbono na martensita (% em massa) é de 0,0005%, enquanto que em (b), o conteúdo de carbono na austenita é de 0,63 (% em massa) (SPEER et al., 2003a; SEO et al., 2016).

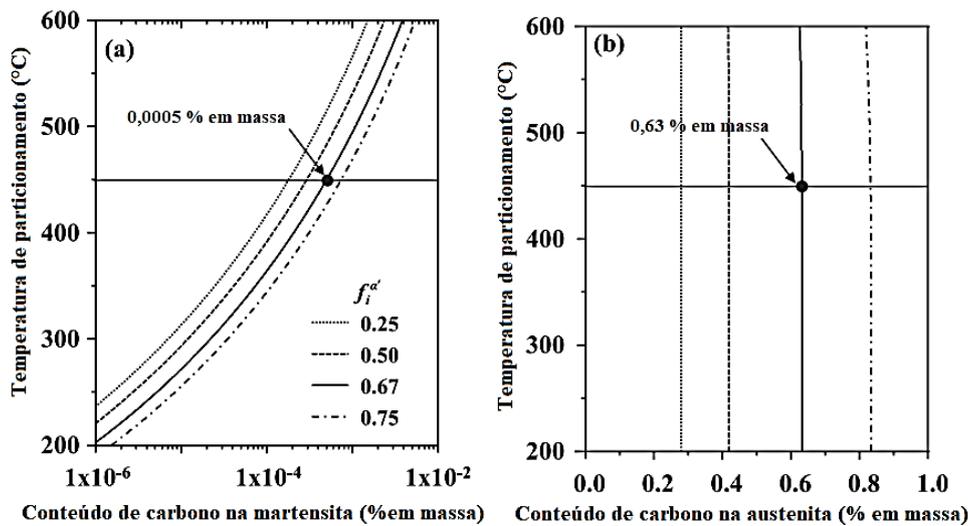


Figura 3.10 – Uso das equações propostas por Speer et al. (2003a) no cálculo de CCE para, um aço Fe-0,21C (% em massa), (a) composição da martensita e (b) composição da austenita. São apresentadas as influências dos parâmetros de particionamento (temperatura de particionamento; dependência da fração inicial de martensita ($f_i^{\alpha'}$)). Assumiu-se $f_i^{\alpha'} = 0.67$ (Adaptado de SEO et al., 2016).

Outro parâmetro, considerado crítico ao particionamento, é o tempo necessário para que ocorra o esgotamento de carbono na martensita e sua homogeneização na austenita adjacente, uma vez que o estágio mais adequado de particionamento, que previna a transformação da austenita em martensita secundária durante a têmpera final, é dependente da efetiva homogeneização do carbono na austenita (BIGG, 2011).

Dessa forma, a partir de trabalhos anteriores (BORGENTAM et al., 2000), foi sugerido a utilização de um “software”, DICTRA, para a correta determinação deste parâmetro. Os cálculos modelam, em uma dimensão, a saída do carbono à normal da interface plana da estrutura martensítica para a austenita adjacente, assumindo essa, na forma de placa, e que apenas o carbono tem seu potencial químico em equilíbrio na interface. A simulação foi conduzida para um aço, 0,19C-1,59Mn-1,63Si (% em massa), a uma temperatura de particionamento igual a 400°C para uma espessura média de 0,30μm para a ferrita e 0,14μm para a austenita, obtidas a partir de observações empregando microscópio eletrônico de transmissão. Os resultados observados permitem afirmar que a homogeneização do carbono na austenita, é mais lenta que seu esgotamento na martensita, uma vez que a máxima concentração de carbono ocorre na interface martensita/austenita. A Figura 3.11 apresenta os perfis de variação do conteúdo de carbono para tempos entre 0,0001s e 10s, para (a) ferrita e (b) austenita. Pode-se perceber que para o aço em questão,

a placa martensítica é esgotada em menos de um segundo, enquanto que se leva cerca de 10 segundos para a completa homogeneização da austenita. O caminho proposto por essa simulação, para a saída do carbono da martensita, pode ser diferente do assumido, uma vez que a morfologia e distribuição exata das regiões de austenita não transformada, na microestrutura parcialmente transformada, não pode ser determinada com certeza. (EDMONDS et al., 2006; BIGG et al., 2011).

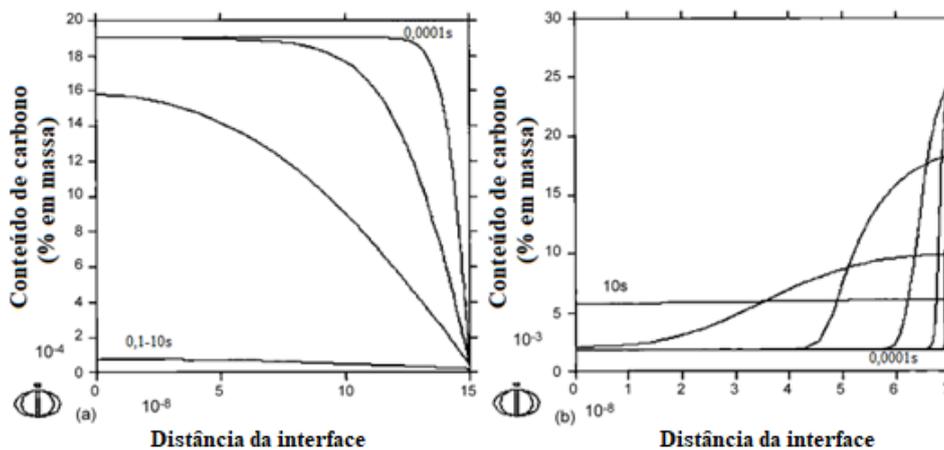


Figura 3.11 – Perfis de concentração de carbono (% em massa), obtidos pela simulação com software DICTRA, normal à interface plana para um aço 0,19C-1,59Mn-1,63Si (% em massa), a uma temperatura de particionamento igual a 400 °C e tempos de particionamento de 0,0001s; 0,001s; 0,01s; 0,1s; 1s e 10s. (a) placa martensítica, sendo que para os três tempos mais longos, as curvas se sobrepõem e (b) austenita adjacente (Adaptado de BIGG, 2011).

Deve-se ressaltar que os resultados obtidos durante o particionamento em uma ou duas etapas, apresentam algumas diferenças. Aparentemente, o primeiro é mais eficiente em produzir austenita retida, enquanto que o tempo de particionamento foi menos previsível no segundo. Apesar de que a quantidade de austenita retida prevista não foi alcançada, o conteúdo médio de carbono na austenita excedeu o esperado. Isso indica algumas complexidades não incluídas no modelo teórico e foi postulado que existe um gradiente de concentração de carbono na austenita retida, ou seja, durante a têmpera final, enquanto o equilíbrio do carbono na austenita não foi atingido. A Figura 3.12 apresenta os resultados obtidos ao se submeter um aço médio carbono, 0,35C-1,3Mn-0,74Si (% em massa), ao processo de Q&P, sendo que em (a) as amostras foram submetidas ao particionamento em uma etapa, e o mesmo foi conduzido à temperatura de resfriamento parcial, variando entre 260°C e 320°C. Pode-se observar, neste caso, a existência de dois picos relativos à fração volumétrica da austenita, sendo o máximo a tempos mais curtos.

A existência do segundo pico pode ser explicada, já que se assume que a cinética dessa reação seria mais lenta que a do particionamento inicial de carbono para a austenita não transformada. Então, como a formação da cementita é suprimida por elementos de liga, o carbono liberado de carbonetos transicionais estaria disponível para um segundo enriquecimento, gerando o segundo pico. Com o aumento na temperatura de resfriamento parcial, a fração volumétrica final de austenita associada ao primeiro pico, decai de aproximadamente 8% à temperatura de 260°C para 4,5% a 320 °C, e a fração volumétrica associada ao segundo pico aumentou aproximadamente 5%, no mesmo intervalo de temperaturas. No entanto, no processo em duas etapas (b), a temperatura de particionamento foi 425°C e as temperaturas de resfriamento parcial ensaiadas, 260°C ou 300°C. Os resultados obtidos sugerem que, a fração final de austenita retida diminui após um certo tempo de particionamento, pois provavelmente houve precipitação de carbonetos na interface martensita/austenita (MATLOCK, et al., 2003).

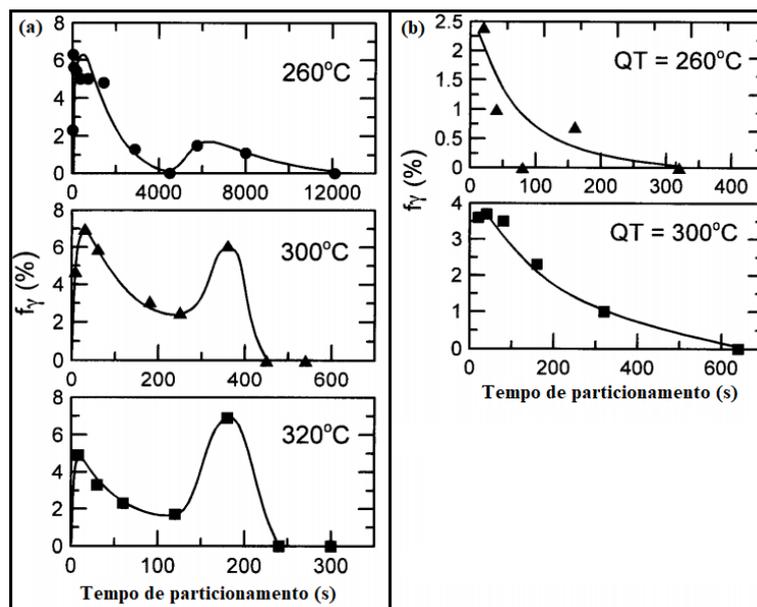


Figura 3.12 Efeito da temperatura de particionamento na quantidade de austenita retida, f_γ , nas amostras processadas em (a) uma etapa, sendo $T_Q = T_P$, (b) duas etapas, sendo $T_P = 425^\circ\text{C}$ e T_Q variando entre 260°C e 320°C (Adaptado de MATLOCK, et al., 2003).

3.4 Soldagem

O processo de soldagem GTAW (do inglês *Gas Tungsten Arc Welding*) ou TIG (do inglês *Tungsten Inert Gas*) teve sua investigação inicial na década de 1920. Trata-se um processo no qual a união é obtida pelo aquecimento dos metais por um arco elétrico

estabelecido entre um eletrodo não consumível de tungstênio e a peça. A poça de fusão e o eletrodo são protegidos contra os efeitos atmosféricos por um gás inerte (WAINER et al., 2005; LIBERATO, 2013; SGARBI, 2013). Trata-se de um processo de soldagem a arco que possibilita melhor controle operacional, pois o eletrodo não é consumível. A soldagem pode ser realizada empregando-se metal de adição, ou não, sendo o último denominado de processo autógeno. Além disso pode ser usada na forma manual ou mecanizada (MACHADO, 1996; MARQUES et al., 2011).

Durante os processos de soldagem, parte da energia fornecida pela fonte de calor é perdida. Além disso, em condições práticas, a intensidade da fonte de calor em soldagem não é facilmente medida. Dessa forma, costuma-se determinar uma outra grandeza, denominada de aporte de calor ou energia de soldagem (H). Em processos de soldagem a arco, como a tensão (V) e a corrente (i) são relativamente constantes, pode-se determinar o aporte de calor a partir da Equação 3.12 (WAINER et al., 2005; MODENESI, 2012).

$$H = \frac{e_{\eta}Vi}{v_s} \quad 3.10$$

Onde v_s é a velocidade de soldagem e e_{η} é o rendimento térmico do processo de soldagem. Este rendimento é diferente para cada processo de soldagem, dessa forma, a Tabela 3.2 apresenta faixas usuais de e_{η} .

Tabela 3.2 – Rendimento térmico (e_{η}) de alguns processos de soldagem a arco (MODENESI, 2012).

Processo	Rendimento Térmico (e_{η})
Arco Submerso (SAW)	0,85-0,98
MIG/MAG (GMAW)	0,75-0,95
Eletrodo Revestido (SMAW)	0,70-0,90
TIG (CC) (GTAW)	0,50-0,80
TIG (CC ⁺) (GTAW)	0,20-0,50
"Laser" (LBW)	0,005-0,70

3.4.1 A zona termicamente afetada (ZTA)

A zona termicamente afetada (ZTA) ou zona afetada pelo calor (ZAC) corresponde a região do material adjacente à zona fundida do metal base (metal de solda), que foi submetida a um ciclo de aquecimento e resfriamento relativamente rápido. Dessa forma,

apresenta microestrutura e/ou propriedades alteradas pelo ciclo térmico de soldagem. Dependendo da severidade destes ciclos, apresentará diferentes características metalúrgicas e propriedades mecânicas (SILVA, 2010; ALVES, 2016). A Figura 3.13 ilustra esquematicamente as principais sub-regiões que podem ser observadas na ZTA juntamente com a faixa aproximada das temperaturas de pico atingidas durante a soldagem, relacionando as mesmas com as respectivas faixas de temperatura no diagrama Fe-Fe₃C.

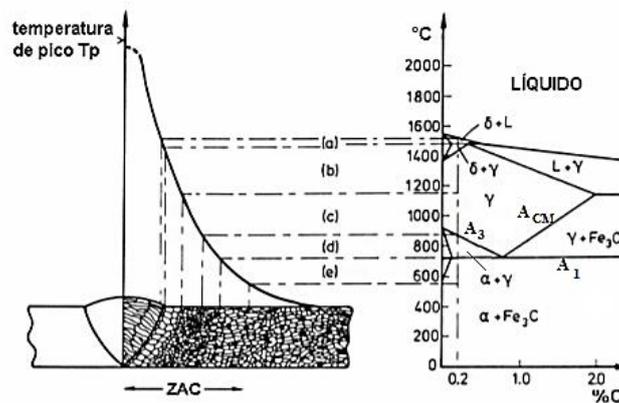


Figura 3.13 – Diagrama esquemático das sub-regiões da ZAC correlacionadas às faixas de temperaturas do diagrama Fe-Fe₃C para um aço 0,2C (% em massa) (Adaptado de SANT’ANNA, 2006).

Segundo Sant’anna (2006); Durand (2007); Silva (2010); Modenesi (2012); Blondeau (2013); Araújo (2013) e Alves (2016), as sub-regiões da ZTA são descritas como:

- (a) **Zona Fundida (ZF):** É a região de transição sólido-líquido, e não será descrita em maiores detalhes para fins deste trabalho.
- (b) **Região de grãos grosseiros ou de crescimento de grãos (CGZTA):** Trata-se da região mais próxima da zona fundida, na qual a temperatura de pico varia entre 1100°C e 1400°C. Essa região é submetida a temperaturas próximas à de fusão, dessa forma, é caracterizada por grãos austeníticos grosseiros. É normalmente a região mais propícia a formação de trincas, quando na soldagem em um único passe.
- (c) **Região de grãos refinados ou de refino de grãos (RGZTA):** É a região adjacente à de crescimento de grãos, e é submetida a temperaturas entre 900°C (temperatura A₃) e 1100°C. Como a temperatura de pico é mais baixa, os grãos austeníticos formados não são grosseiros, após o resfriamento, o tamanho do grão é pequeno.
- (d) **Região intercrítica (ICZTA):** A temperatura de pico dessa região, varia entre A₃

e A_1 (700°C), e ocorre uma transformação parcial da estrutura original, sendo que ainda permanecem alguns grãos ferríticos.

- (e) **Região subcrítica (SCZTA):** É submetida a temperaturas inferiores a 700°C , assim, podem ocorrer algumas reações na fase ferrítica, como o revenimento da região, causando uma redução na dureza ou na resistência mecânica, em comparação ao metal base.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão fornecidas informações a respeito dos procedimentos do estudo: características das amostras, dos tratamentos térmicos realizados, dos ensaios mecânicos e do procedimento de soldagem empregado.

4.1 Materiais

Neste estudo, foram analisados três tubos de aço C-Mn (A, B e C), que apresentam diferentes teores de carbono. Os tubos no estado de entrega, eram sem costura e laminados a quente. Têm diâmetro externo de 273mm e 12,7mm de espessura de parede, e foram seccionados em chapas. A Tabela 4.1 apresenta a composição nominal dos aços empregados, bem como os valores obtidos para o cálculo do carbono equivalente, sendo que os dois primeiros aços seguem à Norma API 5L (2007) e o terceiro atende à Norma API 5CT (2011).

Tabela 4.1 - Composição química nominal (% em massa) dos aços estudados, bem como cálculo do carbono equivalente, segundo o *International Institute of Welding* (CE_{IIW}) e o parâmetro de trincamento modificado (CE_{Pcm}).

Amostra	Composição Química Nominal (% em massa)							Carbono Equivalente	
	C _{máx}	Si _{máx}	Mn _{máx}	Cr _{máx}	Al _{máx}	B _{máx}	Ti + Nb + V	CE _{IIW}	CE _{Pcm}
A	0,07	0,27	1,80	0,16	0,04	0,0005	≤0,07	0,42	0,19
B	0,20	0,27	1,80	0,24	0,04	0,0005	-	0,55	0,31
C	0,27	0,35	1,80	0,44	0,04	0,0020	-	0,66	0,40

4.2 Metodologia

As chapas foram submetidas aos tratamentos térmicos de normalização (N), têmpera (Q), têmpera e revenimento (Q&T) e têmpera e particionamento (Q&P) empregando-se diferentes parâmetros a fim de se verificar os efeitos do último tratamento em cada um dos aços, a partir de ensaios mecânicos e caracterização microestrutural.

Após a realização desses procedimentos, foi selecionado o aço com valor intermediário de carbono (de acordo com a Tabela 4.1), aço B, a fim de analisar melhor os efeitos da

partição do carbono. As chapas desse, foram novamente submetidas aos tratamentos térmicos de Q&T e Q&P empregando-se os mesmos parâmetros em ambos os tratamentos que foram, então, ensaiadas mecânicamente, além de serem submetidas a soldagem GTAW (TIG), a fim de que pudesse ser verificado o efeito deste procedimento sobre as amostras que haviam sido previamente submetidas aos tratamentos Q&P.

O fluxograma representado na Figura 4.1 foi construído a fim de facilitar a compreensão da metodologia desenvolvida durante este projeto.

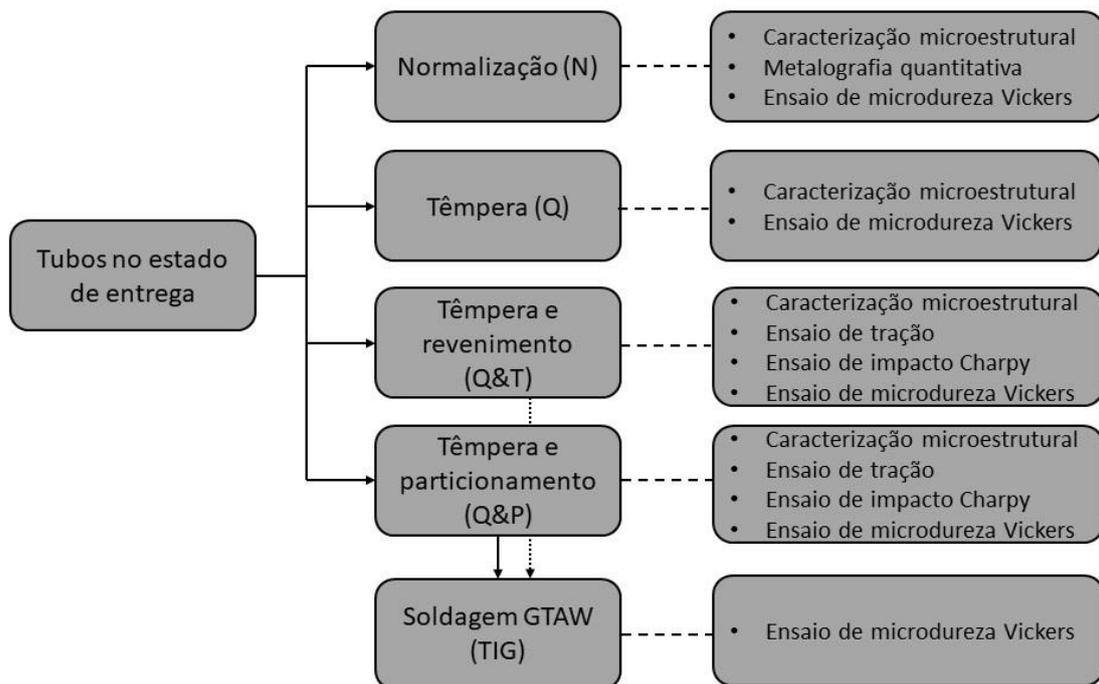


Figura 4.1 – Fluxograma representado os procedimentos realizados durante o trabalho de pesquisa.

4.2.1 Tratamentos Térmicos

Para realização dos tratamentos térmicos, foram utilizados dois fornos do tipo mufla, um tanque com agitação para promover o resfriamento do material em água e uma cuba de aço para realizar a têmpera inicial, em sal fundido, durante o tratamento térmico de Q&P, além de um termopar do tipo K (utilizado em todos os tratamentos, posicionado no interior do forno, em contato com uma das chapas durante todos os ensaios térmicos, a fim de minimizar erros de medição da temperatura das mesmas). Na Figura 4.2 (a) tem-se o forno do tipo mufla, em (b) está representado o tanque de resfriamento e em (c) o termopar.

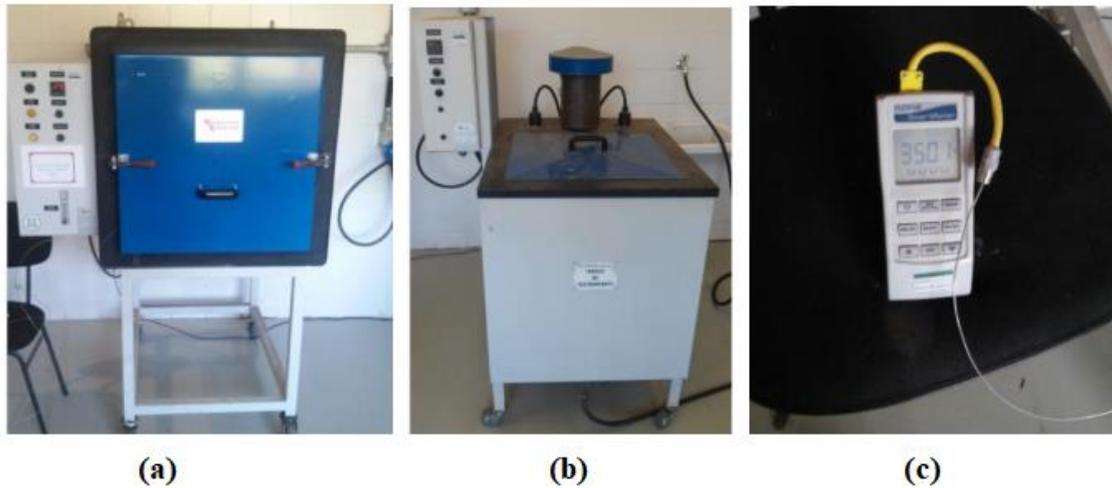


Figura 4.2 – Equipamentos utilizados nos tratamentos térmicos.(a) forno do tipo mufla; (b) tanque de resfriamento em água; (c) termopar.

4.2.1.1 Tratamento térmico de normalização (N)

Uma das chapas de cada um dos aços analisados foi submetida, simultaneamente, ao tratamento térmico de normalização. Este tratamento consistiu em aquecer as amostras até a temperatura de 900°C durante 15 minutos, garantindo-se assim, que foram completamente austenitizadas. Em seguida, as mesmas foram retiradas do forno e seu resfriamento até a temperatura ambiente, se deu em ar calmo. A Figura 4.3 ilustra o ciclo térmico a que essas amostras foram submetidas.

