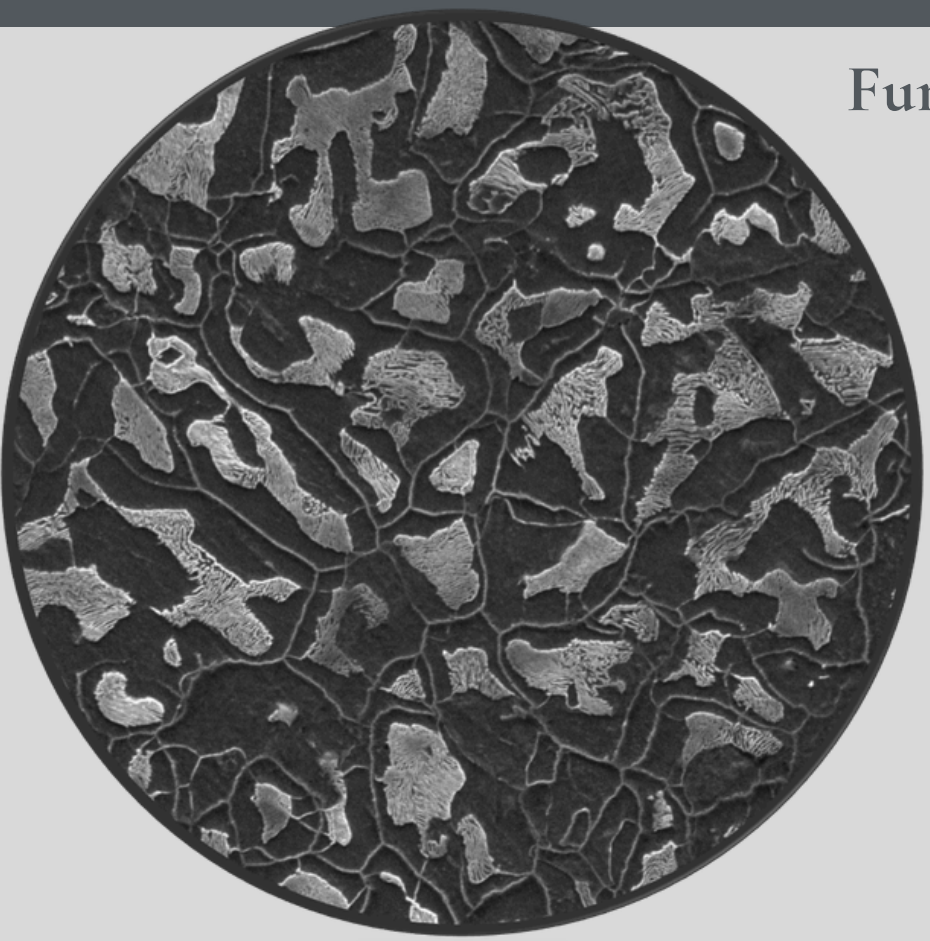
TRATAMENTOS TÉRMICOS



Fundamentos e Aplicações em Metais e Ligas

André Barros Cota
Geraldo Lúcio de Faria

André Barros Cota
Geraldo Lúcio de Faria

TRATAMENTOS TÉRMICOS: FUNDAMENTOS E APLICAÇÕES EM METAIS E LIGAS

Figura da Capa: Micrografia eletrônica de varredura adquirida com detector de elétrons secundários revelando, simultaneamente, contornos de grãos austeníticos prévios, grãos de ferrita e colônias de perlita em um aço SAE 1045 normalizado. Aplicação do Método Metalográfico de Oxidação Supercrítica. Autores da Imagem: Paulo Sérgio Moreira e Geraldo Lúcio de Faria.

© 2026 André Barros Cota e Geraldo Lúcio de Faria

Este livro digital é disponibilizado gratuitamente para fins educacionais e pessoais.

A reprodução integral é permitida desde que preservada a autoria e o conteúdo original.

É vedado o uso comercial sem autorização expressa dos autores.

Todos os direitos reservados aos autores.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Câmara Brasileira do Livro, SP, Brasil)

Cota, André Barros
Tratamentos térmicos: fundamentos e aplicações em metais e ligas [livro eletrônico] / André Barros Cota, Geraldo Lúcio de Faria. -- Ouro Preto, MG : Ed. dos Autores, 2026.

Bibliografia.
ISBN 978-65-02-09953-7

1. Engenharia de materiais - Estudo e ensino 2. Metais 3. Metalurgia 4. Processos industriais 5. Termodinâmica I. Faria, Geraldo Lúcio de. II. Título.

26-359283.0 CDD-621.4021

Índices para catálogo sistemático:

1. Termodinâmica : Engenharia 621.4021

Henrique Ribeiro Soares - Bibliotecário - CRB-8/9314

Prefácio

O estudo dos tratamentos térmicos é um dos pilares da ciência e engenharia dos materiais metálicos. Compreender esses processos é fundamental para controlar e otimizar as propriedades mecânicas, físicas e químicas dos metais e ligas, garantindo bom desempenho e confiabilidade em diversas aplicações. Este livro, *Tratamentos Térmicos: Fundamentos e Aplicações em Metais e Ligas*, foi elaborado para oferecer uma abordagem abrangente, didática e aplicada sobre o tema. Ao integrar conceitos teóricos, aspectos operacionais e exemplos reais da indústria, buscamos proporcionar ao leitor uma base sólida e aplicada, capaz de apoiar tanto a formação acadêmica quanto a atuação profissional.

O texto foi estruturado de forma progressiva, conduzindo o leitor desde os conceitos básicos até os processos mais específicos. Após uma breve introdução, o segundo capítulo apresenta os equipamentos e instrumentos utilizados nos tratamentos térmicos: - os termopares, empregados na medição e controle preciso da temperatura; - os fornos para tratamentos térmicos, em suas diferentes configurações e faixas de operação; - o controle de atmosfera, essencial para evitar oxidação, descarbonetação ou contaminações superficiais durante o aquecimento.

Nos capítulos 3 e 4 são apresentados os fundamentos da metalurgia física que sustentam a compreensão dos tratamentos térmicos dos aços. Aborda-se o diagrama de fases ferro-carbono, essencial para entender as transformações microestruturais, bem como o efeito dos elementos de liga. Também são discutidos os princípios das transformações de fases, sua cinética e as principais microestruturas resultantes: ferrita, perlita, martensita e bainita. Além disso, exploram-se os diagramas TTT e TRC, ferramentas indispensáveis para prever microestruturas em função do tempo e da temperatura, e a formação da austenita, etapa fundamental na maioria dos tratamentos térmicos dos aços.

O capítulo 5 é dedicado aos tratamentos de normalização e recozimento. O capítulo 6 apresenta o conceito de temperabilidade, descrevendo os fatores que a influenciam, como composição química e tamanho de grão austenítico, e os métodos experimentais utilizados em sua determinação, como o ensaio Jominy. O capítulo 7 trata dos tratamentos de têmpera, martêmpera e revenimento, enquanto o capítulo 8 amplia a discussão para outros processos de endurecimento, como a austêmpera, o patenteamento e o endurecimento por precipitação. Os tratamentos termomecânicos, apresentados no capítulo 9, combinam deformação plástica com ciclos térmicos controlados, resultando em materiais com propriedades superiores. O capítulo 10 explora os tratamentos térmicos superficiais, fundamentais para o aumento da dureza e

resistência ao desgaste. Inclui os métodos de têmpera superficial, os tratamentos termoquímicos, como cementação, nitretação e carbonitretação, além de técnicas modernas de modificação superficial, voltadas ao aumento da vida útil de componentes. Nos capítulos 11 e 12, são apresentadas as aplicações práticas dos tratamentos térmicos em diferentes classes de aços: o primeiro aborda os aços de baixa liga, enquanto o segundo trata dos aços inoxidáveis e aços para ferramentas, destacando estratégias para otimizar desempenho e durabilidade. O capítulo 13 é dedicado aos ferros fundidos, apresentando seus tipos, características e tratamentos térmicos aplicáveis, com ênfase na obtenção de microestruturas desejadas e no controle de propriedades. Por fim, o capítulo 14 aborda os tratamentos térmicos aplicados a e metais e ligas não ferrosas, como alumínio, cobre, magnésio e titânio, destacando suas particularidades metalúrgicas e os desafios associados ao controle de fases e precipitados.

Este livro destina-se a estudantes de engenharia, técnicos, pesquisadores e profissionais da indústria metalúrgica que buscam compreender e aplicar, de forma racional e eficiente, os princípios e técnicas de tratamentos térmicos. Espera-se que sua leitura proporcione não apenas conhecimento teórico, mas também uma base sólida para o desenvolvimento de soluções inovadoras na Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Buscou-se apresentar o texto de uma forma didática, usando sistema internacional de unidades (SI). Exemplos qualitativos e quantitativos são discutidos e ao final de cada capítulo são listados exercícios, visando reforçar e fixar os conceitos apresentados.

André Barros Cota
Geraldo Lúcio de Faria
Ouro Preto, 2026 – MG

Autores

André Barros Cota

Atualmente professor titular aposentado da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), sou engenheiro metalúrgico, mestre em Física e doutor em Metalurgia Física. Ao longo de 36 anos de atuação como professor no Departamento de Física da UFOP, lecionei, entre 2000 e 2018, os cursos de Termodinâmica dos Materiais, Transformações de Fases e Estrutura & Propriedades de Metais na graduação. Na pós-graduação em Engenharia de Materiais (REDEMAT), lecionei, de 2005 a 2018, os cursos de Termodinâmica das Transformações de Fases e Tratamentos Térmicos de Metais e Ligas. Minhas atividades de orientação e pesquisa concentraram-se no estudo das transformações de fases no estado sólido, bem como na estrutura e nas propriedades dos aços. Sou autor dos livros Termodinâmica dos Materiais e Transformações de Fases em Materiais, ambos disponibilizados no formato PDF para download gratuito em: *https://site.gorceix.org.br/jornais/livros*.

E-mail: abarroscota@gmail.com

Geraldo Lúcio de Faria

Atualmente sou professor associado do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (DEMET) da Escola de Minas (EM) da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP). Sou físico, mestre e doutor em Engenharia de Materiais. Nos meus 14 anos de docência lecionei disciplinas como Metalurgia Geral, Introdução à Física do Estado Sólido, Ensaios Mecânicos, Técnicas de Análise Estrutural e Tratamentos Térmicos dos Metais à nível de Graduação. Na pós-graduação, tenho atuado em dois programas, sendo eles a Rede Temática em Engenharia de Materiais (REDEMAT) e o Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica (PROPEM) onde tenho lecionado as disciplinas de Tratamentos Térmicos dos Metais e Cinética das Transformações de Fases nos Metais. Tenho desenvolvido projetos de pesquisa e orientado alunos de Iniciação Científica, Mestrado e Doutorado em temas relacionados ao desenvolvimento de novas metodologias de caracterização por microscopia, transformações de fases em materiais metálicos e tratamentos térmicos de aços e outras ligas. Atuo fortemente na relação processo-estrutura-propriedades de ligas metálicas com foco no desenvolvimento de novos produtos. Sou bolsista de produtividade do CNPq desde 2017.

E-mail: geraldofaria@ufop.edu.br

Conteúdo

Prefácio i
Autores iii

Capítulo 1- Introdução **01**
1.1 Definição e objetivos 01
1.2 Estágios e variáveis dos tratamentos térmicos 02
1.3 Processos de tratamentos térmicos 05
1.3.1 Processos térmicos 05
1.3.2 Processos termomecânicos 05
1.3.3 Processos superficiais 05

Capítulo 2- Termopares, Fornos para Tratamentos Térmicos e Controle de Atmosfera **07**
2.1 Introdução 07
2.2 Fundamentos dos termopares: princípios físicos, materiais, tipos e aplicações 09
2.2.1 Princípio de funcionamento dos termopares 09
2.2.2 Estrutura e componentes dos termopares 16
2.2.3 Precisão, calibração e desvios de leitura 22
2.2.4 Aplicações em tratamentos térmicos 25
2.3 Fornos para tratamentos térmicos 32
2.4 Controle de atmosfera em tratamentos térmicos 44
2.4.1 Atmosferas protetoras 45
2.4.2 Atmosferas reativas 50
Referências 54
Exercícios 55

Capítulo 3- Sistema Ferro-Carbono e Efeito dos Elementos de Liga **57**
3.1 Sistema Fe-C/Fe-Fe_3C 57
3.1.1 Alotropia do Fe 57
3.1.2 Diagrama de fases Fe-C/Fe-Fe_3C 59
3.1.3 Solubilidade do carbono na ferrita e na austenita 62
3.1.4 Temperatura críticas 65
3.1.5 Microestruturas previstas pelo diagrama Fe-Fe_3C 67
a) Aços 67
b) Ferros fundidos 71
3.1.6 Limitações do diagrama de fases Fe-Fe_3C 76
3.2 Efeito dos elementos de liga comuns nos aços 76
3.2.1 Efeito sobre os campos das fases α e γ 77
3.2.2 Efeito sobre a composição e temperatura eutetoide 79
3.2.3 Distribuição dos elementos de liga 81
3.3 Efeito dos elementos de liga comuns nos ferros fundidos 84
3.4 Classificação dos aços 85
3.4.1 Aços carbono 86
a) Aços de baixo carbono 86
b) Aços de médio carbono 88
c) Aços de alto carbono 88
3.4.2 Aços de ultrabaixo carbono 88

3.4.3 Aços de baixa e média liga 88
3.4.4 Aços de alta resistência e baixa liga - ARBL 88
3.4.5 Aços ferramenta 88
3.4.6 Aços inoxidáveis 89
3.4.7 Aços maraging 89
3.5 Classificação dos ferros fundidos 89
Referências 89
Exercícios 91

Capítulo 4- Princípios dos Tratamentos Térmicos dos Aços 93
4.1 Introdução 93
4.2 Noções de cinética de transformações de fases 93
4.3 Diagramas TTT e TRC 104
4.3.1 Diagrama TTT 104
4.3.2 Diagrama TRC 105
4.4 Evolução microestrutural nos aços no resfriamento 106
4.5 Microestruturas ferríticas 108
4.5.1 Ferrita alotriomórfica e idiomórfica 108
4.5.2 Ferrita de Widmanstätten 110
4.5.3 Microestruturas ferríticas em aços de baixo e ultrabaixo carbono 112
4.6 Cementita proeutetoide 115
4.7 Perlita 116
4.7.1 Introdução 116
4.7.2 Morfologia, nucleação e crescimento da perlita 117
4.7.3 Cinética de formação da perlita 122
4.7.4 Elementos de liga e a formação da perlita 126
4.7.5 Perlita divorciada 128
4.7.6 Resistência Mecânica da Perlita 129
4.8 Martensita 132
4.8.1 Introdução 132
4.8.2 Características das transformações martensíticas 132
4.8.3 Plano de hábito 134
4.8.4 Relações de orientação e deformação de forma 135
4.8.5 Transformação martensítica atérmica e isotérmica 138
4.8.6 Transformação martensítica induzida por deformação 140
4.8.7 Estrutura cristalina da martensita 141
4.8.8 Estrutura cristalina da martensita 143
4.8.9 Teoria fenomenológica da transformação martensítica 144
4.8.10 Morfologias das martensitas ferrosas 146
a) Martensita com morfologia de ripas 147
b) Martensita com morfologia de placas 148
4.8.11 Temperatura M_S 150
4.8.12 Nucleação e crescimento da martensita 152
4.8.13 Estabilização térmica 153
4.8.14 Resistência mecânica da martensita 154
4.9 Bainita 155
4.9.1 Introdução 155
4.9.2 Microestrutura dos aços bainíticos 156
4.9.3 Bainita superior e bainita inferior 159
a) Bainita superior 160

b) Bainita inferior 161
4.9.4 Mecanismos da transformação bainítica 163
4.9.5 Termodinâmica e cinética 164
4.9.6 Efeito dos elementos de liga 167
4.9.7 Resistência mecânica da bainita 170
4.10 Ferrita acicular 173
4.11 Características dos produtos das transformações de fases 174
4.12 Fatores que influenciam as transformações de fases 175
4.12.1 Composição química 175
4.12.2 Tamanho de grão austenítico 177
4.12.3 Homogeneidade da austenita 178
4.13 Diagramas TTT e TRC: previsão de microestruturas 179
4.14 Austenitização 184
4.14.1 Formação da austenita no aquecimento 184
4.14.2 Efeito da microestrutura inicial na formação da austenita 186
a) Formação da austenita em microestrutura perlítica 186
b) Formação da austenita em microestrutura de ferrita e perlita 187
c) Formação da austenita em microestrutura de cementita esferoidizada e ferrita 188
d) Formação da austenita em microestrutura martensítica 188
4.14.3 Efeito da taxa de aquecimento na formação da austenita 189
4.14.4 Efeito da composição química na formação da austenita 189
4.14.5 Crescimento de grão austenítico 190
4.14.6 Tamanho de grão austenítico 195
a) Técnicas para revelar os contornos dos grãos austeníticos 196
b) Número ASTM do tamanho de grão 201
Referências 202
Exercícios 211

Capítulo 5- Tratamentos Térmicos de Recozimento e Normalização 217
5.1 Introdução 217
5.2 Recozimento pleno ou total 219
5.3 Recozimento para homogeneização 222
5.4 Recozimento para alívio de tensões 223
5.5 Recozimento para esferoidização 225
5.6 Recozimento para recristalização 229
5.6.1 Introdução 229
5.6.2 O estado deformado 230
5.6.3 Recuperação 232
5.6.4 Recristalização 234
a) Cinética de recristalização 235
b) Temperatura de recristalização 237
c) Fatores que afetam a recristalização 237
5.6.5 Crescimento de grão 239
a) Crescimento de grão normal 240
b) Crescimento de grão anormal ou recristalização secundária 241
5.7 Normalização 242
5.8 Recozimento pleno x normalização 249
Referências 249
Exercícios 252

Capítulo 6- Temperabilidade **255**
6.1 Introdução 255
6.2 Definição de temperabilidade 256
6.3 Fatores que afetam a profundidade de endurecimento 259
6.4 Severidade de têmpera 262
6.5 Fatores que afetam a temperabilidade 263
6.5.1 Composição química 263
6.5.2 Tamanho de grão austenítico 266
6.5.3 Homogeneidade da austenita 267
6.6 Determinação da temperabilidade 268
6.6.1 Método do diâmetro crítico de Grossmann 269
6.6.2 Estimativa da temperabilidade do aço pela composição química 272
a) Aços de baixo e médio de carbono 273
b) Aços de alto carbono 277
6.6.3 Ensaio Jominy 280
6.7 Curvas de correlação 286
6.7.1 Método de Lamont 287
6.7.2 Taxas de resfriamento equivalentes 290
6.8 Cálculo das curvas Jominy pela composição química 290
6.9 Seleção do aço baseada na temperabilidade 292
Referências 296
Exercícios 298

Capítulo 7- Tratamentos Térmicos de Têmpera e Revenimento **301**
7.1 Introdução 301
7.2 Têmpera 301
7.2.1 Definição e objetivos 301
7.2.2 Fatores que influenciam o endurecimento na têmpera 302
a) Composição química do aço 303
b) Tamanho e forma da peça de aço 305
c) Ciclo térmico de endurecimento 305
d) Homogeneidade e tamanho de grão da austenita 309
e) Meio de resfriamento de têmpera 309
f) Condição da superfície da peça 310
7.2.3 Processos, mecanismos e meios de resfriamento de têmpera 310
a) Processos de têmpera 310
b) Mecanismos de remoção de calor durante a têmpera 312
c) Meios de resfriamento de têmpera 315
7.2.4 Tensões residuais, distorção e trincas de têmpera 324
a) Tensões residuais 325
b) Distorção 327
c) Trincas de têmpera 328
7.2.5 Martêmpera 330
7.2.6 Múltiplas Têmperas 332
7.3 Revenimento 333
7.3.1 Introdução 333
7.3.2 Mudanças estruturais no revenimento 336
7.3.3 Mudanças nas propriedades mecânicas no revenimento 340
7.3.4 Relação entre tempo e temperatura no revenimento 344
7.3.5 Efeito da composição química no revenimento 344

a) Aço carbono 344
b) Elementos de liga 345
7.3.6 Fragilização durante o revenimento 347
a) Fragilização ao revenido (FR) 348
b) Fragilização da martensita revenida (FMR) 350
7.3.7 Revenimento múltiplo 352
Referências 353
Exercícios 356

Capítulo 8- Austêmpera e Endurecimento por Precipitação 359
8.1 Introdução 359
8.2 Austêmpera 359
8.2.1 Aços bainíticos nanoestruturados 364
8.2.2 Patenteamento 365
8.3. Endurecimento por precipitação 368
8.3.1 Aços maraging 369
Referências 371
Exercícios 372

Capítulo 9- Tratamentos Termomecânicos 374
9.1 Introdução 374
9.2 Tratamentos termomecânicos dos aços 375
9.2.1 Classificação dos tratamentos termomecânicos 375
9.2.2 Processo termomecânico controlado 376
a) Aços de alta resistência e baixa liga 378
b) Etapas do processo termomecânico controlado 380
9.2.3 Tratamento termomecânico a alta temperatura 397
9.2.4 Ausforming 397
9.2.5 Isoforming 398
9.3 Aços bifásicos 399
9.3.1 Microestrutura e propriedades mecânicas dos aços bifásicos 399
9.3.2 Obtenção da microestrutura bifásica 402
a) Recozimento intercrítico 402
b) Processo termomecânico 405
9.4 Aços TRIP 406
9.4.1 O efeito TRIP 407
9.4.2 Microestrutura e propriedades mecânicas dos aços TRIP 408
9.4.3 Obtenção da microestrutura do aço TRIP 410
a) Laminação a frio, recozimento intercrítico e austêmpera 410
b) Laminação a quente 411
9.5 Aços TWIP 411
9.6 Tratamento térmico de têmpera e partição 414
9.6.1 O processo de T&P 415
9.6.2 Efeito dos principais parâmetros no processo de T&P 418
9.6.3 Composição química e propriedades mecânicas de aços processados por T&P 420
Referências 421
Exercícios 428

Capítulo 10- Tratamentos Térmicos Superficiais **431**
10.1 Introdução 431
10.2 Têmpera superficial 432
10.2.1 Aquecimento por chama 434
10.2.2 Aquecimento por indução eletromagnética 435
10.2.3 Aquecimento por laser 439
10.2.4 Aquecimento por feixe de elétrons 441
10.3 Tratamentos termoquímicos 441
10.3.1 Cementação 442
a) Fundamentos do processo de cementação 443
b) Cementação sólida ou em caixa 446
c) Cementação gasosa 448
d) Cementação líquida ou em banho de sais 456
e) Cementação a vácuo ou a baixa pressão 459
f) Cementação sob plasma 462
g) Tratamentos térmicos após a cementação 464
10.3.2 Nitretação 467
a) Estrutura e propriedades mecânicas das camadas nitretadas nos aços 470
b) Nitretação gasosa 472
c) Nitretação em banhos de sais ou líquida 476
d) Nitretação sob plasma 478
10.3.3 Cianetação e carbonitretação 480
a) Cianetação ou carbonitretação líquida 481
b) Carbonitretação 482
10.3.4 Nitrocarbonetação 483
a) Nitrocarbonetação gasosa 484
b) Nitrocarbonetação em banho de sais 485
c) Nitrocarbonetação sob plasma 486
10.3.5 Boretação 487
10.4 Modificação e revestimento superficial 489
10.4.1 Deposição física de vapor 490
10.4.2 Deposição química de vapor 492
10.4.3 Implantação iônica 494
Referências 495
Exercícios 499

Capítulo 11- Tratamentos Térmicos de Aços Carbono e Aços de Baixa Liga **502**
11.1 Introdução 502
11.2 Aços carbono 503
11.2.1 Aços de baixo carbono 503
11.2.2 Aços de médio carbono 505
11.2.3 Aços de alto carbono 506
11.3 Aços de baixa liga 508
11.3.1 Aços ao Mn 510
11.3.2 Aços ao Mo 511
11.3.3 Aços ao Cr 512
11.3.4 Aços Cr-Mo 513
11.3.5 Aços Cr-Ni-Mo 513

11.3.6 Aços Cr-V 515
11.3.7 Aços Si-Mn 515
Referências 516

Capítulo 12- Tratamentos Térmicos de Aços Inoxidáveis e Aços Ferramenta 517
12.1 Introdução 517
12.2 Aços inoxidáveis 517
12.2.1 Metalurgia física dos aços inoxidáveis 519
a) Diagramas de fases e elementos de liga 519
b) Classificação dos aços inoxidáveis 525
c) Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis 527
12.2.2 Aços inoxidáveis austeníticos 529
a) Sensitização 531
b) Formação da martensita nos aços inoxidáveis austeníticos 535
c) Fases intermetálicas nos aços inoxidáveis austeníticos 537
d) Tratamentos térmicos dos aços inoxidáveis austeníticos 539
12.2.3 Aços inoxidáveis ferríticos 542
a) Fragilização a 475ºC nos aços inoxidáveis ferríticos 544
b) Fases intermetálicas e carbonetos nos aços inoxidáveis ferríticos 544
c) Tratamentos térmicos dos aços inoxidáveis ferríticos 546
12.2.4 Aços inoxidáveis martensíticos 547
a) Tratamentos térmicos dos aços inoxidáveis martensíticos 549
12.2.5 Aços inoxidáveis duplex 553
a) Fases intermetálicas, carbonetos e nitretos nos aços inoxidáveis duplex 554
b) Tratamentos térmicos dos aços inoxidáveis duplex 556
12.2.6 Aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação 558
12.2.7 Aços inoxidáveis ENDUR 561
12.2.8 Nitretação dos aços inoxidáveis 562
12.3 Aços ferramenta 565
12.3.1 Classificação dos aços ferramenta 565
12.3.2 Carbonetos nos aços ferramenta 567
12.3.3 Tratamentos térmicos dos aços ferramenta 568
a) Normalização dos aços ferramenta 569
b) Recozimento dos aços ferramenta 570
c) Recozimento para alívio de tensões dos aços ferramenta 572
d) Têmpera e revenimento dos aços ferramenta 573
e) Nitretação de aços ferramenta 580
Referências 580
Exercícios 585

Capítulo 13- Tratamentos Térmicos dos Ferros Fundidos 588
13.1 Introdução 588
13.2 Metalurgia física dos ferros fundidos 589
13.2.1 Diagramas de fases Fe-C-Si 589
13.2.2 Temperaturas críticas dos ferros fundidos 590
13.2.3 Fatores que influenciam a estrutura dos ferros fundidos 591
13.2.4 Tipos de ferros fundidos 598
13.3 Tratamentos térmicos dos ferros fundidos 600
13.3.1 Tratamentos térmicos dos ferros fundidos cinzentos 601

a) Recozimento para alívio de tensões 602
b) Recozimento 603
c) Normalização 606
d) Têmpera e revenimento 606
e) Martêmpera e austêmpera 608
f) Têmpera superficial 609
13.3.2 Tratamentos térmicos dos ferros fundidos dúcteis 610
a) Recozimento para alívio de tensões 612
b) Recozimento pleno e recozimento de ferritização 613
c) Normalização 613
d) Têmpera e revenimento 614
e) Austêmpera 614
f) Têmpera superficial 616
13.3.3 Tratamentos térmicos dos ferros fundidos de grafita compactada 617
13.3.4 Tratamentos térmicos dos ferros fundidos brancos 618
13.3.5 Tratamentos térmicos dos ferros fundidos maleáveis 619
a) Ferro fundido maleável ferrítico 620
b) Ferro fundido maleável perlítico 622
c) Tratamento térmico de têmpera e revenimento 622
13.3.6 Tratamentos térmicos dos ferros fundidos de alta liga 623
a) Ferros fundidos grafíticos austeníticos ligados ao Ni 624
b) Ferros fundidos grafíticos de alto Si resistentes ao calor 629
c) Ferros fundidos grafíticos de alto Si resistentes à corrosão 630
d) Ferros fundidos brancos de alta liga 631
Referências 636
Exercícios 639

Capítulo 14- Tratamentos Térmicos de Metais e Ligas não Ferrosas 642
14.1 Introdução 642
14.2 Tratamentos térmicos aplicados aos metais e ligas não ferrosas 643
14.2.1 Recozimento após a conformação a frio 643
14.2.2 Recozimento para homogeneização 648
14.2.3 Endurecimento por precipitação 651
14.3 Alumínio e suas ligas 655
14.3.1 Tratamento térmico de endurecimento por precipitação de ligas de alumínio 657
14.3.2 Tratamento térmico de recozimento das ligas de alumínio 663
14.4 Cobre e suas ligas 666
14.4.1 Tratamento térmico do cobre de pureza comercial 667
14.4.2 Tratamento térmico das ligas Cu-Zn (latão) 668
14.4.3 Tratamento térmico de bronzes 670
a) Bronzes de estanho 671
b) Bronzes de alumínio 672
c) Bronzes de silício 673
d) Bronzes de berílio 674
14.5 Magnésio e suas ligas 674
14.5.1 Recozimento de Recristalização 675
14.5.2 Recozimento para alívio de tensões 676
14.5.3 Endurecimento por precipitação 676
14.6 Titânio e suas ligas 676
14.6.1 Tratamentos térmicos das ligas de titânio 680

a) Tratamento térmico para alívio de tensões 681
b) Tratamentos térmicos de recozimento 681
c) Tratamento térmico de solubilização e envelhecimento 682
14.7 Níquel e suas ligas 683
14.7.1 Recozimento de recristalização 685
14.7.2 Alívio de tensões e equalização de tensões 685
14.7.3 Tratamento térmico de solubilização 686
14.7.4 Tratamento térmico de endurecimento por precipitação 686
Referências 687
Exercícios 689

Capítulo 1. Introdução

1.1 DEFINIÇÃO E OBJETIVOS

Os tratamentos térmicos são processos controlados de aquecimento, retenção isotérmica e resfriamento (ciclos térmicos) de metais e ligas no estado sólido visando modificar a estrutura existente e otimizar as propriedades físicas e mecânicas desejadas para aplicações específicas.

A importância tecnológica dos tratamentos térmicos de ligas metálicas reside na sua capacidade de melhorar as propriedades mecânicas, físicas e químicas dos materiais, possibilitando o desenvolvimento de ligas com desempenho superior e adequado para uma ampla gama de aplicações industriais. A combinação adequada de tratamentos térmicos pode resultar em um material com propriedades sob medida para uma determinada aplicação. Por exemplo, aços podem ser temperados para obter uma combinação ideal de dureza e tenacidade, enquanto ligas de alumínio podem ser envelhecidas artificialmente para aumentar sua resistência mecânica e estabilidade dimensional.

Uma tendência atual do mercado que tem reforçado a importância contemporânea dos tratamentos térmicos é a necessidade de se produzir materiais de alto desempenho em suas aplicações, porém, com composições químicas cada vez mais simples. Neste conceito, busca-se redução de custos e menor impacto ambiental com a obtenção das matérias-primas. Entretanto, para que seja possível obter as propriedades físicas e mecânicas requeridas em materiais quimicamente mais simples, é indispensável que os ciclos de tratamentos térmicos sejam cuidadosamente projetados com o objetivo de se alcançar alterações estruturais adequadas. Portanto, pode-se dizer que nas últimas décadas os investimentos na otimização de tratamentos térmicos existentes, ou proposição de novos, tem ganhado força com o objetivo de se produzir materiais de alto valor agregado a partir de ligas cada vez mais simples quimicamente.

Todos os metais e ligas metálicas podem ser submetidas a ciclos térmicos, mas o efeito desses ciclos sobre a estrutura e as propriedades varia de um material para outro. A maioria dos processos de tratamentos térmicos utilizados hoje na indústria é aplicada em aços, cujas propriedades podem variar consideravelmente, dependendo do ciclo de aquecimento, retenção isotérmica e resfriamento utilizado. As propriedades mecânicas dos aços são dependentes da composição química e de sua microestrutura, que pode ser alterada ou desenvolvida em uma dada composição química por um apropriado tratamento térmico. Tratamentos térmicos também são aplicados, em menor escala, em ferros fundidos, assim como em metais e ligas não

ferrosas, tais como: Al, Mg, Cu, Ti e Ni.

Os tratamentos térmicos podem ser aplicados para os seguintes fins:

- ✓ melhorar a resistência mecânica, dureza e resistência ao desgaste;
- ✓ aumentar a tenacidade e ductilidade;
- ✓ ajustar o tamanho de grão;
- ✓ remover tensões internas induzidas por resfriamento não uniforme de altas temperaturas durante a fundição e soldagem;
- ✓ melhorar a usinabilidade;
- ✓ melhorar as propriedades de corte de aços para ferramentas (aços ferramenta);
- ✓ melhorar as propriedades das superfícies de materiais, especialmente em relação a resistência ao desgaste e corrosão;
- ✓ melhorar as propriedades físicas, ou seja, as propriedades elétricas e magnéticas.

1.2 ESTÁGIOS E VARIÁVEIS DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS

Qualquer processo de tratamento térmico pode ser representado graficamente com temperatura e tempo como coordenadas. O processo de tratamento térmico simples envolve três estágios (Figura 1.1):

- ✓ **aquecimento**: usualmente para uma alta temperatura, podendo resultar em uma fase homogênea;
- ✓ **tempo de permanência ou tempo de encharque**: intervalo de tempo em que o material é mantido em alta temperatura;
- ✓ **resfriamento**: até a temperatura ambiente ou a uma temperatura subzero.

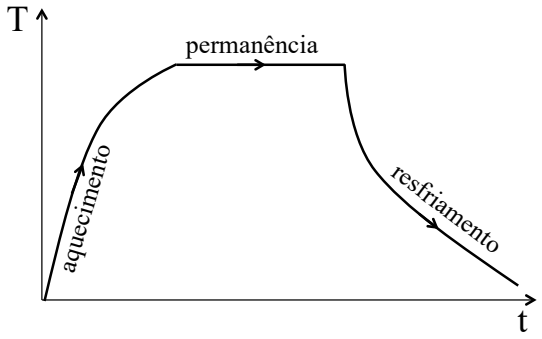


Figura 1.1- Estágios usuais de um tratamento térmico simples.

As variáveis que afetam o processo de tratamento térmico são: temperatura de tratamento térmico, taxa de aquecimento, tempo de permanência, taxa de resfriamento e atmosfera do forno. A magnitude dessas variáveis depende da composição química, tamanho, massa e forma

da peça, assim como das propriedades finais desejadas na liga metálica.

A **temperatura de tratamento térmico** depende principalmente da composição química da liga, da transformação de fase desejada (microestrutura final), do tratamento térmico prévio, caso exista, e das propriedades requeridas. Por exemplo, no caso do aço, o estágio de aquecimento pode visar a sua austenitização e a temperatura deve ser maior do que a temperatura de fim de formação da austenita no aquecimento; a obtenção da fase austenita homogênea requer altas temperaturas de aquecimento (temperaturas de encharque), especialmente em aços contendo elementos de ligas (aços ligados).

Durante o estágio de aquecimento, busca-se alcançar uma distribuição uniforme de temperatura em toda a seção transversal da peça submetida ao tratamento térmico. Nessa etapa, a principal variável de controle é a **taxa de aquecimento**, que deve ser ajustada de modo a atingir a temperatura de tratamento térmico desejada. A taxa de aquecimento não é constante durante o processo de aquecimento (a taxa de aquecimento é maior em baixas temperatura e diminui quando a temperatura aumenta) e, usualmente, determina-se a taxa de aquecimento média, que é o incremento total na temperatura dividido pelo tempo total gasto. A taxa de aquecimento também pode ser calculada em vários estágios, considerando faixas apropriadas de temperatura. Devido à alta condutividade térmica das ligas metálicas, a taxa de aquecimento depende essencialmente do tamanho e forma da peça.

Uma alta taxa de aquecimento permite que a superfície da peça aqueça mais rapidamente do que o seu centro. Assim, quanto maior o tamanho da peça menor deve ser a taxa de aquecimento. Isso evita o desenvolvimento de tensões internas devido ao gradiente de temperatura entre a sua superfície e seu o centro. Além disso, baixas taxas de aquecimento asseguram uma microestrutura mais homogênea e reduzem o tempo de permanência na temperatura de tratamento térmico. Peças com formas complexas são também aquecidas lentamente. Peças pequenas podem ser aquecidas com taxas de aquecimento maiores.

O estágio de aquecimento depara com dois tipos de tensões internas: - tensão térmica devido a existência de uma diferença de temperatura entre a superfície e o centro da peça; - tensão associada à mudança de volume que resulta da transformação de fase. Essas duas tensões tornam a peça vulnerável à distorção ou empeno.

Quando a temperatura de tratamento térmico é alcançada, a peça é mantida nessa temperatura até que se alcance o grau de homogeneização desejado. O processo é usualmente denominado de "encharque" e o intervalo de tempo que a peça é mantida na temperatura do tratamento térmico é denominado **tempo de permanência**, **tempo de encharque ou tempo de retenção isotérmica**. O tempo de permanência depende da composição química do material

que está sendo tratado termicamente, da sua história térmica, microestrutura inicial, tamanho e forma da peça. O tempo de permanência tem dois componentes: - o tempo requerido para equalizar a temperatura da superfície e do centro da peça; - o tempo para que ocorra o grau de homogeneização química desejada.

Em alguns processos, a liga metálica é aquecida da temperatura ambiente até a temperatura de tratamento térmico em mais de uma etapa: - primeiro, a peça é pré-aquecida lentamente até uma determinada temperatura e é mantida nela por um intervalo de tempo que permita a equalização das temperaturas da superfície e do centro da peça; - finalmente, a peça é aquecida até a temperatura de tratamento térmico a uma taxa de aquecimento maior.

A **taxa de resfriamento** é uma variável muito importante, pois é ela que determinará efetivamente a microestrutura que se formará e, em consequência, as propriedades finais da liga metálica. A escolha do meio de resfriamento deve buscar um equilíbrio entre a obtenção das características finais desejadas (microestrutura e propriedades) e a minimização de tensões internas (que podem resultar em trincas ou empenos na peça). Quando ligas ferrosas, especificamente os aços, são aquecidas até a temperatura de austenitização, durante o resfriamento ocorrem transformações de fases no estado sólido. O tamanho, distribuição e quantidades relativas dos microconstituintes em uma dada amostra de aço podem ser controladas variando a taxa de resfriamento. A formação de um dado microconstituinte não depende somente da taxa de resfriamento, dependendo também da composição química do material e das dimensões da peça.

Os meios usuais de resfriamento são: - ambiente do forno (+ brando); - ar; - banho de sais fundidos (nitretos e nitritos alcalinos); - óleo; - soluções poliméricas; - água; - soluções aquosas de NaOH, Na_2CO_3 ou NaCl (+ severos).

Nos tratamentos térmicos, é fundamental utilizar fornos com atmosfera controlada e sensores de temperatura precisos (termopares), devidamente calibrados e que ofereçam boa relação entre custo e benefício. Em essência, os fornos usados nos tratamentos térmicos basicamente consistem em uma câmara destinada ao aquecimento das peças. A **atmosfera do forno** tem um papel essencial nas práticas bem-sucedidas de tratamentos térmicos. Dependendo do tipo de tratamento térmico adotado, atmosferas controladas podem ser protetivas (previne a oxidação, descarbonetação ou outras mudanças químicas não desejadas na superfície do metal) ou quimicamente ativas (a superfície do metal quimicamente reage com a atmosfera e obtém-se melhores características superficiais, como ocorre na carbonetação e carbonitretação de peças de aço).

1.3 PROCESSOS DE TRATAMENTOS TÉRMICOS

Diferentes processos de tratamentos térmicos são aplicáveis aos metais e ligas no estado sólido. Eles podem envolver uma variedade de técnicas, além do simples aquecimento e resfriamento, para produzir diferentes estruturas e propriedades nos metais e ligas, tornando-os adequados para uma ampla variedade de aplicações finais.

Os processos de tratamentos térmicos podem ser classificados em: - processos térmicos; - processos termomecânicos; - processos superficiais ou tratamentos superficiais.

1.3.1 Processos térmicos

Nos **processos térmicos** não ocorrem mudanças na composição química da liga. Durante esses processos, as variações estruturais ocorrem no volume da peça tratada termicamente. Os principais processos são:

- ✓ normalização;
- ✓ recozimento: pleno, para esferoidização, para alívio de tensão, para recristalização, para homogeneização;
- ✓ têmpera e revenimento;
- ✓ martêmpera;
- ✓ austêmpera;
- ✓ têmpera e partição;
- ✓ endurecimento por precipitação.

1.3.2 Processos termomecânicos

Os processos ou tratamentos termomecânicos envolvem uma combinação de tratamento térmico, deformação plástica (usualmente laminação a quente) e transformações de fases, com o objetivo de mudar a geometria e refinar a microestrutura de aços e ligas não ferrosas, em prol de melhores propriedades mecânicas. Nos processos termomecânicos não ocorrem mudanças na composição química da liga. Esses processos incluem a laminação controlada, o tratamento termomecânico a alta e baixa temperatura e o tratamento termomecânico com deformação durante a transformação.

1.3.3 Processos superficiais

Os processos ou tratamentos superficiais visam melhorar a resistência ao desgaste, nucleação de trincas por fadiga, corrosão e oxidação dos aços, e podem envolver:

- ✓ modificação superficial por processos térmicos sem mudança na composição química

do material. Um exemplo de modificação superficial por processo térmico é o endurecimento da superfície do aço aquecida por chama ou por indução eletromagnética seguido de têmpera;

- ✓ modificação superficial pela alteração da composição química do aço por meios termoquímicos, tais como: carbonetação, nitretação, carbonitretação etc.;
- ✓ modificação superficial pela adição de um novo material sobre a superfície (recobrimento), mas sem mudança na composição química básica do material; exemplos comuns são a deposição física de vapor (PVD – *"physical vapor deposition"*) e deposição química de vapor (CVD – *"chemical vapor deposition"*).