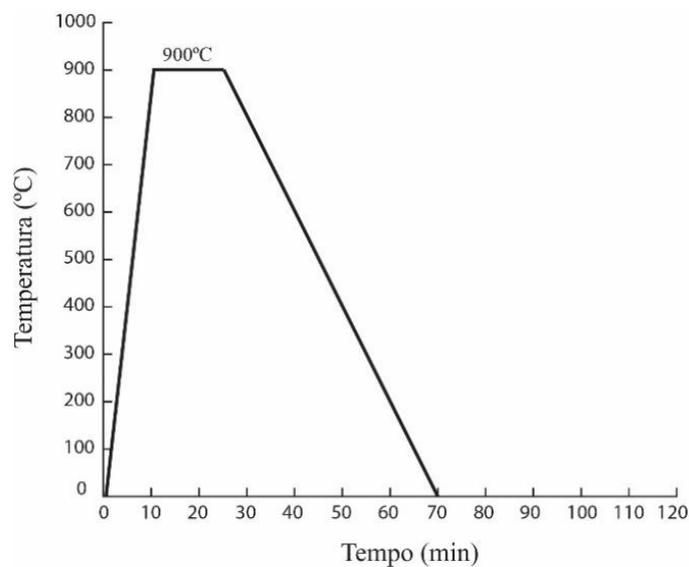


Figura 4.3 - Ciclo térmico do tratamento de normalização empregado na análise dos três diferentes aços estudados.

4.2.1.2 Tratamento térmico de têmpera (Q)

A fim de realizar o tratamento térmico de têmpera, uma chapa de cada um dos aços foi austenitizada à temperatura de 900°C durante 15 minutos. As amostras foram resfriadas no tanque de agitação contendo água, até que atingissem a temperatura ambiente. O resfriamento se deu de forma rápida, promovendo-se a têmpera das amostras. A Figura 4.4 ilustra a curva de aquecimento e subsequente resfriamento, empregada durante o procedimento.

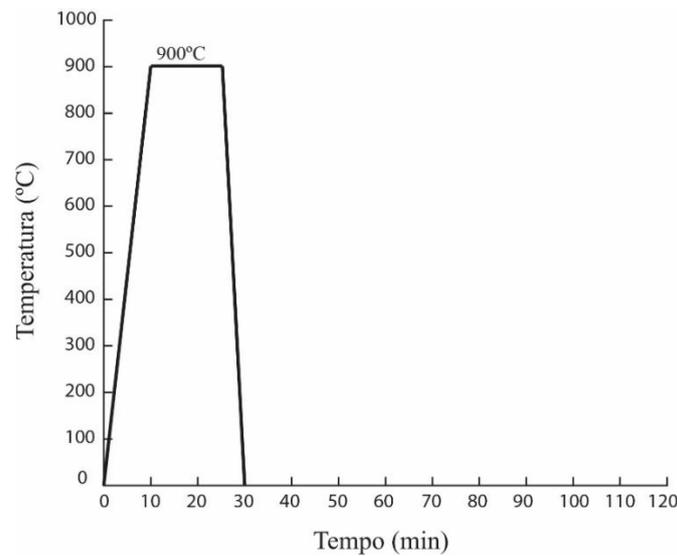


Figura 4.4 – Ciclo térmico do tratamento de têmpera empregado na análise dos três diferentes aços estudados.

4.2.1.3 Tratamentos térmicos de têmpera e revenimento (Q&T)

Para o procedimento de têmpera e revenimento, as amostras foram submetidas aos mesmos parâmetros descritos anteriormente (temperatura de austenitização de 900°C durante 15 minutos, com subsequente resfriamento rápido no tanque de agitação) e, em seguida, foram reaquecidas até os patamares isotérmicos de 650°C, 600°C, 500°C, 450°C e 400°C (três chapas de cada um dos aços, para cada uma das condições de revenimento) e mantidas nos mesmos durante 40 minutos. Após este tempo, foram removidas do forno e seu resfriamento se deu ao ar calmo, até a temperatura ambiente. A Figura 4.5 trata-se de um diagrama de aquecimento e resfriamento das amostras que foram submetidas a estes tratamentos.

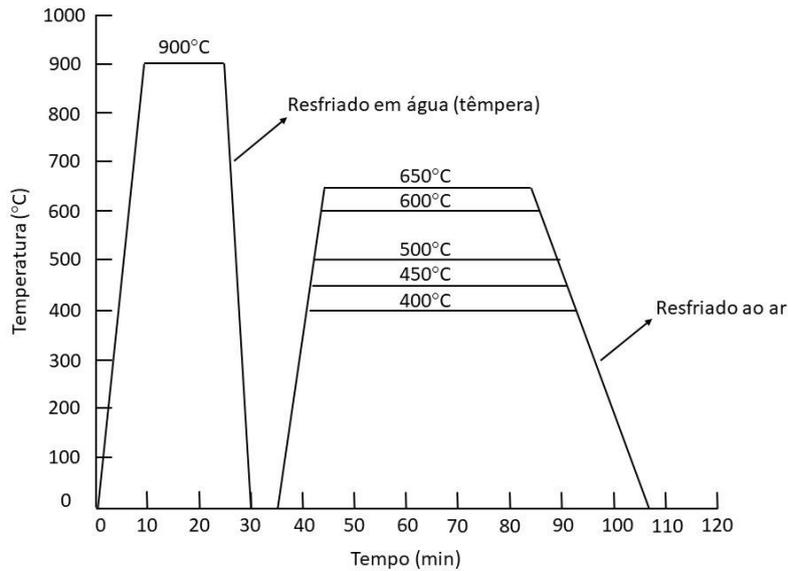


Figura 4.5 – Ciclo do tratamento térmico de têmpera e revenimento (Q&T) empregado para os três aços analisados no estudo.

Em seguida, foram tratadas mais três amostras do aço B, adotando-se como parâmetros, 920°C como temperatura de austenitização, durante 10 minutos, e 650°C como temperatura de revenimento que foi mantida por mais 30 minutos, sendo essas amostras, denominadas BQT. O resfriamento final também se deu ao ar calmo. A Figura 4.6 ilustra de forma esquemática, o tratamento a que essas chapas foram submetidas.

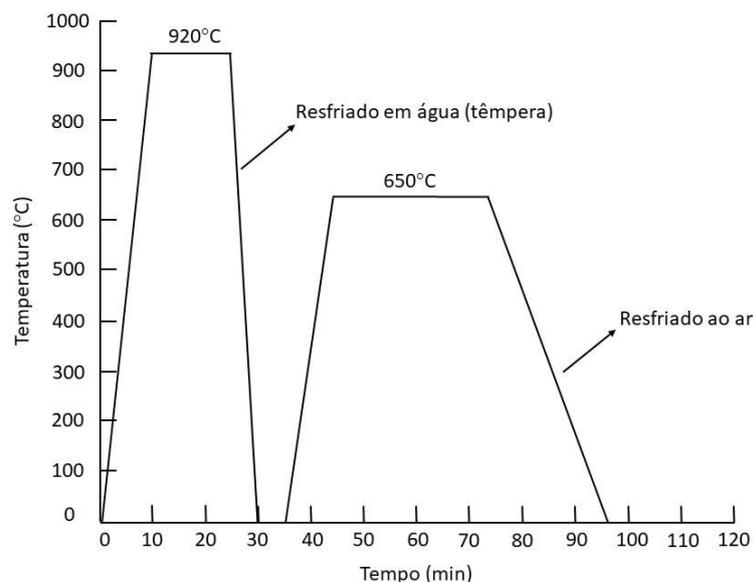


Figura 4.6 – Ciclo do tratamento térmico de têmpera e revenimento, empregado nas três amostras BQT.

4.2.2 Desenvolvimento da Metodologia para Realização dos Tratamentos Q&P

Com a finalidade de se realizar o tratamento térmico de têmpera e particionamento, foi necessário desenvolver um novo procedimento, a fim de garantir que este tratamento pudesse ser realizado de maneira correta. Considerando-se os equipamentos disponíveis em laboratório (dois fornos do tipo mufla) e face a necessidade de submeter o material a três patamares térmicos (austenitização, têmpera parcial e particionamento), foi construída uma cuba de aço, com as seguintes dimensões: 300mm x 200mm x 200mm, Figura 4.7 (a), na qual foi adicionado o sal fundido que serviu de meio para realizar a têmpera inicial do particionamento, sendo essa posicionada no interior de um dos fornos. Como havia sido proposto por Speer et al. (2004a), Speer et al. (2005) e Edmonds et al. (2006), e de acordo com a Figura 3.11 (a) e (b), busca-se obter durante este tratamento térmico, maior volume de austenita retida no material, para que seja possível, através do enriquecimento dessa (devido ao particionamento), sua estabilização à temperatura ambiente e consequente melhora da ductilidade e tenacidade dos aços ensaiados. Dessa forma, a fim de se determinar as melhores condições para a realização do projeto, foi empregado como sal fundido, nitrato de sódio (NaNO_3), que uma vez apresentando temperatura de fusão em torno de 310°C , possui boas condições para ser empregado como meio fluido de têmpera, já que a temperatura de têmpera escolhida, de acordo com as temperaturas M_i e M_f dos aços do estudo, foi de 350°C .

A fim de determinar o tempo ótimo de particionamento, foram analisadas as composições químicas dos aços normalmente empregados nos tratamentos Q&P, disponíveis na literatura. Pôde-se observar, que as ligas empregadas por autores como De Knif et al., 2014; Hajyakbary, et al., 2014b; De Diego-Calderón et al., 2015, haviam sido fabricadas com grandes teores de elementos de liga, e concluí-se que foram produzidas para serem submetidas a este tratamento. Entretanto, os aços estudados neste trabalho, são tipicamente comerciais. Dessa forma, os teores de carbono e de elementos de liga, como silício e manganês, eram menores. Assim, determinou-se que o aço A, com menor teor de carbono, deveria ser submetido a 20 minutos no patamar de particionamento, e este parâmetro foi replicado para os outros aços, buscando-se permitir uma comparação entre os resultados observados.

Apesar de o tempo empregado neste projeto ter sido mais longo, este parâmetro se

justifica, pois, durante a prática industrial ou durante a produção de componentes em larga escala, são necessários aplicar tempos maiores de particionamento, a fim de produzir uma microestrutura homogênea, que por sua vez, resultará em melhores propriedades mecânicas (MANDAL et al., 2016). Entretanto, foi relatado por Bhadeshia et al. (2006), que tempos mais longos de particionamento, poderiam causar transformação bainítica, durante os tratamentos Q&P, o que poderia reduzir a fração volumétrica de austenita retida formada.

Dessa forma, definidos os parâmetros, o tratamento térmico de têmpera e particionamento consistiu em austenitizar os aços A, B e C, a uma temperatura de 900°C por 15 minutos. Após este intervalo, as amostras foram rapidamente transferidas para a cuba contendo o sal fundido de NaNO₃ que se encontrava no segundo forno à temperatura de 350°C, onde permaneceram imersas por cinco minutos. Com o auxílio de um termopar, também imerso no banho, monitorou-se a temperatura, garantindo-se assim, que não houvessem erros de medição. A Figura 4.7 apresenta em (a) a cuba de aço utilizada para promover o resfriamento inicial em sal de NaNO₃, enquanto que em (b) a mesma está posicionada no interior do forno.



Figura 4.7 (a) Cuba de aço inoxidável empregada para realizar a têmpera em sal fundido de NaNO₃; (b) Cuba posicionada no interior do forno.

Concluído resfriamento parcial, as amostras foram rapidamente retiradas da cuba e depositadas no segundo forno, que teve sua temperatura reajustada para os patamares de

particionamento de 600°C, 500°C, 450°C e 400°C, sendo que em cada temperatura, foram ensaiadas seis chapas de cada um dos aços. As amostras permaneceram nessas temperaturas por 20 minutos e parte delas foram, então, resfriadas ao ar calmo (três chapas) e a outra parte (três chapas), submetida à têmpera final em água. A Figura 4.8 ilustra os ciclos térmicos a que as amostras foram submetidas durante o tratamento de Q&P.

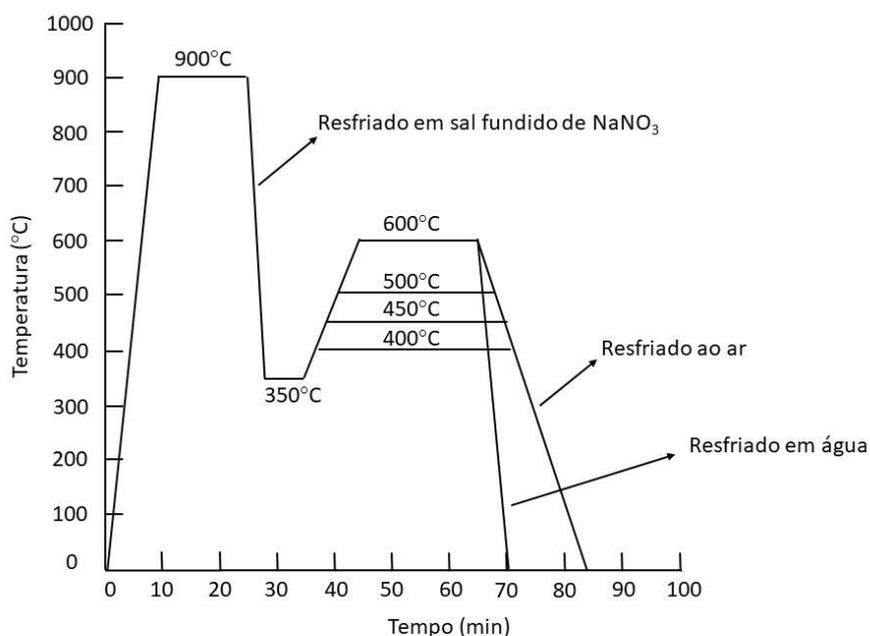


Figura 4.8 - Ciclos térmicos dos tratamentos de têmpera e particionamento, a que foram submetidos as amostras do aços A, B e C.

Foram então ensaiadas mais três amostras do aço B, de acordo com a metodologia proposta anteriormente, para os tratamentos térmicos de têmpera e particionamento. As amostras foram aquecidas até 920°C, durante 10 minutos, temperadas à temperatura de 350°C na cuba de aço, contendo sal fundido de NaNO₃ por cinco minutos e reaquecidas até a temperatura de 650°C por 30 minutos com resfriamento final ao ar calmo até a temperatura ambiente, sendo essas amostras, denominadas de BQP. A Figura 4.9 ilustra esquematicamente os tratamentos a que essas foram submetidas.

A Tabela 4.2 detalha os parâmetros dos tratamentos térmicos de têmpera e revenimento (Q&T) e têmpera e particionamento (Q&P), aplicados nos aços do estudo, a fim de facilitar o entendimento dos mesmos. Deve-se ressaltar que o aquecimento inicial nos dois ciclos dos tratamentos térmicos foi realizado fixando-se a temperatura de

austenitização e o tempo para ambos os tratamentos, a fim de que as variações geradas nas microestruturas e propriedades mecânicas fossem devidas ao efeito do particionamento do carbono. Ao final dos tratamentos térmicos, as chapas foram cortadas para produzir os corpos de prova empregados nos ensaios mecânicos.

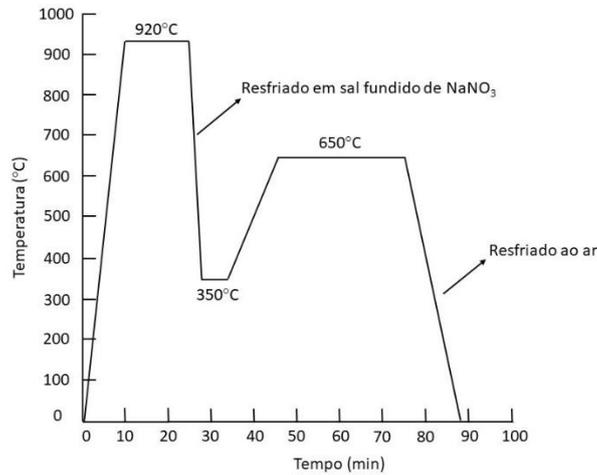


Figura 4.9 – Ciclos dos tratamentos térmicos de têmpera e particionamento, as quais foram submetidas as amostras BQP.

Tabela 4.2 - Parâmetros de têmpera e revenimento e têmpera e particionamento, aplicados nas amostras dos três aços do estudo (aços A, B e C). As condições de austenitização são idênticas em ambos os tratamentos.

Amostra	Têmpera e Revenimento					Têmpera e Particionamento					
	Austenitização		Têmpera	Revenimento		Austenitização		Resfriamento*		Particionamento	
	T (°C)	t (min)		T (°C)	t (min)	T (°C)	t (min)	T (°C)	t (min)	T (°C)	t (min)
Aço A	900	15	em água	400	40	900	15	350	5	400	20
				450						450	
				500						500	
				600						600	
				650						600	
Aço B	900	15	em água	400	40	900	15	350	5	400	20
				450						450	
				500						500	
				600						600	
				650						600	
Aço C	900	15	em água	400	40	900	15	350	5	400	20
				450						450	
				500						500	
				600						600	
				650						600	

*O resfriamento refere-se à têmpera parcial em sal fundido de NaNO₃.

A Tabela 4.3, detalha os procedimentos dos tratamentos de têmpera e revenimento e têmpera e particionamento empregados, respectivamente, nas amostras BQT e BQP.

Tabela 4.3 - Parâmetros dos tratamentos Q&T e Q&P empregados nas amostras BQT e BQP.

Têmpera e Revenimento						
Amostra	Austenitização		Têmpera	Revenimento		
BQT	T (°C)	t (min)		T (°C)	t (min)	
	920	10	em água	650	30	
Têmpera e Particionamento						
Amostra	Austenitização		Resfriamento*		Particionamento	
BQP	T (°C)	t (min)	T (°C)	t (min)	T (°C)	t (min)
	920	10	350	5	650	30

*O resfriamento refere-se à têmpera em sal fundido de NaNO₃.

4.3 Procedimentos de Soldagem

De acordo com o processo GTAW, foram realizados três procedimentos de soldagem autógena, mecanizada, na posição horizontal nas amostras do aço B (que tem sua composição nominal descrita na Tabela 4.1), BQT e BQP, submetidos aos tratamentos térmicos de têmpera e revenimento, e têmpera e particionamento, de acordo com a Tabela 4.3.

Tabela 4.4 - Detalhamento dos parâmetros (corrente (A); velocidade (mm/s); aporte térmico (J/mm)) empregados no processo de soldagem GTAW das amostras BQT e BQP, após os tratamentos térmicos de têmpera e revenimento, e têmpera e particionamento, respectivamente.

Amostra	Procedimento de soldagem GTAW/TIG		
	Corrente (A)	Velocidade de soldagem (mm/s)	Aporte térmico (J/mm)
BQT1	100	3,16	304
BQT2	180	2,92	592
BQT3	250	3,12	769
BQP1	100	3,02	318
BQP2	180	2,94	588
BQP3	250	2,93	819

As amostras foram previamente desengraxadas, a fim de garantir que a superfície estivesse limpa de contaminantes, que poderiam causar problemas na soldagem caso não fossem removidos. A velocidade de soldagem foi fixada em aproximadamente 3mm/s e a tensão, em aproximadamente 12V, e variando-se a corrente em cada ensaio. Estes parâmetros foram definidos considerando os parâmetros normalmente empregados em práticas industriais. Neste procedimento, de acordo com a Tabela 3.2, o rendimento (e_{η})

foi considerado 80%, uma vez que não foi empregado metal de adição. Como gás de proteção foi utilizado argônio. A Tabela 4.4 detalha os parâmetros de soldagem empregados, após os tratamentos térmicos de têmpera e revenimento, e têmpera e particionamento analisados neste estudo. Para este propósito, as amostras BQT e BQP foram renomeadas, recebendo um índice, em ordem crescente de aporte térmico.

4.4 Ensaio de Tração

Os ensaios de tração foram realizados em uma máquina EMIC 1.000kN, modelo DL, cujo mecanismo de aplicação de carga é do tipo parafuso de rosca sem fim, sendo equipada com “software” e operada com extensômetros. Analisaram-se as amostras dos três aços do estudo, submetidas aos tratamentos Q&T e Q&P, bem como as amostras BQT e BQP. Os corpos de prova de tração de forma de barra redonda foram confeccionados e ensaiados segundo as recomendações da Sociedade Americana de Testes e Materiais, do inglês *American Society for Testing and Materials* (ASTM), Normas ASTM A370- 12a (2012) e ASTM E8/8M – 13a (2013). A Figura 4.10 (a) ilustra esquematicamente o corpo de prova confeccionado para o ensaio de tração. Em (b) são explicitadas as dimensões dos corpos de prova de barra redonda para tração longitudinal. Foram confeccionados três CPs para cada aço que foram, então, submetidos aos tratamentos Q&T e Q&P.

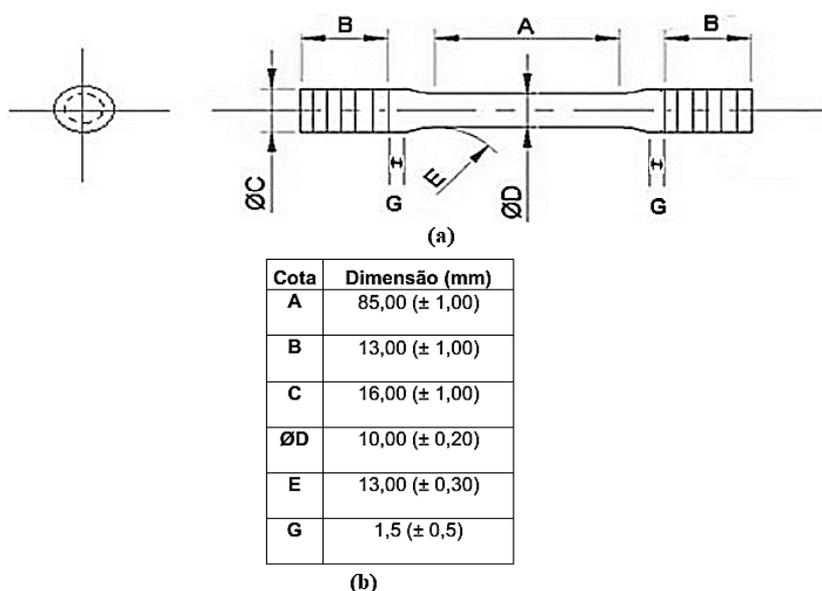


Figura 4.10 – (a) Representação esquemática dos corpos de prova de tração cilíndricos reduzidos, confeccionados a partir dos aços A, B e C, e para as amostras BQT e BQP; (b) Dimensões e cotas dos corpos de prova de barra redonda (Adaptação de ASTM A370, 2012 e ASTM E8/8M, 2013).

4.5 Ensaio de Impacto Charpy

Os ensaios de impacto Charpy, com entalhe em V foram realizados, utilizando uma máquina de Impacto Instron 406,7J modelo SI-1D3 à temperaturas de -80°C; -60°C e -20°C, sendo confeccionados três CPs para cada aço, em cada temperatura de ensaio, para os tratamentos térmicos de têmpera e revenimento e têmpera e particionamento, além das amostras BQT e BQP. O resfriamento foi feito mantendo-se as amostras em uma cuba refrigerada Lauda Proline RP 1290. Para confeccionar os corpos de prova, empregaram-se as Normas ASTM A370 – 12a (2012), API 5L (2013) e API 5CT (2011). Na Figura 4.11, em (a) trata-se de uma representação esquemática do corpo de prova de impacto Charpy, ressaltando a geometria do mesmo, em (b) estão representadas suas dimensões.