Capítulo 2. Termopares, Fornos para Tratamentos Térmicos e Controle de Atmosfera

2.1 INTRODUÇÃO

Os tratamentos térmicos dos metais podem ser definidos como um conjunto de operações de aquecimento, retenção isotérmica e resfriamentos controlados que visam promover transformações de fases, adequando assim a microestrutura e as propriedades mecânicas dos materiais. A partir dessa definição geral, é possível perceber que, para esse fim, é essencial que sejam utilizados fornos com atmosfera controlada, bem como sensores de temperatura precisos, devidamente calibrados e com boa relação custo-benefício.

Uma vez que a termodinâmica e a cinética de transformações de fases de uma determinada liga metálica estejam bem caracterizadas, ciclos térmicos precisos podem ser planejados para a obtenção de uma microestrutura desejada. No entanto, para que cada ciclo seja executado com sucesso, é fundamental que os equipamentos utilizados sejam os mais adequados à aplicação demandada. Por exemplo, para aplicar adequadamente um tratamento térmico de têmpera superficial com elevada taxa de aquecimento durante a austenitização, um forno resistivo convencional não seria o mais apropriado, devido à sua elevada inércia térmica. Nesse contexto, um forno indutivo seria mais adequado.

Caso seja necessário executar um tratamento térmico de normalização em uma peça de grande porte, em que dezenas de horas possam ser exigidas em temperaturas elevadas, fornos resistivos ou a combustão podem se apresentar como opções eficientes e com boas relações custo-benefício. No entanto, caso a atmosfera do tratamento não seja controlada e seja constituída apenas pelo ar ambiente, haverá condições propícias para oxidação intensa (com formação de carepa espessa), bem como para descarbonetação superficial. Se esses fenômenos ocorrerem de forma acentuada, serão considerados desvios no tratamento térmico e poderão levar ao descarte da peça tratada. Nesse contexto, torna-se evidente a importância do controle atmosférico para a boa prática de determinados tratamentos térmicos.

Além da escolha dos fornos e da atmosfera mais adequados a cada tipo de tratamento térmico [1,2], uma outra questão fundamental permeia todas essas decisões. Para que um tratamento térmico seja executado com precisão, é indispensável que sensores de temperatura devidamente calibrados e com boa relação custo-benefício sejam utilizados, garantindo que as temperaturas e os intervalos de tempo estabelecidos sejam efetivamente alcançados de forma satisfatória. Na área de tratamentos térmicos dos metais, diferentes tipos de sensores podem ser

comumente encontrados, começando pelos termômetros de dilatação volumétrica de fluidos, que não são utilizados diretamente nos fornos de tratamento, mas podem ser empregados em ambientes acessórios. Por exemplo, para a realização de um tratamento térmico de têmpera em salmoura, um termômetro de álcool pode ser utilizado para monitorar a temperatura do meio refrigerante. Para fins similares, termômetros de pressão ou termômetros de resistência elétrica (termorresistências) também podem ser empregados.

Esses sensores, entre outros, classificam-se como auxiliares, pois, devido às limitações relacionadas às suas faixas de temperatura de trabalho e/ou ao custo elevado, tornam-se inviáveis para o monitoramento das temperaturas relativamente elevadas utilizadas na maioria dos tratamentos térmicos dos metais. Uma alternativa para esse fim são os pirômetros ópticos e de radiação. Esses instrumentos permitem, sem a necessidade de contato entre o objeto e o sensor, a estimativa de temperaturas elevadas. No entanto, também não são amplamente empregados no controle preciso de ciclos térmicos, uma vez que são influenciados por diversos fatores, como partículas em suspensão no ar, tipo de atmosfera utilizada, presença de outros corpos emissores de radiação, distância de operação e, até mesmo, pelo próprio operador. Tais fatores dificultam a padronização das medições e fazem com que a precisão desses sensores seja relativamente inferior à dos sensores de contato. Além disso, em geral, apresentam maiores custos de aquisição e manutenção.

Dessa forma, pode-se afirmar que os sensores de temperatura com melhor relação custo-benefício para utilização em tratamentos térmicos são os termopares. A depender dos materiais empregados em sua fabricação, esses sensores podem ser calibrados para operar em amplas faixas de temperatura, desde valores negativos até acima de 1400°C [1-3]. De maneira geral, o custo desses sensores é relativamente baixo quando comparado ao de outros instrumentos com similar versatilidade. Os termopares podem ser fabricados com fios de diferentes diâmetros, conforme a necessidade da aplicação, conferindo robustez em ambientes agressivos ou, alternativamente, baixa inércia térmica para medições que demandem rápida resposta. Em geral, apresentam pequenos desvios associados às suas medições, sendo que os fabricantes especificam tolerâncias compatíveis com aplicações industriais exigentes [3]. Ao contrário dos pirômetros ópticos e de radiação, os termopares não são significativamente afetados por fatores externos, desde que sejam corretamente selecionados para a atmosfera de trabalho. Além disso, podem ser soldados diretamente à peça tratada, permitindo a medição precisa da temperatura real da peça, sem que esta seja confundida com a temperatura da atmosfera que a envolve.

Nesse contexto, este capítulo tem como objetivo apresentar uma breve introdução aos conceitos fundamentais relacionados aos termopares, aos fornos para tratamentos térmicos e ao

controle de atmosfera. Essa conceituação inicial é essencial para que estudantes e profissionais que atuam na área desenvolvam senso crítico a respeito de aspectos operacionais indispensáveis para o sucesso da execução de ciclos térmicos precisos.

2.2 FUNDAMENTOS DOS TERMOPARES: PRINCÍPIOS FÍSICOS, MATERIAIS, TIPOS E APLICAÇÕES [1-12]

2.2.1 Princípio de funcionamento dos termopares

O funcionamento dos termopares baseia-se no efeito Seebeck, descoberto em 1822 por Thomas Johann Seebeck. Esse fenômeno ocorre quando dois condutores metálicos distintos e com significativa diferença de afinidade eletrônica são atomicamente unidos em dois pontos formando um circuito fechado, e suas junções são mantidas em temperaturas diferentes. Nessas condições, forma-se uma corrente elétrica no circuito devido à diferença de potencial gerada pelos condutores submetidos a um gradiente térmico. Em circuitos fechados, essa corrente elétrica pode ser medida e a diferença de potencial elétrico, denominada força eletromotriz (*fem*), pode ser calculada pela lei de Ohm. Em circuitos abertos, a *fem* pode ser diretamente medida e correlacionada com a diferença de temperatura entre as junções, viabilizando a medição da temperatura em uma das pontas (ou junta), caso a outra esteja submetida a uma temperatura já conhecida.

Diferentemente do que muitas vezes se supõe, a *fem* não se origina exclusivamente em uma das juntas. Ela é gerada ao longo de todo o comprimento dos condutores, nas regiões onde existe variação de temperatura. Isso significa que o efeito termoelétrico é um fenômeno distribuído, dependente das propriedades eletrônicas dos materiais e do gradiente térmico existente ao longo de seus comprimentos. A Figura 2.1 representa de forma idealizada esse conceito. Nela é possível observar dois fios metálicos constituídos por ligas fictícias A e B atomicamente unidas em suas extremidades. A referida imagem coloca o foco sobre a junta que está sendo aquecida, da temperatura ambiente até uma temperatura T qualquer enquanto a outra está em uma temperatura de referência conhecida. À medida que a temperatura aumenta até T, a liga B, por possuir maior afinidade eletrônica, tende a aumentar a sua densidade eletrônica devido à migração de elétrons livres da liga A para B. Durante esse processo e até que o equilíbrio térmico em T seja alcançado, o fluxo de elétrons gradualmente diminui, pois a liga B passa a apresentar um potencial elétrico negativo cada vez maior. No equilíbrio, a extremidade da liga A terá adquirido um potencial elétrico positivo estável, assim como a liga B um negativo, estabelecendo assim uma diferença de potencial elétrico, semelhante a uma

pequena bateria ou pilha.

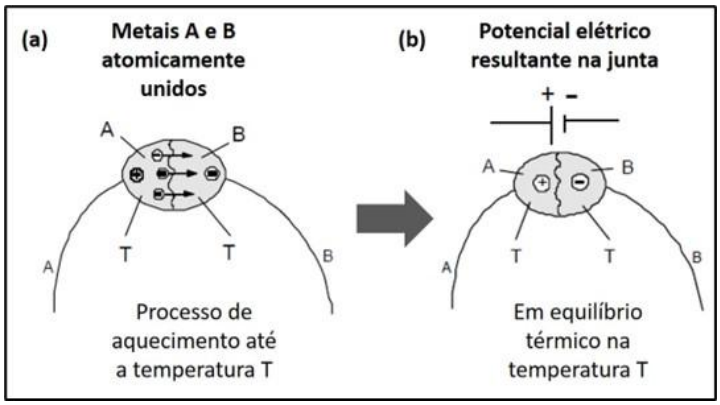


Figura 2.1- Representação esquemática do desenvolvimento de diferença de potencial elétrico em uma das juntas aquecidas até a temperatura T. (a) Fluxo eletrônico decorrente do aquecimento até a temperatura T; (b) potencial elétrico resultante na junta quando em equilíbrio térmico em T. Fonte: o autor.

Ao se pensar nos fios metálicos A e B unidos nas duas extremidades, uma aquecida até a temperatura T e outra mantida em uma temperatura de referência T_{ref} conhecida, a junção pode ser interpretada como um circuito elétrico e a lei das malhas pode ser aplicada, como ilustra a Figura 2.2. A extremidade em equilíbrio térmico na temperatura T desenvolverá uma diferença de potencial ε_1 enquanto aquela em equilíbrio na temperatura T_{ref} estará estável com uma diferença de potencial ε_2. Nesse contexto, o sistema pode ser simplificadamente pensado como uma associação em série de baterias com polaridades de mesmo sinal conectadas entre si. Nesse caso, se a resistência interna do circuito for determinada (r), em um circuito fechado uma corrente elétrica será estabelecida (i) e poderá ser medida. A Equação 2.1 destaca como a corrente elétrica varia em função de ε_1, ε_2 e de r.

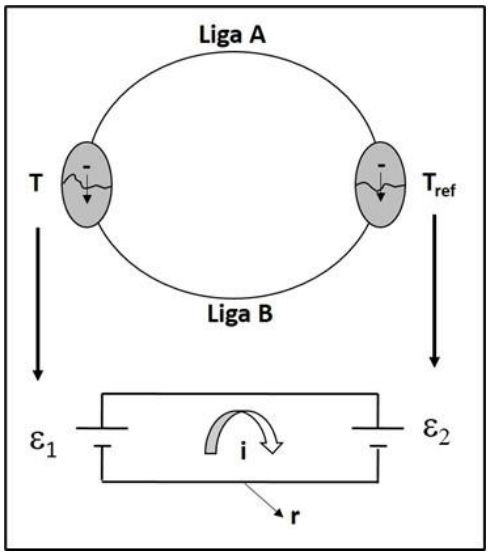


Figura 2.2- Representação esquemática de um circuito fechado que representa a geração de força eletromotriz (*fem*) e de corrente elétrica (i) em um termopar constituído por suas ligas fictícias A e B com diferentes afinidades eletrônicas. Fonte: o autor.

$$i = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{r} = \frac{fem}{r} = \frac{V}{r} \quad (2.1)$$

Classicamente, convencionou-se chamar a diferença ε_1-ε_2 de força eletromotriz (*fem*). No entanto, a letra V passou também a ser corriqueiramente utilizada para se referir a esta grandeza, sendo hoje a notação mais utilizada comercialmente. Neste contexto, algumas definições e práticas mais comuns se estabeleceram na utilização de termopares. A junta submetida à T_{ref}, em função de dificuldades operacionais históricas encontradas no período de desenvolvimento desta tecnologia, passou a ser a extremidade que sempre era introduzida em um recipiente com água e gelo em equilíbrio à 0°C. Caso uma grande massa de água e gelo fossem utilizadas, isso garantiria a estabilidade de uma temperatura de referência conhecida, pelo período necessário para que uma medição fosse executada. Assim, assumiu-se que T_{ref} seria 0°C e a referida junta passou a ser denominada "junta fria". A outra extremidade, seria a sonda, ou seja, seria aquela a ser introduzida no meio onde se desejava medir a temperatura T. Como, em geral, na época do desenvolvimento, buscava-se medir temperaturas tal que T>0°C, essa extremidade passou a ser denominada "junta quente". Estas nomenclaturas originais são mantidas e utilizadas até os dias atuais.

Portanto, pode-se resumir que o circuito básico de um termopar é formado por dois fios metálicos distintos, denominados termoelementos, atomicamente unidos na extremidade de medição ("junta quente"). O outro extremo ("junta fria"), também conhecido como junção de referência, é mantido a uma temperatura conhecida, que pode ser controlada (por exemplo, 0°C com gelo e água em equilíbrio térmico).

Para que a medição de temperatura seja feita é necessário estabelecer uma relação entre V e T. Em um circuito fechado, como a corrente i pode ser medida, por meio da aplicação da Equação 2.1 o valor de V pode ser facilmente calculado. Quando do desenvolvimento desta metodologia, por falta de equipamentos que possibilitassem fazer a medição direta de V em circuito aberto, esta era a metodologia adotada. Com o aumento da temperatura da junta quente (T) e consequente aumento de ε_1, o valor de V também crescia, uma vez que T_{ref} era sempre mantida a 0°C. Inicialmente, buscou-se pares de ligas onde, para uma dada faixa de temperatura se estabelecesse uma relação linear entre V e T. Desta forma, equações como a Equação 2.2 poderiam ser facilmente utilizadas para se calibrar o sensor. Nesta equação, a constante α passou a ser denominada constante termoelétrica do par (depende da natureza química das ligas utilizadas para confeccionar o termopar). Ela é considerada um indicativo da sensibilidade (μV/°C) do par, ou seja, quanto maior este parâmetro, maior será a inclinação da curva V em

função de T, o que indica que pequenas variações de temperatura produzirão maiores variações de *fem*.

$$V = \alpha.T+\beta \quad (2.2)$$

A Figura 2.3 apresenta, de forma esquemática, a calibração de um termopar fabricado por ligas A e B que propiciam uma relação linear entre V e T para uma faixa de temperatura entre T_1 e T_2. Para se determinar a constante termoelétrica (α), também conhecida como coeficiente de Seebeck, no período histórico de desenvolvimento desta técnica, mantinha-se a junta fria a $T_{ref} = 0°C$ e, gradativamente, dentro do intervalo de temperatura avaliado (entre T_1 e T_2), subia-se a temperatura da junta quente gradativamente, em intervalos ΔT, com tempo de retenção isotérmica em cada um para possibilitar o equilíbrio térmico nas temperaturas avaliadas. Para cada uma delas, media-se a corrente elétrica e por meio da Equação 2.1 determinava-se V, estabelecendo-se assim uma relação V=V(T). Nesse contexto, ao se representar graficamente V em função de T, obtinha-se uma nuvem de pontos correspondentes ao sinal real. Em seguida, realizava-se uma regressão linear conforme a Equação 2.2, como ilustrado na Figura 2.3, possibilitando o cálculo das constantes α e β. Assim concluía-se a calibração do sensor para faixa de temperatura em questão. A partir daí, desde que $T_{ref} = 0°C$ e que a faixa de temperatura entre T_1 e T_2 fosse respeitada, ao se inserir a junta quente em uma temperatura qualquer e calcular V, por meio da Equação 2.2 com as constantes de ajuste definidas, determinava-se a temperatura do meio com relativa facilidade.

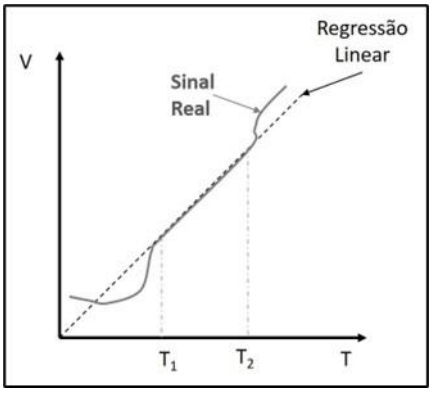


Figura 2.3- Representação esquemática do processo de calibração de um termopar com relação de linearidade entre V e T. Fonte: o autor.

A Figura 2.4 apresenta, de forma esquemática, dois perfis de variação de V em função de T para dois tipos de termopares. Pode-se verificar que nem sempre as relações são perfeitamente lineares. Portanto, caso a Equação 2.2 fosse diretamente aplicada, o seu ajuste aos dados experimentais implicaria em maior desvio padrão para o par 2 do que para o par 1. Nesse contexto de desenvolvimento, percebeu-se que para muitas ligas promissoras para a confecção

de termopares, seria melhor que equações polinomiais, como a Equação 2.3, fossem ajustadas durante a calibração, pois isso diminuiria os desvios experimentais. Caso o comportamento termoelétrico de algum par específico realmente tendesse a uma reta, durante o ajuste perceber-se-ia que a_2, a_3, ... a_n tenderiam a zero.

$$V = \beta + \alpha T + a_2 T^2 + a_3 T^3 + ... + a_n T^n \quad (2.3)$$

Atualmente, entende-se que a não linearidade se deve à dependência complexa do coeficiente de Seebeck com a temperatura, que varia de forma distinta para cada combinação de metais. Em aplicações industriais modernas, a relação entre V e T é tratada por meio de curvas de calibração, polinômios de interpolação ou tabelas fornecidas por normas internacionais (como a ASTM E230 [3] ou a IEC 60584 [4]).

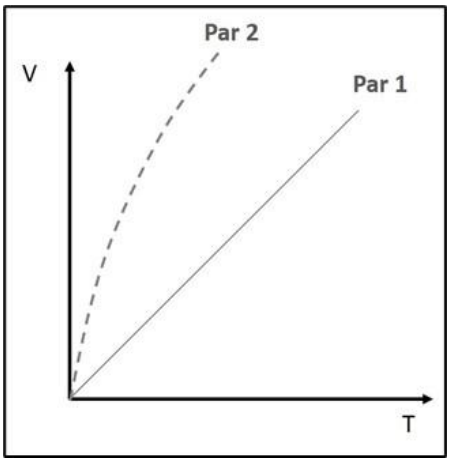


Figura 2.4- Representação esquemática de curvas de variação de V em função de T para dois pares termoelétricos. Fonte: o autor.

Com o desenvolvimento de tecnologias mais modernas e o desenvolvimento de milivoltímetros, a utilização de circuitos fechados (Figura 2.2) passou a ser substituída pelos circuitos abertos com a medição direta de V, como ilustrado na Figura 2.5. Nessa figura a lei dos metais intermediários é utilizada para garantir que a tenção medida é realmente a *fem* gerada pelo gradiente térmico existente entre a junta quente (unida) e a junta fria, agora fisicamente separada. De acordo com essa lei, a introdução de um terceiro metal em um circuito termoelétrico não altera a *fem* total do circuito, desde que as junções entre os metais permaneçam à mesma temperatura e que os condutores envolvidos sejam homogêneos. Isso significa que, ao conectar os fios do termopar a terminais metálicos, fios de extensão ou instrumentos de medição compostos por metais diferentes (como cobre, latão ou ligas especiais), nenhuma *fem* adicional será gerada, desde que as junções estejam em um ponto de temperatura uniforme e conhecida.

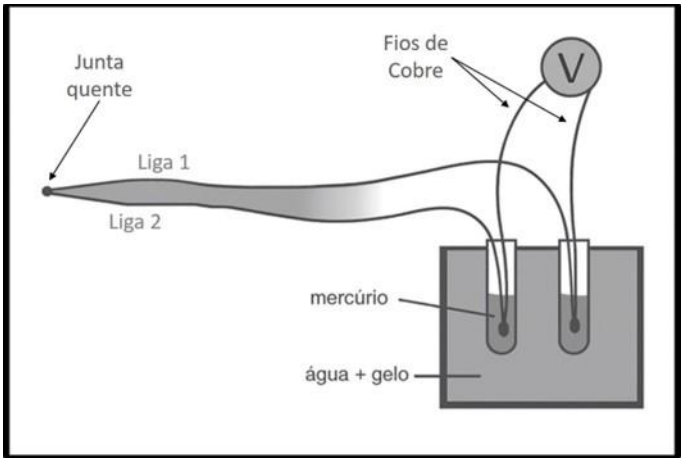


Figura 2.5- Representação esquemática de um circuito aberto utilizado para medição direta da *fem* (V). Fonte: o autor.

Esse princípio é particularmente útil para a construção da chamada junção de referência, ou junta fria, frequentemente mantida a 0°C por meio de um banho de água e gelo em equilíbrio térmico. Mesmo que os condutores do termopar sejam conectados a fios ou bornes de materiais distintos antes de alcançar o instrumento de medição (como um milivoltímetro de alta impedância), a contribuição termoelétrica desses metais intermediários será nula, desde que todas essas conexões estejam à mesma temperatura. Assim, a leitura de tensão fornecida pelo instrumento corresponderá exclusivamente à diferença de potencial gerada entre a junção quente e a junção fria.

Esse princípio é essencial para o uso prático e moderno dos termopares, pois permite que os fios do sensor sejam conectados a terminais de cobre, fios de extensão e instrumentos eletrônicos, mesmo que esses componentes não sejam feitos dos mesmos metais que os elementos termoelétricos originais. Desde que essas conexões estejam todas à temperatura de referência conhecida, como por exemplo 0°C em um banho de gelo, as *fems* geradas pelas transições de materiais se anulam mutuamente, não interferindo na medição. No passado, buscando aumentar a inércia térmica da junta fria, os fios eram inseridos, separadamente, em tubos de ensaio com uma certa massa de mercúrio que, devido a sua elevada densidade, ajudavam a manter a temperatura estável por um maior intervalo de tempo.

Para ilustrar essa situação, considere o exemplo representado esquematicamente na Figura 2.5. Suponha que um termopar seja formado por dois fios metálicos distintos, designados Liga 1 e Liga 2. Esses fios são unidos em uma das extremidades, formando a junta quente, que é mantida a uma temperatura elevada T. As outras extremidades (extremidades frias) estão conectadas a fios de cobre, utilizados para conduzir o sinal elétrico até um milivoltímetro. As conexões entre os fios das ligas e os fios de cobre estão imersas em um banho de gelo mantido

rigorosamente a 0°C.

Nesse arranjo, ocorrem quatro junções metálicas: i) junção quente: Liga 1 – Liga 2, a 800°C → gera a *fem* efetiva do termopar; ii) junções frias: Liga 1 – Cobre e Liga 2 – Cobre, ambas a 0 °C; iii) milivoltímetro conectado aos fios de cobre, sem geração de *fem*. Como as transições Liga 1 → Cobre e Liga 2 → Cobre ocorrem à mesma temperatura (0°C), a *fem* gerada pela transição da Liga 1 para o cobre será igual e oposta à *fem* gerada pela transição da Liga 2 para o cobre. Em outras palavras, as duas tensões termoelétricas criadas pelas junções com o metal intermediário se anulam, de modo que a diferença de potencial medida pelo milivoltímetro será exatamente aquela correspondente à diferença de temperatura entre a junta quente e a junta fria.

A montagem ilustrada na Figura 2.5 foi muito utilizada no passado e, quando necessário, ainda é um artifício muito confiável. No entanto, com o avanço da eletrônica, principalmente a partir de 1980, com a evolução dos circuitos integrados e da microeletrônica, registradores de temperatura passaram a ser desenvolvidos, eliminando a necessidade da utilização da junta fria mergulhada em um meio a 0°C, o que em práticas industriais robustas, era uma das dificuldades de operação. Esses registradores, além de medir a *fem* (V), também fazem a compensação da junta fria. Por meio de sensores como termistores, termorresistências do tipo Pt100 ou sensor de silício calibrado instalados nos seus próprios circuitos eletrônicos, eles medem instantaneamente a temperatura ambiente e, ela, portanto, é considerada como a própria temperatura de referência. Estes registradores medem V e, por meio de equações de calibração existentes em seus programas internos, calculam T diretamente, mostrando este valor no display do dispositivo e/ou possibilitando a leitura da temperatura em um computador conectado por meio de uma porta USB ou conexão serial. Com a utilização destes recursos modernos, é possível monitorar e registrar em tempo real um perfil térmico completo de tratamento térmico aplicado a uma peça, como ilustra a Figura 2.6 de forma esquemática.

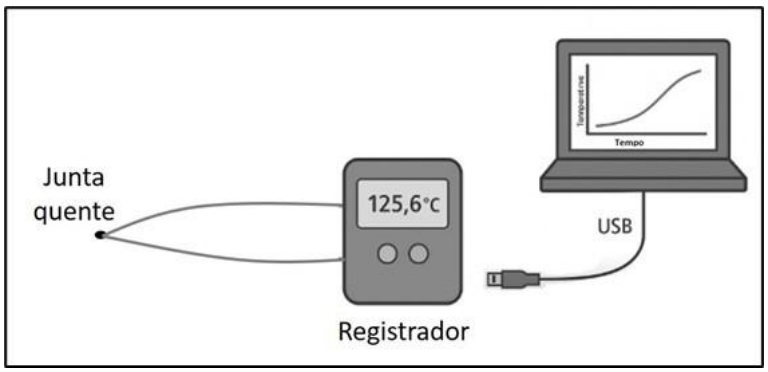


Figura 2.6- Representação esquemática de um registrador recebendo o sinal de *fem* de um termopar, convertendo-o em dado de T, mostrando o valor instantâneo no display e possibilitando o registro de um ciclo térmico completo. Fonte: o autor.

2.2.2 Estrutura e componentes dos termopares

O funcionamento preciso e confiável dos termopares depende diretamente da qualidade de sua construção e da escolha adequada de seus componentes em função da aplicação desejada. Embora existam muitas opções de configurações, os termopares laboratoriais e industriais compartilham uma estrutura básica composta pelos fios termoelétricos, junção de medição, elementos de proteção e sistema de conexão ao equipamento de leitura.

Os fios termoelétricos são os elementos ativos do sensor, sendo constituídos por dois metais ou ligas diferentes que formam o par termoelétrico. A seleção dos materiais define a curva de calibração do termopar (V em função de T), sua faixa de operação, sua sensibilidade (μV/°C) e sua resistência à oxidação ou corrosão. Os pares comerciais mais comuns são NiCr– NiAl (tipo K), Fe–CuNi (tipo J), Cu–CuNi (tipo T) e PtRh–Pt (tipos S, R e B). A Tabela 2.1 apresenta os principais tipos de pares termoelétricos comerciais, assim como suas faixas de temperaturas e principais características. Esta tabela foi proposta a partir da compilação de dados obtidos a partir dos catálogos de diversos fabricantes de termopares. Convencionou-se por meio de normas internacionais como ANSI MC96.1 [4] e a IEC 60584 [5] que a nomenclatura dos pares termoelétricos sempre seguirá o padrão do elemento com polaridade positiva para o elemento com polaridade negativa. Por exemplo, ao se referir ao par Fe-CuNi, sabe-se que Fe(+) e CuNi(-). Essa ordenação é importante porque a polaridade correta é essencial para garantir que a força eletromotriz (*fem*) gerada pelo efeito Seebeck seja interpretada corretamente. Inverter os condutores (ou conectá-los em polaridade oposta) resultaria em erro sistemático de medição, podendo comprometer a interpretação dos dados em processos industriais ou laboratoriais.

Como pode ser observado na Tabela 2.1, além das faixas de temperaturas típicas para as quais estes pares são calibrados, existem algumas condições específicas para sua aplicação bem-sucedida. Como descrito, o efeito Seebeck depende da composição química das ligas, portanto, contaminações durante o processo de união das juntas ou durante as medições irão resultar em medições anômalas, ou seja, os valores de tensão gerados serão erroneamente associados a valores de temperatura (perda da calibração). Nesse contexto, para a confecção dos termopares, não se usa nenhum metal de adição. A união a nível atômico consiste em uma fusão localizada nas extremidades dos fios, geralmente feita sob arco elétrico ou por resistência elétrica (solda ponto). Em muitos casos, as extremidades dos fios a serem soldadas são protegidas com bórax (borato de sódio). Esta substância atua como fundente e como uma proteção contra oxidação durante a soldagem, principalmente em termopares confeccionados a partir de ligas comuns, como os tipos J (ferro-constantan) e T (cobre-constantan). No entanto,

seu uso deve ser evitado em pares termoelétricos que envolvem metais nobres, como platina e ródio, devido ao risco de contaminação e alteração das propriedades termoelétricas. Além disso, os resíduos de bórax devem ser cuidadosamente removidos após a soldagem, pois são higroscópicos e podem comprometer a estabilidade do sensor em aplicações prolongadas.

Tabela 2.1- Principais tipos de pares termoelétricos comerciais, suas faixas de temperatura de calibração e principais características.

Tipo	Fio Positivo	Fio Negativo	Faixa de Temperatura Usual	Características	Restrições
T	Cobre (Cu)	Constantan (CuNi)	-180 a 370°C	Pode ser utilizado em atmosferas úmidas	Uso limitado em atmosferas oxidantes
J	Ferro (Fe)	Constantan (CuNi)	0 a 760°C	Aplicável em atmosferas redutoras, inertes e em vácuo	Limitações em atmosferas oxidantes a elevadas temperaturas
E	Níquel-Cromo (NiCr)	Cobre-Níquel (CuNi)	-200 a 870°C	Aplicável em atmosferas oxidantes ou inertes	Limitações em atmosferas redutoras
K	Chromel (NiCr)	Alumel (NiAl)	-200 a 1200°C	Aplicável em atmosferas oxidantes ou inertes	Limitações em vácuo e em atmosferas redutoras
S	90% Platina-10% Ródio	Platina	0 a 1480°C	Aplicável em atmosferas oxidantes ou inertes	Muito sensível a contaminações
R	87% Platina-13% Ródio	Platina	0 a 1480°C	Aplicável em atmosferas oxidantes ou inertes	Muito sensível a contaminações
B	70% Platina-30% Ródio	94% Platina-6% Ródio	870 a 1795°C	Aplicável em atmosferas oxidantes ou inertes	Muito sensível a contaminações
N	Nicrosil (NiCrSi)	Nisil (NiSiMg)	0 a 1260°C	Excelente resistência a oxidação até 1200°C	

Com o objetivo de garantir a intercambialidade entre sensores, cabos e instrumentos de medição, e de assegurar a rastreabilidade das propriedades termoelétricas dos pares metálicos utilizados, os termopares passaram a ser classificados segundo sistemas de padronização internacionais. Nesses sistemas, cada combinação de materiais é identificada por uma letra designativa, estabelecida com base em sua composição, faixa de operação e características de sensibilidade. A padronização mais amplamente adotada é aquela definida pela norma IEC

60584, complementada por sistemas como o ANSI MC96.1 [4], mais utilizada nos Estados Unidos. A convenção adotada estipula que o nome do termopar seja definido por uma letra única em maiúsculo (como tipo K, tipo J, tipo T etc.).

O diâmetro dos fios termoelétricos influencia diretamente o desempenho do sensor. Fios mais finos resultam em maior sensibilidade e menor tempo de resposta térmica (menor tempo para alcançar o equilíbrio térmico com o ambiente de medição), porém são mais frágeis e menos duráveis. Já fios com maior diâmetro conferem robustez mecânica e maior vida útil, sendo preferíveis em aplicações industriais severas. Portanto, a especificação do diâmetro dos fios deve ser feita com cuidado a depender do objetivo do usuário.

A utilização de bainhas de proteção, sejam metálicas ou cerâmicas, também são componentes importantes dos termopares. Elas ajudam a assegurar a durabilidade e a confiabilidade dos sensores em aplicações industriais e laboratoriais. Essas bainhas atuam como barreiras físicas contra colisões mecânicas, abrasão, oxidação e, especialmente, contra a contaminação química dos fios termoelétricos, o que poderia comprometer a estabilidade da *fem* gerada e provocar variações indevidas nos sinais ao longo do tempo. Para aplicações críticas, é desejável que as bainhas sejam hermeticamente fechadas, de modo a evitar a entrada de gases ou vapores reativos que possam reagir com os materiais das ligas termoelétricas, alterando sua composição química e, consequentemente, suas propriedades termoelétricas. Um exemplo clássico é o termopar do tipo K (NiCr-NiAl), que não é recomendado para uso direto em atmosferas redutoras ou contendo vapores metálicos, como enxofre ou silício, pois o elemento alumínio da liga negativa (NiAl) pode reagir facilmente, sendo contaminado. No entanto, por ser um sensor de baixo custo e ampla faixa de operação, o tipo K pode ser utilizado com segurança nessas atmosferas desde que esteja adequadamente encapsulado em uma bainha hermeticamente selada, confeccionada com materiais compatíveis com o ambiente de medição, como cerâmica refratária ou ligas especiais. Essa proteção garante maior estabilidade do sinal ao longo do tempo e aumenta substancialmente a vida útil do sensor.

A interação da junta quente com a bainha (ou encapsulamento) ocorre, geralmente, em três configurações principais:

- ✓ junção aterrada (*"grounded"*): os fios são soldados diretamente à bainha metálica. Essa configuração apresenta rápida resposta térmica, mas é mais suscetível a interferências eletromagnéticas.
- ✓ junção isolada (*"ungrounded"*): os fios são isolados da bainha com material cerâmico. Essa disposição possui resposta mais lenta, mas maior estabilidade e imunidade a ruídos eletromagnéticos

- ✓ junção exposta: os fios estão diretamente em contato com o meio, sem bainha protetora. Essa condição oferece resposta extremamente rápida, porém é mecanicamente frágil e é indicada apenas para aplicações laboratoriais ou ambientes quimicamente não agressivos.

A Figura 2.7 apresenta, de forma esquemática, os principais componentes de um termopar montado em uma bainha hermeticamente fechada. Na Figura 2.8 compara-se as três configurações de interação entre os elementos termoelétricos e as bainhas. Os materiais mais comuns para fabricação da bainha incluem aços inoxidáveis (AISI: 304, 316, 310) que oferecem boa resistência à corrosão em atmosferas oxidantes, ligas Ni-Cr (Inconel 600 ou 625) adequadas para altas temperaturas e ambientes quimicamente agressivos e cerâmicas refratárias (Al_2O_3, BeO) empregadas em aplicações acima de 1200°C ou em atmosferas extremamente reativas, como gases fortemente redutores ou metal vaporizado. A seleção da bainha deve levar em consideração a temperatura de operação, a atmosfera do processo, o tempo de exposição e a necessidade de resposta térmica rápida ou não.

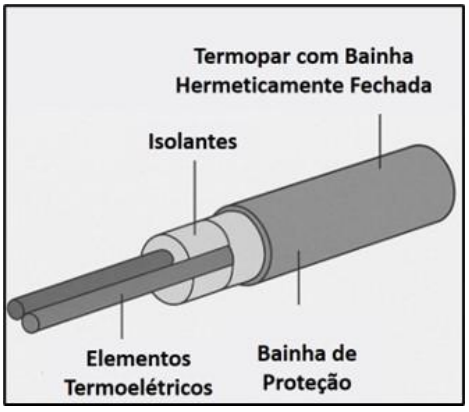


Figura 2.7- Representação esquemática dos principais componentes de um termopar montado em uma bainha hermeticamente fechada. Fonte: o autor.

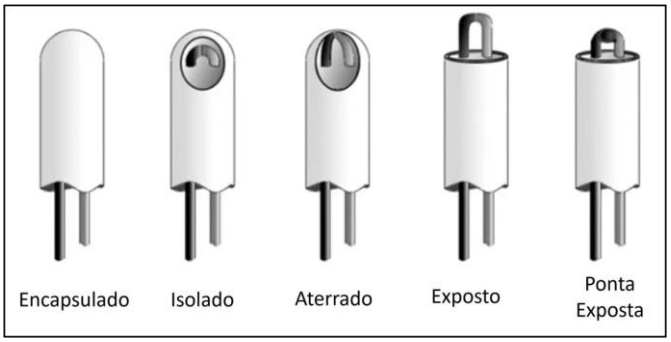


Figura 2.8- Representação esquemática das três principais configurações de interação entre a junta quente e a bainha (ou encapsulamento). Fonte: o autor.

Para evitar curto-circuito entre os fios do par termoelétrico, especialmente em regiões próximas à junção quente, são utilizados isoladores cerâmicos de alta pureza ou, em

temperaturas mais baixas, materiais poliméricos termorresistentes. Além da função dielétrica, os isoladores conferem rigidez estrutural ao sensor e ajudam a manter o alinhamento dos fios dentro da bainha, facilitando a sua utilização.

Como os fios do par termoelétrico raramente alcançam diretamente o dispositivo de leitura, é comum a utilização de cabos de extensão ou de compensação. Os cabos de extensão são formados por fios flexíveis que possuem a mesma composição química dos fios do termopar, permitindo medições mais precisas, ao mesmo tempo em que oferecem flexibilidade e redução de custos, principalmente em aplicações onde a distância entre o ponto de medição e o registrador digital é relativamente grande. Por outro lado, os fios de compensação são fabricados a partir de ligas de menor custo, cujo comportamento termoelétrico se assemelha ao do termopar apenas em uma faixa restrita de temperatura (geralmente de 0 a 200°C). No caso de termopares do tipo S, que utilizam ligas de alto custo, geralmente não se utiliza cabos de extensão, mas sim cabos de compensação. Para garantir a precisão, é fundamental que o comprimento do par termoelétrico seja grande o suficiente para que o ponto de conexão com cabo de compensação esteja dentro da faixa de temperatura na qual o comportamento termoelétrico é preservado.

Ao se utilizar cabos de extensão ou de compensação, além da faixa de temperatura de trabalho dos cabos, a correta identificação e conexão com os pares termoelétricos é fundamental para evitar erros sistemáticos de leitura. Cada tipo de termopar possui códigos de cores padronizados internacionalmente (normas ANSI MC96.1 [4], IEC 60584 [5]) para os potenciais positivos e negativos, assim como os cabos de extensão e de compensação. Esses códigos de cores devem ser cuidadosamente observados para que as conexões não sejam efetuadas de maneira invertida. A Figura 2.9 ilustra um exemplo do esquema de cores para conexão de um par termoelétrico do tipo J ao seu cabo de extensão.

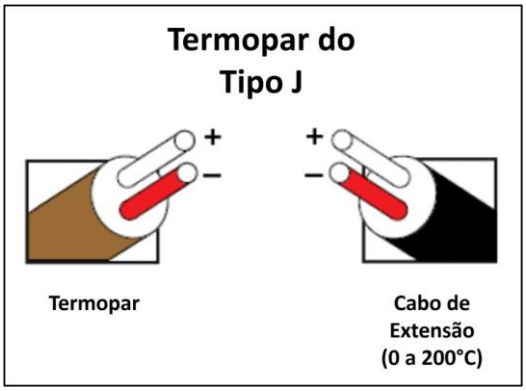


Figura 2.9- Representação esquemática do esquema de cores para conexão de termopar e cabo de extensão para um conjunto do tipo J. O cabo de extensão para termopares do tipo J deve operar em um gradiente de temperatura que esteja entre 0 e 200°C. Fonte: o autor.

O cabeçote de ligação é um outro importante componente da montagem dos termopares. Ele é a interface entre o par termoelétrico e os cabos de extensão e/ou compensação, assim como entre os cabos e o sistema de instrumentação de medição. Sua principal função é abrigar o bloco de terminais condutores e proteger a conexão contra curto-circuito, impacto mecânico e outros tipos de agentes físicos e químicos agressivos. Frequentemente, o cabeçote permite a instalação de transmissores de sinal, que convertem a leitura do termopar em sinais padronizados (4-20mA, 0-10 V, modbus etc.).

A construção desses cabeçotes varia conforme o ambiente de aplicação, podendo sua parte condutora elétrica ser fabricada em materiais como alumínio, cobre, aço inoxidável, entre outros. A conexão interna com os fios/cabos costuma ser feita por parafusos em blocos de terminais cerâmicos ou poliméricos, garantindo isolamento elétrico externo. Em modelos mais modernos ou compactos, há opções com sistema de *plug-in* rápido, onde o fio é inserido e fixado pela pressão de uma mola, facilitando a troca e manutenção. Na Figura 2.10 são ilustrados, esquematicamente, dois modelos de cabeçotes de ligação.