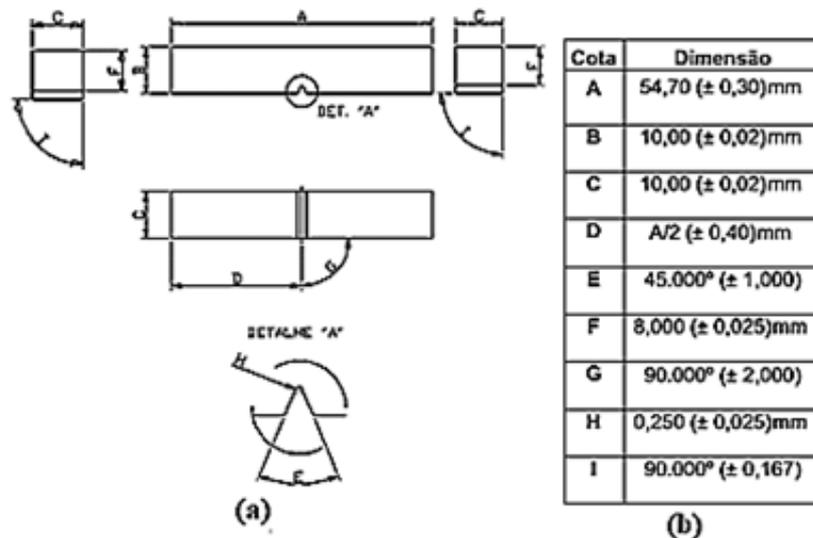


Figura 4.11 – (a) Representação esquemática da geometria dos corpos de prova de impacto Charpy, confeccionados a partir dos aços A, B e C, e para as amostras BQT e BQP. (b) Dimensões dos mesmos (Adaptação de ASTM A370, 2012 e ASTM E8/8M, 2013).

4.6 Ensaio de Microdureza Vickers

Com o auxílio de um microdurômetro de marca EMCOTEST, modelo Duravison 250, utilizando a carga de 1.000gf por 10 segundos, atendendo a Norma ASTM A370-12a (2012), foram realizados os ensaios de microdureza HV1, para as amostras dos três aços, tratadas via Q&T e Q&P, bem como para as amostras BQT e BQP. Foi feito um perfil de dureza, que consiste em medir a mesma em nove pontos, espaçados de 2mm, dos quais a média corresponde à microdureza Vickers. A Figura 4.12 apresenta de forma

esquemática, as dimensões dos corpos de prova utilizados.

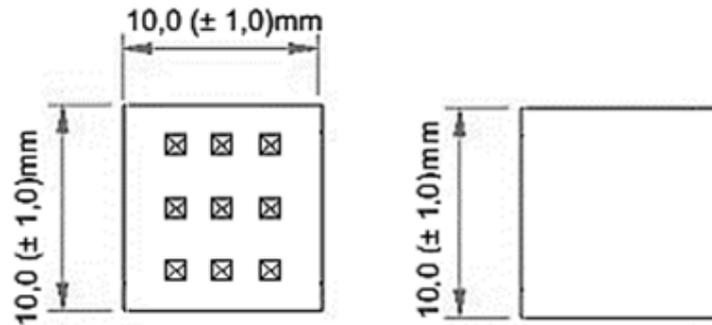


Figura 4.12 – Geometria, dimensões e pontos de indentação dos corpos de prova de ensaio de microdureza Vickers, confeccionados a partir dos aços A, B e C, e para as amostras BQT e BQP. Os pontos foram medidos em: 1 - próximos ao diâmetro externo; em 2 – no meio da espessura; e em 3 - próximo ao diâmetro interno (ASTM A370, 2012).

4.7 Ensaio de Microdureza Vickers na Condição como Soldado

Utilizando-se do mesmo microdurômetro apresentado na seção anterior, foi realizado o ensaio de microdureza Vickers HV1, utilizando a carga de 1.000gf por 10 segundos, atendendo a Norma ASTM A370-12a (2012), nas amostras que foram previamente soldadas, conforme a Tabela 4.4, BQT (amostras 1 a 3) e BQP (amostras 4 a 6). Foram feitos dois perfis de dureza; horizontal que se inicia no metal base, passa pela ZTA e a zona fundida e termina novamente no metal base; vertical que inicia-se no topo da solda, e termina no metal base; sendo as indentações de ambos os perfis, espaçadas de 2mm. A Figura 4.13, representa, esquematicamente, os perfis realizados nas amostras BQT e BQP, onde: MB refere-se ao metal base; ZTA trata-se da zona termicamente afetada e ZF é a zona fundida.

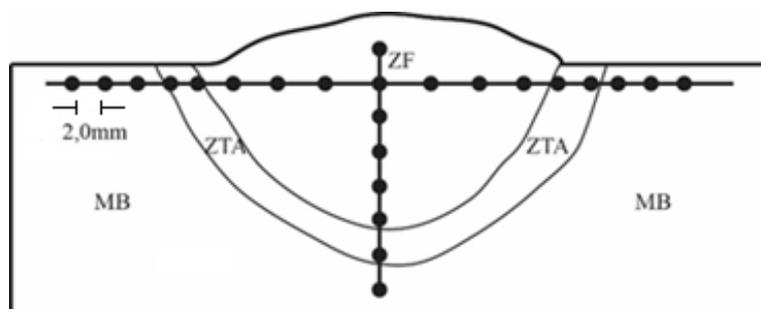


Figura 4.13 – Corpo de prova das amostras de BQT e BQP, empregadas no ensaio de microdureza Vickers, HV1, na condição soldada, ressaltando os perfis horizontal e vertical, atendendo a Norma ASTM A370-12a (2012), onde: MB refere-se ao metal base; ZTA: zona termicamente afetada; ZF: zona fundida.

4.8 Análise por Microscopia Óptica

Buscando-se analisar os aços em estudo, com relação aos tratamentos térmicos estudados, bem como as amostras BQT e BQP, quanto às suas microestruturas, inicialmente foi feito uso da microscopia óptica. Para este propósito, as amostras foram lixadas seguindo a ordem 180#, 320#, 600# e 1500#. Na sequência, foram polidas, utilizando como abrasivo pasta de diamante (1µm) numa politriz metalográfica. Finalmente, foram lavadas com água e álcool (nessa sequência) e secas ao ar quente. Tal procedimento também foi utilizado para análises da microestrutura, empregando-se microscopia eletrônica de varredura.

Para o ataque químico, utilizou-se uma solução de Nital 2%, que é obtida ao se misturar 5mL de ácido nítrico (HNO₃) e 95mL de álcool etílico. As amostras foram deixadas em contato com este reagente por 10 segundos, lavadas com água e álcool e secas ao ar quente. A microestrutura é revelada visto que os contornos de grão são atacados preferencialmente pelo Nital e dessa forma, é possível revelar a martensita no caso de Q&P e a martensita revenida, bem como diferenciá-la da ferrita e perlita no caso do tratamento térmico de Q&T.

A fim de revelar a presença de constituintes enriquecidos por carbono, como o constituinte martensita/austenita retida (MA), nas amostras submetidas aos tratamentos Q&P, foi realizado um segundo ataque utilizando o reagente Le Pera, que consiste em uma solução de 1g de metabissulfito de sódio diluído em 100mL de água destilada com uma solução de 4g de ácido pícrico em 100mL de etanol, na proporção 1:1. O tempo de ataque foi de 30 segundos. As amostras foram então lavadas com água e álcool (nessa ordem) e secas ao ar quente. Uma vez que as amostras foram devidamente atacadas, com o auxílio de um microscópio óptico automatizado Leica DM 4000 M-1, analisaram-se as microestruturas formadas.

Além disso, foi empregada análise metalográfica quantitativa nas amostras dos aços A, B e C, submetidas ao tratamento térmico de normalização, buscando-se determinar a fração volumétrica de cada constituinte formado. Para tal, foram traçadas linhas verticais e horizontais, igualmente espaçadas entre si, formando uma rede sobre a imagem da micrografia dos aços. A porcentagem de cada constituinte presente, é determinada pela

razão do número de pontos coincidentes entre a rede e a fase em estudo, pelo número total de interseções.

4.9 Análise por MEV

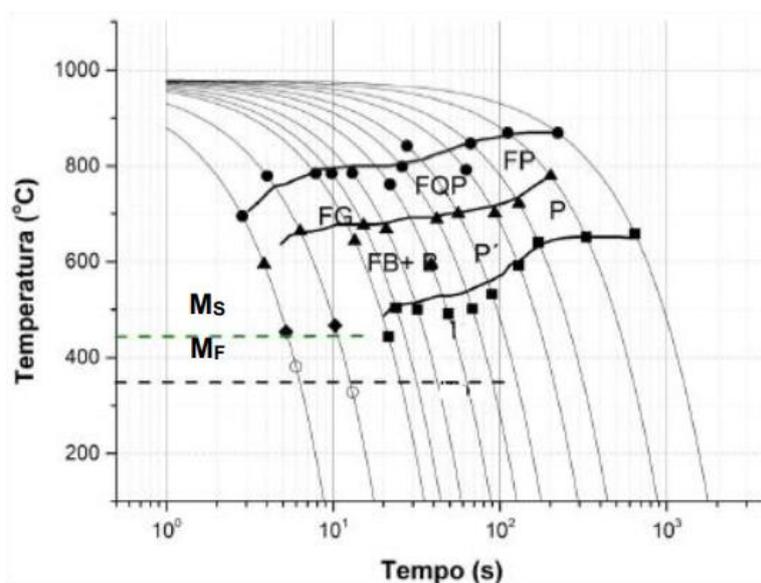
Buscando-se determinar de uma forma mais detalhada, as microestruturas obtidas para os aços A, B e C, em todos os tratamentos térmicos estudados, e nas amostras BQT e BQP, bem como melhorar a identificação das fases, foi feito uso da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Utilizou-se a técnica de elétrons secundários, uma vez que a mesma permite maior revelação dos contornos. As amostras foram as mesmas utilizadas na microscopia óptica. Além disso, também se analisaram as fraturas dos corpos de prova de tração e impacto Charpy das amostras BQT e BQP.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

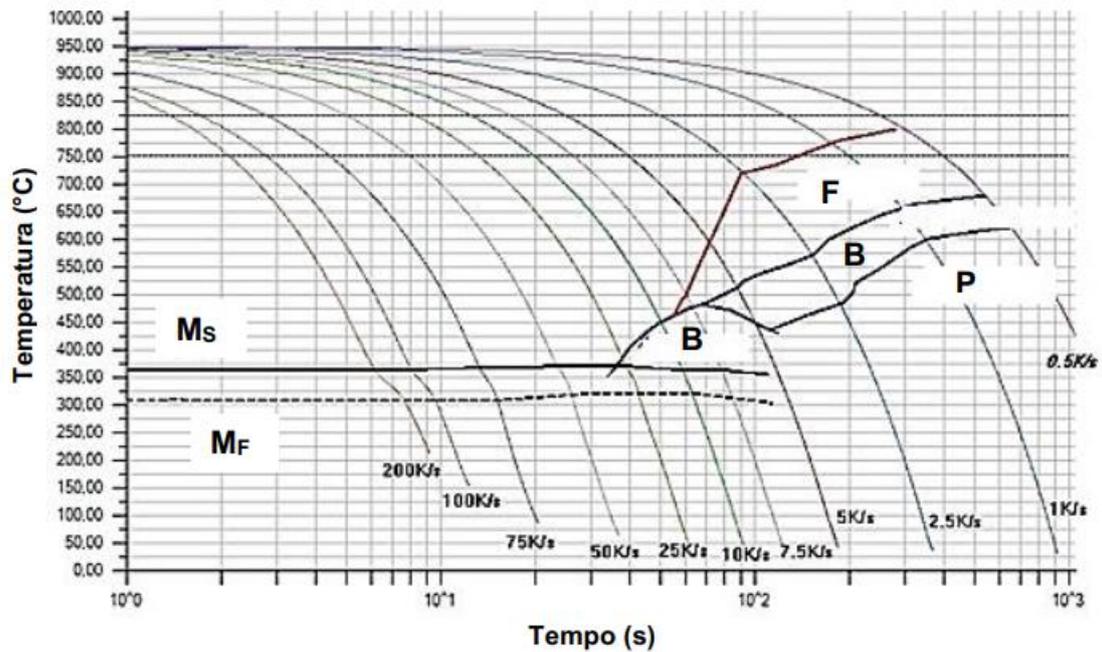
Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir dos diferentes tratamentos térmicos empregados neste estudo, bem como os efeitos dos mesmos na estrutura e propriedades mecânicas dos materiais, além de se analisar a influência da soldagem após o tratamento térmico de têmpera e particionamento. Deve-se ressaltar, que este projeto foi desenvolvido em complementação ao trabalho de Dornelas (2017).

5.1 Transformações de Fase Esperadas Após os Tratamentos Térmicos

Empregando-se os diagramas de resfriamento contínuo (TRC) dos aços do estudo, é possível identificar as estruturas transformadas devido à decomposição da austenita, durante resfriamento contínuo. Esses diagramas podem ser obtidos a partir das curvas dilatométricas dos aços que são submetidos a diferentes taxas de resfriamento, de forma a permitir a determinação do início e fim das transformações de fase, a partir de alterações volumétricas do material estudado. Na Figura 5.1 (a) são apresentadas as curvas de resfriamento contínuo para os aços A e B e em (b), está representado o diagrama TRC do aço C, onde: FG trata-se da ferrita de contorno de grão; FQP é a ferrita quase poligonal; FP representa a ferrita poligonal; FB representa a ferrita bainítica; P trata-se da perlita e B representa a bainita. Todas essas fases estão representadas, pois podem ser obtidas ao se empregar diferentes taxas de resfriamento.



(a)



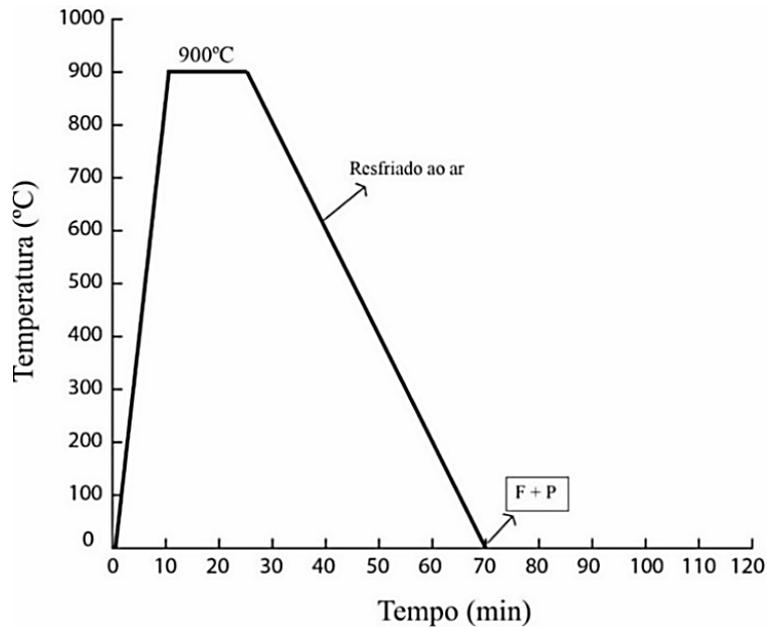
(b)

Figura 5.1 - Diagramas de resfriamento contínuo (TRC) empregados, para a determinação das transformações de fase esperadas para (a) aços A e B; (b) aço C, onde, F: ferrita; FG: ferrita granular; FQP: ferrita quase poligonal; FP: ferrita poligonal; FB: ferrita bainítica; P: perlita e B: bainita. Fonte: TRINDADE (relatório confidencial).

De posse dos diagramas representados na Figura 5.1 (a) e (b) e a partir das informações fornecidas, previamente sobre os procedimentos desenvolvidos para a realização dos tratamentos térmicos analisados neste estudo, é possível a construção de diagramas esquemáticos de temperatura em função do tempo para os aços A, B e C, em relação aos tratamentos térmicos de têmpera e revenimento, têmpera e particionamento e normalização, explicitando os constituintes formados em cada um deles, seguindo os parâmetros definidos anteriormente. Na Figura 5.2 são apresentadas as microestruturas que são previstas de serem formadas após os tratamentos térmicos, empregando-se os parâmetros estabelecidos no Capítulo 4, de (a) normalização (temperatura de austenitização de 900°C por 15 minutos), para os três aços; (b) e têmpera e revenimento (temperatura de austenitização de 900°C por 15 minutos, têmpera em água, revenimento a 650°C por 40 minutos) para os aços A e B; (c) têmpera e revenimento (temperatura de austenitização de 900°C por 15 minutos, têmpera em água, revenimento a 650°C por 40 minutos) para o aço C; (d) têmpera e particionamento (temperatura de austenitização de 900°C por 15 minutos, têmpera em sal fundido de NaNO₃, particionamento a 500°C por 20 minutos), para os aços A e B; (e) têmpera e particionamento (temperatura de

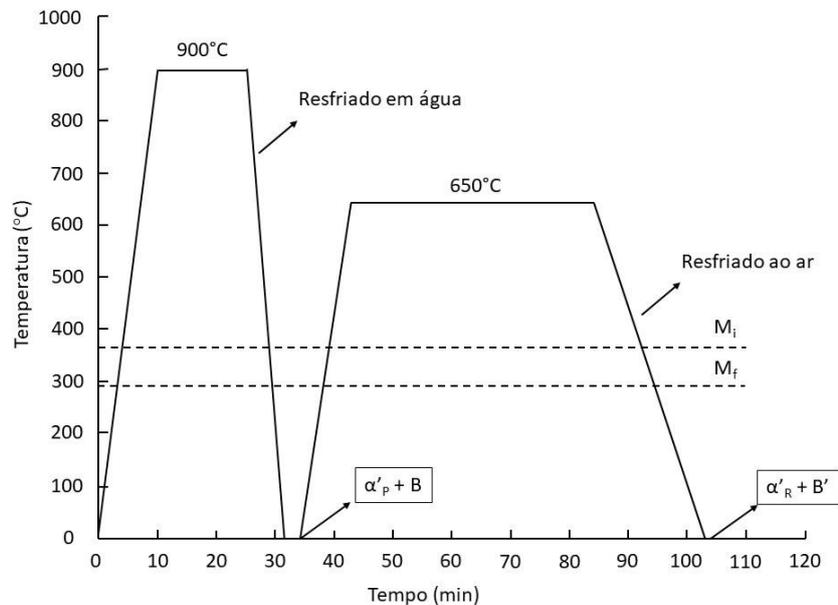
austenitização de 900°C por 15 minutos, têmpera em sal fundido de NaNO₃, particionamento a 500°C por 20 minutos), para o aço C, onde: F representa a ferrita; P trata-se da perlita; α'_p é a martensita primária; α'_s trata-se da martensita secundária; B refere-se a bainita; B' trata-se da bainita revenida, B_s relaciona-se a bainita secundária; γ_R refere-se a austenita retida e MA é o constituinte martensita-austenita.

Aços A, B e C – Tratamento Térmico de Normalização



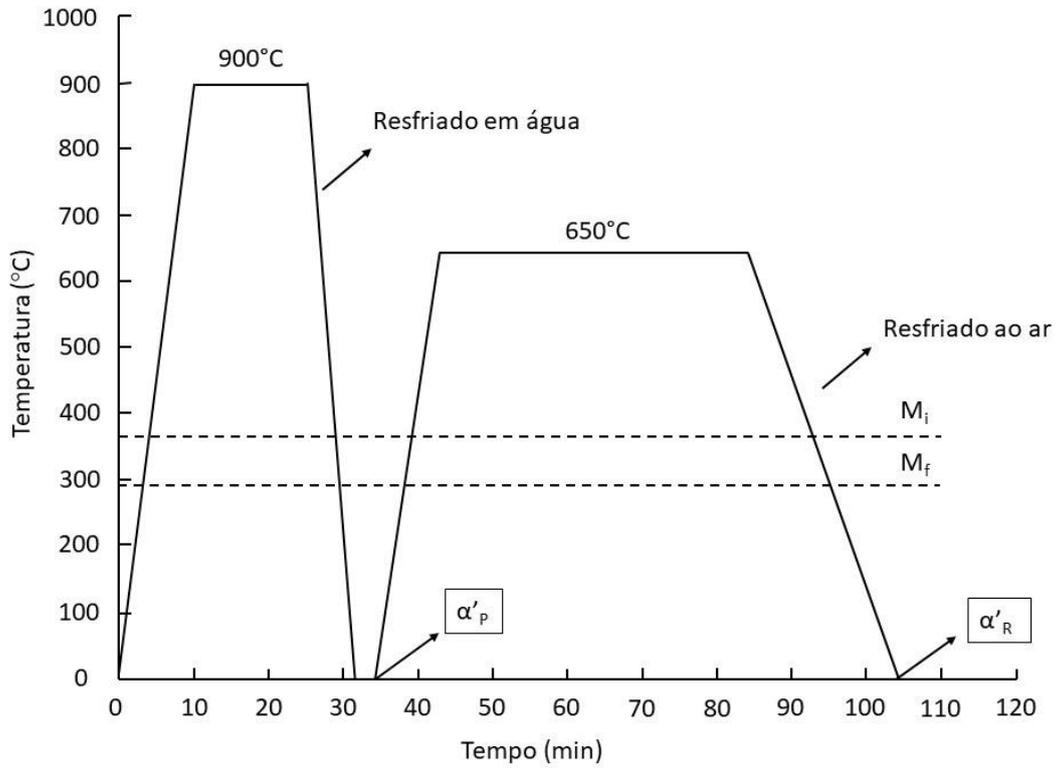
(a)

Aços A e B – Tratamentos Térmicos de Têmpera e Revenimento



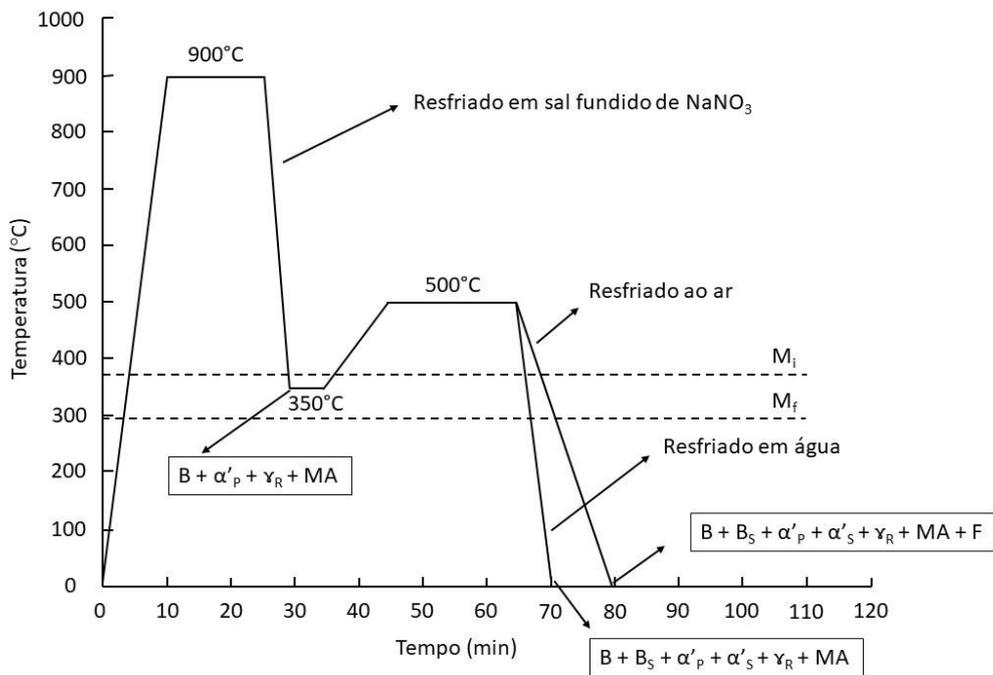
(b)