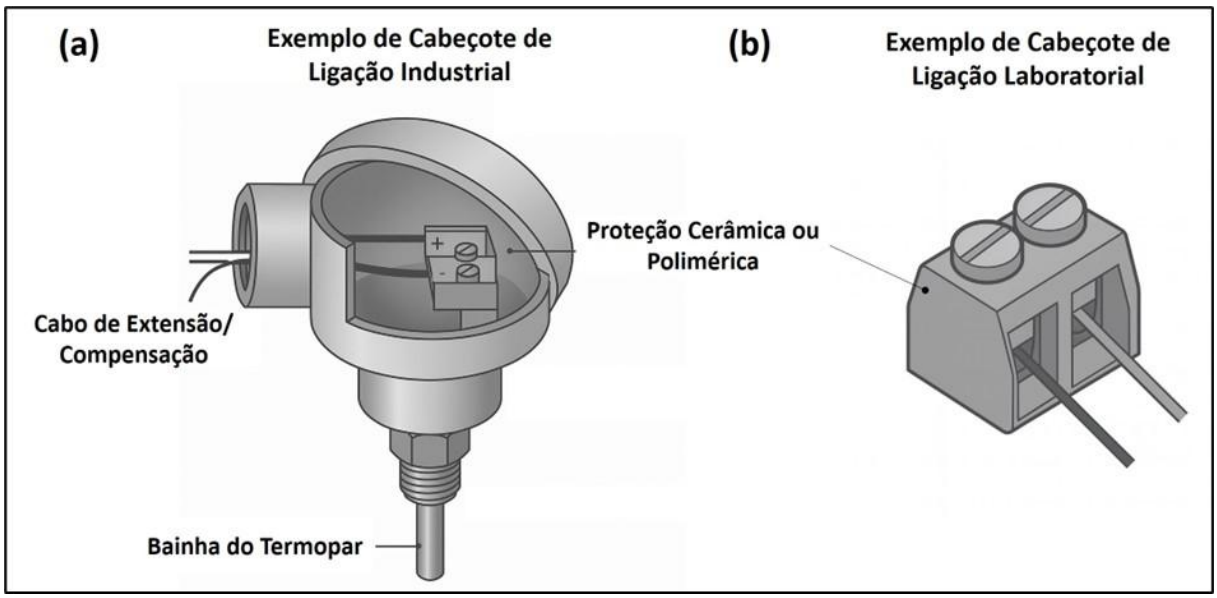


Figura 2.10- Representação esquemática de dois modelos de cabeçotes de ligação: (a) cabeçote industrial, (b) cabeçote simples laboratorial; ambos com conexão por sistema de parafusos. Fonte: o autor.

Em aplicações críticas, os termopares podem ser dotados de proteções adicionais, como: i) bainhas duplas ou tubos de proteção; ii) revestimentos cerâmicos especiais; iii) molas de alívio de tensão; iv) vedações com resina epóxi ou silicone; v) barreiras contra vibração ou pressões elevadas. Esses elementos visam aumentar a confiabilidade e a vida útil do sensor em condições operacionais severas.

2.2.3 Precisão, calibração e desvios de leitura

A confiabilidade da medição de temperatura é um requisito essencial em processos industriais, científicos e laboratoriais. Nesse contexto, os termopares ocupam posição de destaque por sua robustez, simplicidade e ampla faixa de operação. No entanto, sua resposta pode ser afetada por diversos fatores que comprometem a exatidão da leitura, tornando indispensável o conhecimento dos limites de precisão estabelecidos pelas normas, bem como a adoção de rotinas de calibração e monitoramento dos desvios de leitura.

De acordo com a norma IEC 60584-1 [5], cada tipo de termopar possui tolerâncias de fabricação padronizadas, organizadas em classes de exatidão. Essas classes delimitam os erros admissíveis em função da temperatura medida, e sua escolha deve estar alinhada à criticidade da aplicação. Por exemplo, um termopar do tipo K, classe 1, apresenta erro máximo de ±1,5°C ou ±0,004 vezes o valor absoluto da temperatura (T), o que é aceitável para a maioria dos processos térmicos industriais. Esse erro representa a condição ideal de um sensor novo, sem histórico de uso ou degradação. A Tabela 2.2 apresenta, para alguns tipos de termopares mais usuais, as tolerâncias admissíveis.

Tabela 2.2- Tolerâncias de fabricação padronizadas para alguns tipos de termopares (o valor de tolerância final deve ser escolhido como o maior entre o absoluto e o relativo). Fonte: adaptada de [5].

Tipo de Termopar	Classe	Faixa de Temperatura Aplicável (°C)	Tolerância Máxima Admissível (°C)
K	Classe 1	-40 a 1000	±1,5 ou ± 0,004xT
	Classe 2	-40 a 1200	±2,5 ou ± 0,0075xT
	Classe 3	-200 a 40	±2,5 ou ± 0,015xT
J	Classe 1	-40 a 750	±1,5 ou ± 0,004xT
	Classe 2	-40 a 750	±2,5 ou ± 0,0075xT
S, R	Classe 1	0 a 1099 ou 1100 a 1600	±1,0 (valor fixo) ou ±1+[0,003x(T-1100)]
	Classe 2	0 a 1600	±1,5 ou ±0,0025xT

Na prática, os termopares estão sujeitos a fenômenos que alteram sua resposta *fem* ao longo do tempo. O envelhecimento dos fios, causado pela exposição contínua a altas temperaturas, leva à oxidação, à difusão intergranular e ao crescimento de grãos, resultando em mudanças nas propriedades termoelétricas dos metais constituintes ao longo do tempo. Além disso, posicionamentos inadequados da junta de medição podem gerar leituras equivocadas por influência de gradientes térmicos. Esses efeitos são agravados quando o sensor é parcialmente

imerso ou quando há zonas de calor mal distribuídas no processo monitorado.

Outro fator frequentemente negligenciado está relacionado à integridade das conexões e dos acessórios de instrumentação. A utilização de cabos de extensão incompatíveis com o tipo de termopar, conectores de baixa qualidade ou cabeçotes mal vedados favorecem o surgimento de resistências parciais e potenciais eletromagnéticos perturbados, distorcendo os sinais medidos. Em ambientes industriais com grande densidade de máquinas elétricas e transformadores, a interferência eletromagnética pode induzir ruídos de milivoltagem suficientes para comprometer a confiabilidade da leitura.

Diante desses riscos, a calibração periódica dos termopares torna-se um procedimento recomendado. A calibração consiste em comparar o sinal gerado por um sensor sob teste com um padrão de referência rastreável, em condições controladas e faixas de temperatura representativas da aplicação real. Existem dois métodos principais: i) a calibração por comparação, em que o termopar é colocado junto a um sensor padrão em um meio termicamente homogêneo e ii) a calibração por ponto fixo, que se vale de substâncias puras submetidas a transformações de fase em temperaturas bem definidas, como o ponto de fusão do estanho (231,93 °C) ou o ponto triplo da água (0,01 °C).

Em um procedimento típico de calibração por comparação, utilizam-se banhos líquidos ou blocos secos termorregulados com controle preciso de temperatura. O sensor a ser calibrado é instalado ao lado de um termopar padrão certificado, garantindo que ambas as junções estejam sujeitas às mesmas condições térmicas. Após estabilização térmica adequada, que pode levar até 10 minutos dependendo do sistema, registram-se as *fems* de ambos os sensores com equipamentos de aquisição de alta resolução. A diferença entre os valores convertidos em temperatura indica o erro do sensor testado, podendo ser registrada em certificado próprio.

Esse certificado de calibração deve incluir a identificação completa do sensor, os valores medidos, os erros obtidos, a faixa de temperatura calibrada e as incertezas associadas, conforme recomenda a norma ISO/IEC 17025 [6]. Quando múltiplos pontos de calibração são realizados, é possível ajustar uma curva de regressão para correção sistemática do sensor no sistema de instrumentação, ou adotar uma tabela de compensações diretas para uso em controle ou supervisão. Em casos em que o desvio ultrapassa o limite de tolerância da classe declarada, recomenda-se a substituição do sensor por um novo ou recondicionado.

Em aplicações que exigem elevada precisão, a calibração de termopares pode ser realizada por meio do método de ponto fixo, conforme estabelecido por normas como a ITS-90 [7,8]. Nesse procedimento, o termopar é submetido a temperaturas estáveis e bem definidas, correspondentes a transições de fase de substâncias puras, tais como os pontos de fusão do

estanho (231,928 °C), zinco (419,527 °C) ou alumínio (660,323 °C). O sensor é cuidadosamente inserido em uma célula metálica selada contendo o material de referência, de forma que sua junta de medição esteja totalmente imersa na região isotérmica do banho de transição. Uma vez estabilizada a temperatura do ponto fixo, registra-se a *fem* do termopar e a compara ao valor teórico esperado, calculado segundo as tabelas padronizadas para o tipo termopar utilizado. A diferença observada é interpretada como erro do sensor e pode ser expressa em °C ou μV, dependendo da finalidade do processo. Este método oferece rastreabilidade metrológica de mais alto nível e incertezas significativamente menores, sendo amplamente utilizado por laboratórios acreditados e institutos de metrologia.

A definição do intervalo entre calibrações deve considerar o tipo de termopar, as condições de operação e a criticidade da medição. Normas como a EURAMET cg-8 [9] sugerem intervalos de 6 a 24 meses para termopares metálicos comuns (K, J, T, N) e até 36 meses para sensores de metais nobres (S, R, B), especialmente quando usados em ambientes limpos e sob temperatura controlada. Contudo, em processos térmicos severos, com atmosferas reativas ou variações térmicas frequentes, esses prazos devem ser significativamente reduzidos.

A implementação de um programa robusto de calibração exige ainda a observância de boas práticas, como a manutenção adequada dos cabeçotes e conectores, a proteção contrachoques térmicos e mecânicos, a inspeção periódica das junções e a rastreabilidade metrológica dos equipamentos de referência utilizados. Além disso, é altamente recomendável manter registros históricos de todos os sensores e seus ciclos de uso, permitindo a avaliação contínua do comportamento dos erros e facilitando ações preditivas de manutenção.

Em resumo, a confiabilidade das medições por termopares não depende apenas da escolha adequada do tipo de sensor, mas sobretudo da atenção constante à calibração, à mitigação dos desvios de leitura e ao controle rigoroso das condições operacionais. Quando bem gerenciado, o sistema de instrumentação térmica se torna um aliado poderoso para a eficiência, a segurança e a qualidade dos processos industriais.

A seguir, dois exemplos ilustram como avaliar se termopares em uso estão em condições aceitáveis de aplicação no que tange aos limites de tolerância:

Suponha que um termopar do tipo K, recém-fabricado, de classe 1, esteja sendo submetido a um procedimento de calibração por comparação, utilizando um bloco seco termorregulado com controle digital de temperatura. O ponto de calibração selecionado é de 800 °C, temperatura comum em processos industriais de tratamento térmico. No experimento, o termopar em teste é posicionado em uma cavidade do bloco térmico ao lado de um termopar padrão certificado, também do tipo K, cujo traço de calibração é rastreável. Ambos os sensores

permanecem no bloco por aproximadamente 10min, tempo suficiente para estabilização térmica completa.

Após esse período, realiza-se a leitura das *fems* geradas por cada sensor por meio de um sistema de aquisição de dados com resolução de 0,1°C. O termopar padrão apresenta leitura de 800,2°C, enquanto o termopar em teste indica 803,1°C. A diferença entre os valores corresponde a um desvio de +2,9°C em relação ao padrão. Considerando que a tolerância máxima admissível para um termopar tipo K, classe 1, nessa faixa de temperatura, é de ±1,5°C ou ±0,004 × 800, ou seja, ±3,2°C (Tabela 2.2 - escolhe-se o maior dos dois valores), o erro observado de +2,9°C encontra-se dentro da tolerância normativa. Esse resultado significa que, embora o termopar testado não esteja perfeitamente ajustado ao valor de referência, ele ainda pode ser considerado para utilização conforme os requisitos da classe 1.

Considere agora um termopar do tipo J, classe 2, sendo calibrado por comparação em um bloco seco digitalmente controlado. O ponto de teste é 400°C, temperatura comum em diversos processos industriais. O sensor padrão utilizado é um termopar tipo J de alta estabilidade, com certificado rastreável. O sensor em teste e o padrão são inseridos em cavidades adjacentes do bloco térmico, permanecendo em regime estacionário por cerca de 8min.

Após estabilização, o sistema de aquisição de dados registra uma leitura de 400,0°C para o sensor padrão e 406,5°C para o sensor testado, evidenciando um erro de +6,5°C. Segundo a norma IEC 60584-1 [5], um termopar tipo J, classe 2, apresenta tolerância máxima de ±2,5°C ou ±0,0075 × T, o que, para 400°C, equivale a ±3,0°C (já que 0,0075 × 400 = 3,0) (Tabela 2.2). Comparando o desvio real do sensor com essa tolerância, verifica-se que o erro de +6,5°C excede em mais do que o dobro o valor permitido, caracterizando uma não conformidade.

Nesse caso, o sensor testado não atende aos requisitos da classe 2 da IEC 60584-1 e deve ser classificado como reprovado no processo de calibração. O uso desse termopar em processos críticos poderia comprometer significativamente a confiabilidade das medições, sobretudo em sistemas de controle térmico automático. Se a aplicação permitir, é possível documentar esse erro em um certificado de calibração, especificando o desvio sistemático e orientando o operador a aplicar uma correção por software ou hardware. No entanto, para aplicações que exigem exatidão normativa, o sensor deve ser descartado, substituído ou, quando tecnicamente viável, recondicionado.

2.2.4 Aplicações em tratamentos térmicos

O monitoramento preciso da temperatura é um fator crítico para o sucesso dos tratamentos térmicos aplicados aos metais, cujas características estruturais e propriedades mecânicas são

dependentes de transformações de fases no estado sólido. Nesse contexto, os termopares desempenham um papel importante, sendo amplamente utilizados em fornos industriais, simuladores térmicos, dilatômetros, muflas, estufas, entre outros equipamentos.

Os termopares constituem, de forma amplamente consolidada, a tecnologia mais utilizada para a medição de temperatura em processos de tratamentos térmicos. Essa prevalência decorre de um conjunto de atributos que os tornam particularmente vantajosos em comparação a outros tipos de sensores, como termorresistências (RTDs), sensores infravermelhos ou sistemas ópticos. Dentre esses atributos, destacam-se o bom custo-benefício, a robustez física, a ampla faixa de operação e a versatilidade de aplicações, com diferentes tipos de termopares sendo especialmente indicados para contextos térmicos e ambientais variados.

Enquanto as termorresistências do tipo Pt100, por exemplo, oferecem maior precisão em faixas estreitas de temperatura, seu custo é significativamente superior, e sua sensibilidade a contatos mecânicos e vibrações limita sua aplicação em ambientes industriais mais agressivos. Já sensores ópticos ou infravermelhos exigem condições ideais de visada e emissividade superficial bem caracterizada, o que inviabiliza seu uso direto em atmosferas reativas, fornos fechados ou em componentes metálicos com geometrias complexas.

Em contrapartida, os termopares são sensores relativamente simples, de baixo custo unitário, que podem ser fabricados em configurações extremamente variadas quanto à forma construtiva, encapsulamento, tipo de junção e resistência a ambientes corrosivos, abrasivos ou pressurizados. Além disso, operam em faixas de temperatura que podem superar os 1400°C, dependendo do par termoelétrico utilizado, sem perda significativa de resposta dinâmica.

Outro aspecto relevante é a existência de diversos tipos de termopares padronizados (tais como os tipos K, J, T, N, E, R, S e B), cujas características termoelétricas permitem selecionar, para cada tipo de aplicação, o par metálico mais adequado em termos de resistência à oxidação, estabilidade de leitura, custo de fabricação e compatibilidade com os materiais em contato. Por exemplo: i) termopares do tipo K são amplamente utilizados em atmosferas oxidantes até cerca de 1200°C, com excelente custo-benefício; ii) termopares do tipo J são mais sensíveis em baixas temperaturas, mas menos resistentes à oxidação; iii) termopares do tipo N oferecem maior estabilidade térmica em ciclos longos e temperaturas relativamente elevadas; iv) termopares de platina-ródio (tipos R, S e B) são preferidos para medições de alta precisão em fornos laboratoriais, apesar do custo elevado.

Essa diversidade torna os termopares altamente adaptáveis a diferentes segmentos da indústria de tratamentos térmicos. Somado a isso, a possibilidade de conexão direta com instrumentos de aquisição, controladores PID e sistemas digitais de supervisão reforça seu

protagonismo como elemento importante na automação e rastreabilidade de processos térmicos.

A seguir, algumas aplicações e observações relevantes relacionadas à aplicação dos termopares na área de tratamentos térmicos dos metais serão destacadas:

Nos processos de tratamentos térmicos, a temperatura é uma variável crítica que influencia diretamente as transformações de fases, a difusão de elementos e o desenvolvimento de propriedades mecânicas específicas. Embora a maioria dos fornos industriais disponha de sistemas de controle de temperatura baseados em termopares fixos, instalados próximos às resistências ou fontes de aquecimento, confiar exclusivamente nessas leituras pode levar a erros significativos, sobretudo em tratamentos mais sensíveis a variações térmicas rápidas ou localizadas.

O termopar de controle do forno tem como função primária preservar a integridade do sistema de aquecimento e garantir que a temperatura no entorno das resistências se mantenha dentro dos limites operacionais. Para isso, ele é instalado em regiões do forno que não necessariamente representam a média térmica da câmara nem tampouco a temperatura real da peça em tratamento. Isso é especialmente relevante em fornos com grande volume útil ou com zonas de aquecimento distribuídas de forma assimétrica, onde podem surgir gradientes de temperatura significativos entre diferentes regiões da câmara. Essa disparidade é ainda mais crítica em processos com rampas aceleradas de aquecimento ou resfriamento. Nessas situações, mesmo pequenas diferenças entre a temperatura indicada pelo painel do forno e a efetivamente alcançada pela peça podem comprometer a qualidade final do tratamento térmico.

Para garantir que a peça atinja a temperatura desejada de maneira uniforme e no tempo adequado, é importante o uso de termopares aplicados diretamente na peça ou em corpos de prova representativos. Essa prática é particularmente recomendada em ensaios de qualificação de tratamento térmico (auditorias por exemplo), desenvolvimento de curvas de encharque e uniformização térmica, validação de processos especiais conforme normas específicas de clientes, monitoramento de tratamentos em peças de grande volume ou geometria complexa, entre outros. Nesses casos, os termopares de leitura (externos) podem ser inseridos em furos previamente usinados nas peças ou fixados em suas superfícies por meio de solda ponto. O objetivo é medir com fidelidade a evolução térmica que a peça realmente experimenta, permitindo registrar tempos de encharque, tempos efetivos de permanência em patamares críticos e taxas de aquecimento ou resfriamento.

O uso de termopares aplicados à peça permite identificar variações térmicas indesejadas, atrasos no aquecimento, falhas na homogeneização térmica da câmara ou desvios no tempo de encharque. Com isso, é possível corrigir parâmetros do processo, recalibrar os sistemas de

controle do forno, evitar ou diminuir desperdício de energia e retrabalhos, garantir conformidade com especificações normativas e contratuais, aumentar a rastreabilidade e a confiabilidade do tratamento térmico.

Um outro conceito que é importante para qualquer tipo de tratamento térmico é o tempo de encharque. Ele é o intervalo de tempo durante o qual uma peça metálica é mantida na temperatura-alvo de um tratamento térmico qualquer, após o aquecimento inicial, com o objetivo de assegurar a homogeneização térmica em toda a sua massa. Respeitar esse intervalo de tempo é muito importante para garantir homogeneidade de temperatura em todas as regiões do corpo, da superfície ao centro, permitindo que as transformações de fase ocorram de forma controlada e previsível.

Formalmente, define-se o tempo de encharque como o tempo necessário para que a diferença entre a temperatura na superfície e a temperatura no centro geométrico da peça se torne inferior a um determinado valor limite, geralmente inferior a ±5°C, a depender da aplicação. Independentemente do tipo específico de tratamento térmico (recozimento, normalização, têmpera, revenimento, cementação etc.), respeitar o tempo de encharque é indispensável para garantir a reprodutibilidade e qualidade metalúrgica do processo. Caso a peça não esteja completamente encharcada, as transformações de fase podem ocorrer de forma heterogênea; a microestrutura final será inconsistente com o planejado; podem surgir tensões térmicas internas e deformações indesejadas; as propriedades mecânicas da peça poderão variar entre regiões de forma indesejável. Além disso, tempos de encharque excessivos elevam o consumo energético, aceleram o desgaste de fornos e podem causar crescimento de grão e degradação das propriedades mecânicas. Portanto, pode-se afirmar que a determinação segura deste parâmetro é desejável para boas práticas de procedimentos laboratoriais e industriais.

O tempo de encharque requerido para uma peça metálica depende de diversos fatores, como geometria e espessura máxima da peça, condutividade térmica do material, gradiente térmico entre o forno e a temperatura inicial da peça (geralmente ambiente), tipo de forno, taxa de aquecimento, atmosfera do forno (ar, vácuo, gás inerte, redutor etc.) e presença ou não de contato térmico direto (ex: peças empilhadas em carga). Como regra prática, quanto maior a espessura e menor a condutividade térmica do material, maior o tempo de encharque necessário.

Indústrias frequentemente utilizam estimativas empíricas baseadas em tabelas padronizadas ou equações, como a mostrada na Equação 2.4. Nela, **t** é o tempo de encharque, K é um fator empírico (geralmente entre 1,5 e 3min/mm para aços carbono, dependendo do tipo de forno e do grau de precisão requerido) e **s** é a espessura máxima da peça. No entanto, esse tipo de equação oferece apenas aproximações e deve ser validada por medições reais,

principalmente em peças complexas. Os termopares são ferramentas comumente utilizadas para este fim, ou seja, determinação experimental do tempo de encharque considerando condições reais de tratamento térmico.

$$t = K \, . \, s \tag{2.4}$$

Para este fim, uma peça de sacrifício, com a mesma geometria e massa do conjunto de peças a serem tratadas, é monitorada com dois termopares. Um deles (TP1) é fixado na face externa da peça, enquanto o outro (TP2) é inserido em uma pequena furação feita na peça que alcança o seu centro (Figura 2.11). Ambos os sensores devem ser conectados a um sistema de aquisição de dados com resolução compatível e a amostra deve ser introduzida no forno previamente estabilizado na temperatura-alvo (reproduzindo todas as condições do tratamento real). Durante o processo de aquecimento, registra-se a evolução temporal das temperaturas indicadas por TP1 e TP2. O tempo de encharque é alcançado quando o módulo da diferença entre as temperaturas medidas por TP1 e TP2 é inferior ao erro máximo admissível $\Delta T_{máx}$, como ilustrado na Equação 2.5. Essa é uma prática comum nas indústrias, em que se considera o tempo de encharque como o período desde o enfornamento até a homogeneização térmica.

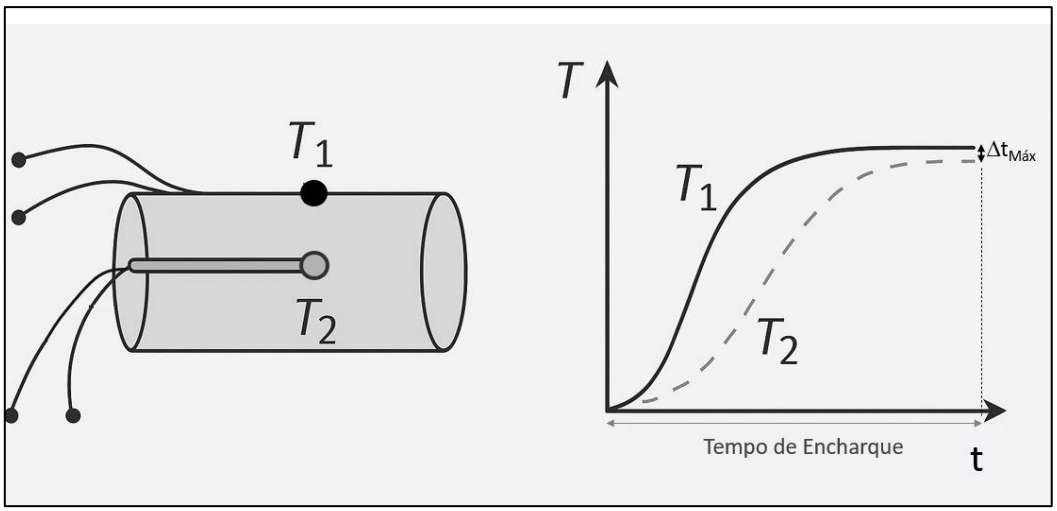


Figura 2.11- Representação esquemática ilustrando a montagem experimental com dois termopares para determinação do tempo de encharque. Fonte: o autor.

$$|TP1 - TP2| = \Delta T_{Máx} \tag{2.5}$$

Em uma montagem como esta, por exemplo, caso um cilindro maciço de aço carbono com diâmetro de 40 mm fosse submetido a um aquecimento até 850°C para austenitização. Seriam instalados dois termopares: TP1 na superfície e TP2 no centro da peça. Caso os dados registrados fossem: i) a superfície (TP1) atinge 850°C após 6min; ii) o centro (TP2) atinge 846°C aos 16min; iii) a diferença entre TP1 e TP2 permanece estável abaixo de 5°C a partir dos 18min. Poder-se-ia afirmar que o tempo de encharque da peça, para esse caso e condição

de forno, seria de 18min. Somente a partir desse momento é garantida a homogeneidade térmica necessária para iniciar o tratamento térmico propriamente dito.

Termopares fixados às amostras também são necessários em tratamentos térmicos que exigem rigoroso controle das taxas de resfriamento, como têmpera, austêmpera e martêmpera. Nestes processos, é fundamental que a taxa de resfriamento supere a velocidade crítica de transformação do aço, de modo a evitar a formação de produtos de transformação difusional, como ferrita e/ou perlita, antes da obtenção da microestrutura final desejada. Para que esse controle seja feito com exatidão, a medição precisa da temperatura deve ser realizada diretamente na peça, durante a transição entre o forno de austenitização e o meio de resfriamento e retenção isotérmica.

Nesse contexto, o uso de termopares com fios finos, soldados diretamente à superfície da amostra ou embutidos em canais previamente usinados, torna-se uma prática técnica importante. Fios finos, tipicamente com diâmetro entre 0,2mm e 0,5mm, apresentam baixa inércia térmica, o que lhes confere resposta rápida às variações bruscas de temperatura durante o resfriamento. Essa característica é muito relevante para permitir medições, com fidelidade temporal, dos eventos térmicos que ocorrem nos primeiros segundos do processo, quando a taxa de troca de calor é muito elevada.

Além disso, a fixação direta do termopar à peça permite eliminar ou minimizar erros decorrentes de gradientes térmicos entre o forno e o corpo tratado, frequentemente presentes em sensores de controle posicionados apenas na câmara de aquecimento, como já explicado. Em fornos de médio ou grande porte, esses gradientes podem ser significativos, levando a interpretações incorretas do regime térmico a que a peça efetivamente foi submetida. Por isso, a padronização e validação dos ciclos térmicos em escala industrial frequentemente exigem a instrumentação da própria amostra ou de uma amostra de sacrifício com as mesmas características geométricas.

Em ensaios laboratoriais ou etapas de qualificação de processos, a instrumentação com termopares soldados nas peças também permite registrar as curvas de resfriamento e, a partir delas, extrair informações como o tempo de permanência acima da temperatura de transformação, o tempo para atingir a zona de transformação martensítica, no caso de têmpera ou martêmpera, e a duração do patamar bainítico, no caso da austêmpera. Com esses dados, é possível calcular as taxas instantâneas de resfriamento e compará-las às curvas TTT ou TRC do material em questão, assegurando a aderência dos tratamentos ao projeto metalúrgico.

Outro ponto relevante é a reprodutibilidade. Ao adotar um protocolo padronizado para a fixação dos termopares (considerando posição, tipo de fio, método de soldagem e

encapsulamento), é possível comparar tratamentos térmicos ao longo do tempo e entre diferentes lotes, o que é essencial em ambientes industriais certificados ou que adotam sistemas de gestão da qualidade.

Os termopares também são instrumentos de grande relevância nas medições térmicas realizadas em simuladores físicos de tratamentos termomecânicos, como em dilatômetros e simuladores termomecânicos laboratoriais, devido à sua capacidade de monitoramento preciso, resposta rápida e adaptabilidade a diferentes condições experimentais. Esses sensores são largamente utilizados em ambientes de laboratório e pesquisa aplicada, nos quais o controle térmico rigoroso é essencial para a reprodução fiel de ciclos de tratamentos térmicos e termomecânicos. A viabilidade de medir e controlar com precisão a temperatura de amostras submetidas a variações rápidas e programadas de aquecimento, resfriamento e deformação é condição indispensável para a geração de dados confiáveis e reprodutíveis, sobretudo na investigação das transformações de fase que ocorrem em ligas metálicas.

No contexto dos dilatômetros, os termopares soldados diretamente às amostras permitem que a temperatura real seja registrada com alta resolução ao longo do tempo, o que é fundamental para a correta interpretação das curvas de dilatação. Mudanças na inclinação dessas curvas estão diretamente associadas ao início ou ao término de transformações de fases, sendo que uma discrepância de poucos décimos de grau pode comprometer a delimitação exata dos patamares críticos. A utilização de termopares calibrados e bem-posicionados assegura que os dados térmicos obtidos sejam representativos, permitindo a construção precisa de diagramas TTT (Tempo-Temperatura-Transformação) e TRC (Transformação sob Resfriamento Contínuo), essenciais para o entendimento do comportamento das ligas.

Nos simuladores termomecânicos, como os modelos Gleeble®, a função dos termopares é ainda mais estratégica, pois eles não apenas realizam a leitura da temperatura da amostra, mas também viabilizam o controle térmico em tempo real em sistemas de malha fechada. Durante a execução de ensaios complexos que combinam ciclos térmicos e cargas mecânicas, os termopares garantem que os parâmetros experimentais estipulados sejam efetivamente aplicados à amostra, assegurando a fidelidade do ensaio à condição industrial simulada. Isso é particularmente importante na investigação de fenômenos como recristalização dinâmica, encruamento e precipitação induzida por deformação, cujas respostas são extremamente sensíveis a variações térmicas sutis.

Além disso, os dados obtidos com apoio de termopares nos simuladores físicos embasam a modelagem computacional de processos térmicos. Eles são usados como dados de entrada de *softwares* de simulação com parâmetros realistas e validados experimentalmente. O rigor

necessário à validação de modelos termocinéticos ou termomecânicos só é alcançado quando os sensores utilizados oferecem confiabilidade metrológica adequada, o que justifica o amplo uso de termopares padrão calibrados em laboratórios de referência.

2.3 FORNOS PARA TRATAMENTOS TÉRMICOS [1,2,13]

Os fornos utilizados em tratamentos térmicos de ligas metálicas são equipamentos muito importantes para garantir o aquecimento controlado e homogêneo das peças metálicas, sendo sua escolha determinada por fatores como a temperatura desejada, a atmosfera de aquecimento, a natureza do processo (contínuo ou em batelada), o tipo de carga e as exigências de precisão térmica. De forma geral, esses fornos podem ser classificados quanto à fonte de aquecimento (elétrica ou a combustão), ao tipo de circulação de calor (convecção, radiação ou indução eletromagnética), à forma construtiva (câmara, poço, campânula, transportador, entre outros), bem como ao controle de atmosfera interna, o que inclui fornos a vácuo, com atmosfera inerte, redutora ou cementante.

Os fornos de câmara (*"chamber furnaces"*) são os mais comuns para tratamentos térmicos realizados em batelada. Eles são compostos por uma estrutura isolada termicamente por cerâmica refratária com resistências elétricas ou queimadores a gás laterais e, geralmente, são dotados de porta frontal articulada. São versáteis, de fácil operação e adequados para processos como recozimento, normalização, solubilização, envelhecimento, têmpera, revenimento entre outros. Uma variação importante deles são os fornos tipo mufla, que possuem uma câmara interna totalmente ou parcialmente isolada da fonte de calor, útil quando há necessidade de evitar a contaminação direta das peças com os produtos da combustão ou com os elementos de aquecimento.

Os fornos de câmara são amplamente empregados devido à sua versatilidade, robustez construtiva e facilidade de operação. Estruturalmente, esses fornos consistem em uma carcaça metálica isolada termicamente por camadas de materiais refratários, cuja função é minimizar as perdas térmicas e garantir a homogeneidade da temperatura interna. Os refratários mais utilizados incluem tijolos de sílica-alumina, concretos isolantes leves e fibras cerâmicas, sendo que a escolha do material depende das temperaturas de operação e da resistência requerida a ciclos térmicos repetitivos. Fibras cerâmicas, por exemplo, oferecem rápida resposta térmica e boa eficiência energética, mas demandam cuidados quanto à integridade estrutural em usos muito prolongados.

O aquecimento deste tipo de forno pode ser feito por resistências elétricas ou por queimadores a gás. No caso dos modelos elétricos, os elementos resistivos mais empregados

são confeccionados em ligas metálicas como Kanthal (FeCrAl) e nicromo (NiCr), que permitem a utilização até temperaturas da ordem de 1200°C. Eles apresentam boa estabilidade térmica e longa vida útil. A distribuição dessas resistências é feita, geralmente, ao longo das paredes laterais e, em alguns casos, também no fundo e na porta do forno, de modo a favorecer uma distribuição uniforme do calor. A Tabela 2.3 apresenta, além das acima mencionadas, outros tipos de elementos resistivos que podem ser utilizados nesses tipos de fornos, assim como a máxima temperatura de operação recomendável para cada um deles.

Tabela 2.3- Tipos de resistores elétricos usualmente empregados em fornos com aquecimento por resistências elétricas. Fonte: adaptada de [1,2].

Nome	Composição	Máxima Temperatura (°C)
Constantan	Cu, 40% Ni	900
Nichrome I	Ni, 20% Cr	1100
Nichrome II	Ni, 24% Fe, 16% Cr	950
Alumel	Ni, 3% Mn, 2% Al, 1% Si	1200
Chromel	Ni, 10% Cr	1200
Chromel C	Ni. 23% Fe, 15% Cr, 2% Mn	900
Kanthal	Fe, 25% Cr, 5% Al, 3% Co	1400
Tungstênio		2400
Molibdênio		1800
Tântalo		2200
Platina		1500
Pt-10%Rh		1700
Tório		2400
Grafite		2000

Nos fornos a combustão, que podem empregar gás natural, GLP (gás liquefeito de petróleo) ou óleo combustível, o aquecimento se dá por meio de queimadores que permitem o controle de fluxo e pressão do combustível, assim como do ar comburente. Esses sistemas requerem atenção redobrada em relação à ventilação, exaustão e monitoramento de atmosferas internas, especialmente para evitar atmosferas explosivas ou contaminantes.

Um aspecto crítico na operação de fornos de câmara é o dimensionamento adequado da câmara interna. Câmaras muito grandes tendem a apresentar maior inércia térmica, resultando em tempos de aquecimento e resfriamento mais longos, além de maior dificuldade na homogeneização da temperatura. A existência de zonas frias, áreas onde o calor não é adequadamente distribuído, pode comprometer seriamente a qualidade do tratamento térmico,

resultando em microestruturas heterogêneas, distorções dimensionais ou propriedades mecânicas inconsistentes.

Nos fornos de câmara, algumas boas práticas são sempre recomendáveis. Deve-se realizar inspeções regulares dos elementos aquecedores, da vedação da porta, do estado dos refratários e do funcionamento do sistema de controle. A calibração frequente dos termopares, sensores de segurança e controladores PID é essencial para garantir a precisão térmica do processo. Além disso, é importante evitar sobrecargas de peças (massa excessiva), dispor as amostras de forma que favoreça a convecção natural e respeitar os tempos mínimos de encharque, conforme determinado por medições anteriores ou normas específicas para cada tratamento térmico. A Figura 2.12 ilustra, esquematicamente, um forno de câmara com aquecimento por resistência elétrica e os seus principais componentes.

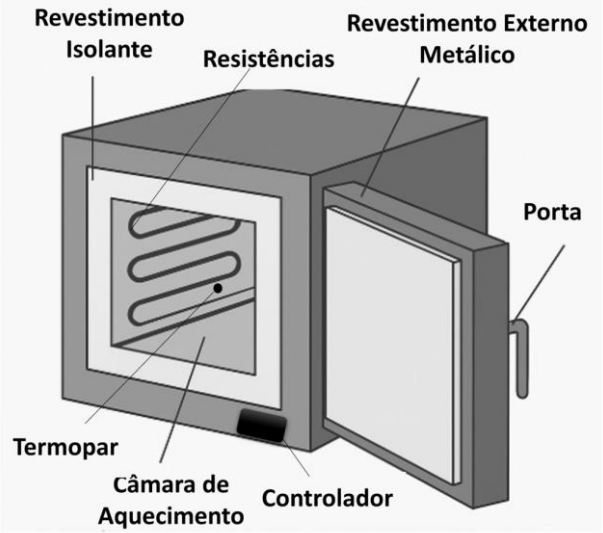


Figura 2.12- Representação esquemática de um forno de câmara com aquecimento por resistências elétricas e seus principais componentes. Fonte: o autor.

Um outro tipo de forno de batelada de grande relevância é o do tipo poço (*"pit furnaces"*). Este modelo é construído de forma que a carga seja inserida verticalmente por uma abertura superior, sendo especialmente úteis para peças relativamente longas, como eixos ou hastes, que precisam ser aquecidas de maneira uniforme ao longo do comprimento (Figura 2.13). Neste tipo de forno, a geometria profunda da câmara interna favorece o aquecimento uniforme por convecção natural e radiação, mas também impõe desafios relacionados à circulação de gases, geração de zonas frias e controle térmico em profundidade. Para mitigar esses efeitos, muitos fornos de poço modernos são equipados com sistemas de circulação forçada de ar ou gases inertes, bem como com múltiplos termopares dispostos em diferentes profundidades, permitindo o monitoramento preciso do gradiente térmico. A utilização de controladores PID

integrados ao sistema de aquisição de dados permite a automação do processo, ajustando dinamicamente a potência de aquecimento com base nas leituras instantâneas dos termopares. Em muitas aplicações industriais, este forno é enterrado no solo. Desta forma, a extremidade aberta do forno fica próxima do piso industrial, facilitando o manuseio da peça em ciclos térmicos que exijam um início rápido da etapa de resfriamento, como por exemplo no caso de têmpera de peças com grandes dimensões.

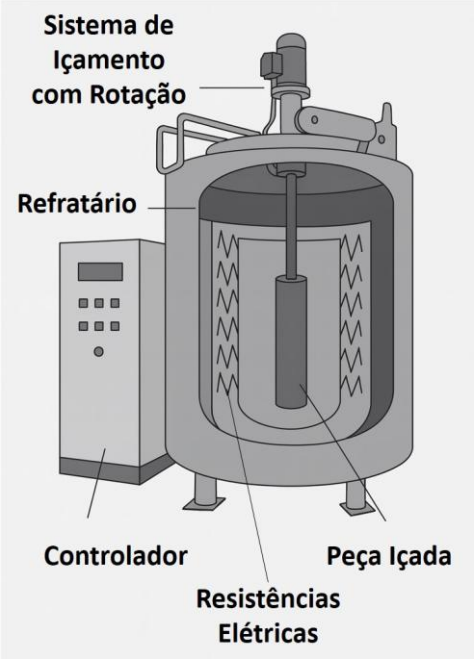


Figura 2.13- Representação esquemática de um forno do tipo poço com aquecimento por resistências elétricas e seus principais componentes. Fonte: o autor.

Entre as principais aplicações dos fornos de poço estão o aquecimento para cementação gasosa, têmpera de hastes ou eixos longos, revenimento de peças de grandes dimensões, recozimento de barras e tubos, e processos de alívio de tensões em componentes soldados longos. Em operações com atmosferas controladas, como cementação ou nitretação, os fornos de poço podem ser dotados de tampas herméticas e sistemas de injeção e exaustão de gases reativos e protetores a depender da etapa do tratamento. Apesar de sua versatilidade, o uso seguro e eficiente de fornos do tipo poço exige a adoção de boas práticas operacionais. É fundamental garantir que as cargas de peças estejam bem centralizadas e suspensas de forma estável, para evitar contato com as resistências elétricas ou queimadores do forno. A introdução e remoção das peças deve ser feita com sistemas de içamento confiáveis, com atenção à ergonomia e à segurança do operador. Além disso, a manutenção periódica das resistências, sensores térmicos e refratários internos é indispensável para prevenir falhas, vazamentos de atmosfera e degradação do desempenho térmico ao longo do tempo.

O dimensionamento adequado da profundidade e do diâmetro da câmara deve considerar não apenas o tamanho das peças a serem tratadas, mas também a inércia térmica e o tempo de aquecimento necessário para atingir a uniformidade desejada. Câmaras muito profundas e estreitas podem dificultar a troca térmica eficiente e prolongar os ciclos, podendo elevar os custos operacionais e aumentar o risco de sobreaquecimento localizado.

Dessa forma, os fornos do tipo poço representam uma solução técnica eficaz para o tratamento térmico de peças verticais e longas, combinando robustez construtiva com flexibilidade operacional. Seu uso é amplamente difundido na indústria automotiva, de petróleo e gás, ferroviária e metalmecânica pesada, sendo um componente importante na cadeia produtiva de componentes críticos submetidos a exigentes condições de serviço.

Os fornos tipo campânula (*"bell-type furnaces"* ou *"lift-off cover furnaces"*) constituem uma classe especializada de equipamentos para tratamentos térmicos sob atmosfera controlada, amplamente utilizados na indústria de tratamentos termoquímicos e de recozimento de recristalização estático de chapas laminadas à frio. Sua arquitetura é caracterizada por um sistema de contenção modular, com base fixa e campânulas móveis que viabilizam ciclos térmicos eficientes e com excelente uniformidade de atmosfera (Figura 2.14).