Aço C – Tratamentos Térmicos de Têmpera e Revenimento



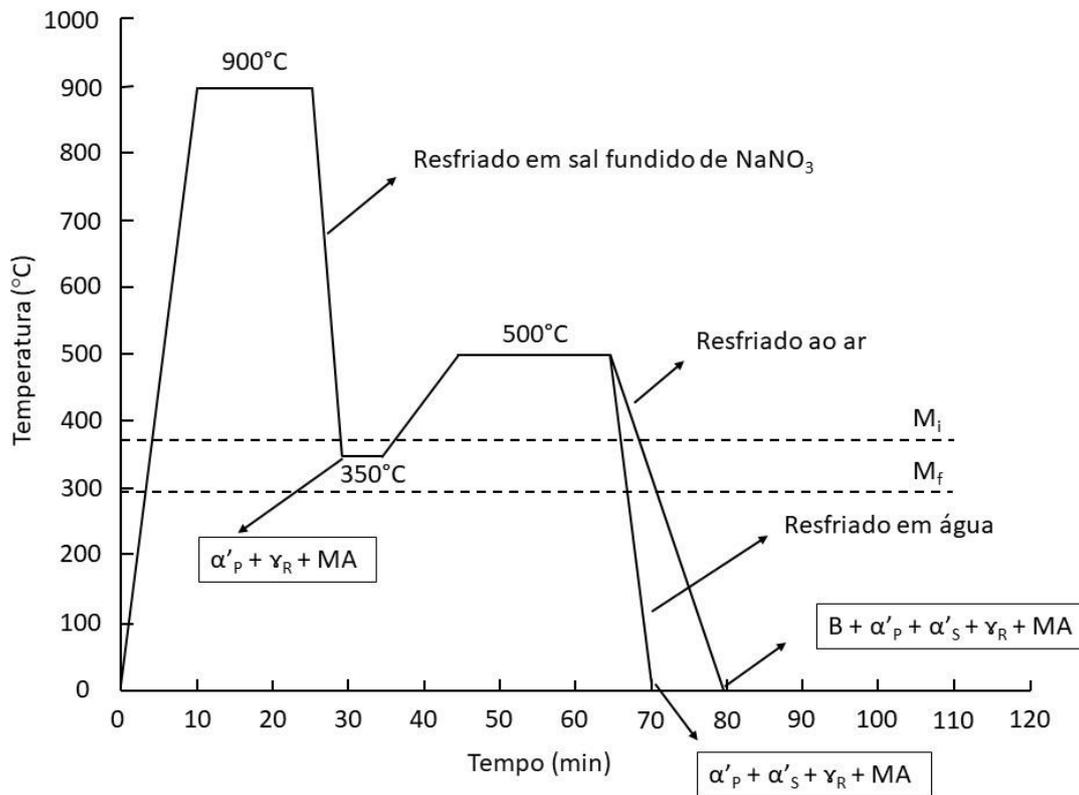
(c)

Aços A e B – Tratamentos Térmicos de Têmpera e Particionamento



(d)

Aço C - Tratamentos Térmicos de Têmpera e Particionamento

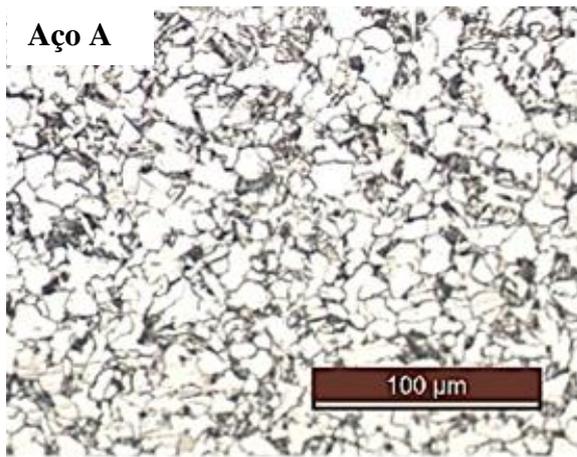


(e)

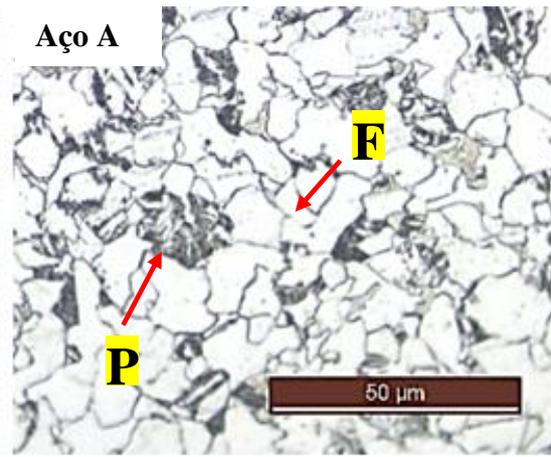
Figura 5.2 – Microestruturas previstas após os tratamentos térmicos de (a) normalização para os três aços estudados; (b) têmpera e revenimento para os aços A e B; (c) têmpera e revenimento para o aço C; (d) têmpera e particionamento para os aços A e B; (e) têmpera e particionamento para o aço C, onde : F: ferrita; P: perlita; α' : martensita; α'_R : martensita revenida; B': bainita revenida; α'_p : martensita primária; α'_S : martensita secundária; B: bainita; B_S : bainita secundária; γ_R : austenita retida e MA: constituinte martensita-austenita.

5.2 Tratamento Térmico de Normalização (N)

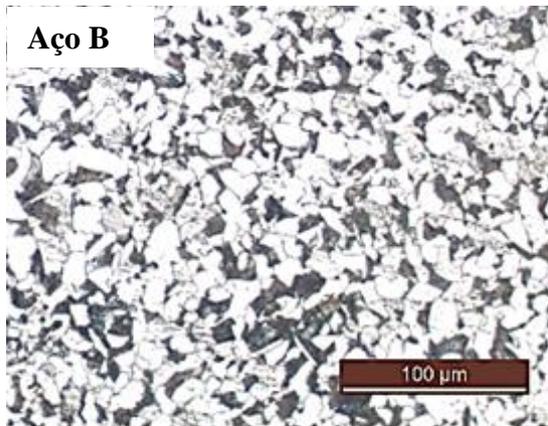
Uma vez previstos as fases e os constituintes formados, a partir de análise dos diagramas da Figura 5.1 (a) e (b), realizaram-se análises microestruturais, empregando-se Nital 2% como reagente, nas amostras dos aços submetidos ao tratamento térmico de normalização. A Figura 5.3 (a) – (f) apresenta os resultados obtidos via microscopia óptica para os aços A, B e C em dois diferentes aumentos (250X e 1.000X, respectivamente); enquanto que em (g) e (h) estão representadas as micrografias da análise via microscopia eletrônica de varredura realizada no aço B, com o intuito de ilustrar a micrografia observada, utilizando duas resoluções diferentes (1.600X e 12.000X), respectivamente.



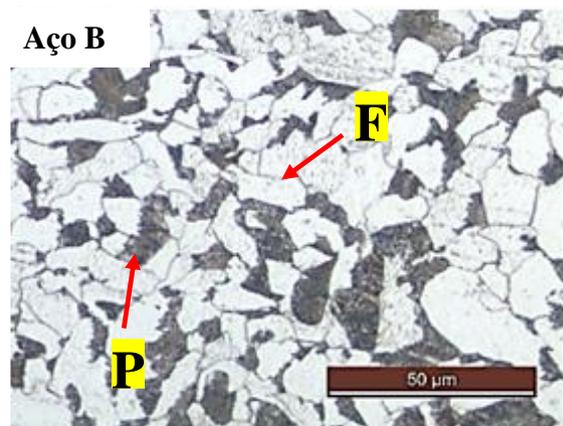
(a)



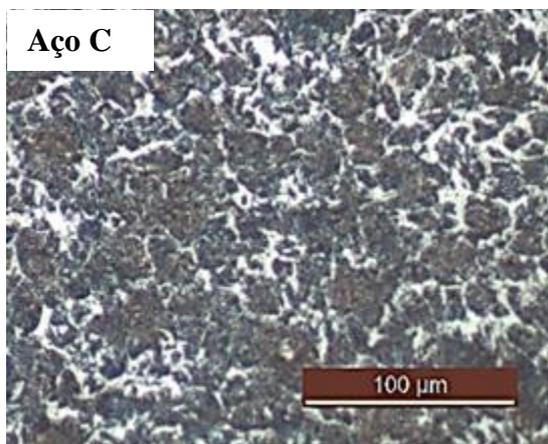
(b)



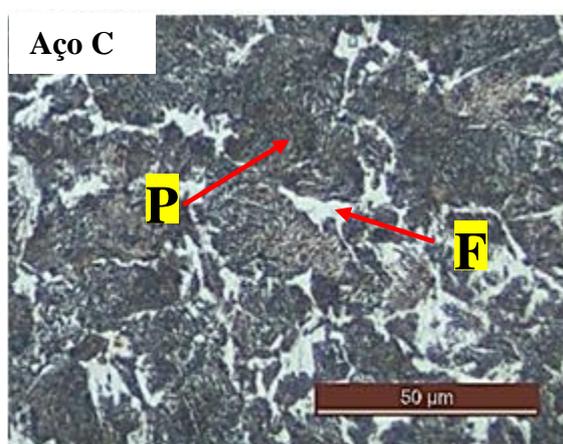
(c)



(d)



(e)



(f)

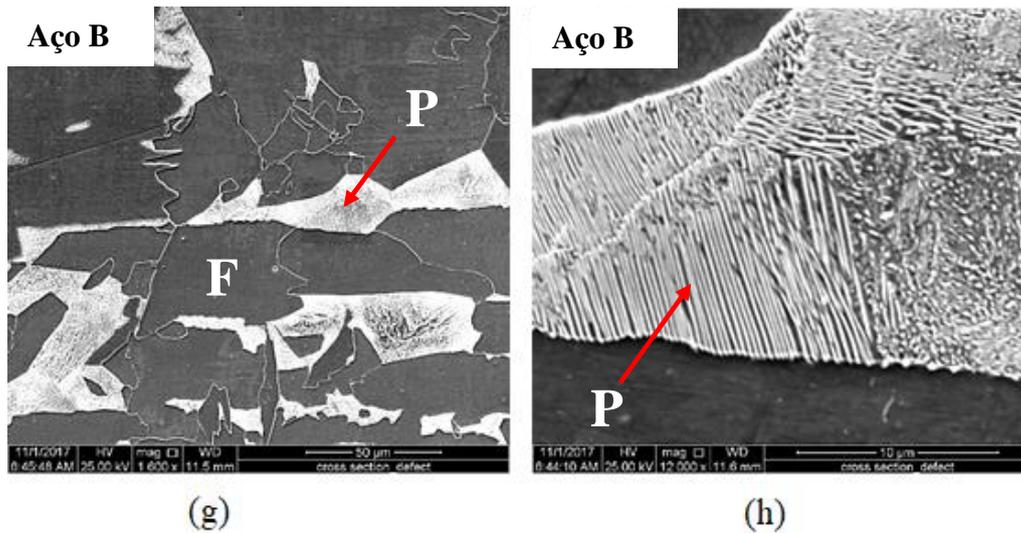


Figura 5.3 – Microestruturas dos aços após tratamento térmico de normalização: A (a,b); B (c,d); C (e,f); MO (a, c, e – 250X; b, d, f, - 1.000X); MEV, aço B (g – 1.600X, h – 12.000X); ataque Nital 2%.

Observa-se na Figura 5.3 (a) – (f), que as microestruturas formadas, após o tratamento térmico de normalização dos aços A, B e C, consiste em basicamente de ferrita e perlita. A partir da Figura 5.3 (g) e (h), é possível confirmar o resultado anterior, pois a ferrita e a perlita são facilmente identificáveis. Buscando-se quantificar cada constituinte formado, foi realizado a metalografia quantitativa dos aços, como pode ser observado na Figura 5.4 (a) – (c), que trata-se da metalografia quantitativa dos aços A, B e C, respectivamente. Para os aços A e B, Figura 5.4 (a) e (b), a quantidade de ferrita é consideravelmente maior que de perlita, o que pode ser justificado, uma vez que os teores de carbono iniciais dos mesmos eram menores, quando comparados ao aço C, que apresenta perlita, como constituinte majoritário. Tais resultados, já eram esperados, segundo Krauss (2005), Callister (2007), Colpaert (2008) e Silva e Mei (2010).

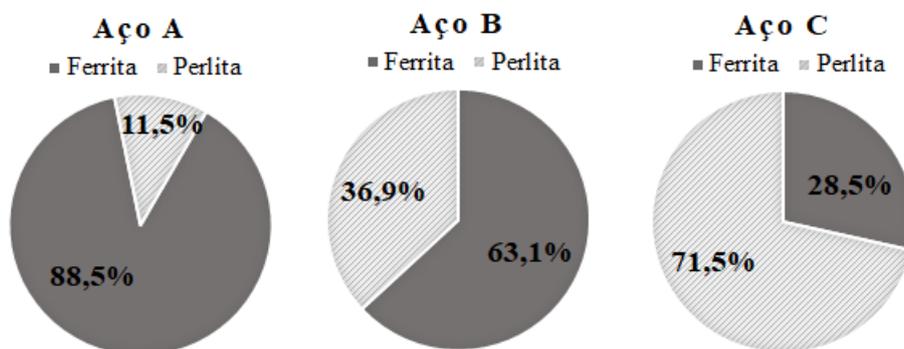
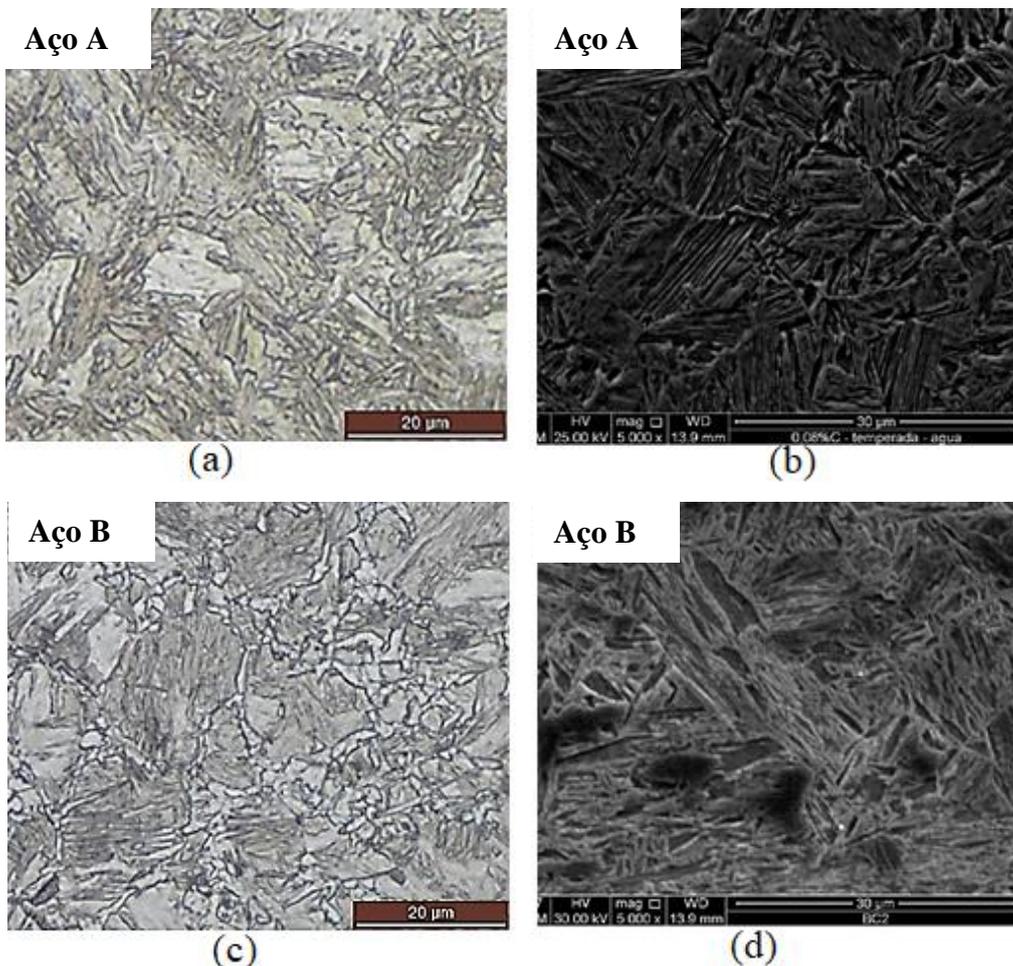


Figura 5.4 – Análise metalografica quantitativa do (a) aço A; (b) aço B; (c) aço C, em termos de ferrita e perlita, após o tratamento térmico de normalização.

5.3 Tratamento Térmico de Têmpera (Q)

As amostras que foram submetidas ao tratamento térmico de têmpera foram analisadas quanto à sua microestrutura, empregando-se microscopia óptica (1.000X) e eletrônica de varredura (5.000X), também utilizando Nital 2% como reagente. Na Figura 5.5 (a) – (f), é possível analisar as microestruturas observadas após este tratamento térmico para os aços A, B e C, respectivamente. Observando-se essas imagens, é possível perceber que para o aço A, Figura 5.5 (a) e (b), e o aço B, Figura 5.5 (c) e (d), a microestrutura foi composta por bainita (observada no MEV), com algumas ilhas de martensita, enquanto que no aço C, Figura 5.5 (e) e (f), percebe-se que o mesmo é composto por martensita, majoritariamente. Estes resultados, podem ser explicados pelas variações composicionais dos aços. Os dois primeiros, apresentam menor teor de carbono que o aço C, e dessa forma, as condições de resfriamento impostas aos mesmos, não permitiram a formação de martensita em todo material (KRAUSS, 2005; COLPAERT, 2008; SILVA E MEI, 2010).



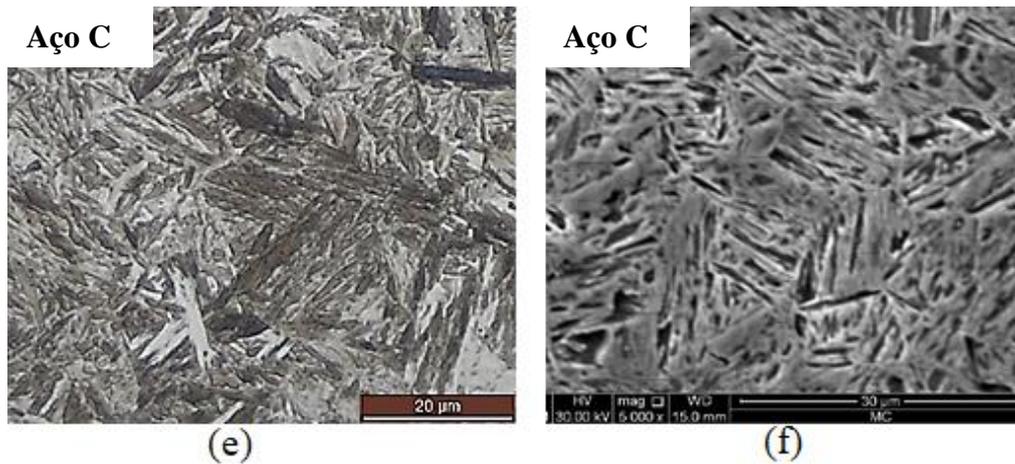


Figura 5.5 - Microestruturas dos aços após tratamento térmico de têmpera: A (a,b); B (c, d); C (e, f); MO (a, c, e – 1.000X); MEV (b, d, f – 5.000X); Ataque: Nital 2%.

5.4 Ensaio de Microdureza para as Amostras Normalizadas e Temperadas

Após a caracterização microestrutural realizada nas amostras que sofreram normalização e têmpera, as mesmas foram submetidas a ensaio de microdureza Vickers HV1. Os resultados obtidos neste ensaio são apresentados na Figura 5.6, e trata-se da dureza média dos aços A, B e C, em cada uma das condições de tratamento térmico.

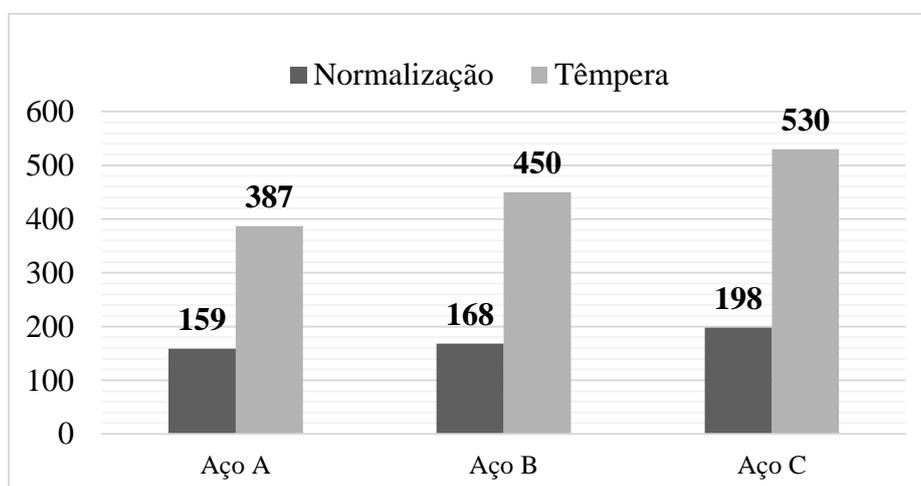


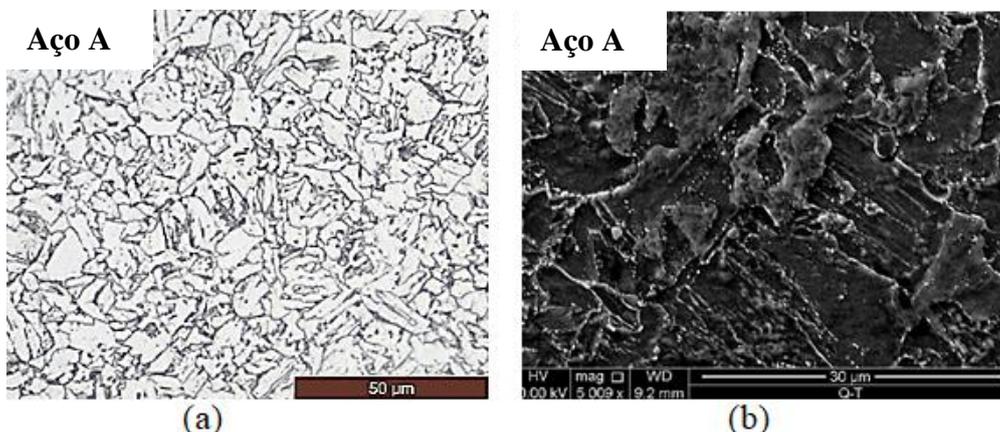
Figura 5.6 – Resultados do ensaio de microdureza Vickers HV1, das amostras dos aços A, B e C submetidas aos tratamentos térmicos de normalização e têmpera.

Analisando-se os resultados da Figura 5.6, pode-se perceber que os aços na condição como normalizados, apresentaram dureza consideravelmente menor, quando comparados aos aços temperados, uma vez que os constituintes formados, ferrita e perlita, possuem dureza inferior à bainita/martensita, formadas no tratamento térmico de têmpera. Além,

disso, observa-se que a dureza na condição normalizada é maior para o aço C já que este possui maior fração volumétrica de perlita, como pode ser observado a partir da Figura 5.4 (c), sendo essa, mais dura que a ferrita. Na condição temperada, este aço também apresenta os maiores valores com relação à dureza, visto que a martensita que se forma neste, apresenta-se em maior fração volumétrica, quando comparado aos aços A e B (na condição temperada) que formam em sua microestrutura principalmente bainita. O aumento da dureza do aço B, quando comparado ao aço A, em ambos os tratamentos, pode ser atribuído ao maior teor de carbono inicial da liga e a presença de elementos de liga como boro (como pode ser observado na Tabela 4.1). Tais resultados condizem com o esperado, pois segundo Krauss (2005), Colpaert (2008) e Silva e Mei (2010), a dureza de um aço submetido ao tratamento térmico de têmpera é maior do que quando o mesmo sofre o tratamento térmico de normalização.

5.5 Tratamentos Térmicos de Têmpera e Revenimento (Q&T)

A Figura 5.7 (a) – (f) refere-se às microestruturas dos aços A, B e C, após os tratamentos térmicos de têmpera e revenimento (segundo a Tabela 4.2), analisadas por microscopia óptica com aumento de 1.000X e microscopia eletrônica de varredura, com aumento de 5.000X, respectivamente, empregando-se Nital 2% como reagente do ataque químico. A condição de revenimento analisada, foi à temperatura de 650°C por 40 minutos. Pode-se observar que, para os aços A, Figura 5.7 (a) e (b), e B, Figura 5.7 (c) e (d), a microestrutura é composta por bainita revenida (B'), enquanto que o aço C, Figura 5.7 (e) e (f), trata-se de martensita revenida (α'_R). Estes resultados estão de acordo com os obtidos após o tratamento térmico de têmpera, e de acordo com a literatura, segundo Krauss (2005); Colpaert (2008) e Silva e Mei (2010).



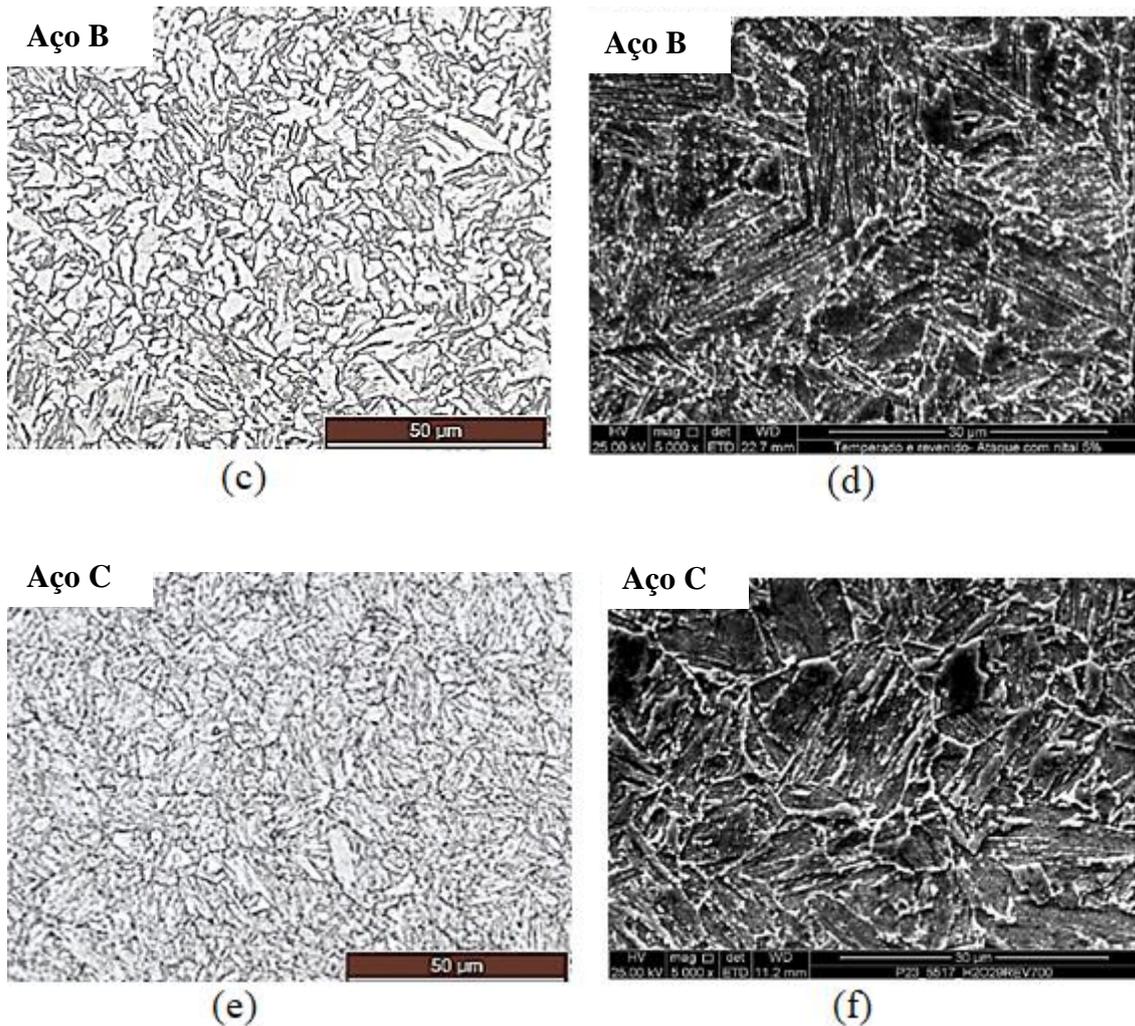


Figura 5.7 – Microestruturas dos aços após tratamentos térmicos de têmpera e revenimento: A (a,b); B (c, d); C (e, f); MO (a, c, e – 1.000X); MEV (b, d, f – 5.000X); Ataque: Nital 2%. Temperatura de revenimento de 650°C.

5.6 Tratamentos Térmicos de Têmpera e Particionamento (Q&P – Nital 2%)

A Figura 5.8 apresenta as micrografias dos aços A, B e C, submetidas ao tratamento térmico de têmpera e particionamento. A condição de particionamento escolhida foi à temperatura de 500°C por 20 minutos. As amostras foram analisadas via microscopia óptica com aumento de 1.000X e microscopia eletrônica de varredura com aumento de 5.000X, respectivamente, empregando-se Nital 2% como reagente. Sendo F referente a ferrita; B trata-se de bainita primária; B_S refere-se a bainita secundária; α'_p é a martensita primária; α'_s trata-se da martensita secundária

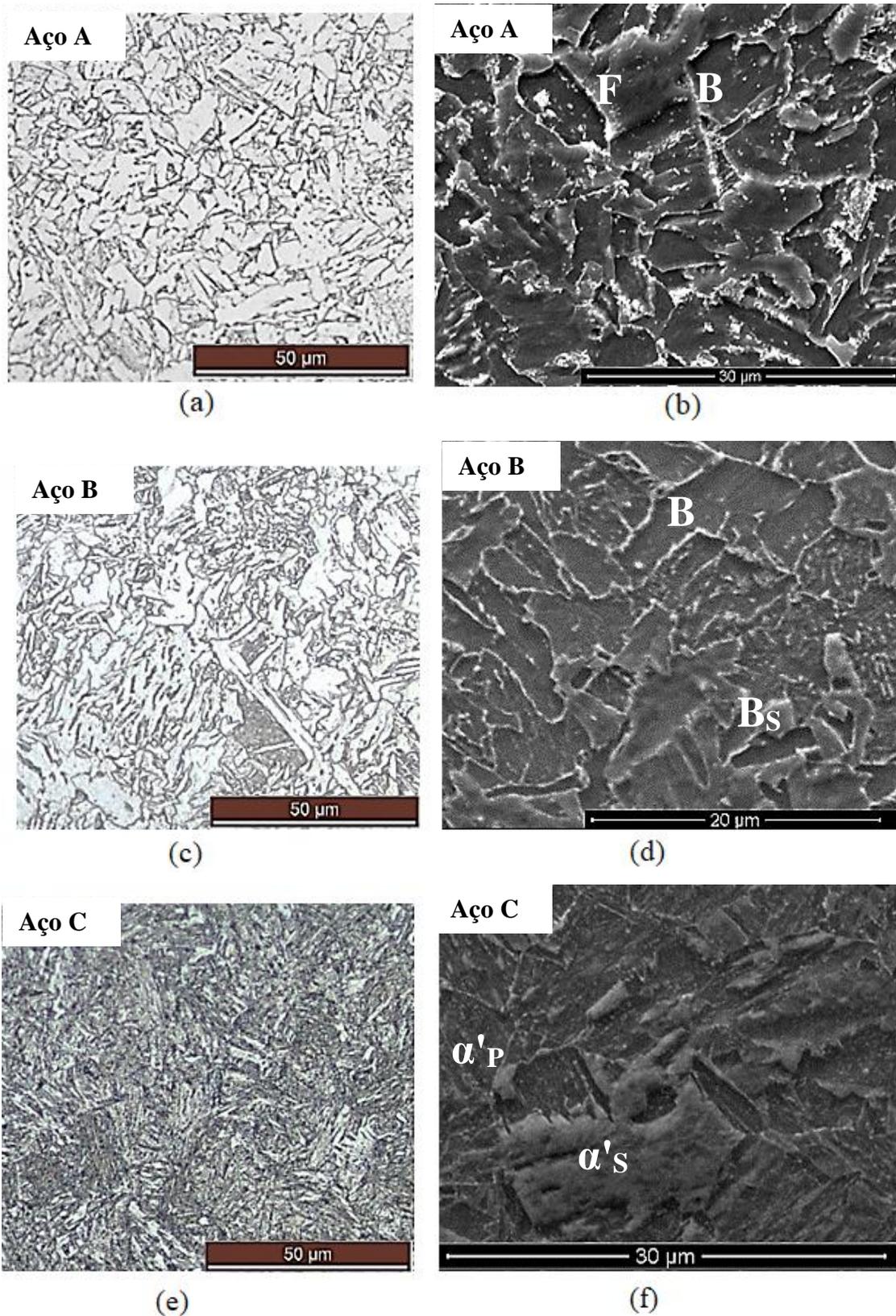


Figura 5.8 - Microestruturas dos aços após tratamentos térmicos de têmpera e particionamento: A (a,b); B (c, d); C (e, f); MO (a, c, e – 1.000X); MEV (b, d, f – 5.000X); Ataque: Nital 2%. Temperatura de particionamento de 500°C. Onde, F: ferrita; B: bainita primária; B_s: bainita secundária; α'p: martensita primária; α's: martensita secundária.

Buscando-se perceber melhor os efeitos do particionamento do carbono, essas micrografias foram comparadas às da Figura 5.7 (a) - (f). Com relação a microscopia óptica, pode-se perceber que, para os aços A e B, Figura 5.8 (a) e (c), a microestrutura obtida, não foi muito diferente quando comparadas ao tratamento térmico de têmpera e revenimento, Figura 5.7 (a) e (c), sendo que foi formada ferrita e bainita. Tal resultado está de acordo com o obtido por Mandal et al., (2016). Este fato pode ser justificado pelo baixo teor de carbono destes aços, conforme a Tabela 4.1 que dessa forma, possuem menor temperabilidade, quando comparados ao aço C. Para o aço C, Figura 5.8 (e), o tratamento térmico de têmpera e particionamento promoveu um maior revenimento da martensita formada quando comparado à Figura 5.7 (e).

Analisando-se as amostras por MEV, com relação ao aço A, Figura 5.8 (b) pode-se perceber que a microestrutura formada foi composta por ferrita e bainita. Não é possível diferenciar a última, entre bainita primária e bainita secundária, visto que o teor de carbono dessa liga, é muito baixo (Tabela 4.1). Entretanto, é possível que tenha sido formado quantidade significativa de Bs, face os resultados obtidos nos ensaios mecânicos, principalmente de tração e impacto (Seções 5.8 e 5.9). A presença de ferrita pode ser justificada uma vez que durante o resfriamento, a curva do aço cruza a região bifásica ($\gamma + \alpha$), o que resulta numa redistribuição de átomos de carbono da austenita. O carbono, então, se difunde, o que leva a formação de regiões empobrecidas em carbono, que se transformam em ferrita. Os resultados, estão de acordo com o exposto por Mandal et al., (2016).

Quanto ao aço B, Figura 5.8(d), observa-se que houve formação de bainita primária e secundária, e no aço C, Figura 5.8 (f), pode-se perceber a presença de martensita primária e secundária. A diferenciação entre essas fases é muito difícil de ser realizada, sendo, geralmente o último, melhor identificável a partir de seus efeitos nos ensaios mecânicos dos materiais. A formação das fases secundárias (bainita e martensita) ocorreu uma vez que a austenita retida, provavelmente não foi suficientemente estabilizada em carbono durante o particionamento e assim, se decompôs durante a têmpera final. Deve-se ressaltar que como proposto pela literatura essas fases conferem características deletérias ao aço, como será mais bem discutido nas Seções 5.8 e 5.9 deste trabalho, portanto, sua formação deve ser evitada.

5.7 Tratamentos Térmicos de Têmpera e Particionamento (Q&P – Le pera)

Conforme exposto na Tabela 3.1, empregando-se diferentes ataques químicos é possível revelar fases diversas. Dessa forma, de acordo com o proposto nesse projeto, as amostras que foram submetidas aos tratamentos térmicos de têmpera e particionamento foram atacadas, empregando-se o reagente Le Pera, buscando-se revelar o constituinte martensita/austenita retida (MA) e austenita retida (RA), enriquecido em carbono. A condição de particionamento escolhida foi a mesma da seção anterior. O reagente é obtido a partir da mistura de metabissulfito de sódio com ácido pícrico, sendo que o detalhamento deste procedimento pode ser encontrado no Capítulo 4. Após o ataque químico com o reagente Le Pera, as amostras foram analisadas via microscopia óptica e eletrônica de varredura. O ataque químico foi bem-sucedido, pois as microestruturas observadas apresentavam-se na coloração esperada de acordo com a Tabela 3.1 e Santofimia et al. (2008). Para o aço A, as microestruturas analisadas via microscopia óptica (aumento de 200X e 500X), estão representadas na Figura 5.9 (a) e (b), respectivamente.

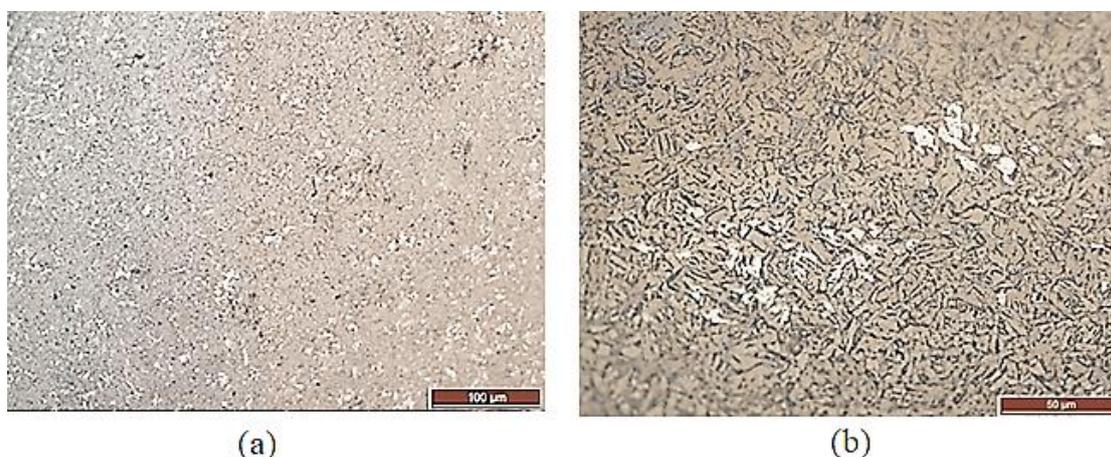


Figura 5.9 – Microestruturas observadas via microscopia óptica, (a) 200X; (b) 500X. Reagente Le Pera, para as amostras do Aço A, submetidas aos tratamentos térmicos de têmpera e particionamento, na condição de 500°C como temperatura de particionamento.

A partir da Figura 5.9, observa-se que a ferrita apresenta coloração levemente azulada, enquanto que a bainita encontra-se marrom. As ilhas de coloração branca, podem referir-se tanto a austenita retida, quanto ao constituinte MA, uma vez que ambos apresentam essa cor após este ataque e a distinção entre elas é difícil, mesmo empregando-se a microscopia eletrônica de varredura. Entretanto, devido à sua morfologia e os resultados

dos ensaios mecânicos obtidos (tração e impacto, Seções 5.8 e 5.9), acredita-se que seja majoritariamente composta por austenita retida.

A Figura 5.10 refere-se à microestrutura do aço A, obtida após análise no microscópio eletrônico de varredura (5.000X). Como afirmado anteriormente, mesmo utilizando-se este equipamento, é difícil realizar corretamente a diferenciação entre o constituinte martensita/austenita retida (MA) e a fase austenita retida (γ_R). Dessa forma, acredita-se que o grão não atacado, que se apresenta em alto relevo, corresponda a austenita retida.

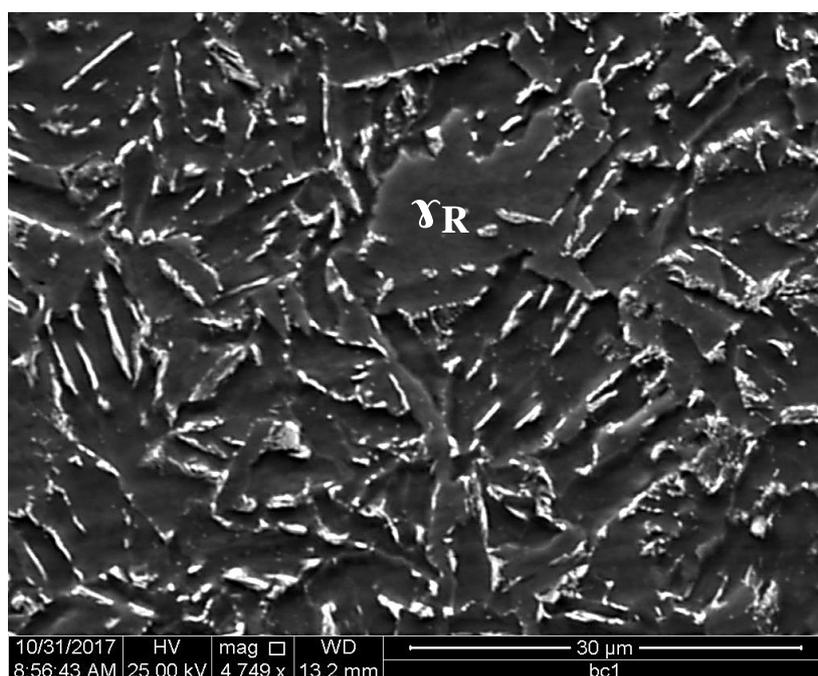


Figura 5.10 - Microestrutura das amostras do Aço A, submetidas aos tratamentos térmicos de têmpera e particionamento, empregando-se como temperatura de particionamento, 500°C, onde, γ_R : austenita retida. MEV (5.000X). Ataque químico Le Pera.

Para o aço B, a microestrutura obtida, por MO (500X), está apresentada na Figura 5.11. Pode-se notar que é composta por uma matriz bainítica que se apresenta na coloração marrom. Empregando-se apenas microscopia óptica não é possível distinguir a bainita primária (B) da bainita secundária (Bs). Entretanto, acredita-se que a primeira adquira tonalidade marrom escuro, enquanto a última, de marrom claro. Além disso, é possível perceber a presença de constituintes na cor branca nos contornos de grãos bainíticos. Apesar de também não ser possível identificá-las corretamente, empregando-se MO, pode-se tratar de austenita retida na forma de blocos além do constituinte MA.

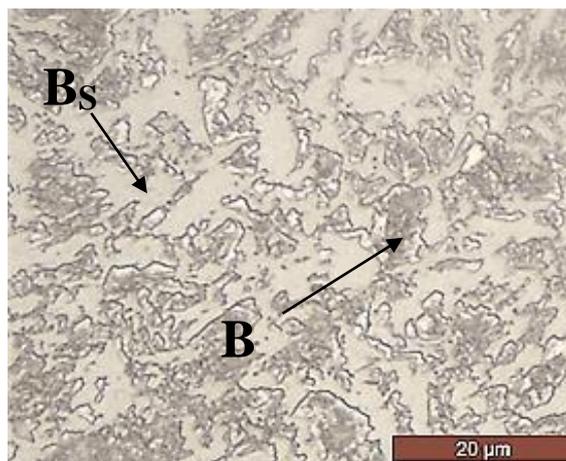


Figura 5.11 - Microestrutura observada via microscopia óptica (500X). Reagente Le Pera, para as amostras do Aço B, submetidas aos tratamentos térmicos de têmpera e particionamento, na condição de 500°C como temperatura de particionamento, onde, B: bainita primária e B_s bainita secundária.

Quanto à análise por MEV do aço B, empregando-se aumentos de 2.000X e 5.000X, Figura 5.12 (a) e (b), respectivamente, é possível observar a presença do constituinte MA (indicado pelas setas), bem como de bainita primária (B) e secundária (B_s). Não foi observada a presença de austenita retida, apesar de que seja possível que a mesma não tenha se decomposto totalmente, em bainita secundária durante o resfriamento final do material, permanecendo uma parte dessa, estável, à temperatura ambiente e, portanto, na microestrutura final do aço.

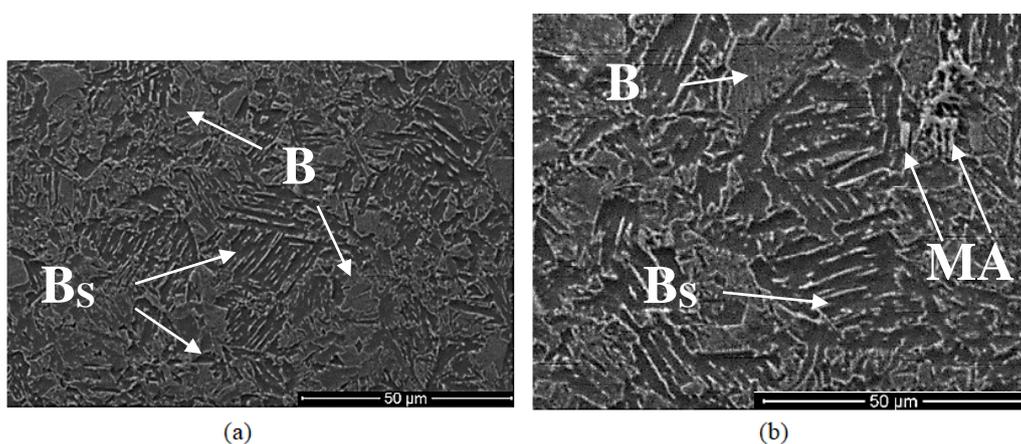


Figura 5.12 - Microestruturas das amostras do Aço B, observadas por MEV, (a) 2.000X ; (b) 5.000X; submetidas aos tratamentos térmicos de têmpera e particionamento (temperatura de particionamento a 500°C), onde, B: bainita primária e B_s bainita secundária; MA: constituinte martensita/austenita retida.

Ataque químico: Le Pera.

O aço C, também foi analisado empregando-se microscopia óptica e eletrônica de varredura. A microestrutura formada, pode ser observada na Figura 5.13 (a) e (b), para

MO, e foram utilizados aumentos de 200X e 500X, respectivamente. É possível perceber que este aço possui uma matriz composta por martensita primária (α'_P), majoritariamente, além apresentar um constituinte com coloração mais clara (indicado pelas setas) que pode tratar-se de martensita secundária (α'_S), bainita secundária (B_S) ou mesmo, constituínte MA. Acredita-se que se trata do constituínte MA, devido aos resultados dos ensaios mecânicos obtidos (tração e impacto, Seções 5.8 e 5.9). Em (c) e (d) estão ilustradas as microestruturas do aço C, com relação à análise via MEV, empregando-se aumentos, 2.000X e 5.000X, respectivamente, pode-se perceber que a microestrutura é composta por uma matriz martensítica, sendo que é possível identificar a presença de bainita secundária, formada pela decomposição da austenita retida que havia sido enriquecida de carbono durante o particionamento e que não foi suficientemente estabilizada, sendo: B_S a bainita secundária e α'_P refere-se a martensita primária.