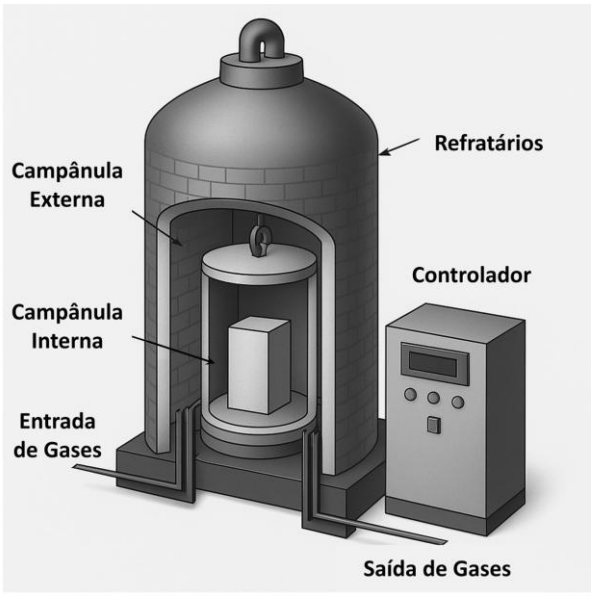


Figura 2.14- Representação esquemática de um forno do tipo campânula com aquecimento por resistências elétricas e seus principais componentes. Fonte: o autor.

A configuração típica desse tipo de forno compreende duas campânulas e uma base inferior. A base, construída geralmente em aço alta-liga resistente a altas temperaturas, suporta a carga de trabalho (bobinas de aço para recozimento de recristalização estático, eixos, engrenagens entre outras peças organizadas em colunas para tratamentos termoquímicos). Sobre essa base,

é colocada uma primeira campânula interna (*"inner cover"*), também fabricada em ligas resistentes ao calor, cuja função primária é isolar a carga da atmosfera externa e servir como barreira primária de contenção da atmosfera de tratamento, podendo ser ela inerte ou reativa a depender do objetivo do tratamento.

Posteriormente, uma segunda campânula externa, com maiores dimensões e com estrutura metálica revestida internamente por materiais refratários, é posicionada sobre o conjunto, funcionando como envoltório de aquecimento. É essa campânula externa que abriga os elementos de aquecimento, normalmente resistências elétricas dispostas radialmente ao longo das paredes internas, assegurando uma distribuição térmica uniforme ao redor da carga. Em projetos com aquecimento a gás, podem ser empregados queimadores de alta eficiência com controle preciso da taxa de combustão e da renovação da atmosfera interna.

O aquecimento ocorre com as campânulas em posição, gerando uma atmosfera controlada no espaço entre a carga e a tampa interna. Gases inertes ou reativos, a depender do objetivo do tratamento, são introduzidos no interior do sistema. Em casos mais críticos, sensores e válvulas automatizadas controlam o fluxo e a composição da atmosfera em tempo real, garantindo estabilidade química ao longo de todo o ciclo térmico.

Ao final do tratamento térmico, a campânula externa é içada verticalmente com o auxílio de um sistema de guindaste ou trilho superior, expondo a campânula interna, que por sua vez pode ser mantida em posição durante o resfriamento controlado ou também removida, dependendo do processo específico. Essa dinâmica *"lift-off"* permite a reutilização do forno em múltiplos ciclos com diferentes bases e conjuntos de campânulas, otimizando o tempo de operação e reduzindo tempos de parada operacional.

Sob o ponto de vista técnico, os fornos tipo campânula oferecem notável controle sobre os parâmetros térmicos e atmosféricos. Neles, a homogeneidade térmica é favorecida pela simetria do sistema e pela forma de distribuição dos elementos de aquecimento ao redor da carga. Contudo, é fundamental o rigor no posicionamento das campânulas, na vedação dos sistemas de atmosfera e no monitoramento dos termopares para evitar gradientes térmicos ou falhas localizadas de aquecimento. O projeto e a operação desse tipo de forno requerem atenção à segurança operacional, especialmente em processos com atmosferas potencialmente inflamáveis. Dispositivos de alívio de pressão, sensores de vazamento e sistemas redundantes de ventilação são componentes indispensáveis em conformidade com as normas técnicas internacionais.

Atualmente, pode-se dizer que os fornos tipo campânula representam uma solução tecnológica madura e eficiente para o processamento térmico de materiais metálicos em

ambiente controlado, conjugando robustez, reprodutibilidade e flexibilidade operacional em linhas de produção contínua ou semicontínua de alto desempenho.

Os fornos de banho de sais fundidos também constituem uma importante classe de equipamentos utilizados em tratamentos térmicos de aços e ligas metálicas, caracterizando-se pela elevada eficiência na transferência de calor e pela versatilidade de aplicações. Esses fornos consistem, essencialmente, em um recipiente metálico ou cerâmico resistente à corrosão, no qual é mantido um banho de sal fundido aquecido a temperaturas que podem variar entre 150°C e 1300°C, dependendo do tipo de processo e do sal utilizado (Figura 2.15). Os sais empregados nos banhos variam conforme a aplicação e a faixa de temperatura desejada, sendo comuns nitratos, carbonatos, cloretos, cianetos e hidróxidos. A escolha do sal influencia diretamente a estabilidade térmica, a condutividade do banho, as reações superficiais com a peça e os riscos operacionais.

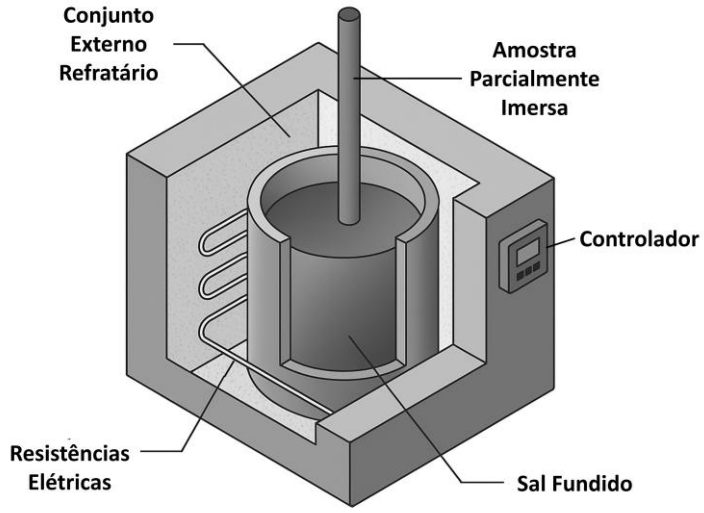


Figura 2.15- Representação esquemática de um forno de banho de sais fundidos com aquecimento externo por resistências elétricas. Fonte: o autor.

A principal característica técnica desse tipo de forno é o modo de transferência de calor por convecção forçada em meio líquido, o que proporciona uma taxa de aquecimento significativamente superior à obtida em fornos convencionais com aquecimento por radiação ou convecção gasosa. Estima-se que a taxa de aquecimento em fornos de banho de sal seja até cinco vezes maior, devido à elevada capacidade térmica dos sais fundidos e ao contato direto com a superfície da peça.

Existem três tipos principais de fornos de banho de sais, classificados de acordo com o método de aquecimento: i) fornos com aquecimento externo - resistências ou queimadores posicionados externamente ao cadinho, transferindo calor por condução; ii) fornos com elementos de aquecimento imersos - resistências elétricas encapsuladas são mergulhadas

diretamente no banho, garantindo aquecimento mais eficiente; iii) fornos com eletrodos imersos - o aquecimento ocorre pela passagem de corrente elétrica entre eletrodos mergulhados no sal, aproveitando a condutividade elétrica da solução fundida. Os fornos de banho de sais fundidos são amplamente utilizados em tratamentos térmicos de cementação líquida, nitretação líquida, cianetação, austêmpera e martêmpera.

Dentre suas vantagens técnicas mais relevantes, destacam-se: i) a uniformidade térmica: todas as peças são aquecidas de forma homogênea, independentemente de sua geometria, massa ou espessura de seção; ii) ausência de oxidação e descarbonetação: o contato direto com o meio líquido evita reações indesejadas com o oxigênio atmosférico, garantindo melhor integridade superficial; iii) reprodutibilidade e controle preciso do processo: a temperatura e o tempo de permanência podem ser controlados com elevada precisão; iv) tratamento seletivo: é possível submeter apenas uma parte da peça ao tratamento, imergindo parcialmente o componente no banho; v) capacidade de tratar peças complexas: formas irregulares ou de grande variação seccional podem ser aquecidas com a mesma eficiência que peças simples.

Apesar dessas vantagens, os fornos de sal fundido demandam cuidados especiais quanto à segurança operacional e à gestão ambiental, em virtude da toxicidade de certos sais (como os cianetos) e do risco de acidentes envolvendo materiais fundidos em alta temperatura. A manutenção adequada, o uso de equipamentos de proteção individual e a instalação de sistemas de contenção e neutralização de efluentes são essenciais para garantir a operação segura. Em razão de sua eficiência térmica, precisão e versatilidade, os fornos de banho de sais permanecem como uma alternativa competitiva frente a tecnologias mais recentes, especialmente quando se busca alto desempenho em processos térmicos superficiais ou tratamentos rápidos e homogêneos.

Os fornos de indução eletromagnética também representam uma tecnologia avançada e altamente eficiente na área de tratamentos térmicos de materiais metálicos (Figura 2.16). Seu funcionamento baseia-se nos princípios da indução eletromagnética, conforme estabelecido por Faraday, segundo os quais a variação do fluxo magnético no tempo induz correntes elétricas em um condutor próximo. Quando uma peça metálica é colocada no interior de um campo magnético oscilante gerado por uma bobina energizada com corrente elétrica alternada de alta frequência, são geradas correntes parasitas no interior do material, conhecidas como correntes de Foucault. Estas correntes, ao circularem no metal, encontram resistência elétrica, promovendo um aquecimento rápido, localizado e uniforme.

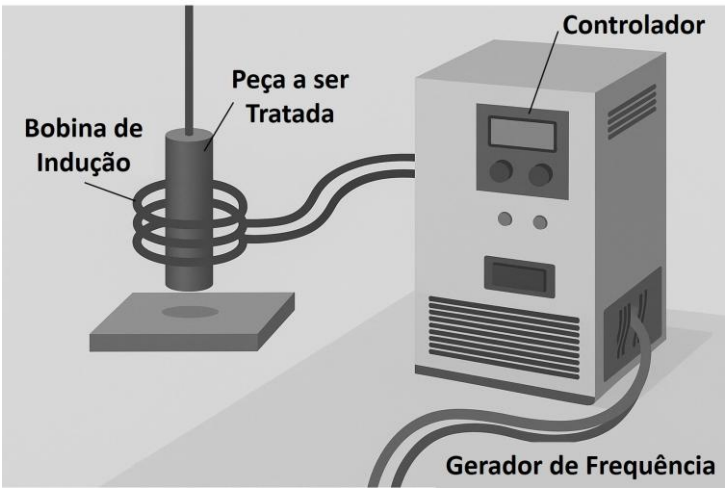


Figura 2.16- Representação esquemática de um forno de indução eletromagnética utilizado em tratamentos térmicos de peças metálicas. Fonte: o autor

A eficiência do processo de indução deve-se, em grande parte, ao fato de que o calor é gerado diretamente na peça, sem necessidade de transferência térmica por condução a partir de um meio aquecido externo. Isso proporciona taxas de aquecimento significativamente superiores às observadas em fornos convencionais, além de um controle térmico muito mais preciso e reprodutível. Por essa razão, os fornos de indução eletromagnética são amplamente empregados em aplicações que requerem aquecimento localizado e seletivo, como a têmpera superficial de engrenagens, eixos e componentes de alto valor agregado. A profundidade de aquecimento pode ser ajustada em função da frequência da corrente aplicada: maiores frequências e menores intervalos de tempo resultam em aquecimento superficial, enquanto menores frequências e maiores intervalos de tempo promovem penetração térmica mais profunda.

Outro aspecto relevante da tecnologia de indução é a flexibilidade no projeto da bobina indutora. A geometria da bobina pode ser adaptada para se adequar à forma da peça a ser tratada, otimizando a distribuição do campo magnético e, consequentemente, o perfil térmico na peça. Além disso, como não há contato direto entre a bobina e o componente metálico, evita-se o desgaste físico do sistema de aquecimento e elimina-se o risco de contaminação do material tratado. A ausência de combustão direta também torna esse tipo de forno ambientalmente mais limpo e compatível com normas de segurança industrial mais exigentes.

Os fornos de indução são compostos, em sua configuração básica, por uma fonte de potência ajustável (gerador de frequência), uma ou mais bobinas indutoras, um sistema de controle eletrônico e um circuito de resfriamento, normalmente à base de água, para garantir a integridade térmica do sistema. A fonte de potência converte a energia da rede elétrica em

corrente alternada com frequência e intensidade ajustáveis, enquanto o sistema de controle permite programar ciclos térmicos complexos, garantindo a precisão dos parâmetros envolvidos no processo.

Dada sua versatilidade, os fornos de indução são utilizados em diferentes etapas da cadeia produtiva metalúrgica, desde o reaquecimento para forjamento até tratamentos térmicos finais como têmpera superficial e revenimento, entre outros. A capacidade de realizar aquecimentos rápidos, seletivos e sem oxidação intensa torna esses fornos ideais para aplicações industriais que exigem alta produtividade, automação e qualidade superficial. Por fim, é importante destacar que a implementação eficaz de um sistema de aquecimento por indução requer uma análise cuidadosa das propriedades do material a ser tratado, da geometria da peça, da frequência ideal de operação e das condições térmicas exigidas pelo tratamento, sendo frequentemente necessário o uso de ferramentas computacionais para simulações eletromagnéticas e térmicas durante a fase de projeto.

Embora os fornos de batelada, como os tipos mufla, poço, campânula e mesmo os fornos de banho de sais fundidos, continuem desempenhando papel relevante em aplicações que exigem flexibilidade de operação, ciclos individualizados ou tratamento de peças com geometria variada e em menor escala, a demanda crescente por produtividade, padronização e eficiência térmica impulsionou o desenvolvimento e a ampla adoção dos chamados fornos contínuos. Alguns modelos, como os fornos de indução eletromagnética, podem inclusive ser projetados tanto para operação em batelada quanto em linha contínua, dependendo das exigências do processo e do *"layout"* fabril.

No entanto, diferentemente dos fornos de batelada, nos quais as cargas são inseridas, tratadas termicamente e removidas em ciclos sucessivos, com interrupção entre as operações, os fornos contínuos operam com fluxo ininterrupto de peças ou conjuntos, o que permite ciclos mais curtos por unidade, menor variação térmica entre lotes e ganhos expressivos em produtividade. Esses fornos são caracterizados por um sistema de transporte interno (esteiras metálicas, roletes, empurradores ou feixes móveis) que conduz as peças por zonas termicamente independentes ao longo do comprimento do equipamento. O processo de aquecimento, encharque e resfriamento ocorre de forma sequencial, à medida que a peça avança no interior do forno. O controle por zonas permite ajustes finos de temperatura e tempo de residência, assegurando homogeneidade térmica e repetibilidade do tratamento.

A vantagem essencial desse modo contínuo reside na eficiência térmica e na escalabilidade. Uma vez estabilizado o perfil térmico, o forno opera em regime estacionário, com menor oscilação de energia específica, melhor aproveitamento das zonas de aquecimento e

resfriamento, assim como com menos tempo ocioso. Isso acaba implicando em menores custos operacionais por peça e maior padronização do processo, especialmente adequado para peças de geometria similar e grande volume.

Entretanto, os fornos contínuos também exigem critérios de projeto mais rigorosos do que os fornos de batelada. A transição entre zonas de aquecimento, patamar e resfriamento deve ser sincronizada com a velocidade de passagem da peça, exigindo controle preciso por zonas térmicas independentes. Um outro desafio é garantir que todas as partes da peça recebam o tratamento térmico projetado, independentemente de variações de geometria, massa ou condições superficiais. Portanto, o projeto hidráulico ou mecânico do transporte da carga deve minimizar efeitos que prejudiquem a uniformidade térmica.

Entre os tipos mais empregados de fornos contínuos para tratamentos térmicos, destacam-se:

- ✓ Fornos contínuos de correia (*"belt-furnace/continuous belt furnaces"*): nesses fornos, uma esteira metálica ou malha de material resistente ao calor transporta as peças através de zonas sequenciais de pré-aquecimento, aquecimento, patamar isotérmico e resfriamento. Eles são muito utilizados em aplicações onde se exige alto volume de produção com peças relativamente pequenas ou médias. Os sistemas empregam múltiplas zonas com controle individual de temperatura, ventilação forçada e, no final da linha, uma zona de resfriamento controlado.
- ✓ Fornos contínuos tipo empurrador (*"pusher furnaces"*): operam com esteiras ou bandejas que se movem passo a passo dentro do forno. Cada "empurrão" desloca a carga de uma zona para a próxima. A cada ciclo, uma nova carga é inserida e todas as bandejas se deslocam um passo para frente. Ao invés de uma esteira em movimento contínuo como nos *"belt furnaces"*, os *"pusher furnaces"* funcionam por deslocamentos discretos e sequenciais. Essa abordagem permite maior controle sobre o tempo de permanência em cada zona térmica e é indicada para peças que precisam ser tratadas com mais precisão. Esse tipo de equipamento é adequado para peças menores ou médias em que a geometria permite esse tipo de movimentação controlada. Ele proporciona boa homogeneidade térmica e controle por zona, sendo bastante empregado em fornos de têmpera e recozimento.
- ✓ Fornos do tipo *"walking beam"* ou *"double walking beam"*: nesses, as peças são levantadas por feixes (*"beams"*) que as movem progressivamente para frente e para cima, em pequenos deslocamentos, mantendo a carga em contato mínimo com os suportes. O transporte das peças tratadas se dá por meio de um sistema de "passos"

mecânicos que combinam elevação e deslocamento. A base do forno possui dois conjuntos de vigas ou suportes: um conjunto fixo (que sustenta a carga quando está em repouso) e um conjunto móvel (que executa o movimento). A sequência típica de movimentação é: (1) as vigas móveis se elevam ligeiramente para erguer a carga, (2) deslocam-se horizontalmente um pequeno passo, (3) baixam a carga sobre os suportes fixos na nova posição e (4) retornam à posição inicial para repetir o ciclo. Esse sistema reduz o atrito e o desgaste mecânico nas superfícies de apoio, o que é essencial para evitar marcas indesejadas em peças sensíveis ou pesadas. Além disso, garante excelente uniformidade térmica, pois as peças permanecem estáveis durante o aquecimento e são movidas de forma síncrona. A concepção modular e escalável desses fornos permite o tratamento de peças longas, volumosas ou com requisitos térmicos rigorosos, como em linhas de laminação, forjaria ou setores automobilísticos.

- ✓ Fornos de roletes (*"roller hearth furnaces"*): a carga é suportada por roletes que giram ou se deslocam sob a peça, conduzindo-a por zonas de aquecimento. Esses fornos oferecem robustez e podem suportar cargas longas e pesadas. São amplamente usados em indústrias siderúrgicas e de processamento de barras ou perfis.
- ✓ Fornos rotatórios ou *"rotary hearth furnaces"*: a carga gira em uma plataforma circular dentro da câmara de aquecimento, mantendo uma velocidade angular que permite que cada parte da peça percorra zonas de aquecimento, patamar e resfriamento. Essa configuração é útil quando se busca elevada uniformidade térmica radial e escalabilidade para grandes volumes. Algumas empresas do setor de óleo e gás que fabricam tubos de aço sem costura utilizam este conceito de forno no processo de austenitização de tarugos para posterior laminação e também na austenitização de tubos para posterior resfriamento controlado para obtenção da microestrutura final.
- ✓ Fornos contínuos de transporte por trilho ou roletes rígidos: esse tipo de forno contínuo é projetado para o tratamento térmico de peças rígidas, volumosas ou pesadas, cuja movimentação exige um sistema mais robusto e estável do que os encontrados nos *"belt furnaces"* ou fornos tipo *"pusher"*. O nome decorre do fato de que as cargas são deslocadas ao longo do forno por trilhos metálicos fixos (carris) ou por sistemas de roletes cilíndricos reforçados, que atuam como uma espécie de "ferrovia térmica" dentro da linha industrial.

Na prática, a escolha entre os diferentes tipos de fornos contínuos depende de fatores como tipo de peça, volume de produção, perfil térmico desejado, comprimento do forno permitido, custo energético e flexibilidade do processo. Uma consideração fundamental nos fornos

contínuos é o equilíbrio entre comprimento útil e velocidade de transporte. Para garantir o patamar de encharque térmico necessário, o forno deve ser dimensionado com zonas de comprimento proporcional ao tempo de permanência desejado, compatível com a velocidade linear da carga. Além disso, o controle por zonas termicamente independentes é essencial para lidar com efeitos de aquecimento inicial e perdas térmicas nas extremidades.

Os fornos contínuos constituem uma categoria tecnológica essencial na indústria de tratamento térmico moderno, oferecendo produtividade, eficiência e constância de processo que dificilmente são alcançáveis com fornos de batelada. No entanto, exigem planejamento criterioso de projeto, controle preciso e robustez mecânica para operar eficientemente de forma contínua. Geralmente, a implementação de fornos contínuos para tratamentos térmicos implica em maiores investimentos financeiros iniciais em relação à aquisição de fornos de batelada.

2.4 CONTROLE DE ATMOSFERA EM TRATAMENTOS TÉRMICOS [1,2,13-20]

O controle da atmosfera interna dos fornos de tratamentos térmicos é um dos fatores críticos para a obtenção de propriedades adequadas nas ligas metálicas. A atmosfera influencia diretamente a integridade superficial das peças, os fenômenos de difusão e, em alguns casos, participa ativamente da modificação química da superfície. Este tópico aborda, de forma resumida, as funções da atmosfera, os principais tipos de atmosferas empregados, os equipamentos utilizados para seu controle e os cuidados operacionais necessários para garantir eficiência e segurança.

As atmosferas em fornos de tratamentos térmicos têm desempenhado um papel cada vez mais importante no sucesso dos processos metalúrgicos modernos. Entende-se por atmosfera controlada aquela cuja composição química e distribuição (pressão, vazão e homogeneidade) são ajustadas de forma intencional e bem planejada para proteger os componentes tratados contra algumas reações indesejadas (oxidação ou descarbonetação) ou, em alguns casos, para promover alterações químicas superficiais nos mesmos (cementação e nitretação, entre outros) garantindo assim as propriedades superficiais desejadas. Nesse contexto, pode-se definir que a função dessa atmosfera pode ser meramente protetora, quando se busca evitar qualquer interação química nociva com a superfície metálica, ou deliberadamente ativa, quando o objetivo é modificar quimicamente a camada externa do material durante o tratamento.

Nas atmosferas de caráter protetor, o objetivo é impedir que o material reaja com elementos potencialmente prejudiciais presentes no ambiente do forno, mantendo a superfície limpa e livre de alterações indesejadas. Esse tipo de atmosfera é típico de processos como recozimento e normalização de peças de aço e ferro fundido (longos tempos de encharque) e solubilização de

algumas ligas não ferrosas muito reativas. Já as atmosferas quimicamente ativas participam ativamente das reações superficiais, promovendo difusão ou remoção de elementos para modificar as propriedades do componente. É o caso, por exemplo, de processos como cementação, nitretação, boretação e carbonitretação, entre outros.

Para atender a essas diferentes funções, utiliza-se uma ampla variedade de gases, seja de forma pura ou em misturas cuidadosamente formuladas. Entre os mais comuns estão o hidrogênio, nitrogênio, hélio, argônio, amônia, propano, monóxido e dióxido de carbono, metano e butano. Em muitos casos, misturas técnicas como gases endotérmicos e exotérmicos gerados em unidades catalíticas permitem ajustar o potencial de carbono, o grau de dissociação da amônia ou o teor de hidrogênio, definindo as condições exatas da atmosfera. Gases inertes, como argônio e nitrogênio, são especialmente usados para criar ambientes de proteção, prevenindo reações como oxidação ou descarbonetação superficial, que poderiam comprometer a integridade do material.

Em síntese, pode-se dizer que o controle preciso da atmosfera não apenas assegura a preservação das características superficiais das peças tratadas, mas também amplia as possibilidades de engenharia de superfície nos tratamentos térmicos, transformando-a em uma variável de processo tão estratégica quanto a própria temperatura ou o tempo.

2.4.1 Atmosferas protetoras

Durante os tratamentos térmicos convencionais realizados em atmosfera aberta (ao ar atmosférico), a oxidação superficial dos metais é um fenômeno inevitável. Quando expostas a altas temperaturas na presença de oxigênio molecular (O_2) ou vapor d'água (H_2O), as superfícies metálicas sofrem reações químicas espontâneas que levam à formação de óxidos. Esses processos, na maioria das vezes indesejados, podem comprometer a integridade dimensional, a condutividade elétrica, a aderência de revestimentos e as propriedades mecânicas da superfície tratada. A oxidação térmica de um metal M em presença de oxigênio pode ser representada genericamente pela Equação 2.6 por mol de oxigênio. A natureza do óxido formado (tipo, estrutura cristalina e aderência) depende do metal em questão, da temperatura do processo e da composição da atmosfera. Para metais como ferro, alumínio, cromo ou níquel, os óxidos mais comuns são FeO, Fe_3O_4, Fe_2O_3, Al_2O_3, Cr_2O_3 e NiO, cada um com diferentes estabilidades termodinâmicas.

$$\frac{2x}{y}\,M(\text{sólido}) + O_2(\text{gás}) \rightarrow \frac{2}{y}\,M_xO_y \qquad (2.6)$$

A presença de umidade (vapor d'água) na atmosfera de tratamento térmico intensifica a

oxidação, principalmente por meio da reação descrita pela Equação 2.7. Essa reação não apenas contribui para a formação de óxidos, mas também reduz o potencial redutor da atmosfera do forno, acelerando a degradação superficial em muitos casos. O vapor d'água, mesmo em pequenas quantidades, pode atuar como oxidante eficaz em altas temperaturas, sendo particularmente prejudicial em processos longos de recozimento ou normalização.

$$M(\text{sólido})+H_2O(\text{gás})\leftrightarrow MO(\text{sólido})+H_2(\text{gás}) \quad (2.7)$$

A formação de óxidos superficiais durante os tratamentos térmicos pode comprometer severamente o desempenho e a qualidade final das peças metálicas tratadas. Entre os principais malefícios da oxidação em tratamentos térmicos, destacam-se: i) a perda de massa metálica útil por crescimento de camadas de óxidos espessas e não aderentes; ii) alteração nas dimensões da peça, afetando tolerâncias críticas; iii) diminuição da qualidade superficial, prejudicando etapas posteriores como têmpera, nitretação, pintura ou galvanização; iv) deterioração da interface metal/revestimento em componentes submetidos a tratamentos superficiais subsequentes; v) oxidação intergranular e aumento do risco de trincas superficiais, especialmente em ligas sensíveis a tensões térmicas.

A taxa de oxidação de um metal em alta temperatura segue, em muitos casos, uma lei parabólica de crescimento da espessura da camada de óxido (x), que pode ser expressa pela Equação 2.8. Nela, t é o tempo de exposição e k_p é a constante de taxa parabólica, dependente da temperatura. A relação entre k_p e a temperatura (T) segue uma lei do tipo Arrhenius, podendo ser expressa pela Equação 2.9, onde k_0 é um fator pré-exponencial, Q é a energia de ativação para a oxidação e R é a constante universal dos gases. A partir da observação destas duas equações, pode-se afirmar que o aumento da temperatura de tratamento térmico acelera exponencialmente a oxidação, enquanto o tempo, no caso da lei parabólica (Equação 2.8), mais comum na descrição da oxidação de metais em alta temperatura, tem um efeito menor. A espessura do óxido aumenta proporcionalmente à raiz quadrada do tempo. Isso ocorre porque, à medida que a camada de óxido se forma, ela se torna uma barreira difusiva que dificulta o transporte de íons metálicos e de oxigênio, reduzindo progressivamente a taxa de crescimento. Assim, nos estágios iniciais do aquecimento a oxidação é rápida, mas tende a desacelerar com o tempo, até atingir um estado quase estacionário, dependendo da temperatura e da natureza do óxido formado.

$$x^2 = k_p.t \quad (2.8)$$

$$k_p = k_0.\exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2.9)$$

Além da oxidação superficial, outro efeito adverso comum em tratamentos térmicos

conduzidos em atmosferas não controladas é a descarbonetação, que consiste na remoção do carbono presente na superfície de aços e outras ligas ferrosas. Esse fenômeno ocorre quando o material é exposto, em temperaturas elevadas, a atmosferas com excesso de oxigênio ou vapor d'água, que reagem com o carbono dissolvido na fase austenítica, formando dióxido de carbono (CO_2) ou monóxido de carbono (CO), conforme as reações apresentas pelas Equações de 2.10 a 2.12.

$$C_{aço} + O_2 \rightarrow CO_2 \tag{2.10}$$

$$C_{aço} + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO \tag{2.11}$$

$$C_{aço} + H_2O \rightarrow CO + H_2 \tag{2.12}$$

Estas reações são favorecidas termodinamicamente em temperaturas típicas de tratamentos térmicos (acima de 700 °C), especialmente em atmosferas pobres em carbono e com alto potencial oxidante. Como consequência, forma-se uma camada superficial empobrecida em carbono, cuja profundidade depende do tempo e da temperatura de exposição. A cinética da descarbonetação pode ser descrita, de forma simplificada, como um processo de difusão, em que o carbono migra do interior da peça para a superfície para manter o equilíbrio de concentração. Isso compromete diretamente propriedades mecânicas críticas, como dureza, resistência ao desgaste e tenacidade, afetando negativamente o desempenho de componentes tratados termicamente, sobretudo em aços que darão origem a estruturas martensíticas ou bainíticas com teores controlados de carbono.

Por essa razão, a descarbonetação é especialmente indesejada em processos como austenitização, que antecedem tratamentos térmicos como têmpera, austêmpera ou tratamentos superficiais que visam melhorar a resistência ao desgaste. A depender da profundidade e da aplicação, a camada descarbonetada pode demandar remoção por usinagem ou retífica, aumentando custos e tempo de produção.

Para evitar os efeitos deletérios da oxidação e da descarbonetação durante os tratamentos térmicos, é essencial a utilização de atmosferas protetoras, cuja função principal é criar um ambiente termicamente estável e quimicamente controlado ao redor das peças metálicas. Essas atmosferas são planejadas para minimizar ou impedir reações indesejadas entre a superfície metálica aquecida e os constituintes do meio gasoso, atuando como barreiras físicas e químicas contra agentes oxidantes ou redutores de carbono. Uma atmosfera protetora eficaz é aquela que apresenta baixo potencial de oxigênio e umidade, além de composição adequada para manter a estabilidade superficial do metal tratado. Diferentemente das atmosferas reativas, empregadas para modificar deliberadamente a composição da superfície metálica, as atmosferas protetoras

têm como objetivo preservar as propriedades superficiais originais do material.

A eficácia de uma atmosfera protetora depende da pressão parcial de oxigênio (p_{O_2}) e da umidade relativa no interior do forno. Quanto menor a p_{O_2}, menor será a tendência do metal em formar óxidos. Essa condição pode ser obtida com a utilização de gases inertes (como argônio ou nitrogênio) ou com misturas gasosas com comportamento redutor, que contenham quantidades controladas de hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO) ou hidrocarbonetos leves (como metano ou propano), capazes de consumir o oxigênio residual por meio de reações como as exemplificadas nas Equações 2.13 e 2.14. Além disso, a presença de H_2O no ambiente deve ser rigidamente controlada, pois o vapor d'água também é um oxidante ativo em altas temperaturas, podendo gerar tanto oxidação quanto descarbonetação, conforme reações já discutidas.

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O \tag{2.13}$$

$$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2 \tag{2.14}$$

As atmosferas protetoras podem ser classificadas em três categorias principais:

- ✓ Atmosferas inertes: compostas por gases quimicamente neutros, como argônio, hélio ou nitrogênio de alta pureza. Elas são utilizadas principalmente em tratamentos de ligas reativas (como titânio, zircônio, aços, ferros fundidos, ligas de alumínio, ligas de magnésio).
- ✓ Atmosferas redutoras: são misturas gasosas capazes de reagir com o oxigênio e manter um ambiente com baixo potencial oxidante. Um exemplo clássico é a atmosfera baseada em hidrogênio (geralmente diluído em nitrogênio), que além de proteger contra a oxidação, pode favorecer a remoção de óxidos superficiais leves, sendo amplamente utilizada em tratamentos de aços inoxidáveis, ligas de cobre e recozimento de longa duração de aços.
- ✓ Atmosferas comerciais derivadas de geração local: algumas atmosferas protetoras são produzidas por meio de reações em geradores instalados próximos ao forno. É o caso da atmosfera de endogás, obtida por dissociação parcial de gás natural em presença de ar, contendo essencialmente CO, H_2, N_2 e traços de CH_4 e CO_2. Essa mistura é ajustada para manter um equilíbrio entre proteção superficial e segurança operacional. Já o exogás, proveniente da combustão completa de hidrocarbonetos, tem potencial oxidante e raramente é utilizado como atmosfera protetora direta.

Uma alternativa tradicional, embora hoje em dia pouco empregada, consiste na geração de

atmosferas protetoras por meio da passagem de ar ou gases de combustão (*"flue gas"*) por um leito de carvão em brasa. Nessa configuração, o ar introduzido na base do leito promove a combustão parcial do carvão, produzindo uma mistura gasosa rica em dióxido de carbono (CO_2), vapor d'água (H_2O) e nitrogênio (N_2). À medida que essa mistura atravessa as zonas superiores do leito, onde o carvão permanece incandescente, ocorrem reações de redução que convertem CO_2 em monóxido de carbono (CO) e H_2O em hidrogênio molecular (H_2), formando assim uma atmosfera protetora rica em gases redutores. Essa atmosfera é eficaz na prevenção de oxidação e descarbonetação.

Apesar de sua efetividade, essa técnica apresenta sérias limitações que restringem seu uso em ambientes industriais contemporâneos. Dentre os principais entraves estão o alto custo operacional associado ao consumo de carvão de qualidade, a necessidade de supervisão constante, a dificuldade de automação e controle preciso da composição química da atmosfera gerada. Além disso, variações locais de temperatura e composição ao longo do leito podem comprometer a estabilidade do processo térmico. Por esses motivos, essa abordagem tem sido amplamente substituída por sistemas mais modernos de geração de atmosferas, baseados em misturas de gases industriais controladas por sensores e analisadores automáticos. Ainda assim, o método permanece relevante sob o ponto de vista histórico e didático, por ilustrar os princípios fundamentais da geração de atmosferas redutoras.

Além das atmosferas gasosas, o vácuo também se insere no conceito de atmosfera protetora, pois impede que as peças metálicas aquecidas entrem em contato com gases oxidantes ou descarbonetantes. O aquecimento sob vácuo é amplamente utilizado para ligas especiais, componentes de alta precisão e materiais muito reativos, justamente porque elimina a presença de oxigênio e vapor d'água que poderiam comprometer suas propriedades superficiais. Embora o vácuo não forneça um ambiente reativo nem redutor, ele cria um meio extremamente limpo e estável, tornando-se uma alternativa eficaz para evitar oxidação e descarbonetação em processos de alta temperatura.

No entanto, as operações térmicas em vácuo demandam equipamentos específicos, com câmaras herméticas, bombas de alto desempenho e sistemas de controle sofisticados, o que implica em custos de investimento e manutenção significativamente elevados. O ciclo térmico tende a ser mais longo, pois os intervalos de tempo necessários para atingir o nível de vácuo desejado antes do aquecimento, assim como para resfriar as peças sob condições controladas são maiores. Além disso, o resfriamento é geralmente realizado por convecção forçada de gases inertes (como nitrogênio, argônio ou hélio) após o tratamento, exigindo troca de atmosfera e controle preciso da pressão. Sob o ponto de vista da segurança, o risco de implosão da câmara

e a necessidade de vedação eficiente requerem cuidados rigorosos com manutenção e operação. Portanto, embora tecnicamente vantajoso em muitos contextos, o uso de vácuo deve ser justificado por exigências metalúrgicas específicas ou alto valor agregado das peças, sob pena de se tornar economicamente inviável para aplicações convencionais.

De forma geral, pode-se afirmar que a escolha adequada da atmosfera protetora deve considerar uma série de variáveis técnicas e econômicas que impactam diretamente a eficiência do tratamento térmico e a qualidade final do produto. Entre os principais critérios estão: o tipo de material a ser tratado, a temperatura de processo, a duração do ciclo térmico, o tipo de forno utilizado e os requisitos específicos de qualidade superficial da peça. No entanto, além desses aspectos técnico-operacionais, deve-se considerar também o custo e a disponibilidade dos gases empregados.

Atmosferas baseadas em gases nobres, como argônio e hélio, por exemplo, oferecem excelente inércia química, mas apresentam custo significativamente elevado e, em alguns contextos, disponibilidade limitada. Já gases como nitrogênio e hidrogênio são mais comuns na indústria, mas requerem cuidados adicionais em termos de segurança e controle. O uso de misturas geradas localmente (como endogás) pode representar uma alternativa economicamente viável em processos contínuos de larga escala, mas exige investimento em equipamentos de geração e controle.

Dessa forma, o custo dos insumos gasosos (incluindo sua aquisição, geração, armazenamento e controle) constitui um fator relevante na formação do custo total da peça tratada termicamente, especialmente em processos de grande volume ou de longa duração. A decisão sobre a atmosfera mais adequada, portanto, envolve a otimização técnica e econômica do processo, devendo considerar não apenas o desempenho metalúrgico, mas também a viabilidade financeira e a infraestrutura disponível na planta industrial. Em operações industriais modernas, o controle da atmosfera é realizado por meio de sensores de oxigênio, analisadores de gases e sistemas automatizados capazes de monitorar e ajustar continuamente a composição do ambiente interno do forno. Essa integração garante estabilidade, repetibilidade, segurança e previsibilidade ao longo dos ciclos térmicos, permitindo que a escolha da atmosfera protetora atenda simultaneamente às exigências técnicas e econômicas do processo.

2.4.2 Atmosferas reativas

Diferentemente das atmosferas protetoras, cujo objetivo primário é evitar reações químicas indesejadas como a oxidação e a descarbonetação, as atmosferas reativas são deliberadamente

compostas por gases que participam ativamente de reações químicas com a superfície do material durante o tratamento térmico. Essas atmosferas são empregadas quando se deseja promover modificações superficiais controladas nas peças metálicas, como o enriquecimento ou a remoção de determinados elementos, alterando propriedades físico-químicas como dureza, resistência ao desgaste, à fadiga ou à corrosão.

Atmosferas reativas são essenciais em processos termoquímicos como cementação, nitretação, carbonitretação, oxinitretação e boretação, entre outros. Nesses tratamentos, a atmosfera é cuidadosamente formulada para conter espécies gasosas ativas como CO, CO_2, CH_4, NH_3 e H_2, entre outras, cuja interação com o substrato metálico promove a difusão de átomos como carbono e nitrogênio para o interior da matriz metálica.

Por exemplo, na cementação gasosa, utiliza-se uma atmosfera rica em monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos leves (como metano, CH_4), a partir da decomposição térmica de gases carburantes ou da reforma catalítica de gases naturais. A principal reação de interesse é a dissociação do CO na superfície do aço, liberando átomos de carbono para se difundirem para o interior da peça (Equação 2.15). Já na nitretação gasosa, uma atmosfera rica em amônia anidra (NH_3) é empregada. A amônia se decompõe termicamente em hidrogênio e nitrogênio atômico (Equação 2.16), sendo este último o agente ativo responsável pela formação de compostos de nitreto na superfície da liga.

$$2CO + \rightarrow CO_2 + [C] \quad (2.15)$$

$$2NH_3 \rightarrow 3H_2 + 2[N] \quad (2.16)$$

A eficácia desses processos depende de vários fatores, como a composição da atmosfera, temperatura, tempo de exposição, cinética de reação superficial, difusividade dos elementos envolvidos e características metalúrgicas do material. O controle rigoroso da atmosfera reativa é imprescindível para garantir resultados previsíveis, evitar formação de fases indesejadas e assegurar a uniformidade do tratamento. Isso é especialmente crítico em peças com geometria complexa ou com requisitos dimensionais rigorosos. Vale destacar que os detalhes sobre a reação dos gases reativos com a superfície dos materiais, a cinética de difusão dos elementos intersticiais, os efeitos da temperatura, tempo de exposição e pressão parcial dos gases são devidamente aprofundados no Capítulo 10, dedicado exclusivamente aos tratamentos termoquímicos.

A geração dessas atmosferas pode ocorrer por injeção direta de gases técnicos, reforma catalítica, dissociação de amônia ou ainda por geradores dedicados (como os sistemas de produção de endogás, exogás ou misturas sintéticas). A seleção do sistema de geração e da composição gasosa deve considerar critérios técnicos, econômicos e ambientais, bem como

aspectos de segurança, pois muitos dos gases utilizados são inflamáveis, tóxicos ou potencialmente explosivos.

As atmosferas podem ser classificadas, quanto ao seu caráter reacional, em exotérmicas, endotérmicas, ou ainda derivadas da dissociação de compostos gasosos como a amônia. As atmosferas exotérmicas (exogás) são produzidas por combustão parcial de hidrocarbonetos leves (como gás natural, propano ou metano) em presença de ar, seguida da condensação do excesso de vapor d'água. O processo ocorre em geradores dedicados e resulta em misturas contendo proporções variáveis de dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H_2) e metano (CH_4). A razão ar/combustível define o caráter da atmosfera gerada. Uma atmosfera rica em gás combustível (inflamável) é preferida para tratamentos de aços, enquanto uma atmosfera pobre em gás combustível (queima total) é mais indicada para metais não ferrosos. Por conter níveis significativos de CO_2 e H_2O, a atmosfera exotérmica não possui potencial cementante significativo, podendo inclusive promover descarbonetação se não for adequadamente tratada. Para evitar isso, empregam-se processos específicos para depurar a atmosfera exotérmica (*"stripped exothermic gas"*), a qual possui duas variantes principais: i) rica e depurada: 10-13% CO, 12-15% H_2, restante de N_2 (atmosfera redutora, de baixo custo, similar ao gás endotérmico, com capacidade moderada de cementação); ii) pobre e depurada: 0-3% CO, 0-4% H_2, restante de N_2 (atmosfera praticamente inerte, não decarburante, não fuliginosa e segura).