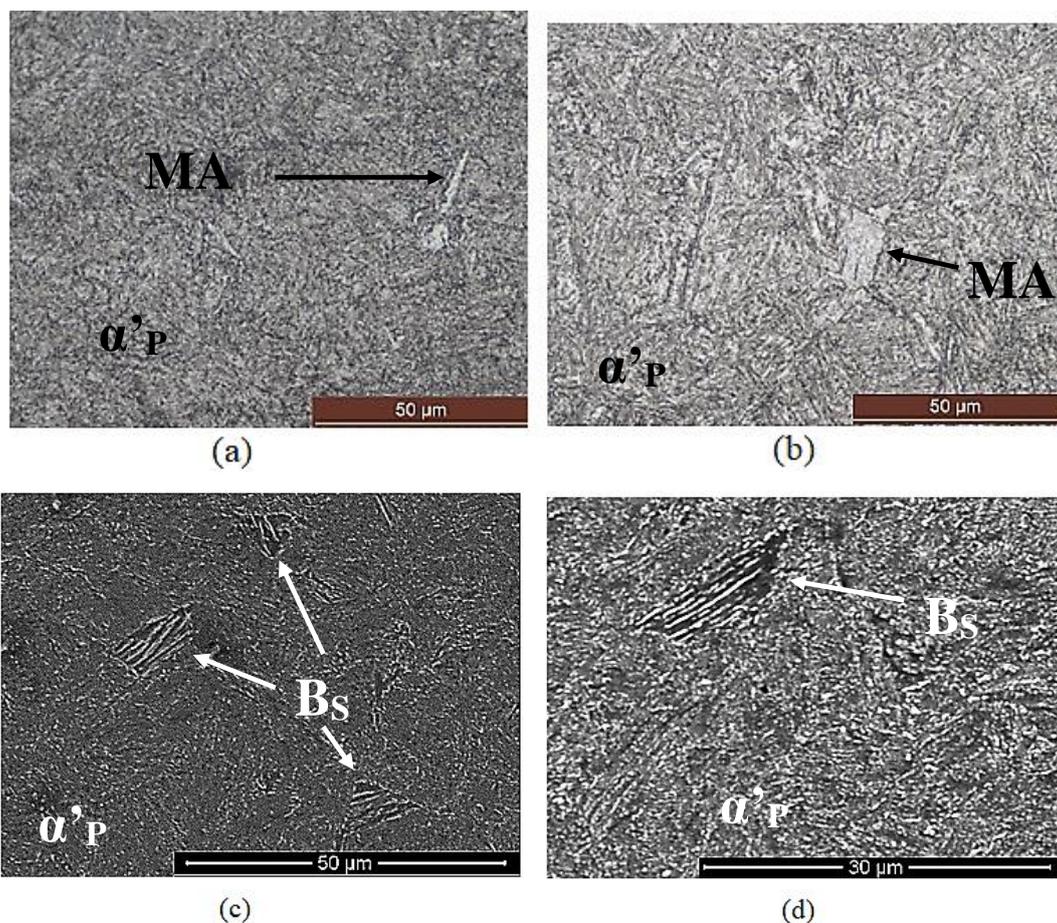


Figura 5.13 - Microestruturas das amostras do Aço C, observadas por, MO (a) 200X; (b) 500X; MEV (c) 2.000X; (d) 5.000X submetidas aos tratamentos térmicos de têmpera e particionamento (temperatura de particionamento a 500°C), onde, α'_P : martensita primária e B_S : bainita secundária. Reagente LePera.

5.8 Ensaio de Tração

Foram analisados os efeitos dos tratamentos térmicos de têmpera e particionamento aplicados nos aços desse estudo, quanto ao comportamento desses sob tração. Os resultados obtidos, em relação ao limite de escoamento (LE), limite de resistência (LR), bem como a variação da razão elástica (LE/LR) foram comparados com os valores obtidos para os corpos de prova que sofreram os tratamentos térmicos convencionais, de têmpera e revenimento, como pode ser observado na Tabela 5.1 e nos gráficos apresentado nas Figura 5.14 e 5.15. Este ensaio foi utilizado a fim de determinar os efeitos do enriquecimento em carbono da austenita retida na ductilidade e, portanto, alongamento do material. A título de comparação, foram ensaiados os aços A, B e C e foram escolhidas as condições de revenimento a 650°C, por 40 minutos (para tratamento de Q&T) e de particionamento a 500°C, por 20 minutos (para tratamento de Q&P).

Tabela 5.1 – Propriedades mecânicas dos três aços do estudo, submetidos à têmpera e revenimento (patamar de revenimento a 650°C, por 40 minutos,) e têmpera e particionamento (patamar de particionamento a 500°C, por 20 minutos).

Aços	Condição	LE(MPa)	LR(MPa)	LE/LR
A	Q&T	504	593	0,85
B	Q&T	546	631	0,87
C	Q&T	574	682	0,84
A	Q&P	451	569	0,79
B	Q&P	437	607	0,72
C	Q&P	432	608	0,71

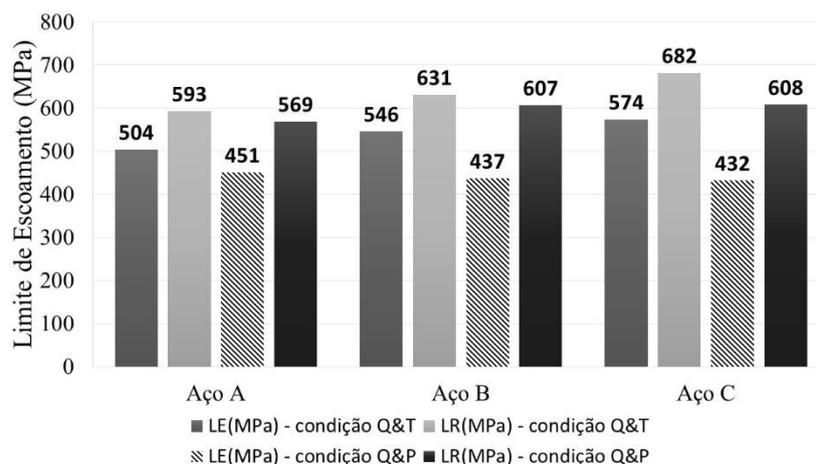


Figura 5.14 - Resistência mecânica de tração das amostras dos aços A, B e C, submetidos aos tratamentos térmicos de têmpera e revenimento (Q&T), patamar de revenimento a 650°C, e de têmpera e particionamento (Q&P), patamar de particionamento a 500°C.

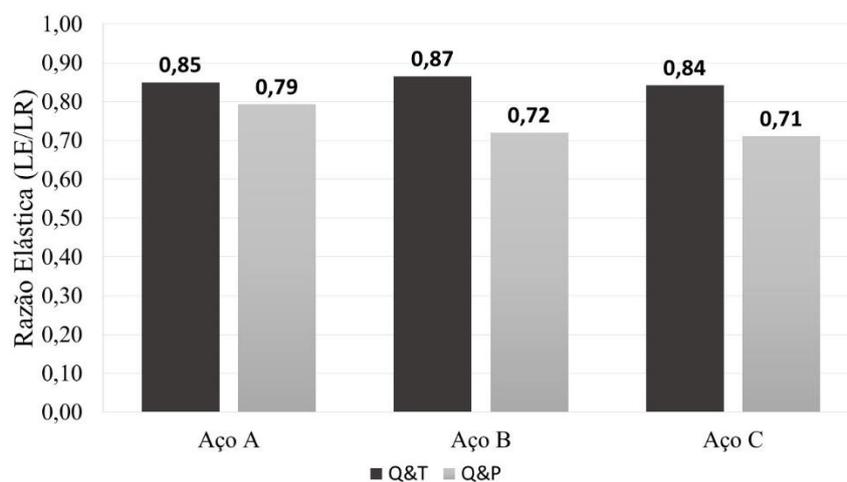


Figura 5.15 - Razão elástica (LE/LR) obtida para as amostras dos aços A, B e C, submetidas a Q&T, patamar de revenimento a 650°C, e Q&P patamar de particionamento a 500°C.

Pode-se perceber que os resultados de LE e LR para os aços na condição Q&P, de acordo com a Tabela 5.1 e a Figura 5.14, apresentam valores menores quando comparados com a condição Q&T. Além disso, é esperado que quanto maior o teor de carbono da liga, maiores os valores de LE e LR (desde que seguidos os mesmos parâmetros do tratamento térmico). Este fato pode ser confirmado pelos resultados acima, para as amostras que foram submetidas aos tratamentos Q&T. Entretanto, o limite de escoamento das amostras submetidas aos tratamentos Q&P, não apresentaram a mesma tendência. Justifica-se este comportamento a partir das microestruturas formadas nos aços B e C, conforme exposto nas Seções 5.6 e 5.7. Assim como foi afirmado, ao se analisarem as Figuras 5.8 (d) e (f), 5.11 – 5.13, após os tratamentos térmicos de têmpera e particionamento, formaram-se estruturas secundárias, como bainita e martensita secundárias (B_s e α'_s , respectivamente), a partir da decomposição da austenita retida, durante o resfriamento final. Isto ocorreu, já que provavelmente a mesma não havia sido completamente estabilizada em carbono. Não se observaram, contudo, variações significativas quanto ao LR comparando-se os aços B e C.

A razão elástica que pode ser definida como a razão entre os limites de escoamento e de resistência do aço também é um parâmetro importante a ser analisado, quanto a aplicabilidade do tratamento de Q&P, pois o efeito mola, do inglês *spring-back*, está diretamente ligado a essa relação. Este fenômeno indesejável ocorre, quando a chapa que está sendo conformada, “salta da matriz” por não assumir o formato desejado, ou seja, diminui a capacidade do material de tolerar deformações plásticas (GORNI et al., 2002;

JUNIOR et al., 2013). Dessa forma, quanto mais baixos os valores da razão elástica, maior a capacidade de encruamento do material, e conseqüentemente, menor a probabilidade do surgimento deste efeito durante a conformação do tubo. Então, ao se analisar a Figura 5.15, pode-se perceber que a condição Q&P foi benéfica para os aços neste sentido. Dessa forma, apesar de os limites de escoamento e de resistência, em tração, serem mais baixos após este tratamento, pode-se afirmar que os efeitos causados pelo mesmo justificam seu uso em algumas aplicações.

A diminuição da resistência mecânica dos aços tratados por Q&P e, portanto, sua maior ductilidade, pode ser atribuído à combinação de diversos fatores como: diminuição na supersaturação em carbono da martensita, variações na densidade de discordâncias, presença de ferrita na microestrutura final do aço (como observado nas amostras do aço A) e aumento na fração de austenita retida, enriquecida em carbono (MANDAL et al., 2016).

Em seguida, analisaram-se as amostras do aço B, submetidas à segunda condição de tratamentos térmicos de têmpera e particionamento (BQP), conforme exposto na Tabela 4.3, quanto a suas propriedades mecânicas, as quais foram comparadas às amostras BQT, submetidas aos tratamentos térmicos de têmpera e revenimento (Q&T), nos mesmos parâmetros. A Tabela 5.2 apresenta os resultados obtidos a partir deste ensaio.

Tabela 5.2 – Propriedades mecânicas das amostras BQT e BQP, em ensaio de tração, que foram submetidas ao procedimento de têmpera e revenimento (Q&T) e têmpera e particionamento (Q&P)

Condição	LE(MPa)	LR(MPa)	LE/LR
Q&T	600	696	0,86
Q&T	592	698	0,85
Q&T	591	697	0,85
Q&P	414	563	0,74
Q&P	395	557	0,71
Q&P	384	546	0,70

Considerando-se que os valores médios obtidos para LE e LR, para as amostras BQP, foram 398 MPa e 555 MPa, respectivamente, e comparando-se com os valores da Tabela 5.1, para o aço B, percebe-se que houve uma diminuição dos limites de escoamento e de resistência das mesmas. Dessa forma, o aumento na temperatura de particionamento, diminuiu a resistência mecânica do material, visto que provavelmente provocou uma

maior difusão de carbono da martensita primária para a austenita, sem, contudo, promover a total estabilização da mesma. Com relação à razão elástica, não foram percebidas alterações significativas entre as duas condições de tratamentos térmicos de têmpera e particionamento.

A Figura 5.16 refere-se à curva de tensão (MPa) em função da deformação (%) para as amostras BQT (curva 1) e BQP (curva 2). Apesar de o limite de escoamento ser consideravelmente menor, para as amostras na condição BQP, pode-se perceber que a ductilidade do material foi aumentada, quando submetido aos tratamentos térmicos de têmpera e particionamento, uma vez os corpos desse sofrem maior deformação, de aproximadamente 4%, quando sujeitos ao ensaio de tração.

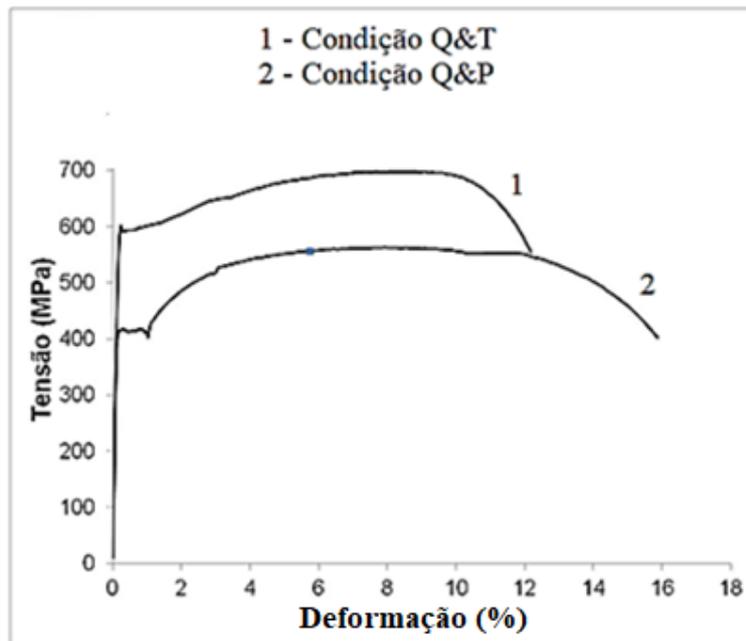


Figura 5.16 – Curvas de tensão x deformação obtidas para as amostras BQT e BQP, submetidas aos tratamentos térmicos de têmpera e revenimento e têmpera e particionamento.

O aumento observado na ductilidade do aço submetido a este tratamento pode ser justificado pela ocorrência do Efeito TRIP (transformação induzida por plasticidade), no qual, parte da austenita retida transforma-se em martensita, devido a aplicação de uma tensão externa, efeito este que gera uma diminuição das tensões residuais localizadas do material, devido a essa transformação de fase por deformação (ZHANG et al., 2011). Este resultado, está de acordo com o proposto por Wang et al. (2010) no estudo de aços martensíticos contendo, 0,21C-1,75Si-0,29Mn-1,03Cr-2,86Ni-0,31Mo-0,08V-0,049Nb-

0,001Si-0,006P (% em massa), e De Diego-Calderón et al., (2015), no qual se analisou um aço TRIP (0,25C-1,50Si-3,00Mn-0,023Al, % em massa).

5.9 Ensaio de Impacto Charpy

Uma vez empregados os mesmos parâmetros nos tratamentos térmicos, Tabela 4.2, para as amostras dos aços A, B e C, analisaram-se os efeitos do tratamento de Q&P na tenacidade ao impacto. O gráfico da Figura 5.17 apresenta os resultados observados a partir do ensaio de impacto Charpy, a temperatura de -60°C , para as amostras dos tratamentos Q&T e Q&P.

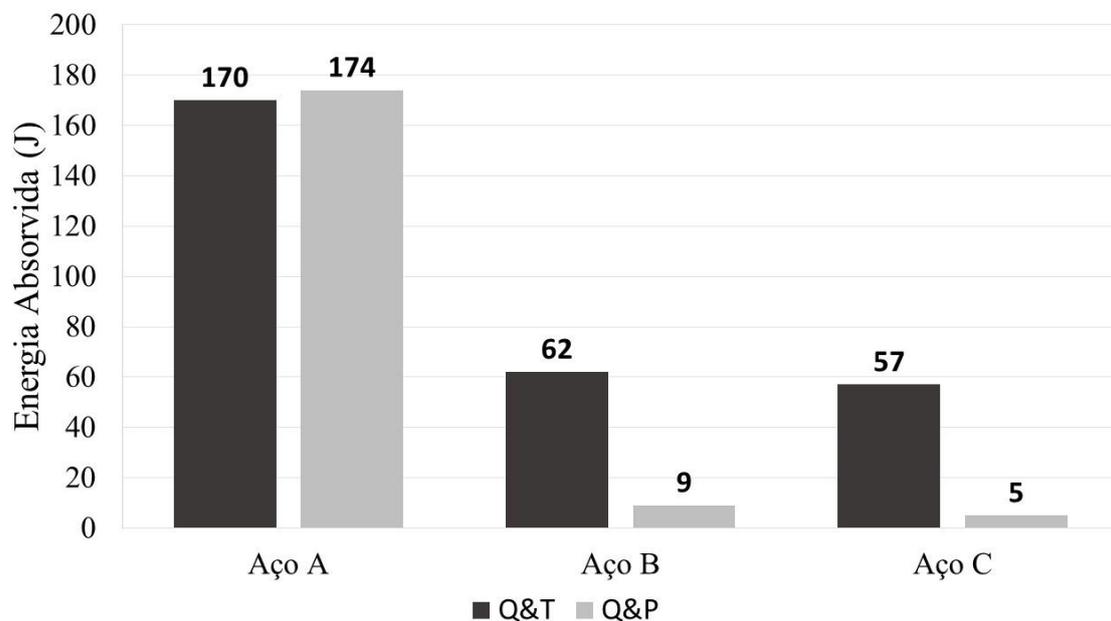


Figura 5.17 – Resistência ao impacto a temperatura de -60°C , de CPs dos aços A, B e C, submetidos aos tratamentos térmicos de têmpera e revenimento (temperatura de revenimento a 650°C , por 40 minutos) e têmpera e particionamento (temperatura de particionamento a 500°C , por 20 minutos).

A partir da Figura 5.17, percebe-se que o tratamento de Q&P, à temperatura de -60°C melhorou um pouco a tenacidade ao impacto do aço A, enquanto que para o aços B e C a mesma apresentou-se muito inferior, sendo esperada uma tendência semelhante à observada no aço A. Este efeito, pode ser atribuído à presença de bainita e martensita secundárias (B_s e α'_s , respectivamente), nas microestruturas desses, respectivamente, assim como foi destacado nas Seções 5.6 e 5.7, bem como do constituinte MA. Essas fases são formadas pela decomposição da austenita retida, devido ao particionamento de

carbono não ter sido suficiente para promover a estabilização da mesma, sendo que ambos possuem baixa tenacidade ao impacto o que diminui a energia absorvida pelo material. O constituinte MA (martensita/austenita retida) na microestrutura final dos aços B e C pode ter contribuído, ainda mais, para uma queda na tenacidade ao impacto dos materiais. Além disso, a microestrutura formada no aço A é composta por ferrita (F) e bainita (B) e foi observada a presença de austenita retida (γ_R). A presença dessa, aumenta a tenacidade ao impacto do material, segundo Speer et al. (2003a) e Speer et al., (2003b), evidenciando uma melhora no comportamento deste aço, quando submetido ao tratamento proposto, além de se tratar do objetivo dos tratamentos térmicos de têmpera e particionamento.

A melhora observada, quanto à tenacidade ao impacto do aço A, pode ser explicada já que no ensaio de impacto, parte da energia potencial devido ao movimento do martelo é absorvida pelo o material e provoca uma transformação de fase, da austenita em martensita, sendo essa, denominada de Efeito TRIP, que causa um relaxamento das tensões residuais locais. Além disso, a transformação de fase pode ocorrer de forma localizada, na ponta de eventuais trincas, sendo essa transformação, gerada pela deformação que a própria trinca causa no material, e dessa forma, a energia necessária para promover a falha do aço é maior (MARQUES et al., 2000; ZHANG et al., 2011).

Analysaram-se, então, as amostras BQT e BQP, do aço B, quanto à tenacidade ao impacto. A Figura 5.18 apresenta tais resultados, na forma de energia absorvida (J) x Temperatura ($^{\circ}\text{C}$). Analisando-se a Figura 5.18, pode-se perceber que na condição Q&P, a energia absorvida no ensaio de impacto, foi maior que quando comparado à condição Q&T, para temperaturas $\geq -20^{\circ}\text{C}$. Este resultado evidencia os efeitos benéficos dos tratamentos térmicos de têmpera e particionamento, visto que em temperaturas mais altas, a energia absorvida pelo material foi maior, devido à presença da austenita retida (mesmo que não tenha sido detectada na microestrutura deste aço). Em temperaturas abaixo dessa, o comportamento do material foi o inverso. Justifica-se esse fato pela presença do constituinte MA, formado após os tratamentos Q&P, que fragiliza o material. Além disso, comparando-se com a Figura 5.17, referente ao aço B, à temperatura de -60°C , a tenacidade ao impacto das amostras BQP é bem maior, indicando que o tratamento de particionamento a 650°C foi melhor para o aço em questão, pois o enriquecimento da austenita retida, deve ter impedido que grande parte da mesma fosse decomposta, durante o resfriamento final.