As atmosferas endotérmicas (endogás) são produzidas pela reforma controlada de hidrocarbonetos (como metano ou propano) com uma quantidade estequiométrica de ar, em presença de catalisadores de níquel e sob temperatura elevada (~1075°C). Apesar de exotérmicas, essas reações não geram calor suficiente para manter o processo, exigindo retortas aquecidas externamente, o que justifica a denominação "endotérmica". A composição típica da atmosfera gerada é 20-25% CO, 30-45% H_2, 0,5-1% CH_4 e 0-1% CO_2. A principal vantagem dessas atmosferas é seu alto potencial cementante, amplamente utilizado na cementação gasosa, e carbonitretação de aços. O potencial de carbono pode ser ajustado variando-se a razão gás/ar e monitorando-se a concentração de CO_2 e o ponto de orvalho, que guardam relação inversa com a capacidade cementante da mistura.

A amônia anidra é uma fonte relativamente barata e amplamente disponível para geração de atmosferas ricas em nitrogênio e hidrogênio. Duas estratégias principais são empregadas: i) amônia dissociada (*"cracked ammonia"*) que é obtida pela passagem de NH_3 sobre catalisadores metálicos (Fe a 560 °C ou Ni a 900 °C) e resulta em mistura de 75% H_2 e 25% N_2. É uma atmosfera fortemente redutora e com excelente controle de oxidação superficial, sendo

muito usada em tratamentos nitretantes; ii) amônia por combustão (*"burnt ammonia"*) que é obtida pela oxidação controlada de NH_3 com ar, sobre catalisador a 850°C. Gera uma atmosfera rica em N_2 e vapor d'água. Essas atmosferas são atrativas por possuírem menor custo, oferecerem composição estável e apresentarem baixo risco de explosão.

A eficiência e a confiabilidade dos tratamentos térmicos em ligas metálicas dependem, em grande medida, do controle preciso das atmosferas empregadas durante os processos. Não basta definir uma atmosfera com composição adequada de gases, mas é também necessário garantir sua estabilidade, homogeneidade e integridade ao longo de todo o ciclo térmico. Para tanto, os fornos industriais modernos contam com um conjunto sofisticado de equipamentos que viabilizam a geração, o monitoramento e o ajuste contínuo das atmosferas internas.

Entre os principais dispositivos empregados estão os geradores de atmosfera, responsáveis pela produção *in loco* de gases, bem como controle parcial da temperatura de reação. A esses se somam sistemas de injeção cuidadosamente regulados, com válvulas de controle de vazão, reguladores de pressão, purgadores e linhas de transmissão aquecidas, assegurando a distribuição uniforme dos gases na câmara do forno. Sensores especializados como sondas de oxigênio, analisadores de ponto de orvalho e sensores de potencial de carbono monitoram em tempo real a composição da atmosfera, permitindo ajustes automáticos quando necessário. Esses sistemas são frequentemente integrados a controladores lógicos programáveis (CLPs), conferindo elevada reprodutibilidade e segurança operacional ao processo.

O controle atmosférico inadequado, por outro lado, pode gerar consequências metalúrgicas severas. Entre os defeitos mais comuns estão a oxidação superficial, a descarbonetação da camada externa das peças e a formação de fuligem (*"sooting"*), associada a atmosferas ricas em carbono mal reguladas. Certas ligas metálicas, como as utilizadas nas indústrias biomédica ou aeroespacial, são particularmente sensíveis à presença de impurezas ou à contaminação cruzada, exigindo atmosferas limpas. Além disso, nos tratamentos termoquímicos, a composição gasosa influencia diretamente a cinética das reações de difusão superficial sendo, portanto, determinante para as propriedades mecânicas e tribológicas da camada tratada. Pequenos desvios na concentração de gases ativos ou na razão de dissociação podem comprometer a eficácia do processo, afetando a resistência ao desgaste, à fadiga ou à corrosão das peças.

Diante dessas exigências, a engenharia de controle atmosférico tem evoluído de forma significativa. Indústrias com alto grau de exigência tecnológica como a automotiva, petroquímica, de componentes eletrônicos e biomédicos investem em sistemas de monitoramento cada vez mais precisos. Aplicações como cementação gasosa com controle

automatizado do potencial de carbono, nitretação a plasma com atmosferas eletricamente moduladas e tratamentos a vácuo com *"backfilling"* de gases inertes exemplificam essa sofisticação crescente. Tecnologias emergentes incluem o uso de sensores inteligentes, capazes de interpretar simultaneamente múltiplos parâmetros atmosféricos, e a modelagem computacional do comportamento termodinâmico e cinético das reações gasosas. Essas inovações permitem ciclos térmicos mais curtos, menor consumo de gás, maior repetibilidade e, sobretudo, redução do impacto ambiental que é um fator cada vez mais decisivo no cenário industrial contemporâneo.

REFERÊNCIAS

1. RAJAN, T. V.; SHARMA, C. P.; SHARMA, A. *Heat Treatment: Principles and Techniques*. 2. ed. PHI Learning Private Limited, 2011.
2. RAY, B. C.; PRUSTY, R. K.; NAYAK D. *Phase Transformations and Heat Treatments of Steel.* CRC Press Taylor & Francis Group. 2020.
3. ASTM INTERNATIONAL. *Standard Specification and Temperature-Electromotive Force (EMF) Tables for Standardized Thermocouples*. ASTM E230/E230M-17. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2017.
4. ANSI – AMERICAN NATIONAL STANDARDS INSTITUTE. *Temperature Measurement Thermocouples.* ANSI MC96.1-1982. New York: American National Standards Institute, 1982.
5. INTERNATIONAL ELECTROTECHENICAL COMMISSION. *IEC 60584-1: Thermocouples - Part 1: EMF specifications and tolerances*. Genebra: IEC, 2013.
6. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017 – *Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração*. Rio de Janeiro: ABNT, 2017.
7. NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (NIST). *The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90).* Gaithersburg: U.S. Department of Commerce, 1990.
8. BUREAU INTERNATIONAL DES POIDS ET MESURES (BIPM). *Guide to the Realization of the ITS-90: Metal Fixed Points.* Sèvres: BIPM, 2018.
9. EURAMET. *EURAMET cg-8: Calibration of thermocouples. Version 2.1*. Braunschweig: EURAMET, 2011.
10. POLLOCK, D. D. *Thermocouples: theory and properties*. Boca Raton: CRC Press, 1991.
11. BURNS, G.W.; SCROGER, M. G. *The Calibration of Thermocouples and Thermocouples*

Materials. U.S Department of Commerce – National Institute of Standards and Technology. 1989.

12. PARK, R. M. *Thermocouple Fundamentals.* [S.l.]: Sandia National Laboratories, 1995. 16p.
13. MANDAL, S. K. *Heat Treatment of Steels*. McGraw Hill Education Offices. 2016.
14. GONZÁLEZ, J. I. V.; FERNÁNEZ-GONZÁLES D.; GONZÁLEZ L. F. V. *Physical Metallurgy and Heat Treatment of Steel*. Springer. 2020.
15. NEMENYI, R. *Controlled Atmospheres for Heat Treatment*. Pergamon Press. 1984.
16. ASM INTERNATIONAL. ASM Handbook. *Volume 13A: Corrosion – Fundamentals, Testing and Protection*. Materials Park, OH: ASM International, 2003.
17. PARRISH, G.; HARPER, G. S. *Production Gas Carburising*. Pergamon Press, 1985.
18. ROWAN, O.; KEIL, G. *Gas Carburizing*. ASM Handbook, v.4A, Steel Heat Treating Fundamentals and Processes, p.528-559, 2013.
19. WINTER, K. M.; KALUCKI, J. *Gas Nitriding and Gas Nitrocarburizing of Steels*. ASM Handbook, v.4A, Steel Heat Treating Fundamentals and Processes, p.647-679, 2013.
20. MITTEMEIJER, E. J. *Fundamentals of Nitriding and Nitrocarburizing*. ASM Handbook, v.4A, Steel Heat Treating Fundamentals and Processes, p.619-646, 2013.

EXERCÍCIOS

2.1) O que se entende por Efeito Seebeck? Como este efeito explica o princípio de funcionamento dos termopares?

2.2) O que são as juntas quente e fria de um termopar?

2.3) Um forno de tratamento térmico será operado continuamente até 1100°C em atmosfera oxidante. Quais tipos de termopares seriam mais adequados para esse processo? Justifique sua escolha considerando estabilidade, durabilidade e custo.

2.4) Defina corretamente o que são cabos de extensão e cabos de compensação para termopares.

2.5) Por que é importante posicionar um termopar na superfície e outro no centro de uma peça-teste ao se determinar o seu tempo de encharque? Descreva como se define esse tempo com base nos sinais dos dois sensores.

2.6) Quais normas e métodos são recomendados para calibrar termopares em laboratórios

acreditados? Diferencie os métodos de ponto fixo e comparação com padrão.

2.7) Projete uma linha de tratamento térmico de têmpera convencional para peças automotivas pequenas com elevada demanda de produção e necessidade de boa uniformidade térmica. Qual (ais) tipo (s) de forno (s) você utilizaria e por quê?

2.8) Em fornos de tratamentos térmicos, o que diferencia uma atmosfera protetora de uma atmosfera reativa? Dê exemplos de aplicações para cada uma.

2.9) No contexto dos tratamentos térmicos de ligas metálicas, o vácuo é considerado uma atmosfera? Em quais situações ele é preferido, e quais são seus benefícios e limitações em relação a atmosferas gasosas?

2.10) Imagine que você foi contratado para melhorar o processo de cementação gasosa em uma planta industrial. O tratamento atual apresenta variações de dureza superficial e oxidação em algumas peças. Liste pelo menos três melhorias técnicas possíveis com base nos temas do capítulo, explicando como cada uma pode contribuir para resolver o problema.

Capítulo 3. Sistema Ferro-Carbono e Efeito dos Elementos de Liga

3.1 SISTEMA Fe-C/Fe-Fe_3C

3.1.1 Alotropia do Fe

O ferro (Fe) é um elemento químico classificado como metal de transição, localizado no grupo 8 da tabela periódica, com número atômico 26, massa atômica 55,85g/mol e densidade à temperatura ambiente igual a $7{,}9x10^3 kg/m^3$. Na Figura 3.1 é mostrada uma microestrutura do ferro puro à temperatura ambiente quando observada ao microscópio óptico de luz refletida. Nela, verifica-se uma estrutura policristalina constituída por cristais cúbicos de corpo centrado (CCC).

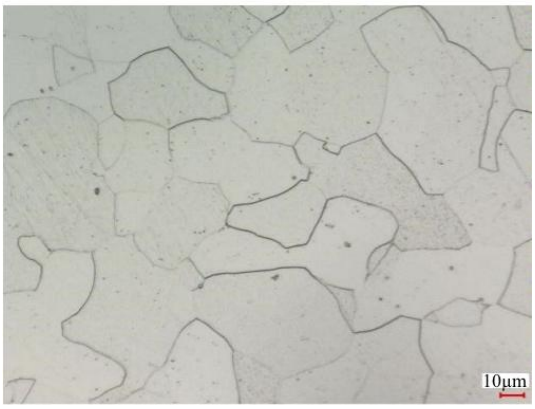


Figura 3.1- Microestrutura do ferro puro observada ao microscópio óptico de luz refletida. Fonte: [1].

Somente três alótropos do Fe ocorrem na natureza, como mostrado no diagrama de fases do Fe puro (Figura 3.2). Quando o Fe se solidifica no resfriamento à pressão de 1atm (temperatura de fusão de ≈1538ºC), ele assume a estrutura cúbica de corpo centrado (CCC - parâmetro do retículo de ≈2,89Å), denominada de Fe(δ), que é estável entre aproximadamente 1538 e 1394ºC. Em um posterior resfriamento, entre aproximadamente 1394 e 912ºC, o Fe tem a estrutura cúbica de face centrada (CFC - parâmetro do retículo de ≈3,57Å), chamada de Fe(γ). Abaixo de aproximadamente 912ºC, o Fe tem novamente a estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC - parâmetro do retículo à temperatura ambiente de ≈2,86Å), chamada de Fe(α). Na Figura 3.2 o ponto triplo onde os três contornos se interceptam, representa uma condição de equilíbrio entre as três fases Fe(α), Fe(γ) e Fe(ε). Para o ferro, a fase hexagonal compacta, Fe(ε), é estável somente a altas pressões, o que justifica a sua alta densidade.

Quando a pressão aumenta, a temperatura de transição Fe(α)→Fe(γ) diminui, enquanto a temperatura de transição Fe(γ)→Fe(δ) aumenta. Como a estrutura cristalina do Fe(γ) é mais

compacta, ela resiste mais à pressão do que o Fe(α) ou Fe(δ) que tem estrutura cristalina mais aberta ou menos densa, e isso explica o aumento da área de estabilização do Fe(γ) com o aumento da pressão.

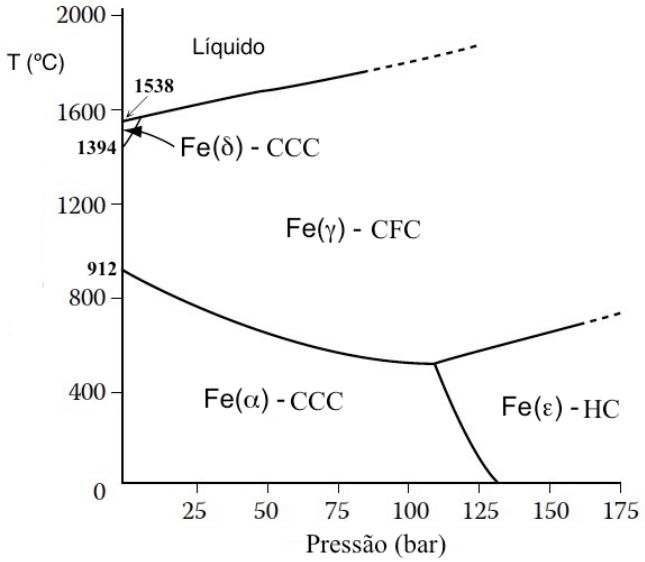


Figura 3.2- Diagrama de fases do Fe a pressões relativamente altas. Fonte: adaptada de [2].

A ferrita, Fe(α), é ferromagnética até a temperatura de ≈768ºC (temperatura de Curie) e torna-se paramagnética acima de 768ºC. Na Figura 3.3 são mostradas as mudanças de fases em um gráfico do volume molar do Fe como uma função da temperatura. Nota-se que a transformação Fe(α)→Fe(γ) é acompanhada por uma redução do volume molar de aproximadamente 1 a 3%, pois o Fe(α) tem uma estrutura menos densa ou menos compacta do que o Fe(γ).

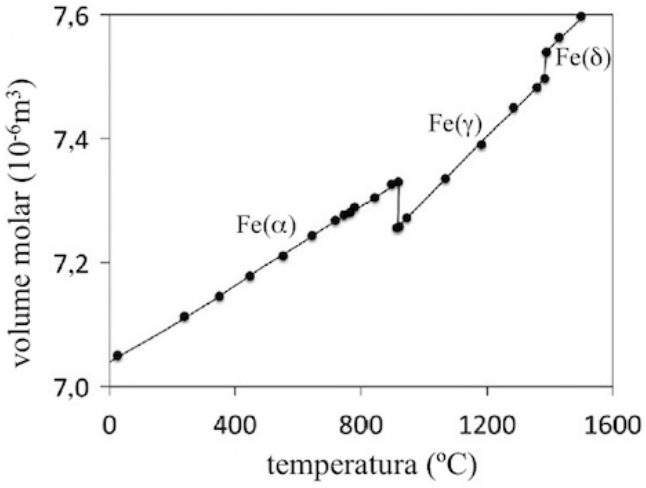


Figura 3.3- Volume molar do Fe puro como uma função da temperatura. Fonte: adaptada de [3].

Ao se considerar que a célula unitária do Fe(α) é constituída por dois átomos, com fator de empacotamento de 0,68, e que a relação entre o parâmetro de rede (a_α) e o raio do átomo de ferro (r) é dada pela Equação 3.1, pode-se calcular o volume molar desta fase por meio da Equação 3.2. De forma semelhante, adotando que a célula unitária do Fe(γ) é constituída por quatro átomos, com fator de empacotamento de 0,74, e que a relação entre o parâmetro de rede (a_γ) e o raio do átomo de ferro (r) é dada pela Equação 3.3, expressa-se por meio da Equação 3.4 o volume molar do Fe(γ). Pode-se, portanto, demonstrar que o volume molar do Fe(γ), para uma faixa de temperatura próxima à de transformação onde o tamanho do átomo de ferro pode ser aproximado como uma constante, é menor do que o do Fe(α) em aproximadamente 1%. Esta anomalia no comportamento de dilatação é um fenômeno físico de grande importância que pode ser utilizado para caracterizar esta transformação alotrópica não apenas no ferro puro, mas também em outras ligas ferrosas.

$$a_\alpha = \frac{4r}{\sqrt{3}} \tag{3.1}$$

$$V_{molar(ccc)} = \frac{V_{cel(ccc)}}{n^o \text{ de átomos}} 6{,}02x10^{23} = \frac{\left(\frac{4r}{\sqrt{3}}\right)^3}{2} 6{,}02x10^{23} = 3{,}7\times10^{24}.r^3 \tag{3.2}$$

$$a_\gamma = 2\sqrt{2}r \tag{3.3}$$

$$V_{molar(cfc)} = \frac{V_{cel(cfc)}}{n^o \text{ de átomos}} 6{,}02x10^{23} = \frac{\left(2\sqrt{2}r\right)^3}{4} 6{,}02x10^{23} = 3{,}4\times10^{24}.r^3 \tag{3.4}$$

3.1.2 Diagrama de fases Fe-C/Fe-Fe_3C

Os aços são ligas Fe-C (com teor ou concentração de C entre 0,008 e ≈2%; % em peso ou % em massa) podendo conter elementos de liga adicionados propositalmente, tais como: Mn, Nb, V, Mo, Cr e Ti, dependendo das propriedades físicas e mecânicas necessárias. Além dos elementos de liga, elementos químicos residuais decorrentes do processo de fabricação, tais como: S, P e Cu, estão presentes e causam efeitos deletérios sobre as propriedades mecânicas. A microestrutura dos aços consiste em um arranjo espacial de agregados de diferentes fases. O tamanho, forma, distribuição, composição e estrutura cristalina das diferentes fases essencialmente controlam as propriedades finais de qualquer aço, incluindo dureza, resistência mecânica, ductilidade, tenacidade e resistência à fluência. O aço é a liga mais versátil entre todas as ligas industriais, pois ela exibe uma grande variedade de microestruturas que possuem diferentes combinações de resistência mecânica e tenacidade.

O controle das transformações entre as estruturas do Fe(γ)-CFC e F(α)-CCC (P=1atm) é uma das mais importantes ferramentas usadas no controle da microestrutura dos aços. Quando outros elementos são adicionados a um sistema inicialmente constituído apenas por átomos de Fe, define-se a formação de uma liga, e uma significativa mudança na estabilidade relativa das diferentes fases acontece em relação ao previsto para o ferro puro. A adição de C ao Fe, por exemplo, causa importantes mudanças na estabilidade relativa das fases do Fe puro e introduz a possibilidade de formação de novas fases.

A definição de uma liga metálica passa pelo conceito de solução sólida. Por exemplo, considerando a definição de aço apresentada, pode-se dizer que em um aço onde o único elemento adicionado seja o carbono, o elemento Fe, majoritário, será o solvente, enquanto o C será o soluto. Como o raio atômico do átomo de C (em média 0,77Å) é muito menor do que o do Fe (em média 1,28Å) e suas características eletrônicas são distintas, os átomos deste soluto irão se posicionar nos interstícios da rede principal formada pelos átomos de ferro, configurando o que é chamado de uma solução sólida intersticial. Para uma dada temperatura e pressão, caso a quantidade de C adicionada supere o volume de interstícios disponíveis, haverá a precipitação de uma fase rica em C que, no equilíbrio, seria a grafita e em condição metaestável, um carboneto de ferro denominado cementita (Fe_3C). Algo semelhante acontece com átomos como N e B que também serão denominados elementos de liga intersticiais.

Por outro lado, caso elementos como Mn, Cr, Ni entre outros sejam adicionados ao aço, eles não ocuparão os interstícios, mas sim substituirão átomos de Fe na estrutura cristalina, sendo chamados, portanto, de elementos substitucionais. Isso acontece porque estes elementos possuem raio atômico relativamente grande e, por também serem metais de transição, possuem características eletrônicas similares à do Fe. Desta forma, o menor aumento possível de energia livre de Gibbs na solução sólida acontecerá caso eles ocupem uma posição anteriormente ocupada por um átomo de Fe. O conceito de solubilidade também é válido para os elementos substitucionais de forma que quanto maior o raio atômico do átomo, menor será a sua solubilidade. Isso, por exemplo, explica porque elementos como Nb e Ti são adicionados em quantidades muito pequenas aos aços. Enquanto Mn, Cr e Ni são adicionados em quantidades da ordem de unidades ou dezenas de pontos percentuais para que seus efeitos sejam significativos em solução sólida, Nb e Ti muitas vezes são adicionados em ppm devido à sua baixíssima solubilidade. Neste contexto, enquanto Mn, Cr e Ni, por exemplo, são chamados de elementos de liga, Nb e Ti geralmente são apontados como elementos microligantes.

Considerando o fenômeno de alotropia do ferro (solvente) como uma função da temperatura e que a solubilidade dos átomos de soluto não será a mesma a depender da estrutura cristalina

estável, torna-se de fundamental importância compreender como a temperatura afeta a solubilidade, assim como os efeitos combinados de temperatura e concentração de soluto influenciam os campos de estabilidade das fases. Para este fim, é usual que inicialmente se descreva um dos casos mais simples possível, ou seja, um sistema constituído apenas por átomos de Fe e C.

Neste contexto, na Figura 3.4 são mostrados o diagrama de fases Fe-Fe_3C (linhas contínuas) e o diagrama de fases Fe-C ou Fe-grafita (linhas tracejadas). O diagrama Fe-Fe_3C não é um diagrama de fases de equilíbrio, mas na verdade é um diagrama de fases metaestável, porque a cementita (Fe_3C) é uma fase metaestável. Após um período muito longo, com demanda de muita energia, a cementita irá se decompor em fases mais estáveis: ferro + grafita ($Fe_3C \rightarrow 3Fe+C$). Contudo, uma vez que a cementita é formada ela permanecerá indefinidamente um composto à temperatura ambiente e, para fins práticos, ela pode ser tratada como uma fase estável.

Como a formação de grafita nos aços é difícil, o diagrama de fases Fe-Fe_3C é mais pertinente para entender o processamento e os tratamentos térmicos aplicados aos aços. Nos **ferros fundidos,** o alto teor de C (maior que ≈2%) e a usual adição de altos teores Si promovem a formação de grafita e o seu estudo é normalmente baseado no diagrama de fases Fe-C ou no diagrama ternário Fe-C-Si.

No diagrama de fases da Figura 3.4 o teor de C se estende até 6,67%, que é a porcentagem em peso de carbono na cementita (Fe_3C). Desde que os aços e ferros fundidos têm teores de carbono menores que 6,67%, o restante do diagrama com 6,67 a 100% de C não tem interesse na engenharia.

O carbono, devido ao fenômeno de alotropia conforme explicado, forma uma série de soluções sólidas com o ferro. Isso é evidenciado por meio dos campos monofásicos mostrados na Figura 3.4: ferrita-α, austenita-γ e ferrita-δ. Contudo, percebe-se que a solubilidade do carbono no ferro é limitada. Na ferrita (estrutura cristalina CCC) a solubilidade máxima de carbono é muito pequena, aproximadamente 0,022% a 727ºC e à temperatura ambiente a solubilidade é extremamente pequena: ≈0,008%. Na austenita (estrutura cristalina CFC) a solubilidade do carbono máxima é ≈2,1% a 1147ºC. A solubilidade do carbono na austenita é aproximadamente 100 vezes maior do que na ferrita. O diagrama Fe-Fe_3C evidencia que o carbono à temperatura ambiente está essencialmente na cementita ($Fe_3C=\theta$), que tem estrutura cristalina ortorrômbica (a=0,50837nm, b=0,67475nm e c=0,45165nm) com uma estequiometria de 12 átomos de Fe para cada 4 átomos de C na célula unitária.

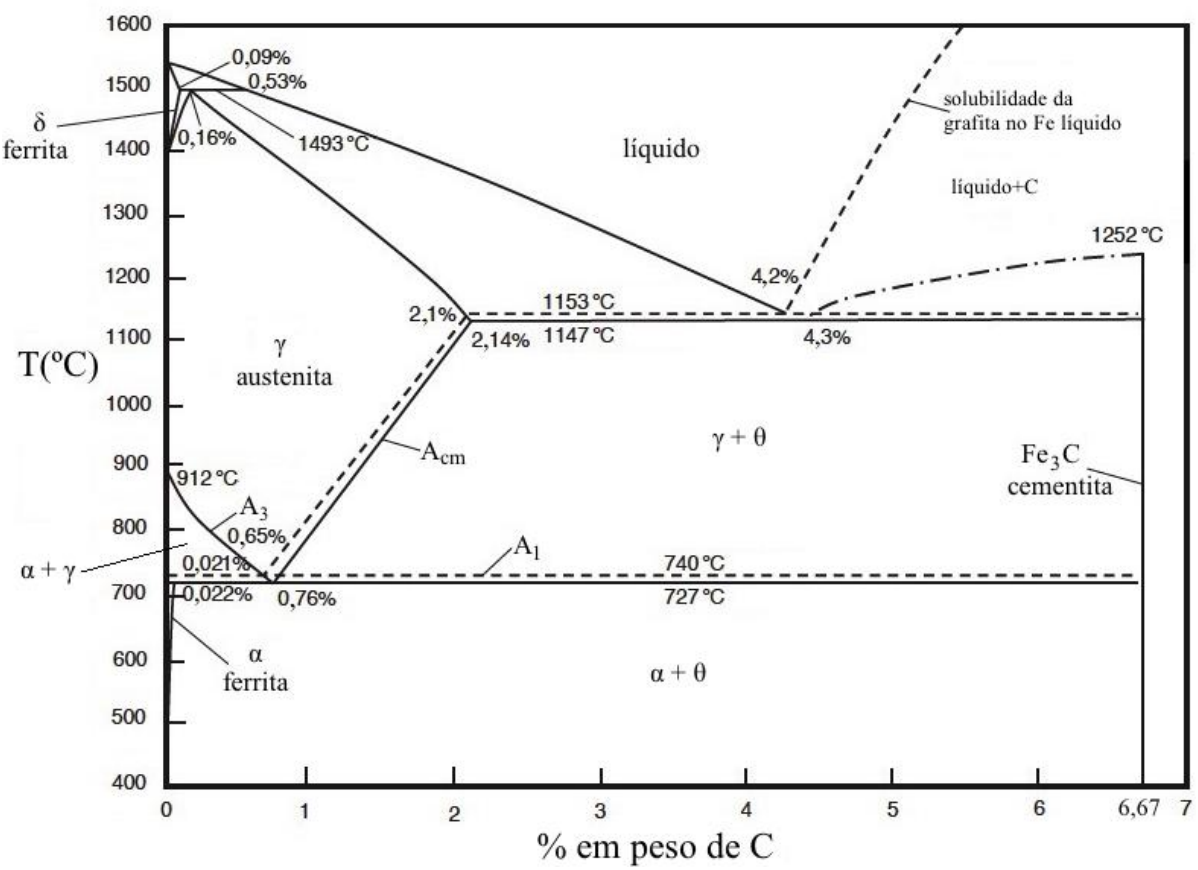


Figura 3.4- Diagramas de fases Fe-Fe_3C (linha contínua) e Fe-C (linha tracejada). Cementita - Fe_3C = θ. Fonte: adaptada de [4].

O diagrama Fe-Fe_3C apresenta três transformações invariantes (%C =%W de C):

- ✓ a transformação peritética que ocorre a ≈1493ºC (ℓ – líquido):

$$\ell(0{,}53\%C)+\delta(0{,}09\%C)\leftrightarrow\gamma(0{,}16\%C)$$

- ✓ a transformação eutética que ocorre a ≈1147ºC e a mistura das fases oriunda da transformação é denominada de **ledeburita** (ℓ – líquido):

$$\ell(4{,}3\%C)\leftrightarrow\gamma(2{,}14\%C)+\theta(6{,}67\%C)$$

- ✓ a transformação eutetoide que ocorre a ≈727ºC e a mistura das fases oriunda da transformação é denominada de **perlita**:

$$\gamma(0{,}76\%C)\leftrightarrow\alpha(0{,}022\%C)+\theta(6{,}67\%C)$$

3.1.3 Solubilidade do carbono na ferrita e na austenita

A principal diferença entre as estruturas da ferrita e da austenita nos aços e as fases correspondentes às estruturas no ferro puro é a introdução de átomos de carbono que, conforme já apresentado, irá se comportar como um soluto intersticial. Os raios atômicos do Fe e do C são 1,28Å e 0,77Å (1Å=10^{-10}m), respectivamente. Existem dois tipos de vazios ou interstícios

que podem tornar-se sítios para átomos de C nas estruturas CCC e CFC: interstícios octaédricos e tetraédricos. Nas Figuras 3.5 e 3.6 são mostrados os sítios octaédricos e tetraédricos nas estruturas CFC e CCC, respectivamente. Um átomo de C tem 6 átomos de Fe vizinhos mais próximos se o sítio é octaédrico e 4 se o sítio é tetraédrico.

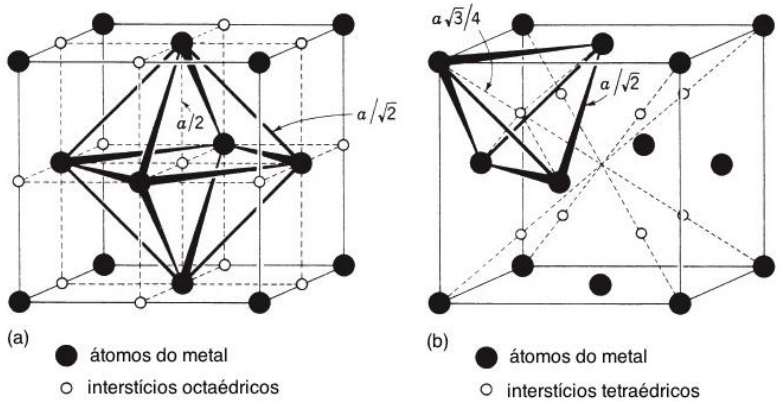


Figura 3.5- Interstícios: a) octaédricos e b) tetraédricos na estrutura CFC. Fonte: adaptada de [5].

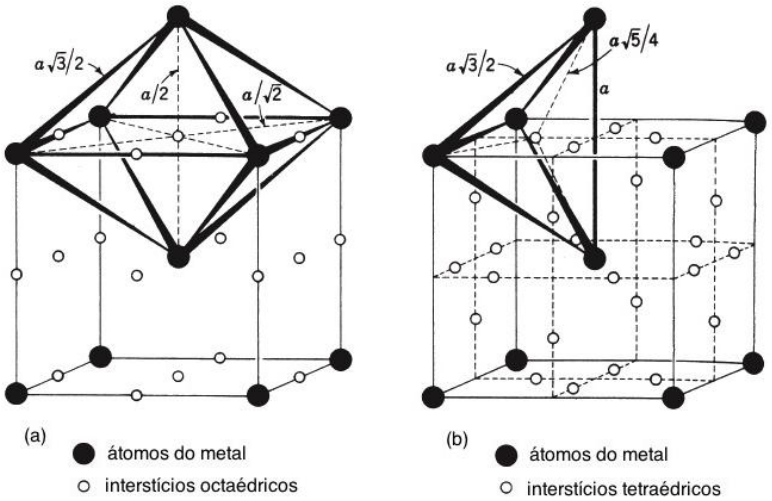


Figura 3.6- Interstícios: a) octaédricos e b) tetraédricos na estrutura CCC. Fonte: adaptada de [5].

Supondo que os átomos de Fe são esféricos, na austenita o sítio octaédrico poderia acomodar um átomo com raio de 0,52Å e o sítio tetraédrico poderia acomodar um átomo com um raio de 0,28Å, sem que houvesse significativa deformação do reticulado cristalino. O raio dos átomos de C é 0,77Å e eles são, portanto, mais prontamente acomodados nos sítios octaédricos, apesar de alguma expansão do retículo ser requerida.

Na ferrita, os sítios intersticiais são muito menores, o que explica a baixa solubilidade do C na ferrita. O sítio tetraédrico na ferrita poderia acomodar um átomo intersticial com raio de 0,35Å e o sítio octaédrico acomodaria um átomo com raio de 0,19Å, sem significativa deformação do retículo cristalino. Os sítios octaédricos na ferrita, contudo, não são simétricos

(Figura 3.6) e um átomo de carbono iria deslocar somente dois átomos distantes de **a/2** e não aqueles distantes de $\mathbf{a}/\sqrt{2}$. Assim, os átomos de C preferem os sítios octaédricos na ferrita, porém às custas de uma deformação do retículo muito maior do que aquela verificada na estrutura da austenita.

Considerando que a deformação dos reticulados cristalinos tanto da austenita quanto da ferrita implicam no deslocamento dos átomos de ferro de suas posições de menor energia (poço de potencial), na média, haverá um aumento da energia livre de Gibbs da estrutura com a introdução de átomos de C como soluto. Além disso, haverá também um aumento da resistência à deformação plástica localizada (dureza), configurando o que é denominado mecanismo de endurecimento por solução sólida nos aços. Ao se comparar duas ligas ferrosas com diferentes teores de carbono, sendo elas: Fe-0,1%C-0,8%Mn e Fe-0,5%C-0,8%Mn, para a faixa de temperatura em que a ferrita e a austenita coexistem em equilíbrio, a Figura 3.7 ilustra que, devido a aspectos vibracionais, rotacionais e pelo fato da estrutura CFC acomodar melhor os átomos de carbono em solução sólida, com menor deformação do reticulado, sua energia livre é sempre menor do que a da ferrita para a faixa de temperatura em que coexistem. Além disso, é possível observar que o aumento da concentração de carbono, gerando a deformação do reticulado, aumenta tanto a energia livre de Gibbs da ferrita quanto da austenita.

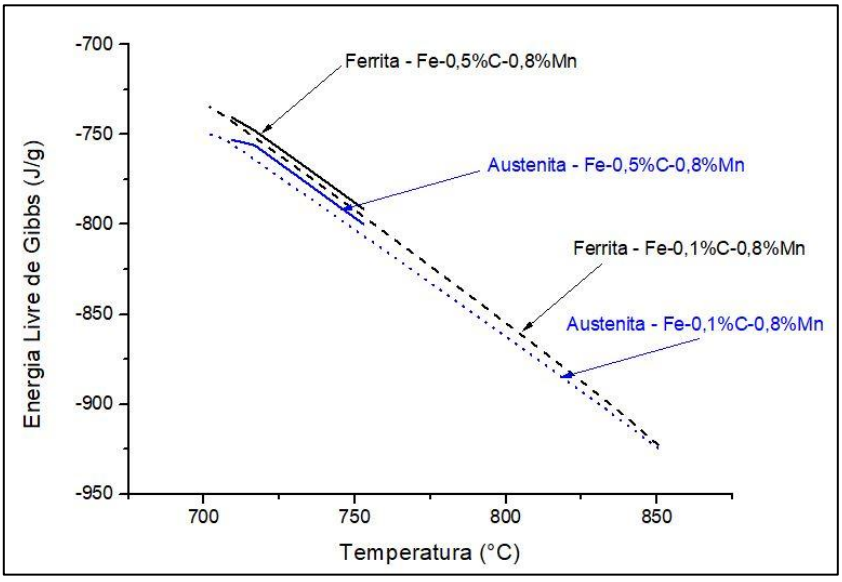


Figura 3.7- Energias livres de Gibbs das fases ferrita e austenita em função da temperatura em que coexistem; calculadas por simulação computacional no equilíbrio por meio de CALPHAD para as ligas Fe-0,1C-0,8Mn e Fe-0,5C-0,8Mn (% em peso). Fonte: autor.

Nota-se que com o aumento do teor de C de 0,1% para 0,5%, há um aumento mais significativo da energia livre da austenita. Isso se dá devido à maior solubilidade do carbono

nessa fase. Por exemplo, a 720°C, para a liga com 0,1% em peso de carbono, a concentração deste elemento em solução sólida na ferrita, considerando condições de equilíbrio, é de apenas 0,010% enquanto na austenita é de 0,59%. Para a liga com 0,5% em peso de carbono, estas concentrações nas respectivas fases, na mesma temperatura, são 0,013% e 0,71%. Portanto, percebe-se um incremento mais significativo na austenita; porém, ainda assim, mantendo sua energia livre menor do que a da ferrita. Além destes aspectos, a Figura 3.7 também destaca que com o aumento do teor de carbono, há uma diminuição da faixa de temperatura onde ferrita e austenita coexistem de forma estável. Isto sinaliza que, termodinamicamente, a adição deste elemento ao aço favorece a estabilidade da austenita.

3.1.4 Temperatura críticas

Como indicado na Figura 3.4, existem três temperaturas de transformações, frequentemente denominadas como temperaturas críticas, que são importantes nas transformações de fases em aços. A **temperatura A_1** é a temperatura eutetoide (727ºC), que é a curva de contorno entre o campo $\alpha+\theta$ e o campo $\alpha+\gamma$ ou $\gamma+\theta$. A **temperatura A_3** é a temperatura de início de transformação da austenita em ferrita no resfriamento e para o Fe puro seu valor é ≈912ºC. A linha A_3 representa o contorno entre os campos $\alpha+\gamma$ e γ. Similarmente, a **linha A_{cm}** é o contorno entre os campos γ e $\gamma+\theta$. Algumas vezes A_1, A_3 e A_{cm} são escritas como Ae_1, Ae_3 e Ae_{cm}, respectivamente (**e**=equilíbrio).

As temperaturas críticas são sensíveis à composição química do aço e às taxas de aquecimento e resfriamento. Aquecimentos relativamente rápidos possibilitam menos tempo para a difusão e tendem a aumentar as temperaturas críticas acima daquelas associadas ao equilíbrio. Por outro lado, resfriamentos relativamente rápidos tendem a abaixar as temperaturas críticas. Os efeitos das taxas de aquecimento ou resfriamento são definidos por um novo conjunto de temperaturas críticas designadas por Ac (Ac_1, Ac_3 e Ac_{cm} para aquecimento) e Ar (Ar_1, Ar_3 e Ar_{cm} para resfriamento). A terminologia vem do francês: letra **c** para "*chauffant*" (aquecimento) e **r** para "*refroidissant*" (resfriamento). Estes conjuntos de temperaturas críticas são mostradas esquematicamente na Figura 3.8.

Geralmente as temperaturas críticas para um dado aço são determinadas experimentalmente por análise térmica, dilatometria e outras técnicas. Contudo, algumas fórmulas empíricas, mostrando os efeitos de elementos de liga sobre as temperaturas críticas, têm sido obtidas por análise de regressão linear múltipla de uma grande quantidade de dados experimentais. Entre as várias equações existentes, aquelas formuladas por Andrews [6] são as mais adotadas

(Equações 3.5 e 3.6), pois existe uma boa concordância entre as temperaturas críticas calculadas e as observadas, A_1 e A_3 para aços com teor em peso de C variando entre 0,08 e 1,4%.

$$A_1(°C)=723-10,7Mn-16,9Ni+12,1Si+16,9Cr+290As+6,38W \quad (3.5)$$

$$A_3(°C)=910-203\sqrt{C}-30Mn-20Cu-15,2Ni+44Si-11Cr-700P +31,5Mo+104V+460Al+120As+6,38W \quad (3.6)$$

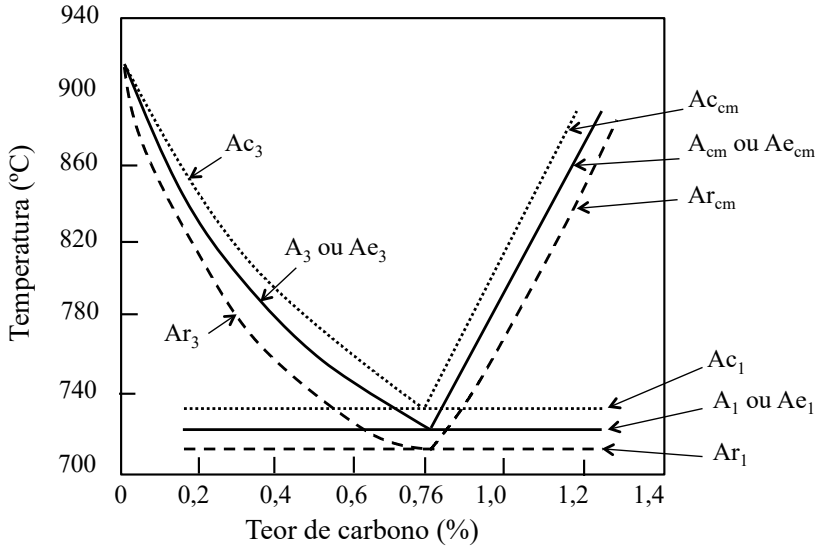


Figura 3.8- Temperaturas críticas no resfriamento (Ar), aquecimento (Ac) e equilíbrio (A) em aços. Taxa de aquecimento e resfriamento de 0,125ºC/min. Fonte: adaptada de [5].