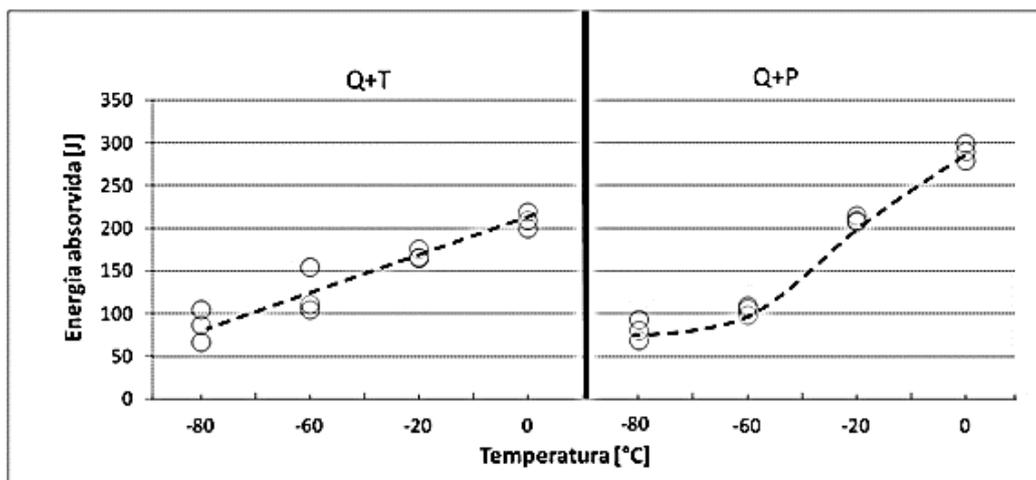
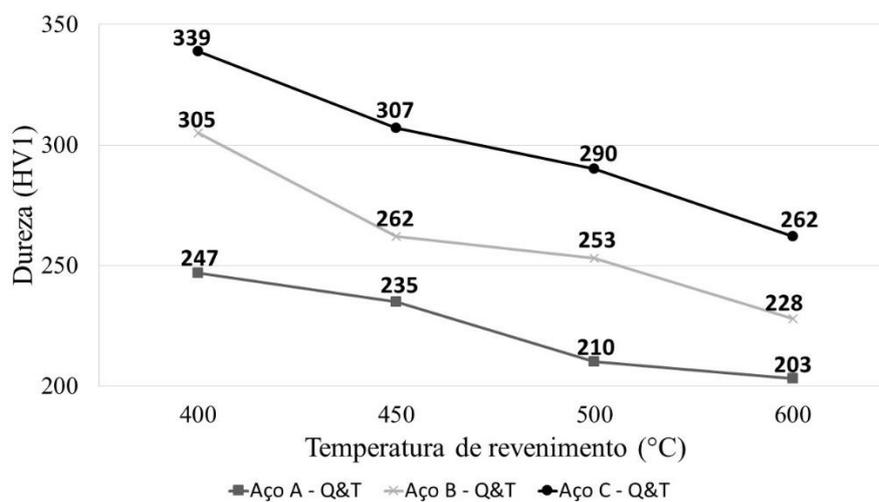


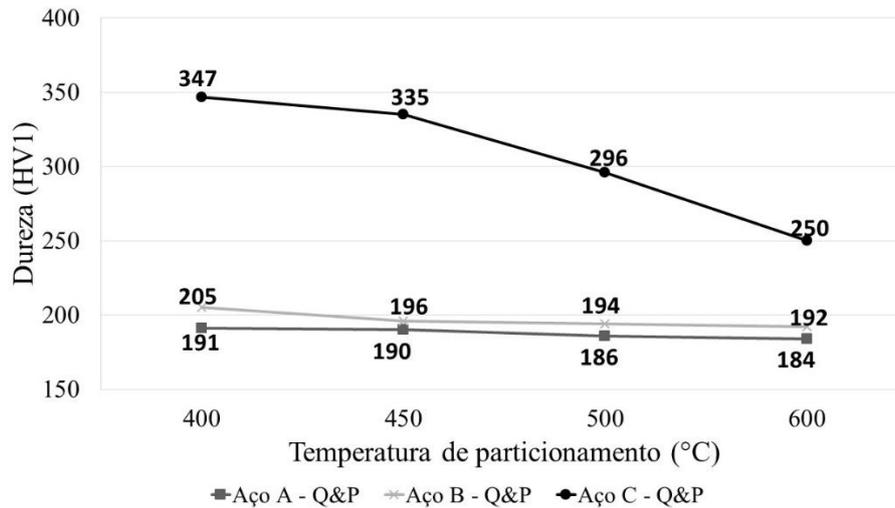
Figura 5.18 – Energia absorvida (J) no ensaio de impacto Charpy x Temperatura (°C) para as amostras BQT e BQP.

5.10 Ensaio de Microdureza Vickers

Para os ensaios de microdureza Vickers HV1, realizados nas amostras dos aços A, B e C, foram traçados os gráficos da Figura 5.19 (a) de dureza em função da temperatura de revenimento (°C), para tratamento de Q&T; (b) de dureza em função da temperatura de particionamento (°C), para tratamento de Q&P. Foram analisados os patamares de revenimento e de particionamento a 400°C, 450°C, 500°C e 600°C, por 40 minutos e por 20 minutos, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 5.19 – Dureza média em função de (a) temperatura de revenimento (°C); (b) temperatura de particionamento (°C), para tratamento de Q&T e Q&P, das amostras dos aços A, B e C, empregando-se os patamares de revenimento e de particionamento de 400°C, 450°C, 500°C e 600°C, por 40 minutos e 20 minutos, respectivamente.

Como era esperado, analisando-se a Figura 5.19 (a), na condição Q&T, o aço C, que possui maior teor de carbono (Tabela 4.1), apresenta maiores valores de dureza média. O aço B possui dureza intermediária, enquanto que o aço A, apresenta menor dureza. Além disso, com o aumento da temperatura de revenimento, observa-se uma diminuição da dureza do material, uma vez que está ocorrendo o revenimento das microestruturas formadas e dessa forma, o carbono se difunde e se precipita na matriz na forma de carbonetos.

Na Figura 5.19 (b), as amostras dos aços A, B e C, submetidas a Q&P, apresentam tendência semelhante, às submetidas a Q&T. O aço com maior teor inicial de carbono (aço C) apresentou valores mais elevados, no que diz respeito à dureza média, sendo o aço B, intermediário, e o aço A apresentou dureza mais baixa. Além disso, podem-se justificar estes resultados, a partir das microestruturas observadas nos aços em questão, após os tratamentos Q&P (conforme a Seção 5.6 e 5.7) nas quais observou-se a presença de ferrita e bainita no aço A e bainita no aço B que possuem durezas menores que a martensita, formada no aço C. Para o último, o decaimento na dureza média, com o aumento da temperatura de particionamento é mais sutil até a temperatura de 450°C, enquanto que, para temperaturas mais altas, os valores obtidos foram condizentes com os observados nos tratamentos Q&T. Pode-se dizer que o aço C sofre maior influência da

temperatura de particionamento uma vez que é mais temperável, pois apresenta maior teor inicial de carbono e elementos de liga, como silício (Si) e titânio (Ti) em sua composição.

O gráfico da Figura 5.20, foi então construído, buscando-se melhorar a compreensão do comportamento dos aços A e B, quanto aos tratamentos Q&P. Pode-se perceber que ambos apresentaram uma tendência de decaimento da dureza média em função do aumento da temperatura de particionamento, apesar desse efeito, ser menor nestes aços, em comparação com o aço C.

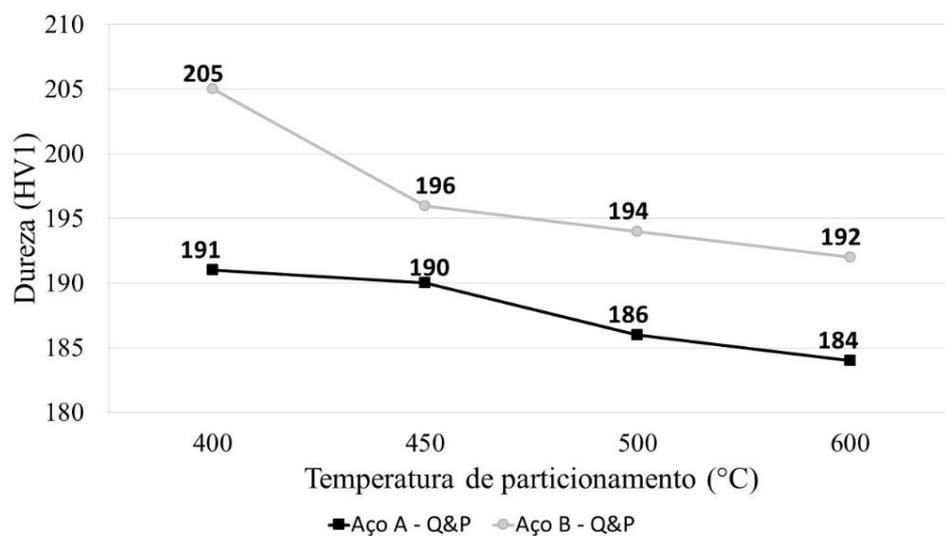


Figura 5.20 - Microdureza média em função de temperatura de particionamento (°C) das amostras dos aços A e B submetidos a Q&P, empregando-se os patamares particionamento de 400°C, 450°C, 500°C e 600°C, por 20 minutos.

A partir do comparativo entre as curvas de dureza do aço C, construiu-se o gráfico da Figura 5.21, para as condições Q&T e Q&P. Observa-se que o comportamento deste aço difere dos demais. Para os aços A e B, a dureza média obtida após os tratamentos Q&T, foi maior que a dureza média dos tratamentos Q&P, em todas as temperaturas de particionamento. Entretanto, essa tendência não se manteve para o aço C, que a temperaturas inferiores a aproximadamente 500°C, apresenta maiores valores de dureza média, nos tratamentos térmicos de têmpera e particionamento. Este fato pode estar relacionado à formação de martensita secundária, visto que, como proposto por Speer et al. (2005), Edmonds et al. (2006) e Seo et al. (2016), essa, apresenta maior conteúdo de carbono que a martensita primária, e, dessa forma, maior dureza.

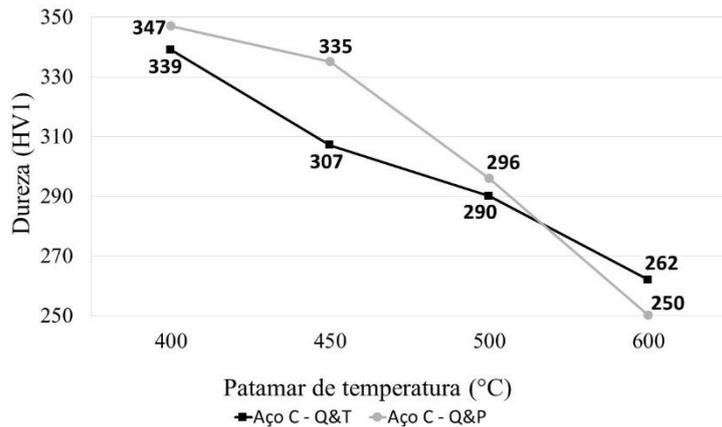
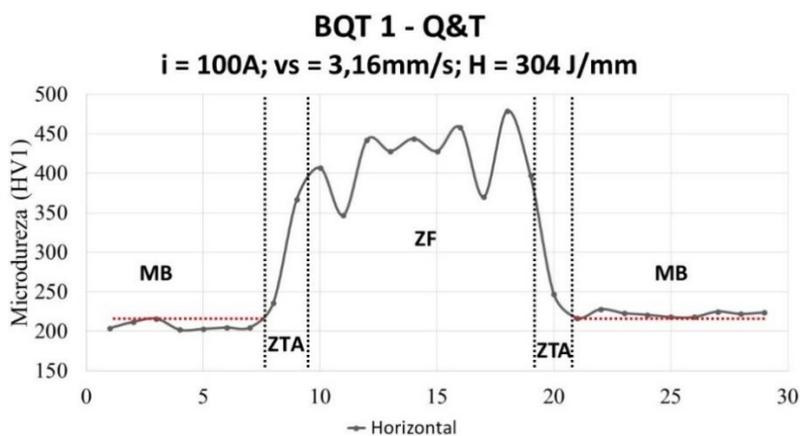
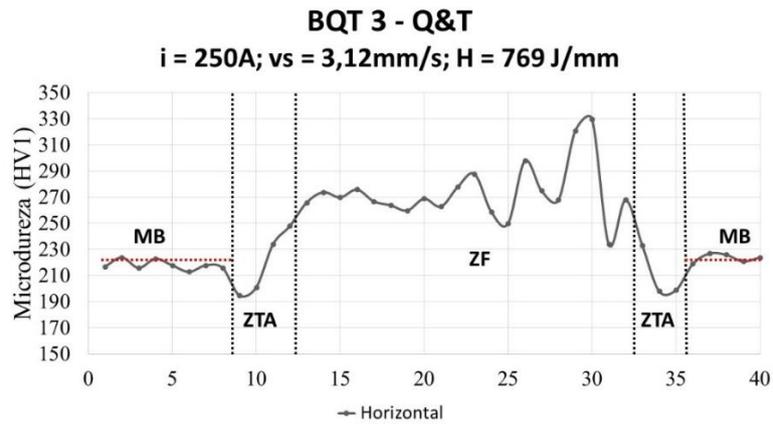


Figura 5.21 - Dureza média em função patamar de temperatura (°C) das amostras do Aço C submetidas a Q&T e Q&P, empregando-se os patamares de revenimento e de particionamento de 400°C, 450°C, 500°C e 600°C, por 40 minutos e 20 minutos, respectivamente.

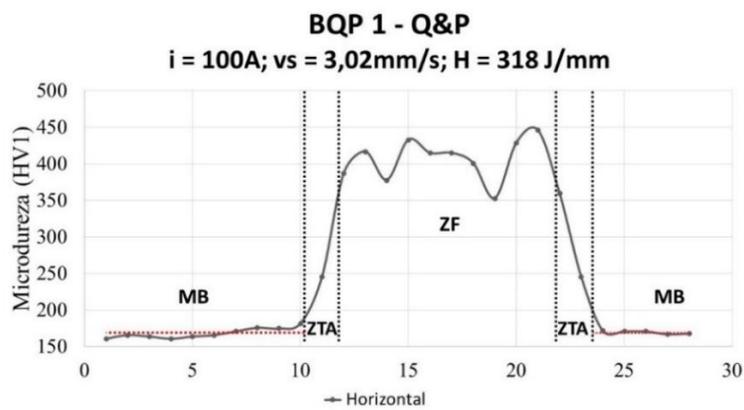
Realizou-se então ensaio de microdureza Vickers, HV1, nas amostras BQT e BQP, submetidas aos tratamentos térmicos de têmpera e revenimento e têmpera e particionamento tratados segundo a Tabela 4.3, que foram soldadas de acordo com os parâmetros da Tabela 4.4 e analisaram-se os perfis de dureza horizontal obtidos, iniciando-se pelo metal base, passando pela ZTA e ZF e terminando novamente no metal base, a fim de se determinar o comportamento das amostras submetidas aos tratamentos Q&P, a partir da comparação com as que foram submetidas aos tratamentos Q&T. A Figura 5.22 apresenta esses perfis em termos de microdureza Vickers (HV1) e os parâmetros empregados foram determinados de forma que o aporte térmico seja semelhante entre os dois tratamentos térmicos, sendo (a) amostra BQT 1; (b) amostra BQT 3; (c) amostra BQP 1; (d) amostra BQP 3. Em vermelho, está representada a dureza média do metal base.



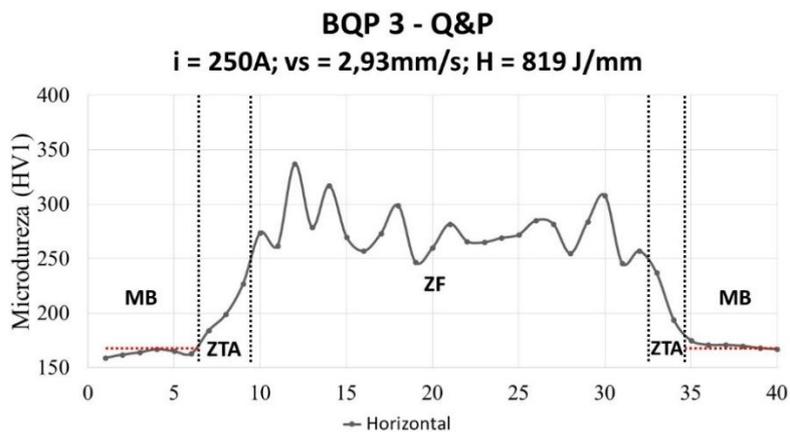
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.22 – Perfis de microdureza, HV1, realizados para as amostras submetidas ao procedimento de soldagem, que haviam sido previamente tratadas por (a) e (b) têmpera e revenimento (BQT 1 e BQT 3); (c) e (d) têmpera e particionamento (BQP 1 e BQP 3).

Analisando-se a Figura 5.22 (a) e (b), para as amostras tratadas via Q&T, pode-se perceber que a dureza média, no metal base é em torno de 218 HV1, enquanto que a

dureza do metal de solda varia com o aporte térmico, diminuindo com o aumento do mesmo. Este comportamento foi confirmado em estudos prévios como os de Durand (2007) e Albuquerque et al. (2012). Isto ocorre, uma vez que o tempo de permanência a alta temperatura, nessa região, é maior. Dessa forma, como a dureza é função da taxa de resfriamento, para aportes térmicos maiores, o resfriamento será mais lento, gerando uma microestrutura com menor dureza, devido ao aumento do tamanho dos grãos da ZTA (ORDOÑEZ, 2004; AWS, 1993). Para as amostras tratadas via Q&P, Figura 5.22 (c) e (d), o valor obtido para dureza média, no metal base foi de 168 HV1, seguindo a mesma tendência dos tratamentos Q&T, quanto ao metal de solda, sendo menor no aporte térmico mais elevado. Também é possível perceber, que a região da ZTA mais próxima do cordão de solda, apresenta dureza próxima a da zona fundida, tanto para amostras BQT quanto BQP. Resultados semelhantes foram observados por Spena et al. (2016). Além disso, a variação da dureza na região da zona fundida, foi menos pronunciada nas amostras BQP. Entretanto, pode-se dizer que os tratamentos Q&P não apresentou resultados que justificassem sua utilização previamente a procedimentos de soldagem.

5.11 Análise das Microfractografias

Foram analisadas as fraturas obtidas após os ensaios de tração, empregando-se microscopia eletrônica de varredura. A Figura 5.23 apresenta os resultados de CPs para as amostras BQT, (a) e (b); BQP (c) e (d), tratadas segundo a Tabela 4.3, aumentos de 1.000X e 5.000X, respectivamente. Nota-se que as fraturas geradas após este ensaio, para os tratamentos térmicos de têmpera e revenimento, Figura 5.23 (a) e (b), e têmpera e particionamento, Figura 5.23 (c) e (d), foram muito semelhantes entre si, apresentando caráter dúctil, uma vez que é possível observar a presença de pequenas depressões e microcavidades alveolares, ou “dimples” equiaxiais, na superfície das fraturas. A presença de “dimples” finos, indicam alta ductilidade como consequência do coalescimento de microcavidades, sendo que trata-se, de um indicativo de que o material absorveu considerável quantidade de energia, previamente à fratura. Estes resultados estão em conformidade com os obtidos por Mandal et al. (2016), que investigaram um aço TRIP quanto aos efeitos dos tratamentos térmicos de têmpera e particionamento.

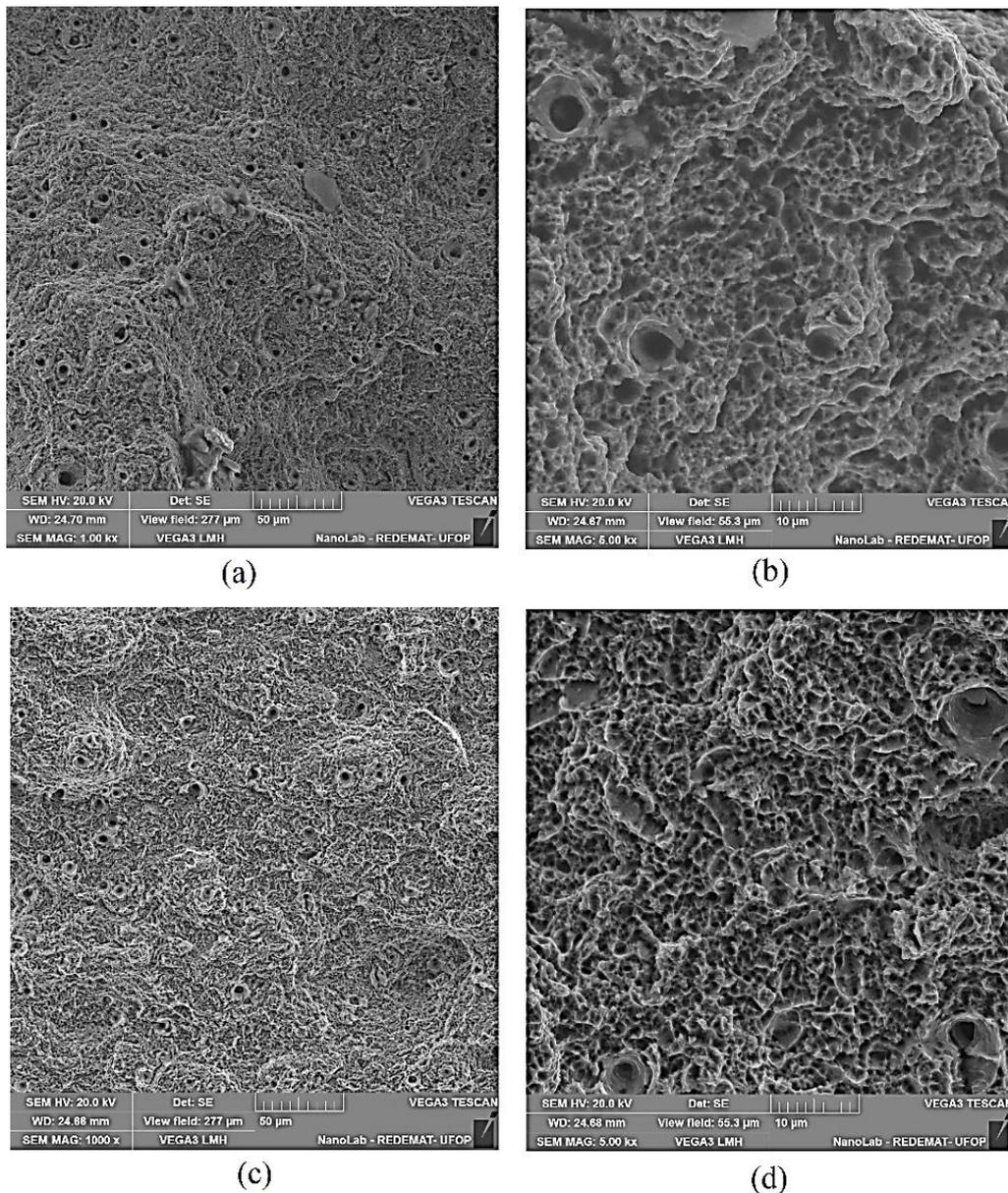


Figura 5.23 – Microfractografias (MEV) de CPs ensaiados em tração das amostras; BQT: (a) 1.000X; (b) 5.000X; BQP: (c) 1.000X; (d) 5.000X.

A Figura 5.24 trata-se das microfractografias de CPs de ensaio de impacto Charpy BQT e BQP que foram tratadas segundo os parâmetros da Tabela 4.3, nas temperaturas de -60°C e -80°C , onde (a) e (b) tratam-se das amostras BQT, enquanto em (c) e (d) estão representadas as microfractografias das amostras BQP (MEV, 500X). Analisando-se a Figura 5.24 pode-se perceber que assim como no ensaio de tração, os resultados obtidos para os tratamentos Q&P, foram muito semelhantes aos dos tratamentos Q&T. As microfractografias apresentadas na Figura 5.24 (a) – (d), exibem características mistas com relação à falha, ou seja, dúctil e frágil, onde são observados “dimples” (região dúctil) e facetas de clivagem (região frágil). Dessa forma, pode-se concluir que a fratura do

material se iniciou com aspecto dúctil e essa foi propagada até o rompimento do mesmo, com arrancamento final, frágil, sendo que tais resultados, estão em conformidade com os obtidos por Mandal et al. (2016).