Deve-se destacar que quando um autor define equações para determinação das temperaturas críticas como função da composição química do aço, geralmente eles limitam faixas de composição e de taxas de aquecimento ou de resfriamento para as quais a equação possa ter aplicabilidade. Conforme descrito, pelo fato destas equações serem obtidas por meio de regressões lineares múltiplas, a partir de um determinado volume de dados experimentais coletados para uma família específica de aços, a sua validade estatística é restrita. Nesse contexto, é sempre muito importante que, ao selecionar uma equação para utilização, se avalie se a composição química do aço a ser estudado, assim como as condições de processamento reais, estão dentro dos parâmetros definidos pelo proponente da equação. Por exemplo, Kunitake e Katou [7], propuseram as Equações 3.7 e 3.8 para a determinação das temperaturas Ac_1 e Ac_3, respectivamente, para aços que atendam à seguinte especificação química: $0,25\% \leq C \leq 0,45\%$, $0,7\% \leq Mn \leq 1,2\%$, $0,6\% \leq Si \leq 3,1\%$, $0,8\% \leq Cr \leq 2,9\%$, $0,2\% \leq Mo \leq 0,9\%$, $V \leq 0,4\%$. Segundo os autores, esta equação terá boa aderência, caso a taxa de aquecimento utilizada seja baixa.

$$Ac_1(°C)=754,83-32,25C-17,76Mn+23,32Si+17,3Cr+4,51Mo+15,62V \quad (3.7)$$

$$Ac_3(°C)=920,21-394,75C-14,40Mn+54,99Si+5,77Cr+24,49Mo+83,73V \quad (3.8)$$

3.1.5 Microestruturas previstas pelo diagrama Fe-Fe_3C

a) Aços

Dependendo do conteúdo de carbono, os aços são denominados de eutetoide (%C=0,76), hipoeutetoide (%C<0,76) e hipereutetoide (0,76<%C<2,1).

Quando o **aço eutetoide** é aquecido a uma temperatura de austenitização e mantido por um período suficiente, a sua microestrutura torna-se austenita homogênea (ponto K da Figura 3.9). Sob um resfriamento muito lento, em condições próximas do equilíbrio, a microestrutura mantém-se austenítica até uma temperatura imediatamente acima da temperatura eutetoide A_1 (ponto K_1 da Figura 3.9). Na temperatura eutetoide, a austenita transforma-se em perlita (mistura de ferrita e cementita com morfologia de lamelas alternadas), que estando incorporadas na perlita são chamadas de ferrita eutetoide e cementita eutetoide. A uma temperatura imediatamente abaixo da eutetoide, ponto K_2, a microestrutura é somente perlita.

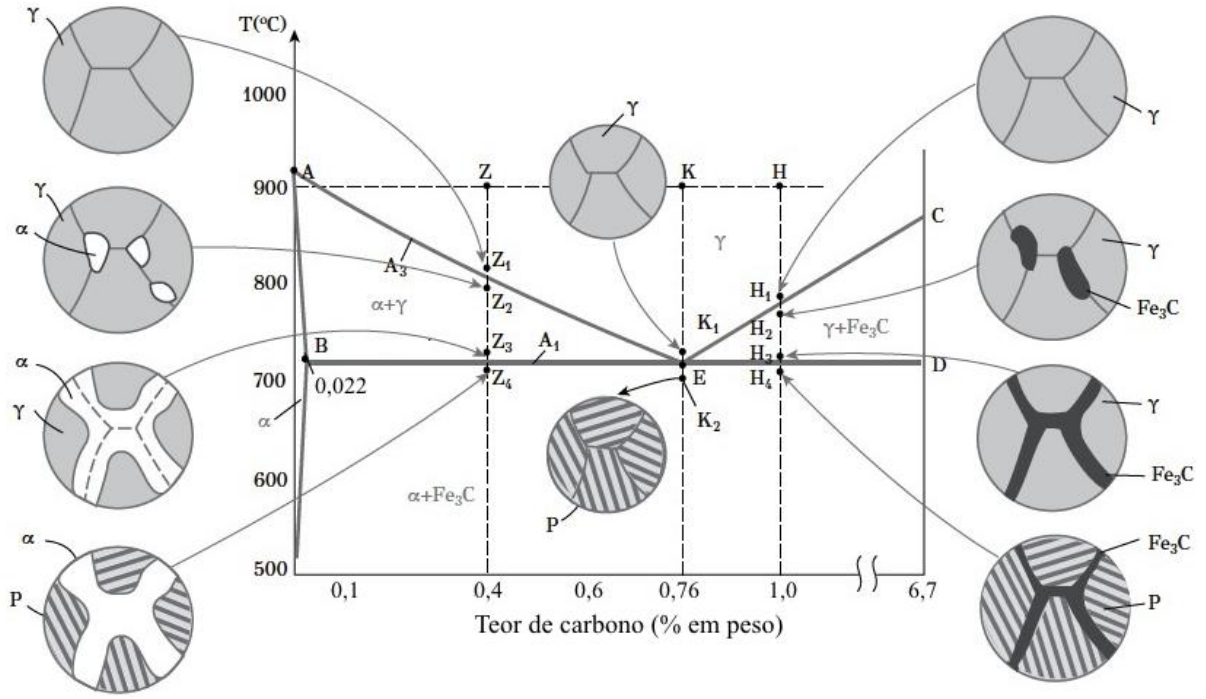


Figura 3.9- Seção do diagrama Fe-Fe_3C com as respectivas microestruturas esquemáticas durante o resfriamento de equilíbrio de aços eutetoide, hipoeutetoide e hipereutetoide. Fonte: adaptada de [8].

Na Figura 3.10 é mostrada a microestrutura de um aço eutetoide. A perlita não é uma fase, mas sim uma mistura de ferrita (α) e cementita ($Fe_3C=\theta$), ou seja, um constituinte. A perlita se forma pelo crescimento cooperativo de ferrita e cementita e, em seções bidimensionais, a perlita parece consistir em lamelas alternadas dessas fases. As quantidades (frações em massa) das fases presentes na perlita podem ser determinadas pela regra da alavanca na temperatura A_1:

$$f_{\alpha}^{eut} = \frac{6,67-0,76}{6,67-0,022} 100 \approx 89\% \quad e \quad f_{\theta}^{eut} \approx 11\% \tag{3.9}$$

onde f_{α}^{eut} e f_{θ}^{eut} são as quantidades de ferrita e cementita na perlita, respectivamente.

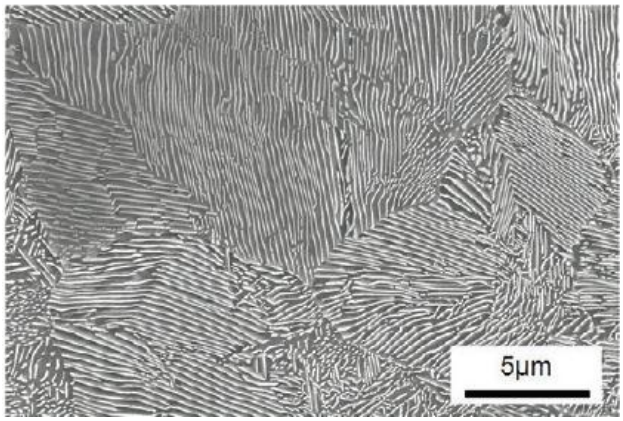


Figura 3.10- Perlita lamelar em um aço eutetoide. Microscopia eletrônica de varredura. Fonte: [9].

Considere um **aço hipoeutetoide** com c=0,4%C resfriado lentamente a partir de 900ºC (ponto Z na Figura 3.9). No ponto Z_1, acima da temperatura A_3, o aço é 100% austenítico. No resfriamento, abaixo da temperatura A_3, a austenita transforma-se em ferrita, como mostrado esquematicamente no ponto Z_2. A nucleação da ferrita ocorre preferencialmente nos contornos de grãos da austenita. Durante o resfriamento do ponto Z_2 para o ponto Z_3, dentro do campo bifásico $\alpha+\gamma$, a quantidade da ferrita aumenta, enquanto a austenita remanescente é enriquecida em carbono. O teor de carbono na austenita segue a linha AE do diagrama de fases da Figura 3.9 e o enriquecimento da austenita em carbono é devido a rejeição, por difusão, desse soluto para austenita com o crescimento da ferrita (solubilidade do C na ferrita é muito menor do que na austenita). A uma temperatura imediatamente acima de A_1 (ponto Z_3) a microestrutura consiste em ferrita e austenita com composição eutetoide (ponto E). No ponto Z_3 as quantidades das fases são:

$$f_{\alpha}^{pro} = \frac{0,76-0,4}{0,76-0,022} 100 \approx 49\% \quad e \quad f_{\gamma} \approx 51\% \tag{3.10}$$

onde f_{α}^{pro} e f_{γ} são as quantidades de ferrita proeutetoide ou primária (formada antes da transformação eutetoide) e austenita, respectivamente.

No posterior resfriamento lento para uma temperatura imediatamente abaixo da temperatura A_1, ponto Z_4, a austenita remanescente com composição eutetoide se transforma em perlita. A microestrutura no ponto Z_4 é constituída de 49% de ferrita proeutetoide e 51% de perlita. Os aços hipoeutetoides são caracterizados pela microestrutura ferrita + perlita. Na Figura 3.11 são mostradas as microestruturas de dois aços hipoeutetoides com diferentes

concentrações de carbono e observa-se que o aumento da %C resulta em uma maior quantidade de perlita na microestrutura final.

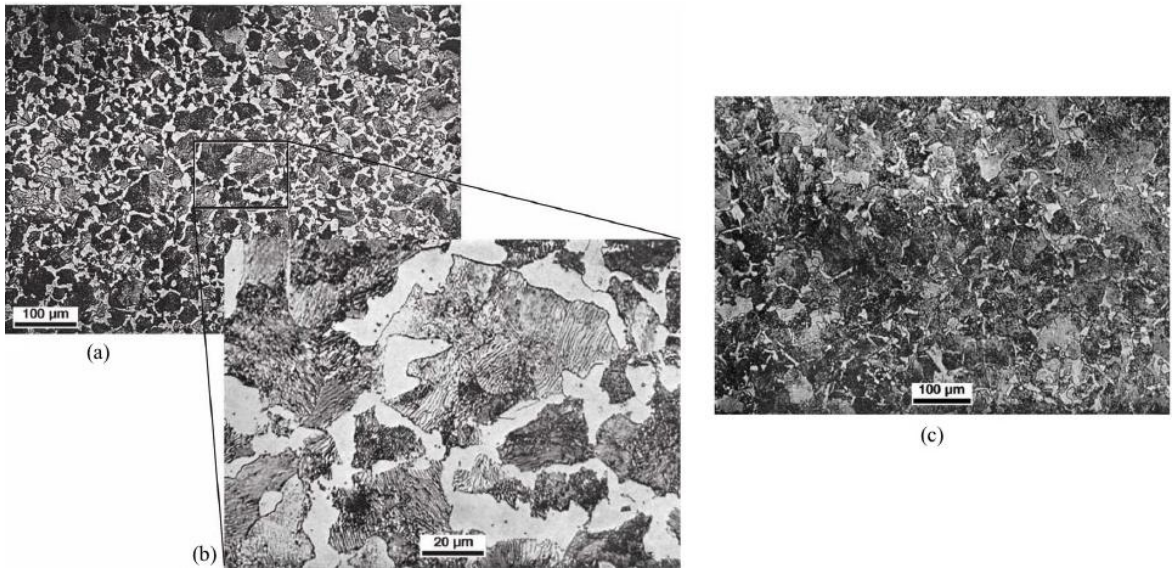


Figura 3.11- Aços hipoeutetoides resfriados lentamente do campo austenítico: a) 0,5%C; b) região ampliada; c) 0,7%C. Ferrita proeutetoide formada nos contornos de grãos (regiões claras). Fonte: [10].

Considere o resfriamento lento de um **aço hipereutetoide** com 1,0%C a partir de 900ºC (ponto H na Figura 3.9). Até o ponto H_1 a microestrutura do aço é completamente austenítica e durante o resfriamento abaixo da temperatura A_{cm} (linha CE) ocorre a precipitação da cementita nos contornos de grãos da austenita (denominada cementita proeutetoide ou primária), como esquematizado na Figura 3.9 no ponto H_2. Durante o resfriamento lento do ponto H_2 até H_3 (campo bifásico $\gamma+\theta$) a quantidade de cementita aumenta e a concentração de carbono na austenita remanescente diminui, seguindo a linha CE do diagrama de fases da Figura 3.9. A uma temperatura imediatamente acima de A_1 (ponto H_3) a microestrutura consiste em cementita e austenita com composição eutetoide (ponto E). No ponto H_3 as quantidades das fases são:

$$f_\theta^{pro} = \frac{1\text{-}0,76}{6,67\text{-}0,76} 100 \approx 4\% \quad \text{e} \quad f_\gamma \approx 96\% \tag{3.11}$$

onde f_θ^{pro} e f_γ são as quantidades de cementita proeutetoide ou primária (formada antes da transformação eutetoide) e austenita, respectivamente.

No posterior resfriamento lento, para uma temperatura imediatamente abaixo da temperatura A_1, ponto H_4, a austenita remanescente com composição eutetoide transforma-se em perlita. A microestrutura no ponto H_4 é constituída por 4% de cementita proeutetoide e 96% de perlita. Os aços hipereutetoides são caracterizados pela microestrutura cementita + perlita (Figura 3.12).

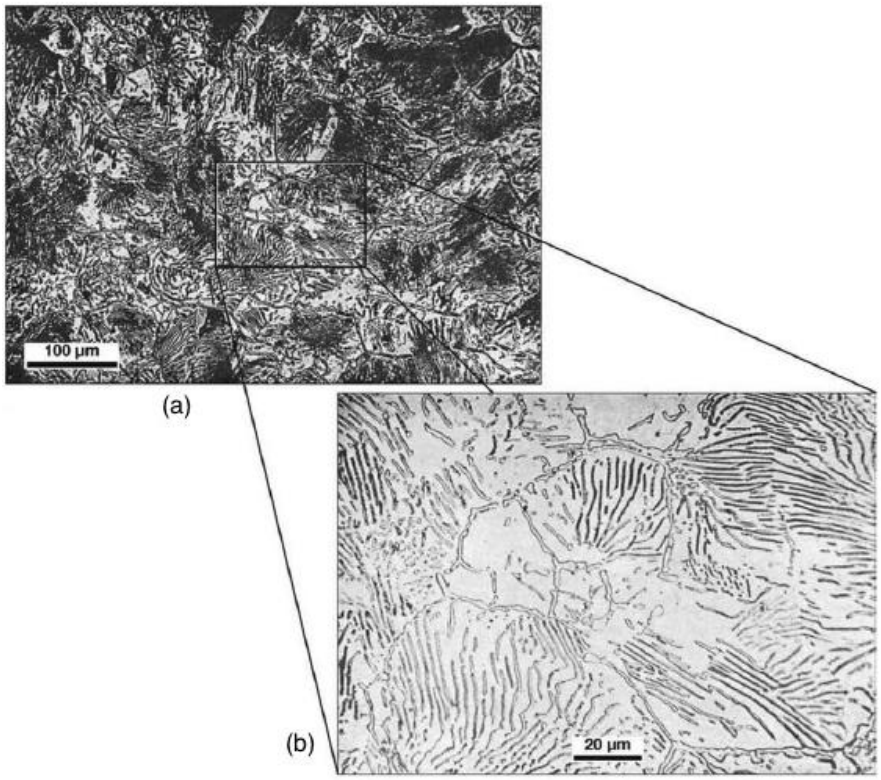


Figura 3.12- a) Rede de cementita em um aço hipereutetoide resfriado lentamente do campo austenítico; b) região ampliada. Fonte: [10].

As propriedades mecânicas dos microconstituintes em condições de resfriamento lento estão listadas na Tabela 3.1. A ferrita é uma fase dúctil e com resistência mecânica relativamente baixa. A cementita é um carboneto muito duro e frágil. O aço com a microestrutura perlítica, que contém ≈11% de cementita proeutetoide, tem uma maior resistência mecânica.

Tabela 3.1- Valores aproximados das propriedades dos microconstituintes dos aços [11]

Microconstituinte	LR* (Mpa)	Al** (%)	Dureza Brinell
Ferrita	340	≈40	90
Perlita	830	≈10	250-300
cementita	30	0	540

* LR – limite de resistência à tração ** alongamento em 2" (50,8mm)

Na Figura 3.13a são mostradas as quantidades das fases (frações em massa calculadas usando a regra da alavanca) proeutetoides (ferrita e cementita) e do constituinte perlita em uma temperatura logo abaixo de 727°C em função do teor de carbono (% em peso). Para os aços hipoeutetoides observa-se que a quantidade de ferrita é máxima para teores de carbono baixos e que à medida que o teor de carbono no aço aumenta a quantidade de perlita na microestrutura aumenta até o máximo de 100% para a composição eutetoide de 0,76%C. Os aços

hipereutetoides têm uma quantidade muito baixa de cementita proeutetoide e sempre uma elevada quantidade de perlita, principalmente próximo do teor mais utilizado nesses aços que é 1,0%C.

Na Figura 3.13b são mostradas variações das propriedades mecânicas medidas em tração, limite de escoamento (LE), limite de escoamento (LR) e redução de área (RA), em função do teor de carbono em aços comuns resfriados lentamente. Observa-se que o aumento da quantidade de perlita no aço (devido ao aumento do teor de carbono) acarreta uma diminuição na ductilidade (medida pela redução de área em %) e um aumento nos limites de escoamento e de resistência.

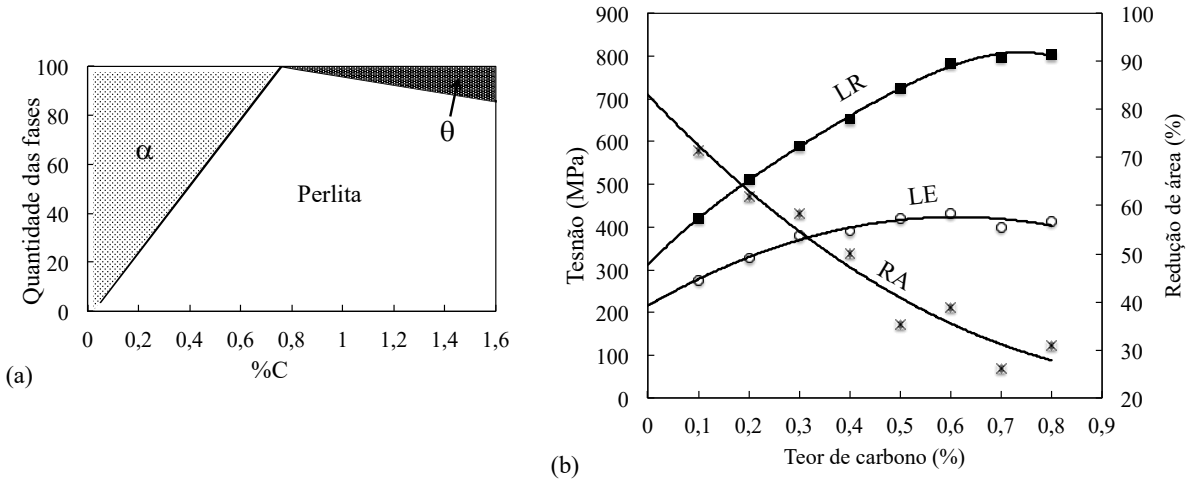


Figura 3.13- a) Efeito do teor de carbono sobre as quantidades das fases proeutetoides e perlita (calculadas pela regra da alavanca); b) propriedades mecânicas de aços carbono resfriados lentamente. Fonte: dados de [12].

b) Ferros fundidos

Do diagrama de fases Fe-Fe_3C define-se o ferro fundido como uma liga Fe-C cujo teor de carbono é maior que 2,1%. Dependendo do teor de carbono a liga é denominada de eutética (%C=4,3), hipoeutética (2,1<%C<4,3) e hipereutética (%C>4,3). Os ferros fundidos podem ser divididos em dois importantes grupos com base na natureza do carbono presente em sua microestrutura: - ferros fundidos brancos (carbono está na forma combinada como cementita); - ferros fundidos cinzentos (carbono está presente na forma livre como grafita). Usualmente o teor de carbono nos ferros fundidos varia de 2,2 a 4,5%.

Os ferros fundidos têm baixa temperatura de fusão e baixa ductilidade. O ferro fundido líquido é mais fluido, menos reativo com o ar e com os materiais dos moldes. Os ferros fundidos têm um custo relativamente baixo quando comparados com os aços.

Devido à influência do Si na liga Fe-C, principalmente sob o aspecto microestrutural e de propriedades mecânicas, o ferro fundido é usualmente considerado uma liga ternária Fe-C-Si,

com o teor de Si variando de 1 a 3%. Embora o diagrama de fases Fe-C-Si seja necessário para um estudo apropriado das transformações de fases que ocorrem nos ferros fundidos**, uma visão simplificada usando o diagrama metaestável Fe-Fe_3C pode ser útil, pois permite descrever as possíveis microestruturas que podem ser formar nos ferros fundidos brancos.**

A **liga eutética** com teor de carbono de 4,3% é a liga com menor temperatura de fusão (temperatura de 1147ºC). Ao resfriar a liga eutética (teor de carbono dado pela linha vertical X na Figura 3.14) verifica-se que a liga se solidifica formando um constituinte denominado de ledeburita, constituído de um fundo de cementita com 6,67%C e glóbulos de austenita contendo ≈2,1%C.

Continuando o resfriamento, o teor de carbono na austenita diminui (curva A_{cm}) até a temperatura A_1=727ºC. Abaixo de A_1 a austenita transforma-se em perlita. À temperatura ambiente a ledeburita será constituída de glóbulos de perlita em um fundo de cementita, como mostrado na Figura 3.15.

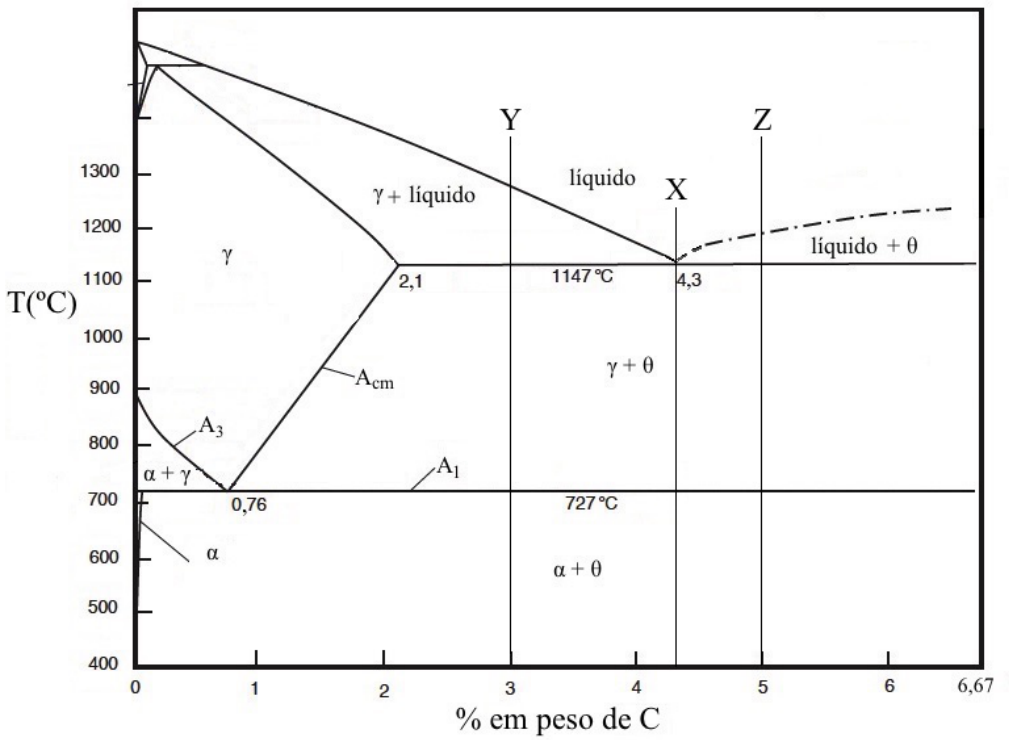


Figura 3.14- Diagrama de fases Fe-Fe_3C com indicação das ligas eutética (X), hipoeutética (Y) e hipereutética(Z). Fonte: adaptada de [4].

Suponha uma liga **hipoeutética** com 3%C, linha Y na Figura 3.14, resfriada da fase liquida. Quando a temperatura atinge a curva *liquidus* ocorre a formação dos primeiros cristais de austenita. Com o resfriamento a quantidade de austenita aumenta e os teores de carbono na austenita e no líquido aumentam. Na temperatura eutética o líquido com composição eutética

se transforma em ledeburita e abaixo dessa temperatura a microestrutura é constituída de dendritas de austenita e ledeburita (glóbulos de austenita em um fundo de cementita). Com o resfriamento lento, a austenita isolada e a austenita da ledeburita terão seu teor de carbono reduzindo (curva A_{cm}) até que a temperatura de 727ºC seja atingida. Na temperatura A_1 a austenita (isolada e presente da ledeburita) se transforma em perlita. À temperatura ambiente a microestrutura do ferro fundido branco hipoeutético será constituída de dendritas de perlita envolvidos por ledeburita (constituída de glóbulos de perlita sobre um fundo de cementita) (Figura 3.16).

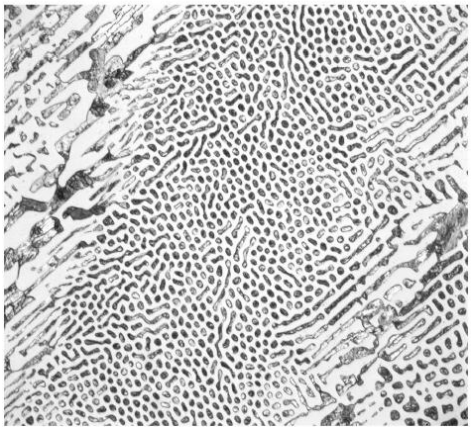


Figura 3.15- Ledeburita em ferro fundido branco (Fe-4%C-0,3%Si-0,16%Mn-0,91%Cr). Fundo claro de cementita e pequenas regiões escuras de perlita Amplificação: 500X. Fonte: [13].

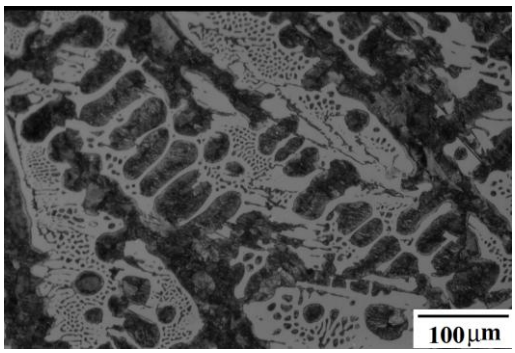


Figura 3.16- Microestrutura do ferro fundido branco hipoeutético (Fe-3,6%C-0,1%Si): dendritas de perlita áreas escuras maiores) envolvidas por ledeburita. Fonte: [14].

Considere uma liga **hipereutética** com 5%C, linha Z na Figura 3.14, resfriada da fase líquida. Entre as curvas *liquidus* e *solidus* tem-se cristais alongados de cementita e o líquido, cuja composição diminui com o resfriamento até a composição eutética. Na temperatura eutética o líquido se transforma em ledeburita e a microestrutura abaixo dessa temperatura é constituída de ledeburita (glóbulos de austenita em um fundo de cementita) e cristais alongados de cementita. Com o resfriamento lento, a austenita da ledeburita terá seu teor de carbono diminuindo (curva A_{cm}) até que a temperatura de 727ºC seja atingida. Nessa temperatura a

austenita da ledeburita se transforma em perlita. À temperatura ambiente a microestrutura do ferro fundido branco hipereutético será constituída de cristais de cementita alongados envolvidos por ledeburita (constituída de glóbulos de perlita sobre um fundo de cementita) (Figura 3.17).

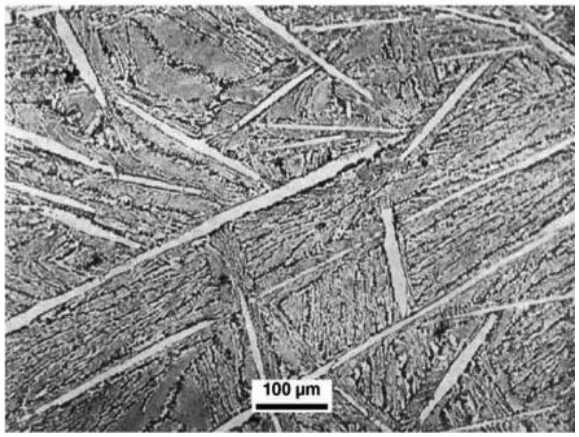


Figura 3.17- Microestrutura do ferro fundido branco hipereutético: cristais de cementita alongados em uma matriz de ledeburita. Fonte: [10].

Para entender a natureza do comportamento na solidificação dos ferros fundidos e o efeito do Si, considere a seção vertical do diagrama ternário Fe-Fe_3C-Si para 2%Si (valor próximo do teor de Si em muitos ferros fundidos; Figura 3.18). Comparando as Figuras 3.4 e 3.18 verifica-se que a adição de Si muda significativamente a composição eutetoide, a composição eutética e o limite de solubilidade do carbono na austenita para teores mais baixos de carbono. O Si também muda as temperaturas eutetoide e eutética de valores únicos no sistema binário Fe-Fe_3C para um intervalo de temperatura no sistema ternário (devido ao grau de liberdade extra na regra das fases de Gibbs com a adição do Si).

Além do efeito do Si em deslocar o ponto eutético para teores mais baixos de carbono, uma outra característica importante desse elemento, fundamental na formação da microestrutura e propriedades mecânicas, refere-se a sua tendência grafitizante do ferro fundido. O Si é um agente catalítico que permite o carbono livre aparecer na microestrutura. Alta temperatura e a presença de Si acima de 1% acelera a dissociação da cementita, que pode ser escrita como:

$$Fe_3C \rightarrow 3Fe\ (\text{austenita}) + C\ (\text{grafita}) \qquad (3.12)$$

Para simplificar a avaliação do efeito do Si e do P nos ferros fundidos sem elementos de liga, define-se o termo carbono equivalente (CE):

$$CE = \%C + \frac{1}{3}(\%Si + \%P) \qquad (3.13)$$

Por exemplo, para uma liga com 2,3%Si verifica-se que o ponto eutético é deslocado para

aproximadamente 3,5% (Figura 3.18) e o carbono equivalente é ≈4,3%. Assim, o ferro fundido com 3,5% de C e 2,3% de Si comporta-se como uma liga eutética e apresenta à temperatura ambiente, teoricamente, uma microestrutura ledeburítica.

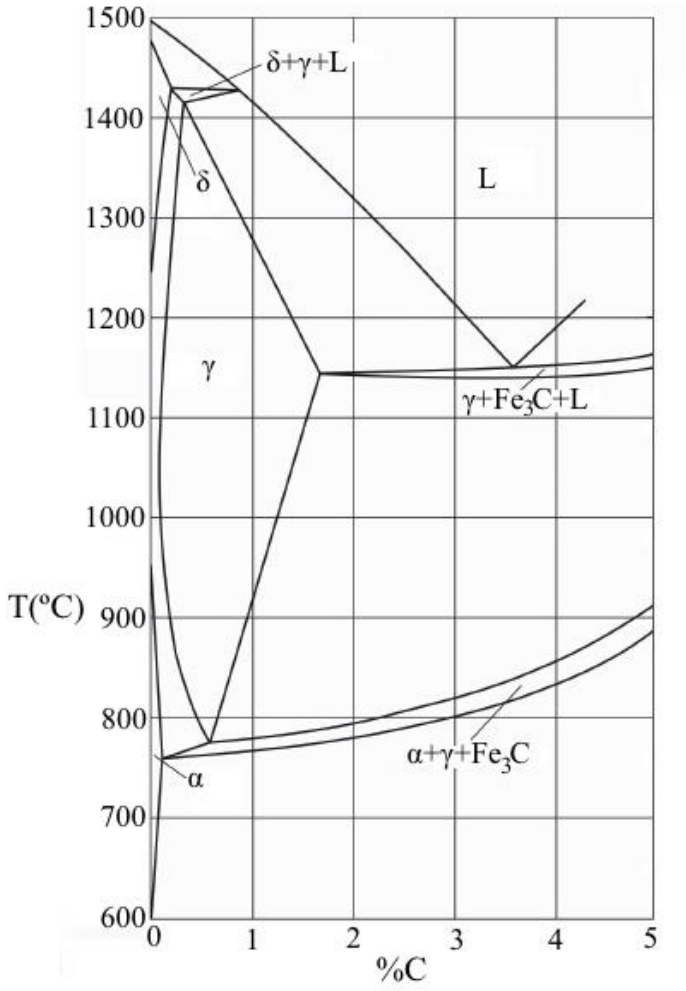


Figura 3.18- Seção vertical do sistema Fe-Fe_3C-Si em 2%Si. Fonte: adaptada de [15].

Dois fatores são importantes na determinação da microestrutura do ferro fundido: a composição química e a taxa de resfriamento. O C e o Si são os elementos que mais influenciam a microestrutura: o C determina a quantidade de grafita que pode se formar e o Si é o elemento essencialmente grafitizante, ou seja, favorece a decomposição da cementita. O Si, independentemente do teor de C, pode favorecer a formação do ferro fundido branco (carbono está na forma combinada como cementita) ou do ferro fundido cinzento (carbono está presente na forma livre como grafita). Para altas taxas de resfriamento (como em peças com seções finas) não há tempo para a decomposição da cementita, de modo que, dependendo dos teores de C e Si, pouca ou nenhuma grafitização ocorre e há uma tendência de formar ferro fundido branco. Baixas taxas de resfriamento ocorrem em peças com seções espessas, aumentando a

possibilidade de formação de grafita.

Uma alta taxa de resfriamento e um baixo teor de carbono equivalente favorece a formação do ferro fundido branco, enquanto uma baixa taxa de resfriamento e um alto teor de carbono equivalente promove a formação do ferro fundido cinzento.

3.1.6 Limitações do diagrama de fases Fe-Fe_3C

O diagrama de fases Fe-Fe_3C representa o comportamento dos aços em condições de quase-equilíbrio (metaestável), quando o resfriamento ocorre em taxas extremamente lentas, o que para fins práticos, como nos tratamentos térmicos, é inviável. Além disso, os elementos de liga que são adicionados aos aços modificam as faixas de temperaturas em que ocorrem as transformações estruturais dos aços.

Em condições fora do equilíbrio, que é a prática, o fator tempo passa a ser uma variável importante. Um resfriamento fora do equilíbrio pode ocasionar a formação de fases em temperaturas diferentes daquela prevista no diagrama Fe-Fe_3C e a existência à temperatura ambiente de constituintes que não aparecem no diagrama, como a martensita e a bainita. Em condições fora do equilíbrio, as transformações de fases são descritas pelos diagramas TTT (Transformação-Tempo-Temperatura) e TRC (Transformação no Resfriamento Contínuo), que serão descritos no capítulo 4.

3.2 EFEITO DOS ELEMENTOS DE LIGA COMUNS NOS AÇOS

Os elementos de liga, basicamente os solutos substitucionais, são adicionados aos aços com o intuito de modificar a microestrutura e propriedades. As fases encontradas no sistema binário Fe-Fe_3C/Fe-C permanecem em aços complexos, mas é necessário avaliar os efeitos que os elementos de liga têm sobre a formação e propriedades dessas fases.

Os solutos substitucionais podem afetar as transformações de fases e estabilidades das fases nos aços. Eles afetam as energias livres de Gibbs das fases, um efeito termodinâmico que se aplica a todas as transformações de fases independentemente dos mecanismos atômicos da transformação. O segundo efeito é cinético e tende a ser mais complexo, porque é dependente dos mecanismos atômicos envolvidos em qualquer transformação de fase, sendo o efeito restrito às transformações reconstrutivas (difusionais), porque não existe partição de átomos substitucionais nas transformações de cisalhamento.

Os elementos de liga são adicionados aos aços por diversas razões, tais como: - aumentar a resistência mecânica e a dureza; - reduzir distorção no processo de têmpera; - prover uma tenacidade melhorada para um dado nível de dureza; - aumentar resistência à corrosão e à

abrasão; - aumentar a resistência e dureza a altas temperaturas; - melhorar as propriedades magnéticas.

Conforme já apresentado, o carbono e o nitrogênio são exemplos importantes de elementos de liga intersticiais nos aços. Em particular, os átomos de carbono em solução sólida na ferrita (Feα - estrutura cristalina CCC) têm uma maior influência sobre as propriedades mecânicas do ferro do que os elementos de liga substitucionais. Na Figura 3.19a é mostrado que uma pequena adição de carbono no ferro puro, menor que sua solubilidade limite, aumenta o limite de escoamento (ou tensão de escoamento) à temperatura ambiente. Por outro lado, os elementos de liga substitucionais em solução sólida, tais como: Si, Cu, Mn, Mo, Ni, Al e Cr, são menos efetivos como endurecedores da ferrita (Figura 3.19b).

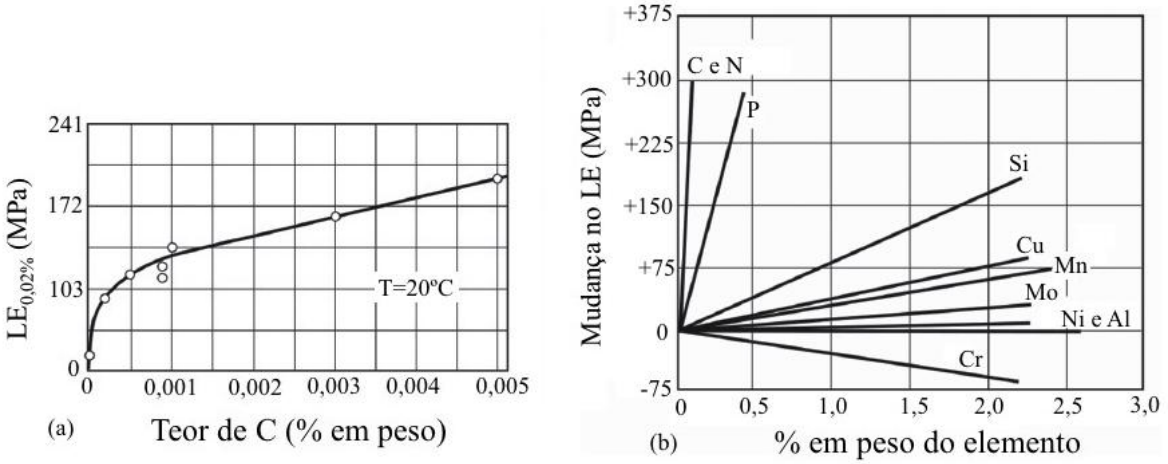


Figura 3.19- a) Influência de pequenas quantidades de carbono dissolvido no Fe sobre o aumento do limite de escoamento medido a 0,02% de deformação plástica ($LE_{0,02\%}$); b) efeito dos elementos em solução sólida sobre as mudanças no limite de escoamento de aços ferríticos de baixo carbono. Fonte: adaptada de [12].

3.2.1 Efeito sobre os campos das fases α e γ

Os elementos de liga podem ser divididos em dois grupos baseados nas suas influências sobre os diagramas de fases:

- ✓ **Elementos estabilizadores ou formadores da austenita (γ-gêneos)**: alargam (ou abrem) o campo da fase austenita e promovem a formação da austenita em uma grande faixa de composição e temperatura. Principais elementos: Ni, Mn, Co, C e N.
- ✓ **Elementos estabilizadores ou formadores da ferrita (α-gêneos)**: contraem (ou fecham) o campo da fase austenita e promovem a formação da ferrita em uma grande faixa de composição e temperatura. Principais elementos: Si, Al, Ti, V, Mo, Cr, B e W.

O efeito dos elementos de liga sobre os campos de fases da ferrita e austenita está associado com a estrutura cristalina dos elementos de liga e com a deformação que eles geram no reticulado cristalino do ferro. Em princípio, pode-se afirmar que elementos de liga com

estrutura CFC em seu estado puro não estabilizam a ferrita e, da mesma maneira, nenhum elemento de liga CCC estabiliza a austenita.

Baseado na adição dos elementos de liga, os diagramas de fases binários podem ser divididos em quatro categorias [3,5,16].

Tipo 1 (campo da fase γ aberto). Os elementos de liga, tais como: Mn, Ni e Co, expandem a faixa de temperatura para a austenita estável, pela diminuição da temperatura de transformação $\gamma \rightarrow \alpha$ (as temperaturas A_1 e A_3 são reduzidas) e aumento da temperatura de transformação $\gamma \rightarrow \delta$ (Figura 3.20a). Ambos, Mn e Ni, se adicionados em altas concentrações, eliminam completamente o campo de estabilidade da fase α e tem-se à temperatura ambiente a fase γ. Mn e Ni são elementos de liga essenciais para a obtenção de aços austeníticos.