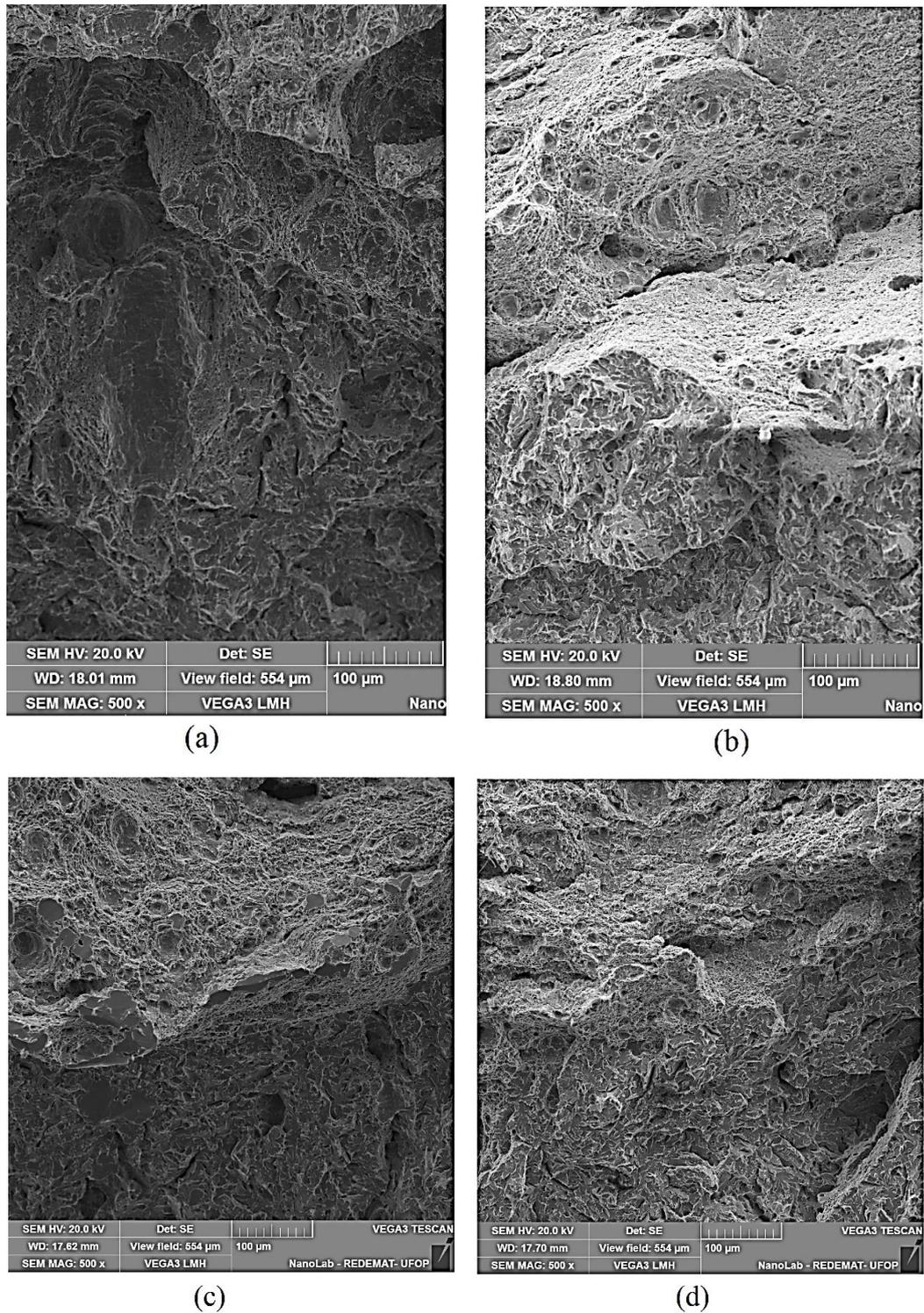


Figura 5.24 – Microfractografias, de CPs ensaiados em impacto Charpy das amostras, BQT: (a) -60°C; (b) -80°C; BQP: (c) -60°C; (d) -80°C. MEV (500X).

Como considerações finais, pode-se afirmar que, analisando-se os estudos disponíveis na literatura, como De Knijf et al. (2014), Hajyakbary, et al., (2014b), De Diego-Calderón (2015), Toji et al. (2015), Seo et al. (2016), é possível perceber que os aços tratados segundo a metodologia de têmpera e particionamento foram fabricados, buscando-se uma composição com considerável teor de elementos de liga o que favorece particionamento. Como ressaltado por De Knijf et al. (2014) e De Diego-Calderón (2015), o silício e o alumínio impedem a formação de carbonetos enquanto que o manganês dificulta a formação da ferrita, perlita e bainita, garantindo-se que haja carbono suficiente, disponível, para estabilizar a austenita retida durante a têmpera final.

Os aços estudados nessa dissertação de mestrado, entretanto, tratam-se de aços comerciais que são diretamente empregados nas indústrias petrolíferas e dessa forma, visando atender às normas vigentes no que se refere ao transporte, à condução e revestimento dos poços de petróleo. Os mesmos, durante sua fabricação, não sofreram adições de elementos de liga além das estabelecidas. Por este motivo, esses aços não apresentaram a quantidade esperada de austenita retida em sua microestrutura final, uma vez que a mesma não foi suficientemente estabilizada em carbono e se decompôs em bainita ou martensita secundária ao final do tratamento de têmpera e particionamento. Um maior benefício do tratamento Q&P poderá ser obtido com aços API, mas serão necessários ajustes adequados do design da liga.

6 CONCLUSÕES

A microestrutura obtida após o tratamento térmico de normalização (N) consistiu em ferrita e perlita para todos os aços. Empregando-se a técnica de metalografia quantitativa, foi possível determinar a proporção de cada fase. O aço A apresenta maior fração de ferrita (88,5%), e menor de perlita (11,5%), enquanto que para o aço B, têm-se 63% e 36%, e para o aço C, 28,5% e 71,5%, de ferrita e perlita, respectivamente.

O tratamento térmico de têmpera (Q) conferiu uma maior dureza aos aços quando comparados à condição normalizada, visto que foi formada uma microestrutura composta por fases que apresentam elevadas tensões residuais, como bainita (para os aços A e B) e martensita (para o aço C).

As amostras tratadas segundo a metodologia de têmpera e revenimento (Q&T) apresentaram microestrutura composta de bainita revenida (aços A e B) e martensita revenida (aço C). O aumento na temperatura de revenimento gerou uma diminuição na dureza média do material devido à precipitação de carbonetos na matriz ferrítica a partir da difusão de carbono da bainita/martensita.

Buscando-se realizar corretamente os tratamentos térmicos de têmpera e particionamento foi necessário desenvolver uma metodologia para a realização da têmpera em sal fundido de nitrato de sódio (NaNO_3) que consistiu na construção de uma cuba de aço, com as dimensões 300mm (comprimento) x 200mm (altura) x 200mm (profundidade), sendo o banho, monitorado por um termopar, imerso em seu interior.

Empregando-se os reagentes Nital 2% e Le Pera a fim de revelar a microestrutura formada no aço A, pode-se perceber a presença de ferrita, bainita e austenita retida. Acredita-se que parte dessa, deva ter se decomposto em bainita secundária já que possivelmente não foi estabilizada o suficiente em carbono, previamente ao resfriamento final. A decomposição da austenita retida (em B_s ou $\alpha's$) durante a têmpera final, foi observada nos três aços estudados e deve ser evitada, visto que essas fases secundárias conferem propriedades deletérias aos mesmos. Para o aço B, a microestrutura é composta de bainita primária e bainita secundária, constituinte MA e austenita retida, enquanto que no aço C, foi formada martensita primária, martensita secundária, bainita secundária, constituinte

MA e austenita retida.

Os tratamentos térmicos de têmpera e particionamento conferiram aos aços, menores valores, com relação à razão elástica, o que diminui as chances de ocorrência do efeito mola. Aumentaram a capacidade de encruamento do mesmo. Além disso, os tratamentos Q&P, aumentaram o alongamento máximo das amostras BQP em aproximadamente 4%. A partir do ensaio de impacto Charpy, percebe-se que os tratamentos Q&P aumentaram a tenacidade ao impacto do aço A, à temperatura de -60°C . Para os aços B e C, entretanto, a presença das fases secundárias observadas, aliadas ao constituinte MA, ofuscaram os efeitos benéficos da presença da austenita retida. Para as amostras BQP, em temperaturas superiores a de -20°C , a energia absorvida pelo material, neste mesmo ensaio, foi maior, quando comparado às amostras BQT. Com relação ao ensaio de microdureza Vickers, as amostras submetidas aos tratamentos Q&P apresentaram um comportamento similar às tratadas via Q&T. Com o aumento da temperatura de particionamento diminuiu-se a dureza média do material.

As amostras BQP, submetidas à soldagem GTAW (TIG) apresentaram comportamento semelhante às amostras BQT, também soldadas, com a dureza da zona fundida, variando com o aporte térmico, diminuindo, com o aumento do mesmo. Os tratamentos térmicos de têmpera e particionamento, portanto, não apresentaram variações significativas que justificassem suas utilizações, antes de promover-se o procedimento de soldagem.

Analisando-se as fraturas formadas nos corpos de prova de amostras submetidas aos tratamentos Q&P, após ensaios de tração e impacto, foi possível notar que as mesmas foram muito semelhantes às amostras tratadas, segundo a metodologia Q&T, apresentando caráter dúctil, devido a presença de “dimples”.

Os aços estudados neste trabalho apresentaram, portanto, bons resultados, quanto aos tratamentos térmicos de têmpera e particionamento, sendo que caso fossem empregados para tal finalidade aços com design de liga, adequado para este tratamento, o efeito da austenita retida seria ainda mais evidenciado.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Quantificar a austenita retida formada, após os tratamentos térmicos de têmpera e particionamento, empregando-se a técnica de EBSD ou difração de raios x. Empregar diferentes temperaturas de têmpera em sal fundido, afim de se analisar os efeitos dessas, na quantidade de austenita retida formada. Variar os parâmetros de particionamento e analisar seus efeitos, na microestrutura e propriedades mecânicas. Analisar o comportamento desses aços, após os tratamentos Q&P, em meios contendo H₂S. Analisar o efeitos dos tratamentos térmicos de têmpera e particionamento em outras ligas.

REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, S. F.; Silva, R. S.; Maciel, T. M.; Almeida, D. M.; Bracarense, A. Q. Estudo do Comportamento do Aço API 5L X80 quando submetido à Soldagem por Processo Automatizado. **Soldagem & Inspeção**, v. 17, n. 2, 2012.

ALVES, S. M. S. Características microestruturais e mecânicas de juntas soldadas em multipasses pelo processo GMAW de um aço API 5L X65Q. 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais – REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2016.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE: “**Specification for Line Pipe**”: API 5L, Washington, USA. 2013.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE: “**Specification for Casing and Tubing**”: API 5CT, Washington, USA. 2011.

AMERICAN SOCIETY TESTING MATERIALS: “**Standard Test Method and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products**”: ASTM A370-12a, West Conshohocken, USA. 2012.

AMERICAN SOCIETY TESTING MATERIALS: “**Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Material**”: ASTM E8/8M- 13a, West Conshohocken, USA. 2013.

AMERICAN WELDING SOCIETY, **Welding handbook**. 9 ed. 1 v. Miami: AWS, 1993.

ARAÚJO, A. L. A. **Effects of microalloying on hot-rolled and cold-rolled Q&P steels**. 2016. 137 f. Dissertação (Mestrado em Ciência – Engenharia Metalúrgica e de Materiais) Colorado School of Mines, Golden, 2016.

ARAÚJO, L. C. S. **Influência de tratamentos térmicos pós soldagem na microestrutura e propriedades mecânicas de juntas de aço que atende ao grau API**

5L X70Q soldado pelo processo SMAW. 2013. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2013.

BALLESTEROS, A. F. **Avaliação da resistência de juntas soldadas circunferenciais de aço API 5L X-80 à corrosão sob tensão na presença de sulfetos e susceptibilidade à fragilização por hidrogênio.** 2009. 290 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

BATALHA, R. L., **Envelhecimento por deformação em juntas soldadas de tubos de aço API 5L XQ sem costura.** 2015. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2015.

BHADESHIA, H. K. D. H. **Bainite in steels.** Londres: The Institute of Materials, 2001.

BHADESHIA, H. K. D. H.; HONEYCOMBE, R. W. K. **Steels – microstructure and properties.** 3. ed., Elsevier Ltd., 2006. 344 p.

BIGG, T. D.; MATLOCK, D. K.; SPEER, J. G; EDMONDS, D. V. Dynamics of the quenching and partitioning (Q&P) process. In: **Solid State Phenomena.** Trans Tech Publications, p. 827-832. 2011.

BIGG, T. D. **Quenching and partitioning - a new steel heat treatment concept.** 296 f. Tese (Doutorado em Filosofia) - University of Leeds, School of Process, Environmental, and Materials Engineering, Leeds, 2011.

BLONDEAU, Régis (Ed.). **Metallurgy and mechanics of welding: processes and industrial applications.** John Wiley & Sons, 2013. 514 p.

BORGENSTAM, A.; ENGSTRO, A., HOGLUND, L., AGREN, J. DICTRA, a tool for simulation of diffusional transformations in alloys. *Journal of phase equilibria*, v. 21, n. 3, p. 269, 2000.

CALLISTER, W. D. **Ciência dos materiais, uma introdução**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 705 p.

COLPAERT, H. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns**. 4 ed., São Paulo: Edgard Blucher, 2008. 652 p.

DE, A. K.; SPEER, J. G.; MATLOCK, D. K. Color tint-etching for multiphase steels. **Advanced Materials Processes**. p. 27-30, 2003.

DE DIEGO-CALDERÓN, I.; DE KNIJF, D.; MOLINA-ALDAREGUIA, J. M.; SABIROV, I.; FÖJER, C.; PETROV, R. Effect of Q&P parameters on microstructure development and mechanical behaviour of Q&P steels. **Revista de Metalurgia**, v. 51, n. 1, p. 10.3989/revmetalm. 035, 2015.

DE KNIJF, D.; PETROV, R.; FÖJER, C.; KESTENS, L. A. I.; Effect of fresh martensite on the stability of retained austenite in quenching and partitioning steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 615, p. 107-115, 2014.

DORNELAS, P. H. G. **Efeito do tratamento térmico de Q&P nas microestruturas e propriedades mecânicas de aços C-Mn com baixo e médio teores de carbono**. 2017. 84 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Metalúrgica) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Minas Gerais – Campus Ouro Branco, Ouro Branco, 2017.

DURAND, R. Z. S. **Avaliação da microestrutura e propriedades mecânicas da soldagem circunferencial do aço API 5L X80 por processos de soldagem semi-automáticos com proteção gasosa**. 2007. 143 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais e Metalurgia) – PUC - Rio, Rio de Janeiro, 2007.

EDMONDS, D. V.; He, K.; RIZZO, F. C.; DE COOMAN, B. C.; MATLOCK, D. K.; SPEER, J. G. Quenching and partitioning martensite — a novel steel heat treatment. **Materials Science and Engineering: A**, 438, 25-34, 2006.

GALLAGHER, M. F.; SPEER, J. G.; MATLOCK, D. K.; ONSTEIN, N. M.;

Microstructure development in TRIP-sheet steels containing Si, Al, and P. In: **Proceedings of the 44th Mechanical Working and Steel Processing Conference**. p. 153–172, 2002.

GORNI, A. A. Aços avançados de alta resistência: microestrutura e propriedades mecânicas. **Corte e Conformação de Metais**, v. 4, n. 44, p. 26-57, 2008.

GORNI, A. A.; FREITAS, F. V., REIS, J. S. S., SILVEIRA, J. H. D.; CAVALCANTI, C. G.L. Fatores que afetam a razão elástica de chapas grossas de aço microligado. **Anais do 39 Seminário de Laminação-Processos e Produtos Laminados e Revestidos**, 2002.

HAYYAKBARY, F.; SANTOFIMIA, M. J.; SIETSMA, J. (2014a). Influence of the Partitioning Treatment on the Mechanical Properties of a 0.3 C-1.5 Si-3.5 Mn Q&P Steel. In: **Advanced Materials Research**. Trans Tech Publications, 2014. p. 224-229.

HAYYAKBARY, F.; SANTOFIMIA, M. J.; SIETSMA, J. (2014b). Optimizing mechanical properties of a 0.3 C-1.5 Si-3.5 Mn Quenched and partitioned steel. **Advanced Materials Research**. Trans Tech Publications, p. 100-104, 2014.

HAYYAKBARY, F.; SIETSMA, J.; MIYAMOTO, G.; FURUHARA, T.; SANTOFIMIA, M. J. Interaction of carbon partitioning, carbide precipitation and bainite formation during the Q&P process in a low C steel. **Acta Materialia**, v. 104, p. 72-83, 2016.

HILLERT, M.; J. AGREN (2004a). On the definitions of paraequilibrium and orthoequilibrium. **Scripta Materialia**, Vol. 50(5), p697-699.

HILLERT, M.; J. AGREN (2004b). Reply to comments on "On the definition of paraequilibrium and orthoequilibrium". **Scripta Materialia**, Vol. 52(1), p87-88.

HINCAPIE-LADINO, D.; FALLEIROS, N. A. Trincamento induzido por hidrogênio em aços microligados, **Tecnol. Metal. Mater. Miner, São Paulo**, v. 12, n. 1, p. 82-93, 2015.

IOST, C. S. Análise do pré-sal brasileiro quanto ao retorno energético sobre o investimento e as emissões de gases de efeito estufa. 2015. 156 f. Dissertação (Mestrado em Energia) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

ISHIKAWA, N., ENDO, S., DOI, M., NFUKAI, H. High performance steel pipes for offshore structures. In: 17th International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering, 1998. OMAE98-2181 (cd rom), 1998. **Proceedings** Portugal. ASME, 1998.

JUNIOR, J. A. C. **Desenvolvimento do aço alto C-Si e Cr com matriz nanoestruturada de martensita e bainita**. 2011. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

JUNIOR, J. C. S.; ROCHA, D. B.; BRANDI, S. D. Uma breve revisão histórica do desenvolvimento da soldagem dos aços API para tubulações. **Soldagem & Inspeção, São Paulo**, v. 18, n. 2, p. 176-195, 2013.

KIM, S.; LEE, J.; BARLAT, F.; LEE, M. G. Transformation kinetics and density models of quenching and partitioning (Q&P) steels. **Acta Materialia**, v. 109, p. 394-404, 2016.

KRAUSS, G. **Steels: processing, structure, and performance**. Ohio: ASM International, 2005. 600 p.

MACHADO, I. G. **Soldagem & técnicas conexas: processos**. Ed. do Autor, 1996. 491 p.

MANDAL, G.; GHOSH, S. K.; BERA, S.; MUKHERJEE, S. Effect of partial and full austenitisation on microstructure and mechanical properties of quenching and partitioning steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 676, p. 56-64, 2016.

MARQUES, G.D.; ALVES, L.G.R., ROZA, J.E., HASHIMOTO, T.M., PEREIRA,

M.S. Influência do tempo de transformação isotérmica sobre as propriedades mecânicas de um aço API 5L X80 multifásico. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. São Pedro – SP: 2000.

MARTINS, A. R. F. A. **Têmpera e partição em aços de alta resistência contendo Ni: modelagem cinética, microestrutura e propriedades mecânicas.** 2007. 194 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

MATLOCK, D. K.; BRAUTIGAM, V. E.; SPEER, J. G. Application of the quenching and partitioning (Q&P) process to a medium-carbon, high-Si microalloyed bar steel. In: **Materials Science Forum.** Trans Tech Publications Ltd., Zurich-Uetikon, Switzerland, 2003. p. 1089-1094.

MODENESI, P. J. **Soldabilidade de algumas ligas metálicas.** Belo Horizonte: Ed. Da UFMG, 2011. 26 p.

MODENESI, P. J. **Soldabilidade dos aços transformáveis.** Belo Horizonte: Ed. Da UFMG, 2012. 79 p.

ORDOÑEZ, R. E. C. **Soldagem e caracterização das propriedades mecânicas de dutos de aço API 5L X80 com diferentes arames tubulares.** 2004. 130 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

PAULA, L. J. Estudo da corrosão do aço API 5L X52MS em soluções salinas saturadas com sulfeto de hidrogênio. 2017.

QU, H. **Advanced high strength steel through paraequilibrium carbon partitioning and austenite stabilization.** 2013. 253 f. (Tese em Filosofia) – Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Case Western Reserve University, 2013.

SANT'ANNA, P. C. Influência de tratamentos térmicos intercríticos na microestrutura e propriedades mecânicas do aço API 5L X65. 2006. 168 f. Tese (Doutorado em

Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

SANTOFIMIA, M. J.; ZHAO, L.; PETROV, R. H.; SIETSMA, J. Characterization of the microstructure obtained by the Q&P process in a low carbon steel. **Materials Characterization**, v. 59, p. 1758-1764, 2008.

SANTOFIMIA, M. J.; ZHAO, L.; PETROV, R. H.; SIETSMA, J. Microstructural analysis of martensite constituents in quenching and partitioning steels. **Materials Characterization**, v. 92, p. 91-95, 2014.

SANTOFIMIA, M. J.; ZHAO, L.; SIETSMA, J. Overview of mechanisms involved during the quenching and partitioning process in steels. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 42, n. 12, p. 3620, 2011.

SEO, E. J.; LAWRENCE, C.; DE COOMAN, B. C. Kinetics of the partitioning of carbon and substitutional alloying elements during quenching and partitioning (Q&P) Processing of Medium Mn Steel. **Acta Materialia**, v. 107, p. 354-365, 2016.

SGARBI, P. V. **Construção e validação de um calorímetro com vazão contínua de água para avaliação do rendimento térmico para processo de soldagem**. 2013. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

SILVA, A. L. V. C.; MEI, P. R. **Aços e ligas especiais**, 3 ed. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 2010. 646 p.

SILVA, R. F. Caracterização da zona termicamente afetada de aço produzido via resfriamento acelerado. 2010. 214 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

SOARES, W. R. **Relação entre microestrutura e propriedades mecânicas de tubos de aços utilizados no revestimento de poços e para condução de petróleo e gás**. 2015. 84 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2015.

SPEER, J. G.; ASSUNÇÃO, F. C. R.; MATLOCK, D. K.; EDMONDS, D.V. The “quenching and partitioning” process: background and recent progress. **Materials Research**, v. 8, n. 4, p. 417-423, 2005.

SPEER, J. G.; EDMONDS, D. V.; RIZZO, F. C.; MATLOCK, D. K. (2004a). Partitioning of carbon from supersaturated plates of ferrite, with application to steel processing and fundamentals of the bainite transformation. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 8, n. 3-4, p. 219-237, 2004.

SPEER, J. G.; MATLOCK, D. K.; COOMAN, B. C.; SCHROTH, J. G. (2003a). Carbon partitioning into austenite after martensite transformation. **Acta Materialia**, v. 51, n. 9, p. 2611-2622, 2003.

SPEER, J. G.; MATLOCK, D. K.; DECOOMAN, B. C.; SCHROTH, J. G. (2004b). Comments on “On the definitions of paraequilibrium and orthoequilibrium” by M. Hillert and J. Agren, *Scripta Materialia*, 50, 697–9 (2004) **Scripta Materialia**, v. 52, n. 1, p. 83-85, 2004.

SPEER, J. G.; STREICHER, A. M.; MATLOCK, D. K.; ASSUNÇÃO, F. C. R.; KRAUSS, G (2003b). Quenching and partitioning: a fundamentally new process to create high strength TRIP sheet microstructures. In: Symposium on the Thermodynamics, Kinetics, Characterization and Modeling of: Austenite Formation and Decomposition. 2003. p. 505-522.

SPENA, P. R.; Cortese, L.; De Maddis, M.; Lombardi, F. Effects of process parameters on spot welding of trip and quenching and partitioning steels. **Steel research international**, v. 87, n. 12, p. 1592-1600, 2016.

TOJI, Y., MATSUDA, H., HERBIG, M., CHOI, P. P., RAABE, D. Atomic-scale analysis of carbon partitioning between martensite and austenite by atom probe tomography and correlative transmission electron microscopy. **Acta Materialia**, v. 65, p. 215-228, 2014.

TOJI, Y., MIYAMOTO, G., RAABE, D. Carbon partitioning during quenching and

partitioning heat treatment accompanied by carbide precipitation. **Acta Materialia**, v. 86, p. 137-147, 2015.

TOTTEN, George E. **Steel heat treatment: metallurgy and technologies**. 2 ed. Portland: Crc Press, 2006. 832 p.

WAINER, E.; BRANDI, S.; MELO, F. H. Soldagem: processos e metalurgia. **São Paulo: Editora Blucher**, 2005.

WANG, C. Y., SHI, J., CAO, W. Q., DONG, H. Characterization of microstructure obtained by quenching and partitioning process in low alloy martensitic steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 527, n. 15, p. 3442-3449, 2010.

ZHANG, K., ZHANG, M., GUO, Z., CHEN, N., RONG, Y. A new effect of retained austenite on ductility enhancement in high-strength quenching–partitioning–tempering martensitic steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 528, n. 29-30, p. 8486-8491, 2011.