Tipo 2 (campo da fase γ expandido). O C e N são os mais importantes elementos deste grupo. Cu, Zn e Au têm similar influência. O campo da fase γ é expandido, mas sua faixa de existência ainda é limitada pela formação de compostos (Figura 3.20b). A expansão do campo γ pelo C e N é a base dos tratamentos térmicos dos aços, permitindo a formação de solução sólida homogênea (austenita) contendo até ≈2,0% de C ou ≈2,8% de N.

Tipo 3 (campo da fase γ fechado). Neste grupo os elementos de liga restringem a faixa de temperatura para a austenita estável, favorecendo a expansão do campo ferrítico. O campo austenítico apresenta-se totalmente circundado pela região ferrítica (Figura 3.20c). Os elementos de liga deste grupo favorecem a formação da ferrita. Si, Al, Be e P fazem parte deste grupo, além dos elementos que são fortes formadores de carbonetos, tais como: Cr, Ti, V, Mo e W. Estes elementos são muito importantes, por exemplo, para a fabricação de aços inoxidáveis ferríticos de alto desempenho.

Tipo 4 (campo da fase γ contraído). O B é o elemento de liga mais importante deste grupo, junto com os elementos formadores de carbonetos: Ta, Nb e Zr. O campo da fase γ se contrai fortemente, ocorrendo a formação de compostos intermetálicos ou constituintes outros que não as soluções sólidas de Fe(γ) e Fe(α) (Figura 3.20d). O boro é um elemento que está ao lado do carbono na tabela periódica, possuindo, portanto, algumas características físicas semelhantes, como a afinidade pelos átomos de ferro que o levam a formar boretos de ferro. O B é um elemento que forma solução sólida intersticial nos aços. Porém, como ele possui raio atômico muito superior ao do carbono, uma vez em solução sólida, ele promove grande deformação no reticulado cristalino, aumentando a energia livre de Gibbs da austenita e restringindo o seu campo de estabilidade. Quando seu teor supera o limite de solubilidade na austenita, o excesso precipita como boretos de ferros, geralmente nos contornos de grãos austeníticos.

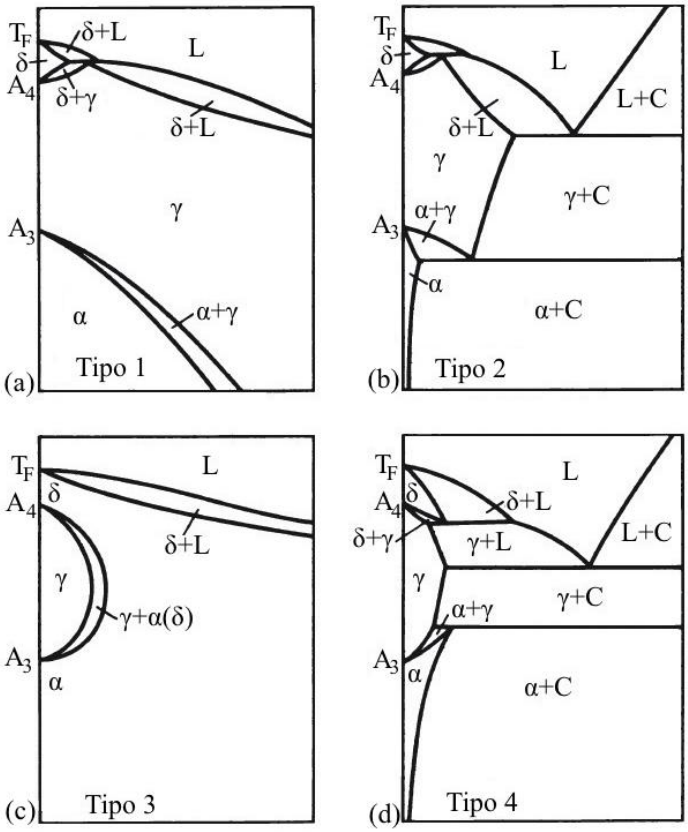


Figura 3.20- Diagramas de fases ferro-elementos de liga: a) Tipo 1: campo γ-aberto; b) Tipo 2: campo γ-expandido; c) Tipo 3: campo γ-fechado; d) Tipo 4: campo γ-contraído. Fonte: adaptada de [16].

3.2.2 Efeito sobre a composição e temperatura eutetoide

Uma medida do efeito de um elemento de liga no diagrama Fe-Fe_3C é se a temperatura eutetoide (727ºC) é elevada ou abaixada pela adição de um elemento de liga. Os elementos estabilizadores da austenita abaixam a temperatura eutetoide e, portanto, expandem a faixa de temperatura na qual a austenita é estável. Na Figura 3.21 é mostrado o efeito de alguns elementos de liga substitucionais sobre o diagrama Fe-Fe_3C: o aumento da quantidade de vários elementos de liga substitucionais acarreta mudança na temperatura eutetoide e a diminuição na concentração de carbono na austenita de composição eutetoide. A adição de elementos de liga reduz a solubilidade do carbono na austenita e desloca o ponto eutetoide para a esquerda no diagrama de fases. Por consequência, pode-se obter em um aço com teor de carbono menor que 0,76% uma microestrutura completamente perlítica.

A Figura 3.22, por exemplo, ilustra microestruturas completamente perlíticas em aços com diferentes teores de carbono. Na Figura 3.22a nota-se uma microestrutura típica de um aço eutetoide utilizado na fabricação de trilhos ferroviários com teor de carbono de 0,76%, conforme esperado. A Figura 3.22b mostra uma microestrutura semelhante, no entanto, para

um aço com teor de carbono de 0,69% e, portanto, abaixo do clássico eutetoide (0,76%). Isso aconteceu, pois, o aço ilustrado pela Figura 3.22b, também de aplicação ferroviária, possui adições de 1,3% de Mn e de 0,6% de Si que deslocaram a sua composição eutetoide para menores teores de carbono.

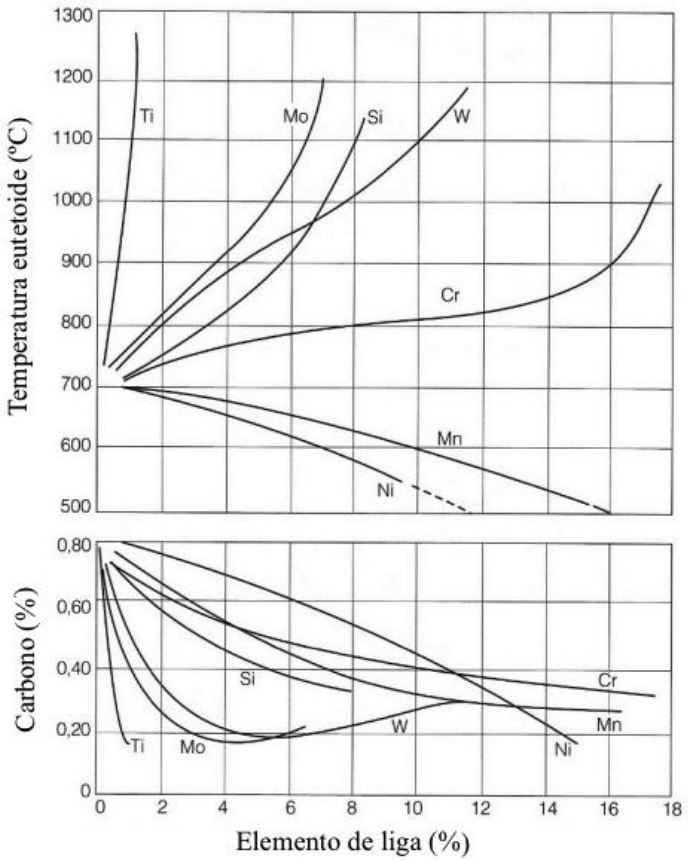


Figura 3.21- Efeito dos elementos de liga substitucionais sobre a temperatura eutetoide e a concentração de carbono eutetoide no aço. Fonte: adaptada de [16].

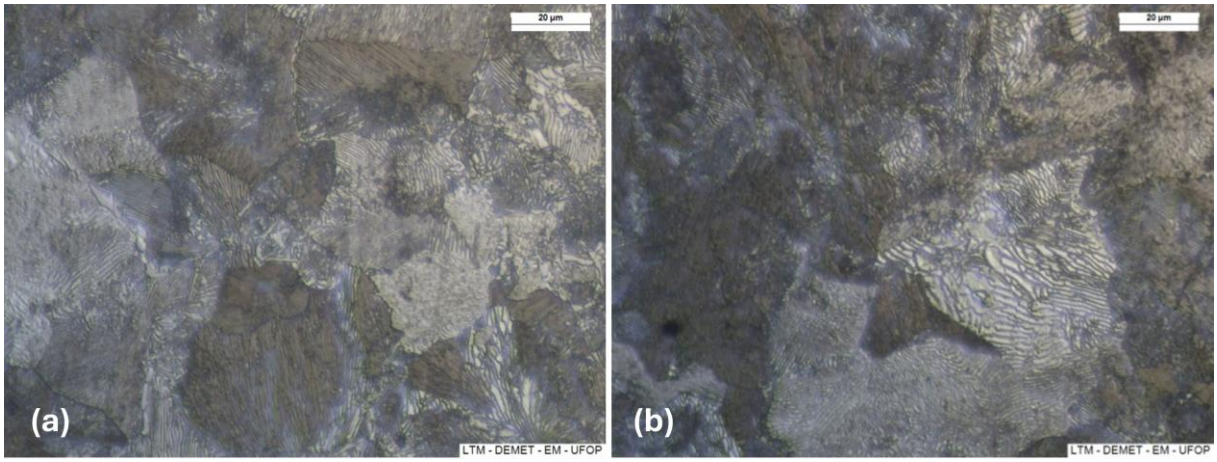


Figura 3.22- Micrografias ópticas ilustrando microestruturas completamente perlíticas para aços com: (a) 0,76% de C; (b) 0,69% de C, mas com adições de 1,3% de Mn e 0,6% de Si (% em peso), quando resfriados lentamente. Fonte: autor.

O efeito dos elementos de liga Mn e Cr sobre o campo austenítico é mostrado na Figura 3.23, que representa as seções dos diagramas ternários Fe-C-Mn e Fe-C-Cr. Verifica-se que o aumento no teor de Mn diminui a temperatura eutetoide, bem como do teor de carbono na austenita de composição eutetoide. O Cr contrai o campo austenítico, tendendo a tornar o aço quase que inteiramente ferrítico. Verifica-se que o aumento no teor de Cr acarreta um aumento na temperatura eutetoide e uma diminuição no teor de carbono da austenita de composição do eutetoide. Observa-se que o campo austenítico contrai à medida que o teor de Cr aumenta e ≈20%Cr é requerido para eliminar completamente o campo austenítico.

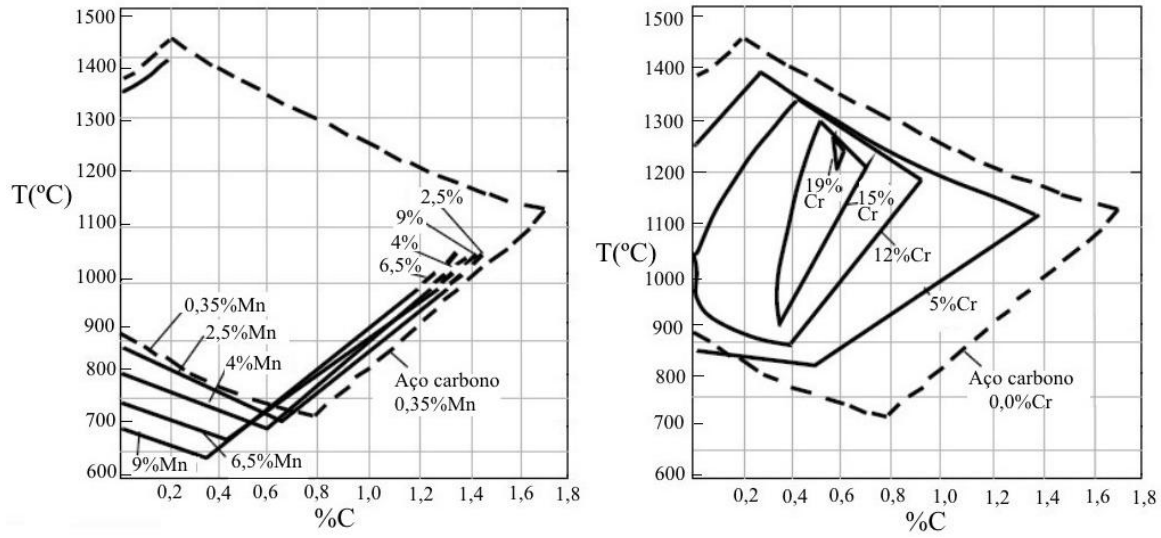


Figura 3.23- Efeito dos elementos de liga substitucionais sobre a estabilidade do campo austenítico. Fonte: adaptada de [16].

3.2.3 Distribuição dos elementos de liga

A distribuição dos elementos de liga pode ser bastante complexa, dependendo da quantidade dos vários elementos presentes e como eles interagem entre si. Contudo, existem algumas tendências gerais na maneira na qual os elementos de liga são distribuídos no aço.

Os elementos de liga, nos aços resfriados lentamente em que a austenita se transforma em ferrita e carbonetos, podem ser divididos em três categorias [3,5,16]:

- ✓ **elementos de liga que estão dissolvidos na fase ferrita**: Cu, Ni, P e Si são elementos que usualmente são encontrados em solução sólida na ferrita; a solubilidade desses elementos na cementita ou outros carbonetos é negligenciável.
- ✓ **elementos que formam carbonetos estáveis e estão dissolvidos na fase ferrita**: a maioria dos elementos de liga pertence a esse grupo e são exemplos típicos: Mn, Cr, Mo, W, V, Ti e Nb. Em altas concentrações a maioria dos elementos formará carbonetos termodinamicamente mais estáveis que Fe_3C. A baixas concentrações eles também

formam soluções sólidas na ferrita e na cementita. Carboneto de Mn não é encontrado nos aços, ao invés disso, o Mn pode se dissolver facilmente na Fe_3C.

- ✓ **elementos que entram somente na fase carboneto**: a afinidade dos elementos, que entram predominantemente na fase carboneto, pelo carbono aumenta da esquerda para a direita: Mn, Cr, Mo, W, V, Ti e Nb. Alguns dos elementos formadores de carbonetos são também formadores de nitretos. O N é o mais importante elemento e ele forma carbonitretos com o Fe e com muitos elementos de liga. Contudo, na presença de elementos que são fortes formadores de nitretos, como Al e Ti, uma fase separada de nitreto desses elementos pode se formar.

Além das três categorias citadas acima, os elementos de liga podem formar inclusões não metálicas (óxidos, sulfetos etc.), compostos intermetálicos ou podem estar no estado elementar (Cu>0,8% e Pb). A Tabela 3.2 apresenta um resumo da tendência geral de distribuição dos elementos de liga nos aços resfriados lentamente.

Tabela 3.2- Distribuição aproximada dos elementos de liga nos aços [3,4,5,11,16,17].

Elemento	Dissolvido na ferrita	Combinado em carboneto	Carbonetos típicos	Inclusões não metálicas	Outros compostos
Al	++++++	...		Al_2O_3	Al_xN_y
Ni	++++++	...			Ni_3Al
Si	++++++	...		SiO_2	
Mn	+++++	+		MnS	
Cr	++++	++	Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$		
Mo	+++	+++	Mo_2C, Mo_6C		
W	+++	+++	WC, W_2C		
V	++	++++	VC, V_4C_3		
Ti	++	++++	TiC		Ti_xN_y
Nb	+	+++++	NbC		

O "+" indica a tendência relativa dos elementos em dissolver na ferrita ou estar combinado em carboneto

O efeito dos elementos de liga (solutos substitucionais) em solução sólida na ferrita sobre a dureza é mostrado na Figura 3.24. P, Si e Mn são elementos que causam um aumento acentuado na dureza da ferrita, enquanto os elementos formadores de carbonetos: Cr, W, V e Mo, não são elementos endurecedores eficientes da ferrita (pequena contribuição dos mecanismos de endurecimento por solução sólida). O aumento na dureza da ferrita é um indicativo do aumento da resistência mecânica do aço. Deve-se destacar que apesar dos elementos bons formadores de carbonetos não contribuírem tão efetivamente para o endurecimento da ferrita, eles podem contribuir endurecendo o aço por meio dos mecanismos de endurecimento por precipitação.

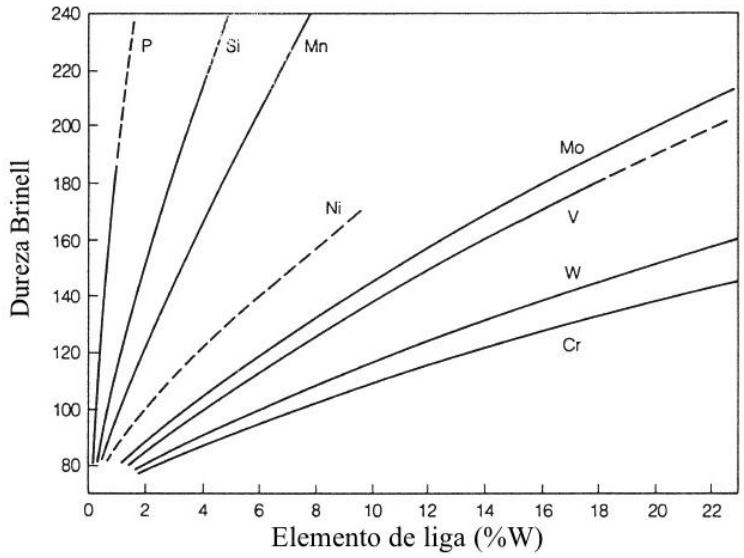


Figura 3.24- Efeito dos elementos de liga substitucionais sobre a dureza da ferrita. Fonte: adaptada de [16].

Os efeitos de vários elementos de liga sobre algumas propriedades especificadas do aço são sumarizados separadamente [4,5,11]:

- ✓ **Carbono**: é um elemento essencial nos aços; aumenta a resistência e dureza por solução sólida em todos os aços; aumenta a temperabilidade (capacidade do aço em transformar completamente ou parcialmente a austenita em uma dada porcentagem de martensita uma dada profundidade na peça, quando resfriado em uma dada condição); o aumento do teor de carbono diminui a tenacidade, ductilidade e soldabilidade.
- ✓ **Manganês**: presente em todos os aços; aumenta a resistência e dureza por solução sólida; em quantidades maiores que 0,8% o Mn contribui marcadamente para a temperabilidade; auxilia na redução da fragilidade causada pelo S, pois forma MnS.
- ✓ **Silício**: retarda a formação da cementita; aumenta a temperabilidade e a resistência e dureza por solução sólida; usados em aços elétricos que têm alta permeabilidade magnética e baixa perda magnética.
- ✓ **Níquel**: elemento de liga base dos aços inoxidáveis austeníticos; aumenta a resistência e dureza por solução sólida e melhora a tenacidade em aços de baixa liga.
- ✓ **Cromo**: elemento de liga essencial para muitos aços de baixa liga e para todos os aços inoxidáveis (>10,5%W); fraco efeito de endurecimento por solução sólida; aumenta a temperabilidade; aumenta a resistência a corrosão e oxidação a alta temperatura.
- ✓ **Molibdênio**: aumenta a resistência e dureza por solução sólida; aumenta a temperabilidade, a resistência ao desgaste e aumenta a resistência à fluência dos aços de baixa liga a altas temperaturas.

- ✓ **Tungstênio**: aumenta a resistência à abrasão; também aumenta o endurecimento por solução sólida e a temperabilidade.
- ✓ **Vanádio**: um importante elemento em aços microligados; aumenta a resistência e dureza dos aços pelo refinamento do grão; aumenta a temperabilidade.
- ✓ **Nióbio**: um importante elemento em aços microligados; aumenta a resistência e dureza dos aços pelo refinamento do grão; aumenta a temperabilidade.
- ✓ **Alumínio**: é usado em pequenas proporções, como desoxidante e agente de controle do crescimento dos grãos.
- ✓ **Titânio**: um importante elemento em aços microligados; aumenta a resistência e dureza dos aços pelo refinamento do grão.
- ✓ **Cobalto**: aumenta a resistência e a dureza; diminui a temperabilidade; melhora a resistência a alta temperatura.
- ✓ **Fósforo**: considerado impureza na maioria dos aços; pode ser adicionado aos aços de baixo carbono para aumentar a resistência e dureza.
- ✓ **Enxofre**: na maioria dos casos é um elemento indesejável, oriundo do processo de produção; se combinado com o ferro na forma de sulfeto, deixa o aço quebradiço.
- ✓ **Nitrogênio**: em aços inoxidáveis austeníticos o nitrogênio estabiliza a estrutura, aumenta a dureza e o limite do escoamento; nitrogênio é prejudicial ao aço de baixa liga, porque abaixa a tenacidade causando a fragilidade azul, além de facilitar a corrosão intergranular.
- ✓ **Cobre**: melhora a resistência à corrosão por agentes atmosféricos, se usado em teores de 0,2 a 0,5%W.

3.3 EFEITO DOS ELEMENTOS DE LIGA COMUNS NOS FERROS FUNDIDOS

Os ferros fundidos constituem um grupo de ligas de importância fundamental para a indústria, pela grande flexibilidade de produção de peças com grande variedade de formas e tamanhos. Adição de elementos de liga em ferros fundidos comuns influencia o potencial de grafitização, estrutura e propriedades da matriz e, em alguma extensão, as propriedades mecânicas.

Para que ocorra a formação de grafita no caso de líquidos eutéticos e taxas de resfriamento industriais, mesmo que elas sejam baixas, é requerida a presença de elementos de liga grafitizantes, tais como: Si, P, Al, Ni ou Cu (listados em ordem decrescente de eficiência). O Mn, sempre presente nos ferros fundidos, tem efeito oposto ao do Si, isto é, estabiliza a cementita. Outros elementos também tendem a estabilizar os carbonetos, ou seja, retardam a

formação da grafita: Cr, Mo e V, entre outros [18]. Os elementos que tendem a estabilizar os carbonetos favorecem a formação da perlita na microestrutura do ferro fundido. Todos os elementos de liga tendem a aumentar a resistência à tração e a dureza, sendo os mais eficientes: V, Mo e Cr.

Os elementos de liga Mg ou Ce são adicionados para promover a formação de grafita esferoidal, melhorando a ductilidade dos ferros fundidos.

3.4 CLASSIFICAÇÃO DOS AÇOS

Existem milhares de diferentes tipos de aços correntemente disponíveis em todo o mundo, o que resultou em vários sistemas de classificação dos aços. Eles são usualmente agrupados em diferentes designações dependendo da composição química (aço carbono, aço de baixa liga etc.), microestrutura (ferrítica, perlítica etc.), forma do produto (barras, placas, tiras, tubos etc.), tratamentos térmicos (recozimento, têmpera, revenimento etc.), nível de resistência mecânica requerida (como especificado em padrões ASTM ou API) e outros parâmetros de classificação.

Geralmente, os aços carbono e de baixa liga são classificados com base na composição química. Os aços de alta liga (aços inoxidáveis, resistente ao calor, resistente ao desgaste etc.) podem ser classificados por diferentes sistemas, incluindo composição química, microestrutura, aplicação ou especificação. Na Figura 3.25 é mostrado como os aços são classificados: do lado esquerdo eles são classificados pelo nome comercial ou aplicação e do lado direito pela microestrutura.

Muitos países têm seu próprio sistema formal de classificação para os aços. Uma classificação mais generalizada é a que considera a composição química dos aços e os sistemas mais conhecidos e usados são os da "*American Iron and Steel Institute* – AISI" e da "*Society of Automotive Engineers* - SAE". O sistema brasileiro para a classificação dos aços, ABNT, é baseado no sistema AISI/SAE.

O sistema AISI/SAE classifica os aços carbono (aços comuns) e os aços de baixa liga pela composição química. Os aços são classificados por quatro ou cinco números, sendo que os dois ou três últimos dígitos representam o teor de carbono (três dígitos para teor de carbono ≥1%). Os primeiros dois dígitos representam a classe composicional. Por exemplo: o aço AISI/SAE 1040: "10" representa a classe aço carbono e "40" representa o teor ou conteúdo nominal de carbono de 0,40% multiplicado por 100.

Existe um outro sistema, o "*Unified Numbering System* - UNS", que classifica os aços pela composição química e consiste em uma letra seguida por cinco dígitos. O sistema incorpora o sistema AISI/SAE. Por exemplo, a designação UNS para AISI/SAE 1040 é G10400, onde a

letra "G" representa os aços AISI/SAE carbono e ligados (contém elementos de liga).

Com base na composição química, os aços podem ser agrupados em três categorias principais: aços carbono, aços de baixa liga e aços de alta liga.

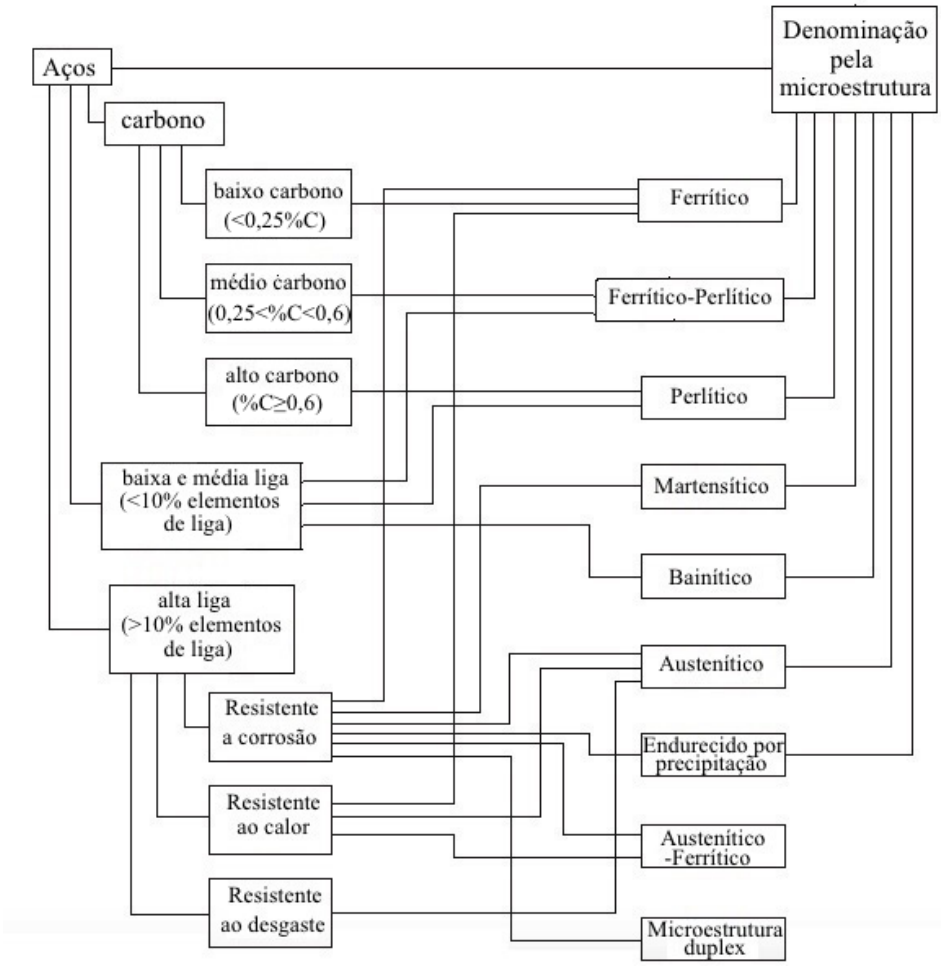


Figura 3.25- Classificação dos aços. Fonte: adaptada de [19].

3.4.1 Aços carbono

Os aços carbono ou aços comuns contêm em adição ao carbono os seguintes elementos: Mn até 1,65%, S até 0,05%, P até 0,04%, Si até 0,60% e Cu até 0,60%. Os aços carbono contêm até 2% de elementos de liga e podem ser subdivididos em aços de baixo carbono, aços de médio carbono e aços de alto carbono. Na Tabela 3.3 é listada várias classes de aços carbono e aços de baixa liga com as designações AISI/SAE.

a) Aços de baixo carbono

Eles contêm até 0,25% de C. Esses aços têm alta conformabilidade, quando o teor de carbono é menor que 0,1%, com até 0,4% de Mn.

Tabela 3.3- Sistema AISI/SAE de classificação dos aços carbono e de baixa liga [19].

AISI/SAE	Tipo do aço	Teor nominal do elemento
Aços carbono		
10xx	Aço-carbono comum	Mn até 1% no máximo
11xx	Ressulfurado	Alto S
12xx	Ressulfurado e refosforado	Atos S e P
15xx	Aço-carbono comum	1 a 1,65%Mn
Aços-manganês		
13xx		1,75%Mn
Aços-níquel		
23xx		3,5%Ni
25xx		5,0%Ni
Aços-níquel-cromo		
31xx		1,25%Ni; 0,65% a 0,8%Cr
32xx		1,75%Ni; 1,07%Cr
33xx		3,5%Ni; 1,50% a 1,57%Cr
34xx		3,0%Ni; 0,77%Cr
Aços-molibdênio		
40xx		0,20% a 0,25%Mo
44xx		0,40% a 0,50%Mo
Aços-cromo-molibdênio		
41xx		Cr: 0,50 a 0,95%; Mo: 0,12 a 0,30%
Aços-níquel-cromo-molibdênio		
43xx		1,82%Ni; 0,50 a 0,80%Cr; 0,25%Mo
47xx		1,05%Ni; 0,45%Cr; 0,20 a 0,35%Mo
81xx		0,30%Ni; 0,40%Cr; 0,12%Mo
86xx		0,55%Ni; 0,50%Cr; 0,20%Mo
87xx		0,55%Ni; 0,50%Cr; 0,25%Mo
88xx		0,55%Ni; 0,50%Cr; 0,35%Mo
93xx		3,25%Ni; 1,20%Cr; 0,12%Mo
94xx		0,45%Ni; 0,40%Cr; 0,12%Mo
97xx		0,55%Ni; 0,20%Cr; 0,20%Mo
98xx		1,00%Ni; 0,80%Cr; 0,25%Mo
Aços-níquel-molibdênio		
46xx		0,85% a 1,82Ni; 0,20 a 0,25%Mo
48xx		3,50Ni; 0,25%Mo
Aços-cromo		
50xx		Cr: 0,27 a 0,65%
51xx		Cr: 0,80 a 1,05%
50xxx		0,50%Cr; C>1,00%
51xxx		1,02%Cr; C>1,00%
52xxx		1,45%Cr; C>1,00%
Aços-cromo-vanádio		
61xx		Cr: 0,60 a 0,95%; V: 0,10 a 0,15%
Aços-tungstênio-cromo		
72xx		1,75%W; 0,75%Cr
Aços-silício-manganês		
92xx		Si: 1,40 a 2,00%; Mn: 0,65 a 0,85%; Cr: 0 a 0,65%
Aços-boro		
xxBxx		B - boro

b) Aços de médio carbono

Eles são similares aos aços de baixo carbono, exceto que eles têm um teor de carbono entre 0,25 e 0,60%, e manganês entre 0,60 e 1,65%. O aumento do teor de carbono para ≈0,5% e de Mn permite os aços médio carbono serem usados na condição temperada e revenida.

c) Aços de alto carbono

Os aços de alto carbono contêm mais de 0,6% de C e teor de Mn de 0,30 a 0,90%.

3.4.2 Aços de ultrabaixo carbono

Os aços livres de intersticiais ("IF – *interstitial free*") têm menos de 50ppm de C e N, e alta conformabilidade mecânica. Usualmente são adicionados Ti e/ou Nb para promover a formação de precipitados e evitar que o C e N permaneçam em solução sólida. Os aços BH ("*bake hardening*") contêm menos de 25ppm de C. Eles são destinados, principalmente, à indústria automobilística. Eles endurecem quando deformados e posteriormente expostos a temperaturas da ordem de 170ºC por alguns minutos. É um processo de envelhecimento controlado, ligado à presença de carbono e/ou nitrogênio em solução sólida.

3.4.3 Aços de baixa e média liga

Os aços de baixa e média liga constituem uma categoria de materiais ferrosos que exibem propriedades mecânicas superiores aos aços carbono comuns, devido à adição de elementos de liga, tais como: Ni, Cr e Mo. O teor total dos elementos de liga está entre 2% e 10% (baixa liga:<5,0%; média liga: 5 a 10%).

3.4.4 Aços de alta resistência e baixa liga - ARBL

Os aços ARBL ("HSLA - *high-strength low-alloy*") são aços microligados. Eles são projetados para fornecer melhores propriedades mecânicas e devem ter maior resistência à corrosão atmosférica que os aços carbono comuns. Eles têm baixo teor de carbono (0,05 a 0,25%), a fim de produzir adequada conformabilidade e soldabilidade, e teor de manganês de até 2,0%. Pequenas quantidades de Cr, Ni, Mo, V, Nb, Ti etc. são adicionadas em várias combinações para melhorar propriedades específicas.

3.4.5 Aços ferramenta

Os aços para ferramentas ou aços ferramenta compreendem uma grande faixa de aços carbono com até 2,0% de C e adições de elementos de liga, que podem atingir até 50%. Um

sistema de classificação misto é usado para os aços ferramenta com base no uso, composição química, propriedades mecânicas especiais ou método de tratamento térmico.

Os tipos de aços ferramenta no sistema de classificação AISI são: - T, M (aços rápidos); - H (aços para trabalho a quente); - O, A e D (aços para trabalho a frio); - W (aços resfriados em água); - S (aços resistentes ao choque); - P (Aços para moldes); - L (aços de baixa liga para aplicações especiais).

3.4.6 Aços inoxidáveis

Eles são aços resistentes à corrosão e têm um mínimo de 10,5%Cr. O sistema AISI usa um código de três dígitos para classificar os aços inoxidáveis baseado na microestrutura. Os aços inoxidáveis são classificados como austenítico, ferrítico, duplex (ferrítico-austenítico), martensítico e endurecido por precipitação.

3.4.7 Aços maraging

É uma classe especial de aços de baixo carbono e ultra-alta resistência. Os aços maraging usuais contêm 17 a 19%Ni, 8 a 12%Co, 3 a 5%Mo e 0,2 a 1,6%Ti. Esses aços desenvolvem uma ultra-alta resistência pela transformação martensítica e subsequente endurecimento por envelhecimento (precipitação de compostos intermetálicos).

3.5 CLASSIFICAÇÃO DOS FERROS FUNDIDOS

Os ferros fundidos geralmente contêm mais que 2% de C e uma variedade de elementos de liga. Eles são classificados pela aparência de sua superfície de fratura, microestrutura ou propriedades. Historicamente, existem dois diferentes ferros fundidos: o ferro fundido que tem a aparência da fratura cinza (ferro fundido cinzento) e o ferro fundido que tem a aparência da fratura branca (ferro fundido branco). Outros ferros fundidos surgiram ao longo dos anos e têm nomes associados com uma propriedade mecânica, tais como: ferro fundido maleável e ferro fundido dúctil. Mais recentemente, foram introduzidos o ferro fundido vermicular (ou ferro fundido de grafita compactada), ferro fundido dúctil austemperado e ferro fundido de alta liga.

REFERÊNCIAS

1. LI, X. et al. Effect of Surface Roughness on Hydrogen-Induced Blister Behavior in Pure Iron. *Metals*, v.10, 2020, https://doi.org/10.3390/met10060745.

2. PORTER, D. A. et al. *Phase Transformations in Metals and Alloys*. 3. ed. Taylor & Francis Group, 2009.
3. BHADESHIA, H. K. D. H.; HONEYCOMBE, R. W. K. *Steels: Microstructure and Properties*. 4. ed. Elsevier, 2017.
4. CAMPBELL, F. C. *Elements of Metallurgy and Engineering Alloys*. ASM International, 2008.
5. SINHA, A. K. *Physical Metallurgy Handbook*. McGraw-Hill, 2003.
6. ANDREWS, K. W. Empirical Formulae for the Calculation of Some Transformation Temperatures. *Journal of the Iron and Steel Institute*, v. 203, p.721-727, 1965.
7. KUNITAKE, T.; KATOUT, T. Effect of various alloying elements on SI-Cr-Mo-V steel. *Tetsu-to Hagané*, v.50(4), p.666-668, 1964.
8. HAIDEMENOPOULOS, G. N. *Physical Metallurgy: Principles and Design*. Taylor & Francis Group, 2018.
9. HAMADA, S. et al. Fatigue limit evaluation considering crack initiation for lamellar pearlitic steel. *Procedia Engineering*, v.10, p.1467-1472, 2011.
10. COLPAERT, H. *Metallography of steels: Interpretation of Structure and the Effects of Processing.* Updated and Translated by COSTA E SILVA, A. L. V. ASM International, 2018.
11. CHIAVERINI, V. *Aços e ferros fundidos*. 7. ed. São Paulo: ABM, 1996.
12. BRAMFITT, B. L. *Effects of Composition, Processing, and Structure on Properties of Irons and Steels*. In: Materials Selection and Design, V. 20. ASM International, p.820-887, 1997.
13. VOORT, G. F. V. Microstructure of Ferrous Alloys. In: *Analytical Characterization of Aluminum, Steel, and Superalloys*, edited by MACKENZIE, D. S.; TOTTEN, G. E., Taylor & Francis Group, 2001.
14. GONZÁLEZ, M. A. Y. *Modelling the Microstructure and Mechanical Properties of Austempered Ductile Irons*. 2001, 196p. Thesis (Doctor of Philosophy) – Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge.
15. DOSSETT, J. L. *Practical Heat Treating - Basic Principles*. ASM International, 2020.
16. BAIN, E. C.; PAXTON, H. W. *Alloying Elements in Steel*. 2. ed. American Society for Metals, 1961.
17. SINHA, A. K. et al. Steel Nomenclature. In: *Steel Heat Treatment: Metallurgy and Technologies*, edited by TOTTEN, G. E., 2. ed. Taylor & Francis Group, 2006.
18. PERO-SANZ ELORZ, J. A., GONZÁLEZ, D. F.; VERDEJA, L. F. *Physical Metallurgy of Cast Irons*. Springer, 2018.

19. ASM Handbook. *Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys*. v.1, ASM International, 2005.

EXERCÍCIOS

3.1) Com relação ao diagrama de fases Fe-Fe_3C, que tipos de soluções sólidas são observadas nos aços e quais fases estão presentes em um resfriamento de equilíbrio?

3.2) Determine os diâmetros dos sítios octaédricos e tetraédricos nas estruturas cristalinas CFC (austenita – γ) e CCC (ferrita – α). Dados: parâmetro do retículo CFC - a_γ=356pm e do retículo CCC - a_α=286pm.

3.3) Em um pedaço de aço que foi resfriado rapidamente após um longo tempo mantido a 700°C, foi encontrada uma microestrutura contento ferrita e martensita (estrutura formada quando a austenita é resfriada a uma taxa alta). Explique quando você esperaria isto ocorrer.

3.4) Para o aço com 0,25% de C, supondo um resfriamento lento, determine as quantidades das fases e microconstituintes a 25ºC.

3.5) Para o aço com 1,0% de C, supondo um resfriamento lento, determine as quantidades das fases e microconstituintes a 25ºC.

3.6) Explique por que os elementos de liga têm um maior efeito sobre a cinética de uma transformação reconstrutiva quando comparado com o correspondente efeito sobre a transformação de cisalhamento.

3.7) Os átomos de carbono ocupam sítios intersticiais octaédricos na ferrita e austenita. Estime a fração de sítios intersticiais ocupados se os teores de carbono são 0,1 e 0,01%C na austenita e ferrita, respectivamente. Na austenita tem-se um sítio octaédrico para cada átomo de ferro, enquanto na ferrita o número de sítios por átomo de ferro é igual a 3. Massas atômicas: C=12g/mol e Fe=56g/mol.

3.8) Utilizando o diagrama Fe-Fe_3C (equilíbrio metaestável), determine as quantidades dos

microconstituintes presentes a 800ºC e na temperatura ambiente para: a) ferro fundido branco com 3,0%C; b) ferro fundido branco eutético; c) ferro fundido branco com 5,0%C.

3.9) a) Por que o ferro fundido cinzento é pouco resistente e muito frágil quando comparado ao aço?
b) Por que o silício é um elemento importante na fabricação de ferros fundidos?

Capítulo 4. Princípios dos Tratamentos Térmicos dos Aços

4.1 INTRODUÇÃO

Os tratamentos térmicos dos aços são baseados em princípios da metalurgia física que relacionam processos, microestruturas e propriedades. Devido a importância da formação da microestrutura no tratamento térmico, o propósito deste capítulo é descrever as várias microestruturas produzidas por transformações de fases no estado sólido, seja pela variação de temperatura em processos isotérmicos ou pela variação da taxa de resfriamento da condição austenítica. Busca-se também descrever os vários fatores que determinam a formação das microestruturas durante os processos de tratamentos térmicos dos aços e algumas das propriedades características de cada uma das microestruturas.

A microestrutura pode ser definida como um agregado tridimensional de matéria cristalina e/ou amorfa, incluindo defeitos estruturais e interfaces correspondentes, cujas fases constituintes podem ser física e quimicamente identificadas. Sempre é necessário ou desejável observar os elementos estruturais (fases) e os defeitos de um material no seu estado sólido que compõem a sua microestrutura, pois eles podem influenciar as propriedades físicas e mecânicas dos aços.

As condições de equilíbrio caracterizadas pelos diagramas de fases acontecem apenas quando o resfriamento ocorre em taxas extremamente lentas, o que para fins práticos é inviável. Em condições fora do equilíbrio, que é a prática, o fator tempo passa a ser uma variável importante. Um resfriamento fora do equilíbrio pode ocasionar transformações de fases em temperaturas diferentes daquelas previstas nos diagramas de fases, assim como a existência à temperatura ambiente de fases que não aparecem no referido diagrama: são as fases metaestáveis. O tempo necessário para que ocorra determinada transformação de fase é fornecido pelos diagramas TTT (Transformação-Tempo-Temperatura) e TRC (Transformação no Resfriamento Contínuo).

4.2 NOÇÕES DE CINÉTICA DE TRANSFORMAÇÕES DE FASES

Para começar a compreender o efeito do tempo nas transformações de fases no estado sólido fora do equilíbrio, é de grande importância visualizar o processo por meio de duas etapas que são: nucleação e crescimento. A nucleação consiste no estágio embrionário da transformação, onde as primeiras células unitárias da nova fase se formam (núcleos). Na sequência, aqueles núcleos com tamanhos igual ou maior do que o raio crítico, entrarão no estágio de crescimento

e evoluirão, até que a fase original seja completamente consumida. Tanto a nucleação quanto o crescimento experimentam efeitos da temperatura e do tempo. Portanto, para compreender a evolução cinética da transformação como um todo e se definir os diagramas TTT e TRC é necessário, mesmo que de forma geral, avaliar o efeito dessas variáveis nas duas etapas da transformação.

Para este fim, didaticamente propõe-se que se considere um aço eutetoide. Segundo o diagrama Fe-Fe_3C, a partir de um resfriamento lento iniciando no campo monofásico da austenita, espera-se que uma estrutura completamente perlítica seja obtida à temperatura ambiente. Quando um núcleo de perlita se forma a partir de uma estrutura previamente austenítica, uma nova interface perlita-austenita com grande desordem atômica se formará e isso levará a um incremento da energia livre do sistema. Ao se considerar que a energia de superfície decorrente da formação da perlita seja γ_s, pode-se, de forma simplificada, escrever que se um núcleo deste constituinte com morfologia esférica nucleia homogeneamente (Figura 4.1a), o incremento de energia interfacial será de $\Delta G_s = 4\pi r^2.\gamma_s$ onde r é o raio do núcleo. No entanto, sabe-se que caso a energia livre resultante do sistema aumentasse, a transformação de decomposição da austenita em perlita não deveria acontecer. Portanto, durante a nucleação, alguma componente energética deve compensar a energia associada a criação de novas interfaces.

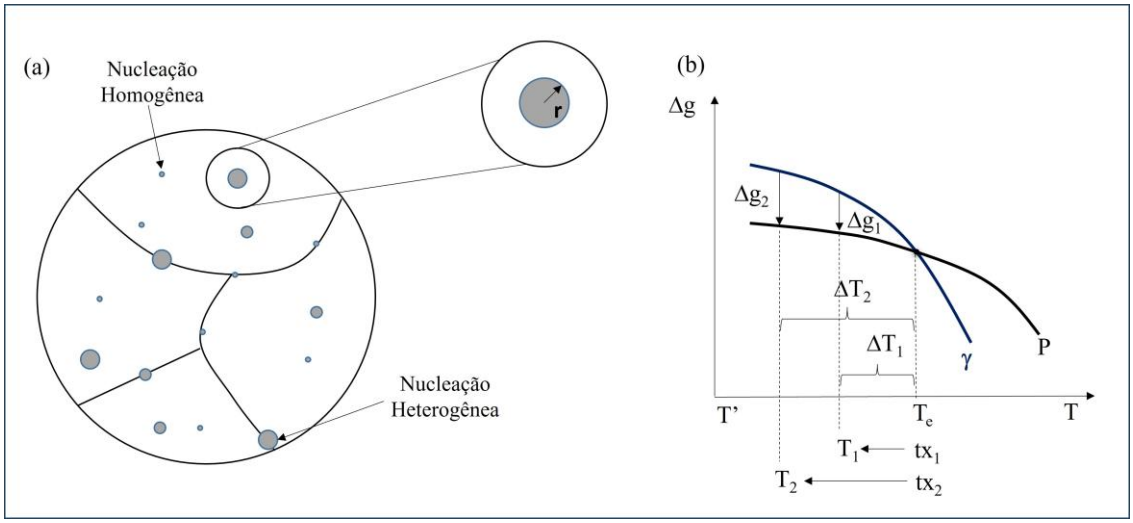


Figura 4.1- a) Representação esquemática simplificada da nucleação homogênea e heterogênica da perlita a partir de uma estrutura prévia completamente austenítica. b) Variação da energia de volume da austenita (γ) e da perlita (P) em função da temperatura. Fonte: autor.

Na Figura 4.1b é mostrada, esquematicamente, a variação da densidade volumétrica da energia livre de Gibbs (Δg) para a austenita e para a perlita considerando a pressão constante (1atm). Nota-se que para uma faixa de temperatura entre T e T_e, a austenita é a fase estável

(menor energia livre de Gibbs), enquanto para o intervalo entre T_e e T', a perlita é estável. Portanto, T_e é a temperatura onde os dois constituintes coexistem em equilíbrio. Este parâmetro Δg está relacionado à organização atômica da estrutura. Nesse contexto, pode-se afirmar que apesar da nucleação da perlita implicar na criação de novas interfaces e, consequentemente, no aumento de energia livre, a reorganização atômica no volume transformado leva a uma diminuição local de energia $\Delta G_v = \frac{4}{3}\pi r^3.\Delta g$ (ΔG_v é a força motriz necessária para vencer a barreira energética e possibilitar o início da nucleação). Para que a nucleação ocorra, é necessário que a temperatura da austenita atinja um valor um pouco abaixo da temperatura T_e, sendo a diferença entre a temperatura T_e e T denominada super-resfriamento. Portanto, de forma simplificada, pode-se escrever que a variação total de energia (ΔG_T) do sistema decorrente da nucleação é dada pela Equação 4.1 (considerando os efeitos de deformação elástica da rede desprezíveis).

$$\Delta G_T = \Delta G_s - \Delta G_v = 4\pi r^2.\gamma_s - \frac{4}{3}\pi r^3.\Delta g \tag{4.1}$$

A Figura 4.2 apresenta de forma esquemática como as componentes ΔG_s e ΔG_v, assim como ΔG_T, variam como uma função do raio do núcleo formado (r). Nota-se que, por ser uma função quadrática, para valores de r pequenos, em módulo, ΔG_s supera ΔG_v levando a um incremento de ΔG_T com o aumento de r. Porém, para valores de r maiores do que r^*, a função cúbica ΔG_v assume valores que levam à diminuição de ΔG_T. Nesse contexto, o valor característico r* recebe a denominação de raio crítico de nucleação. Caso um núcleo se forme com $r < r^*$, o seu crescimento levará a um aumento da energia livre de Gibbs total do sistema e, portanto, ele será dissolvido. Caso o raio do núcleo formado seja $r \geq r^*$, ele será estável e entrará no estágio de crescimento. Para se calcular o valor de r^* a partir da Equação 4.1, basta derivá-la (primeira ordem) e igualar o resultado a zero, pois r^* corresponde ao ponto de máximo da função ΔG_T. As Equações 4.2 e 4.3 apresentam as manipulações matemáticas que permitem chegar ao valor de r* apresentado na Equação 4.4.

$$\frac{\partial \Delta G_T}{\partial r} = 0 \rightarrow 8\pi r\gamma_s - 4\pi r^2 \Delta g = 0 \tag{4.2}$$

$$\left(2\gamma_s - r^* \Delta g\right) = 0 \tag{4.3}$$

$$r^* = \frac{2\gamma_s}{\Delta g} \tag{4.4}$$

O raio crítico de nucleação é inversamente proporcional à densidade volumétrica da energia livre de Gibbs e diretamente proporcional à energia de superfície. Ao se aproximar que γ_s não

irá variar significativamente caso a transformação aconteça tanto no equilíbrio quanto fora dele, pois as características das interfaces perlita-austenita serão sempre muito semelhantes, resta avaliar como Δg influenciará o raio crítico de nucleação caso a transformação transcorra fora do equilíbrio. Conforme apresentado no Capítulo 3, quando uma transformação de fase acontece fora do equilíbrio, a temperatura de transformação passa a ser dependente das taxas de aquecimento e de resfriamento. Portanto, voltando ao caso da decomposição da austenita em perlita, pode-se afirmar que, ao observar a Figura 4.1(b), para uma taxa de resfriamento tx_1, a transformação não terá mais início em Te, mas haverá um super-resfriamento da austenita e a transformação terá início em T_1. Neste cenário, define-se ΔT_1 como sendo o grau de super-resfriamento da austenita para esta taxa. Nota-se que em T_1, caso a austenita se decomponha em perlita, a diminuição da densidade volumétrica da energia será Δg_1 e essa será a força motriz para a transformação. Caso uma taxa de resfriamento $tx_2 > tx_1$ seja aplicada, haverá um maior super-resfriamento da austenita (ΔT_2) e a transformação acontecerá na temperatura T_2 onde a força motriz para transformação será, em módulo, $\Delta g_2 > \Delta g_1$.

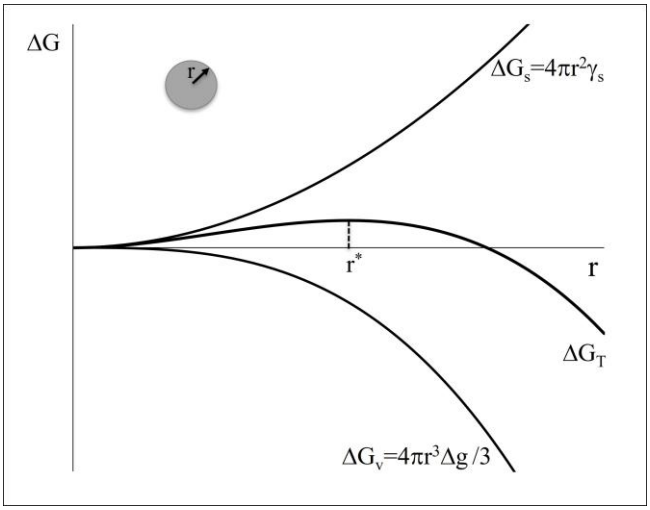


Figura 4.2- Representação esquemática da variação da energia livre em função do raio do núcleo (r) de perlita formado homogeneamente. Fonte: autor.

Ao avaliar o cenário apresentado sob a óptica da Equação 4.4, pode-se afirmar que quanto maior a taxa de resfriamento, menor será a temperatura de transformação, maior será a força motriz de transformação (Δg) e, consequentemente, menor será o raio crítico de nucleação (r^*). A diminuição de r^* contribui para o aumento da taxa de nucleação, ou seja, a densidade de núcleos com $r \geq r^*$ por unidade de tempo aumenta, ou seja, o número de núcleos aptos para entrarem no estágio de crescimento aumenta. Uma consequência imediata disso é o potencial de refino da microestrutura formada. No caso aqui abordado, isso implicaria na diminuição do tamanho das colônias de perlita ao final da transformação, conforme ilustra a Figura 4.3.

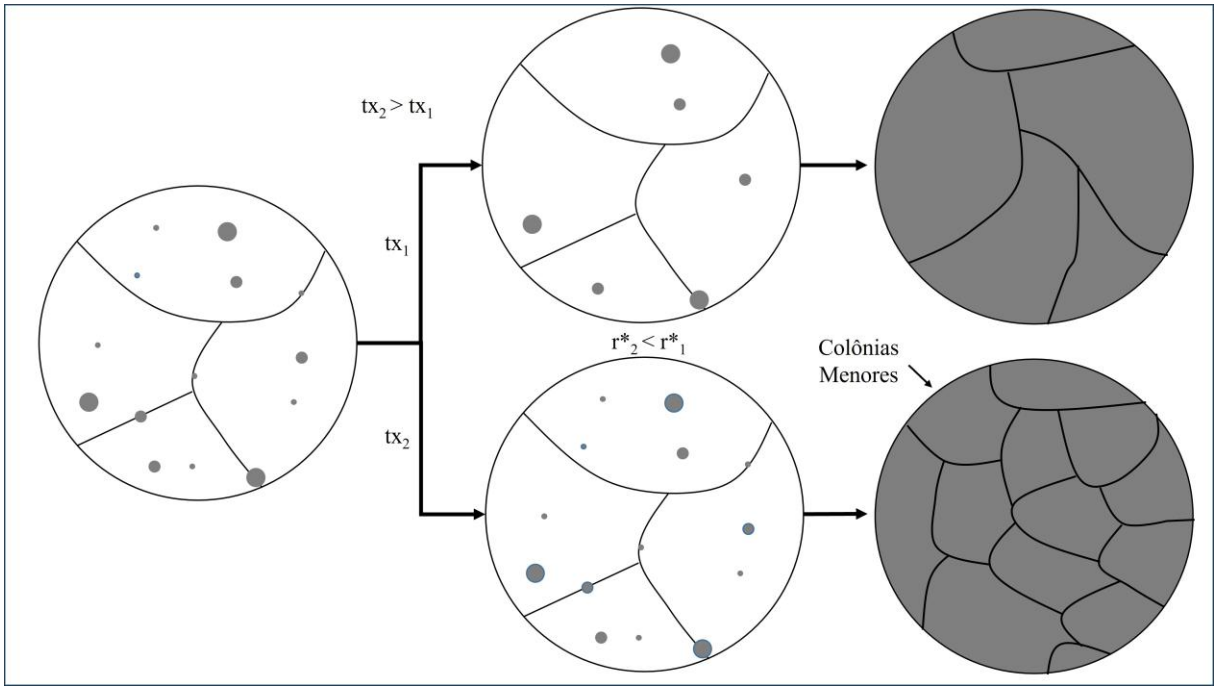


Figura 4.3- Representação esquemática ilustrando o efeito da taxa de resfriamento sobre o raio crítico de nucleação da perlita e a tendência de refino do tamanho final de colônias. Fonte: autor.

Considerando os argumentos apresentados, fora do equilíbrio, poder-se-ia imaginar que quanto maior a taxa de resfriamento, maior seria a taxa de nucleação (menor intervalo de tempo associado à etapa de nucleação). No entanto, isso não é uma verdade absoluta. Esta relação é verdadeira até um certo limite, pois, com o aumento contínuo da taxa de resfriamento e a diminuição da temperatura de transformação, pelo fato da formação do núcleo do novo constituinte depender de difusão (requer uma energia de ativação), haverá uma diminuição da probabilidade de saltos atômicos acontecerem pela pouca quantidade de energia térmica disponível. Neste cenário, apesar da diminuição de r^* favorecer a cinética de nucleação, o abaixamento exagerado da temperatura de transformação diminui a mobilidade atômica necessária para a formação dos núcleos. Portanto, conforme ilustra a Figura 4.4, inicialmente com o aumento da taxa de resfriamento e, consequentemente, do grau de super-resfriamento (ΔT), a taxa de nucleação aumenta, porém, a partir de um certo valor ela passa a diminuir até chegar a uma condição extrema de atingir o valor zero. Isso significa que não haverá a formação de nenhum núcleo de constituinte difusional. Logo, o tempo requerido para a nucleação dos constituintes difusionais inicialmente irá diminuir com o aumento da taxa de resfriamento até que a disponibilidade de energia térmica passe a dificultar significativamente a difusão. A partir daí, o tempo de nucleação passa a aumentar com o incremento da taxa de resfriamento até que, nenhuma nucleação difusional aconteça. Esse caso extremo, no universo dos aços, implicará na criação de condições propícias para a ocorrência de transformação martensítica.

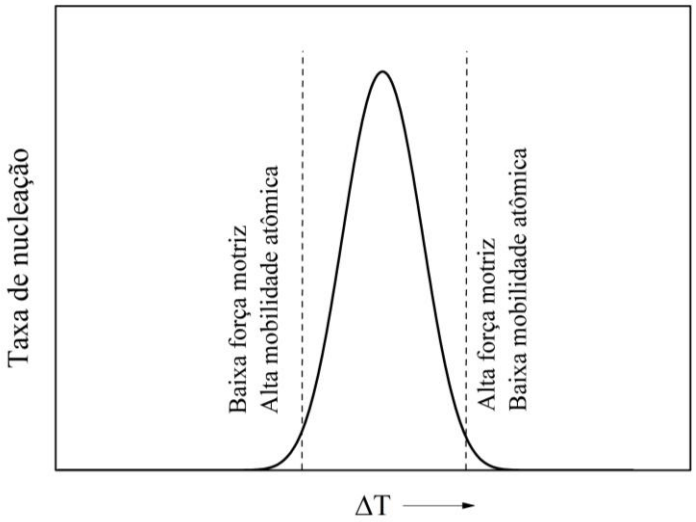


Figura 4.4– Figura esquemática ilustrando a variação da taxa de nucleação em função do grau de super-resfriamento da austenita. Fonte: autor.

Uma vez revisitados os fundamentos termodinâmicos e cinéticos da nucleação, a evolução do crescimento dos núcleos estáveis deve ser analisada. O crescimento de constituintes difusionais, como o caso da perlita, evoluem tendo como principal mecanismo a difusão. Modelos matemáticos complexos baseados nas Leis de Fick podem ser utilizados na tentativa de descrever a evolução temporal da transformação. No entanto, além de requererem elevado poderio computacional, os modelos atuais ainda utilizam inúmeras simplificações que, ao serem comparados a dados experimentais de uma transformação real, ainda divergem em certo ponto, a depender da composição química e configuração micro e nanoestrutural do sistema avaliado. Neste contexto, a metodologia experimental ainda é uma das mais confiáveis para se descrever a cinética das transformações.

Voltando ao caso de decomposição da austenita em perlita, conforme já mostrado no Capítulo 3, haverá uma expansão volumétrica durante a transformação. A medição da expansão em função da temperatura e do tempo, utilizando um dilatômetro, permite avaliar a evolução da transformação. Este recurso experimental consiste em um forno de indução com preciso controle de temperatura, assim como de taxas de aquecimento e resfriamento. Associado a ele, um sistema de hastes cerâmicas e sensores de deslocamento micrométricos permite medir, com precisão, expansões e contrações em tempo real (Figura 4.5).

As transformações de fase dependem da composição química do aço, da pressão, da temperatura e evoluem no tempo. Inicialmente, buscando avaliar a evolução temporal, deve-se fixar os demais parâmetros. Ao se avaliar especificamente como a transformação evolui no tempo em uma dada temperatura T_1 para um aço eutetoide, em experimentos realizados à

pressão ambiente (1atm), têm-se constantes a composição química e a pressão. Para este fim, inicialmente o aço deve ser austenitizado em uma temperatura $T_\gamma > Ac_3$. Ao final da austenitização, uma elevada taxa de resfriamento deve ser imposta ao material de forma que a temperatura T_1 seja alcançada sem que nenhuma decomposição da austenita aconteça durante o resfriamento. Finalmente, a amostra é mantida isotermicamente em T_1 até que toda a austenita se transforme em perlita. A Figura 4.6a ilustra, esquematicamente, o ciclo térmico descrito.

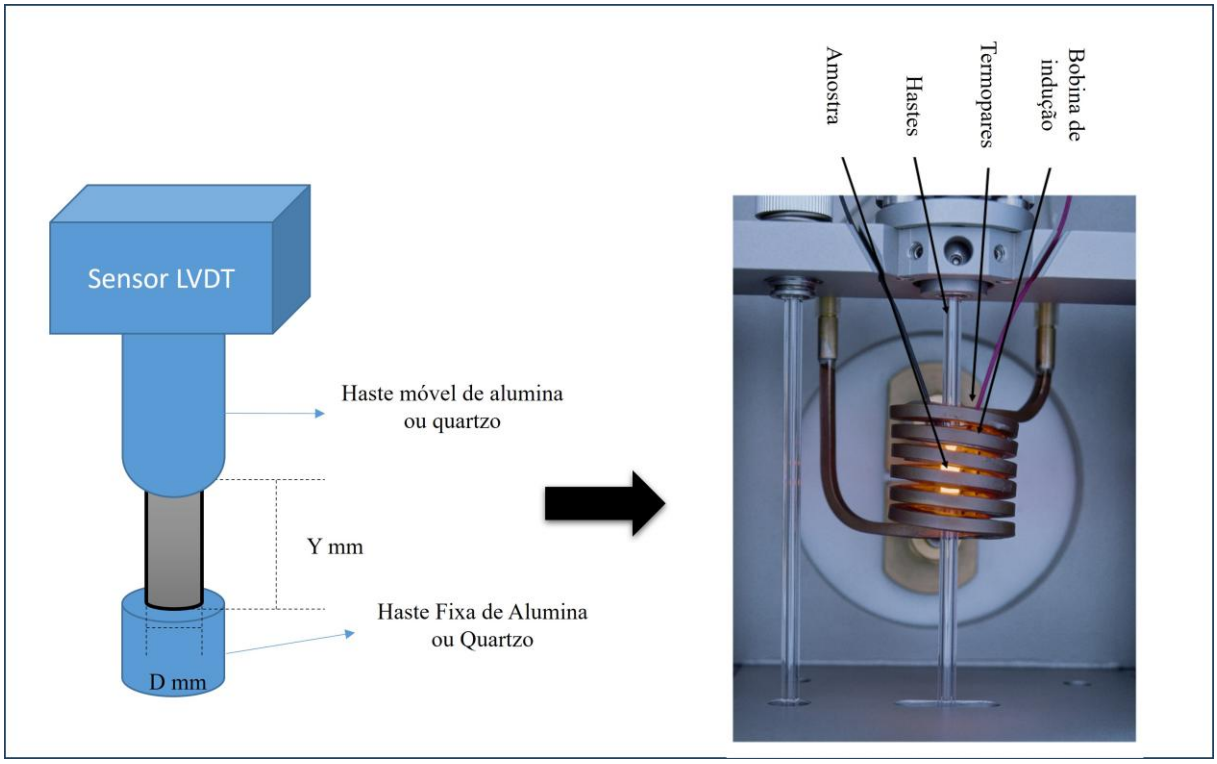


Figura 4.5– Figura esquemática e fotografia destacando o conceito básico de um dilatômetro de têmpera. Fonte: autor.

Enquanto o ciclo térmico é reproduzido na amostra do aço eutetoide, simultaneamente, as expansões e contrações relativas ($\Delta L/L_0$) do corpo de prova são monitoradas pelo dilatômetro, onde L_0 é o seu comprimento inicial. Como mostra a Figura 4.6b, durante a austenitização do aço, verifica-se uma contração com início em Ac_1 e final em Ac_3. Durante o período de encharque em T_γ, conforme esperado, não há variação de $\Delta L/L_0$. No resfriamento acelerado, nota-se uma rápida contração da estrutura austenítica, coerente com o que descreve a teoria de dilatação em sólidos. No entanto, durante o patamar isotérmico em T_1, apesar de, a exemplo do que acontece no encharque em T_γ, se esperar um patamar horizontal para $\Delta L/L_0$, verifica-se que isso acontece apenas por um certo intervalo de tempo (de 0 a t_i). Em seguida, uma expansão ocorre até um instante de tempo t_f, a partir de quando não se observa mais alteração do comprimento relativo do corpo de prova durante a isoterma. O comportamento horizontal entre

0 a t_i é atribuído ao estágio de nucleação. Como a fração de perlita formada neste estágio é insignificante, o dilatômetro não possui sensibilidade suficiente para detectá-la. A partir do instante t_i, tem início o estágio de crescimento, onde a fração de perlita passa a aumentar significativamente com o passar do tempo, até que a transformação tenha fim em t_f. Portanto, para o aço eutetoide estudado na temperatura de transformação T_1, pode-se observar a evolução temporal tanto do estágio de nucleação (entre 0 e t_i) quanto do estágio de crescimento (entre t_i e t_f).

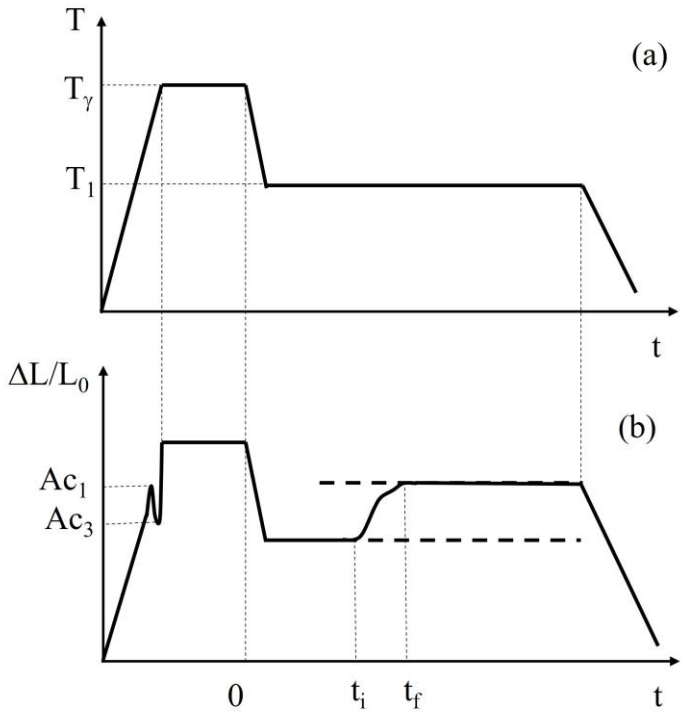


Figura 4.6- a) Representação esquemática de um ciclo térmico para estudo cinético de transformação perlítica isotérmica. b) Representação esquemática da curva dilatométrica medida para o corpo de prova submetido ao ciclo térmico apresentado em (a). Fonte: autor.

Ao se dar um destaque à curva dilatométrica entre os instantes 0 e t_f (Figura 4.7a), um método denominado "Método da Variação do Volume Específico", popularmente denominado "Regra da Alavanca" pode ser aplicado. Desta forma, para um instante de tempo t qualquer entre t_i e t_f, pode-se, por meio da Equação 4.5, estimar a fração volumétrica de perlita (f_P). Ao se aplicar a Equação 4.5 para todo o intervalo de tempo entre t_i e t_f, pode-se obter a Figura 4.7b, que representa a fração de perlita obtida como uma função do tempo para o aço estudado na temperatura de transformação T_1. Porém, esta informação ainda não é completa, pois, no mesmo cenário, caso um maior super-resfriamento da austenita fosse empregado de forma que a transformação ocorresse em uma temperatura $T_2 < T_1$, a evolução cinética não seria a mesma. Nesse caso, os mesmos procedimentos e medidas deveriam ser executados para T_2.

$$f_P = \frac{\overline{BC}}{\overline{AC}} \tag{4.5}$$

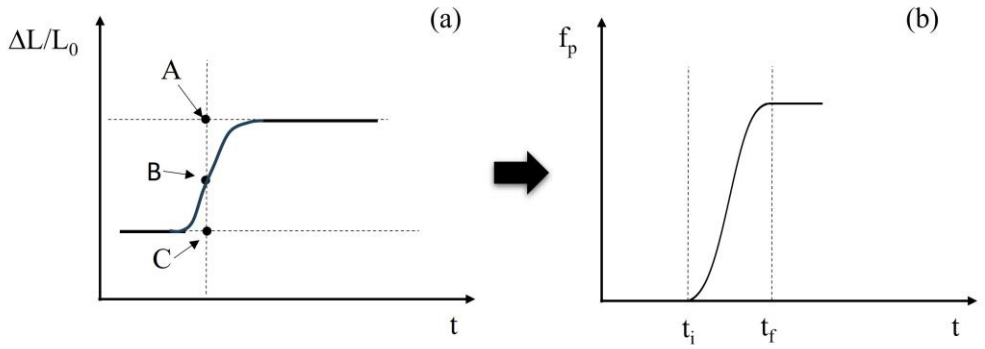


Figura 4.7- a) Figura esquemática destacando a curva dilatométrica durante o patamar isotérmico na temperatura T_1, assim como a metodologia para aplicação da regra da alavanca. b) Figura esquemática ilustrando a variação da fração de perlita (f_P) em função do tempo. Fonte: autor.

Para uma composição química de aço fixa, como a evolução temporal da transformação muda em função da temperatura de transformação, caso um número relativamente grande de experimentos tivesse sido executado para diferentes temperaturas, a construção de um mapa que resumisse os valores de t_i e t_f em função das diferentes isotermas poderia ser muito útil. Desta forma, a Figura 4.8 ilustra, ponto a ponto, a obtenção de um mapa com este conceito. Nele é possível, para cada isoterma de transformação, identificar o intervalo de tempo de nucleação, o instante de início de crescimento e o instante de final de crescimento. Ao se passar linhas ligando os instantes t_i e t_f, define-se as linhas "i" (início de transformação) e "f" (final de transformação) e obtém um diagrama denominado de TTT (Transformação-Tempo-Temperatura).

A temperaturas mais altas a força motriz para transformação é muito pequena e ambas as taxas de nucleação e crescimento são baixas, o que implica em um longo tempo para que a transformação ocorra. Quando o super-resfriamento é muito grande as taxas difusionais são muito pequenas, o que limita a transformação (um tempo longo é requerido para a transformação). A máxima taxa de transformação é, portanto, obtida a temperaturas intermediárias.

O diagrama TTT tem grande utilidade na área de tratamentos térmicos dos aços, pois, uma vez que se tenha o diagrama específico de um determinado tipo de aço, é possível planejar adequadamente tratamentos isotérmicos visando a obtenção de uma microestrutura particular. No entanto, na indústria a grande maioria dos processos se dá com resfriamento contínuo após a austenitização e, para isto, um novo mapa de transformações de fases que considere essa particularidade precisa ser proposto. Ao invés de se avaliar a cinética em função da isoterma de

transformação, agora é necessário avaliar a transformação em função da taxa de resfriamento imposta ao material.

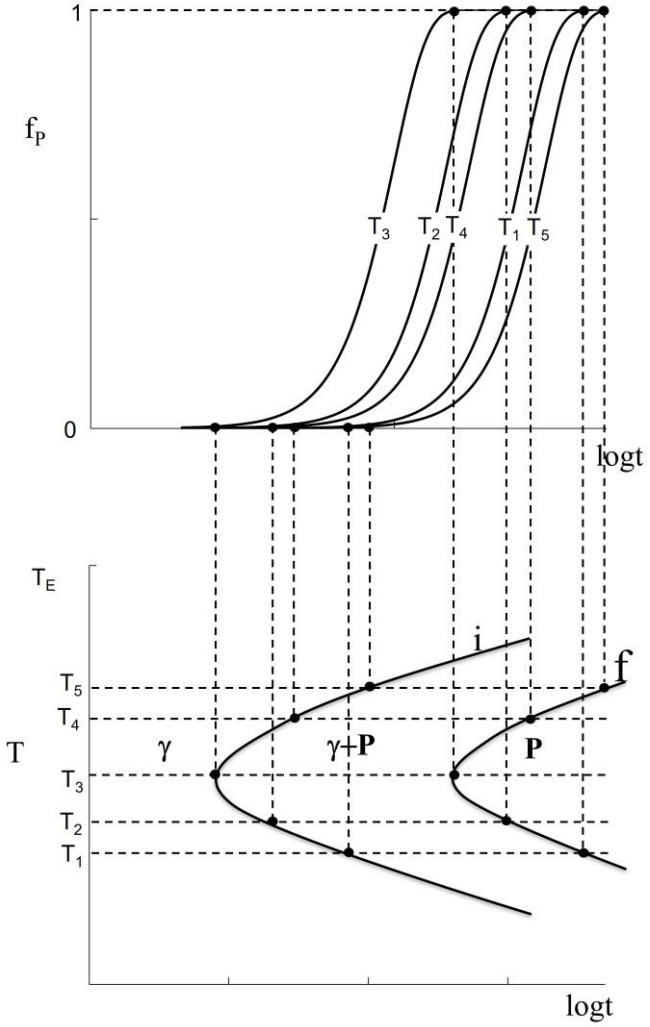


Figura 4.8– Representação esquemática da construção de um diagrama TTT a partir de curvas de fração de perlita em função do tempo medidas para diferentes isotermas. Fonte: autor.

Considerando ainda um aço eutetoide, a Figura 4.9 ilustra um ciclo térmico de austenitização e resfriamentos contínuos a diferentes taxas de resfriamento. Ela também ilustra a variação de $\Delta L/L_0$, medido por dilatometria, com função da temperatura para a taxa de resfriamento tx_3. Como esperado, durante o resfriamento contínuo inicialmente há uma contração do material, no entanto, na temperatura T_i tem início uma expansão, sendo ela atribuída ao início da formação de perlita. Na temperatura T_f, é cessada a expansão e o material volta a se contrair linearmente. Isso indica que a partir de T_f a estrutura já é completamente perlítica. Considerando que a taxa de resfriamento tx_3 investigada é constante durante o experimento de dilatometria e pode ser escrita por meio da Equação 4.6, os intervalos de tempo t_i e t_f podem ser calculados pelas Equações 4.7 e 4.8, respectivamente, onde T_γ é a temperatura

de encharque na austenitização, t_i é o intervalo de tempo decorrido do início do resfriamento até que a temperatura T_i seja alcançada e t_f é o intervalo de tempo decorrido do início do resfriamento até que a temperatura T_f seja atingida.

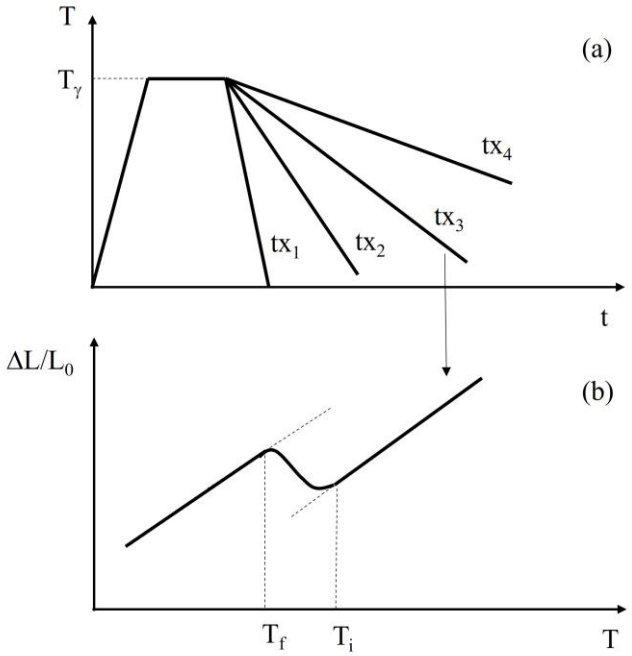


Figura 4.9– a) Representação esquemática de ciclos térmicos para estudo cinético de transformação perlítica sob resfriamento contínuo. b) Representação esquemática da curva dilatométrica medida para o corpo de prova submetido ao ciclo térmico com taxa de resfriamento tx_3. Fonte: autor.

$$tx_3 = \frac{T_\gamma - T_i}{t_i} = \frac{T_\gamma - T_f}{t_f} \tag{4.6}$$

$$t_i = \frac{T_\gamma - T_i}{tx_3} \tag{4.7}$$

$$t_f = \frac{T_\gamma - T_f}{tx_3} \tag{4.8}$$

Uma vez que as temperaturas e os intervalos de tempo correspondentes ao início e ao final da decomposição da austenita em perlita sejam determinados, em um gráfico T em função de t, para a taxa de resfriamento tx_3, dois pontos podem ser posicionados, conforme ilustra a Figura 4.10. Caso o mesmo procedimento seja executado para outras taxas de resfriamento, um conjunto de pontos delimitará o início da transformação (linha "i") e outro o final da transformação (linha "f"). Deste modo, um mapa de transformações de fases será obtido para a situação em que a transformação aconteça sob resfriamento contínuo, denominado diagrama TRC (Transformação no Resfriamento Contínuo).

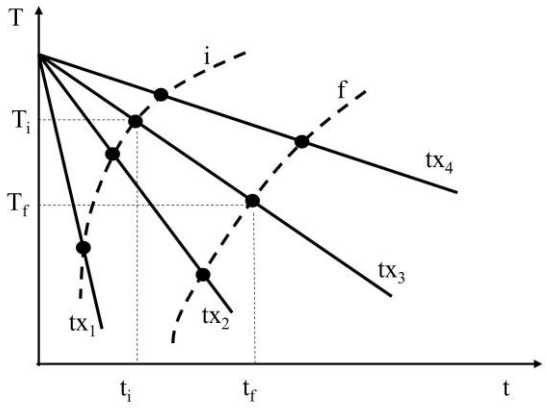


Figura 4.10– Representação esquemática da construção de um diagrama TRC a partir de curvas de fração de perlita em função do tempo medidas para diferentes isotermas. Fonte: autor.

4.3 DIAGRAMAS TTT E TRC

4.3.1 Diagrama TTT

A cinética de transformações de fases é frequentemente sumarizada em diagramas TTT (Transformação-Tempo-Temperatura), que são obtidos de dados da cinética de transformação isotérmica, conforme apresentado. O diagrama TTT representa a relação temperatura-tempo da decomposição isotérmica da austenita em diferentes constituintes. É uma espécie de diagrama de fases cinético, onde a temperatura é plotada no eixo de ordenadas em escala linear e o tempo é plotado em escala logarítmica no eixo de abscissas. O diagrama indica os tempos requeridos para iniciar e completar a transformação da austenita em várias microestruturas em condições de temperatura constante.

Na Figura 4.11 é ilustrado, de forma resumida, o método de obtenção de um diagrama TTT a partir de curvas de fração do novo constituinte formado em função do tempo para uma dada temperatura. Os contornos das transformações nos diagramas TTT são também conhecidos como curvas "C". A forma da curva é devido ao fato de que ambos os máximos das taxas de nucleação e crescimento (taxa de transformação geral) ocorrem em temperaturas intermediárias. Conforme já explicado, em temperaturas próximas da temperatura eutetoide, a força motriz para transformação da austenita é muito pequena e ambas as taxas de nucleação e crescimento são baixas, o que implica em um longo tempo para que a transformação ocorra. Quando o super-resfriamento é muito grande (temperaturas mais baixas) as taxas difusionais são muito pequenas, o que limita a transformação, que requer um tempo mais longo. A máxima taxa de transformação é, portanto, obtida a temperaturas intermediárias.

São necessárias duas curvas "C": uma para assinalar o início da transformação e outra assinalar o término da transformação. Do ponto de vista prático é comum definir o início de

transformação correspondendo a uma fração da nova fase de ≈1% e o fim da transformação como sendo ≈99%.

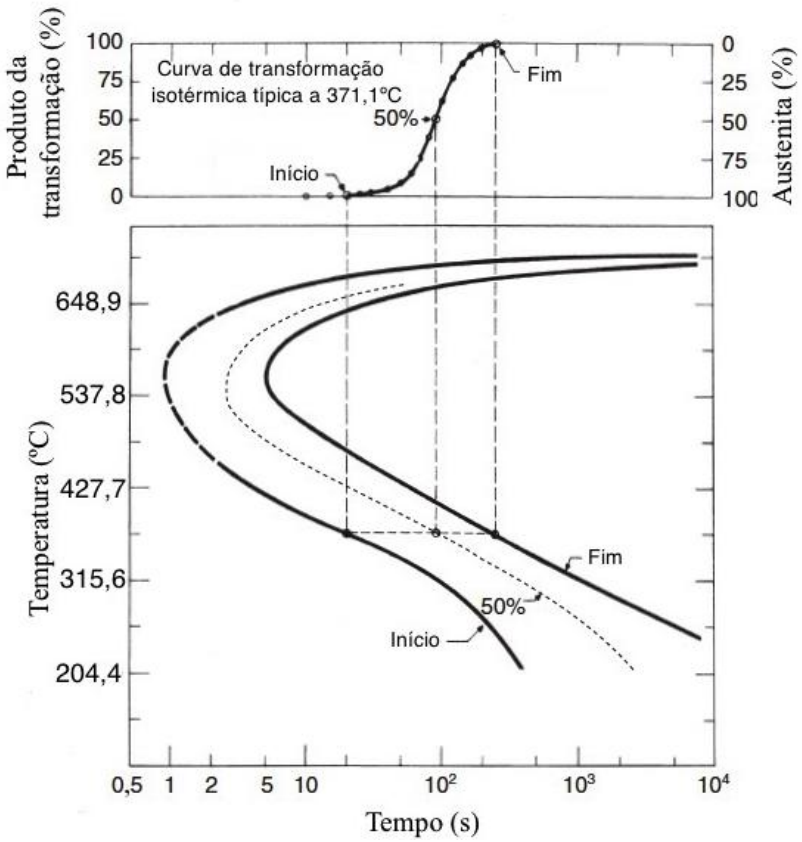


Figura 4.11- Diagrama ilustrativo TTT obtido das curvas da quantidade (fração volumétrica) do produto da decomposição isotérmica da austenita em função do tempo. Fonte: adaptada de [1].

4.3.2 Diagrama TRC

Embora de interesse fundamental inegável, as curvas TTT têm interesse prático limitado, pois na prática a maior parte das transformações ocorre durante o resfriamento contínuo. Nesse caso, as chamadas curvas TRC ou CCT (TRC - Transformação no Resfriamento Contínuo; "CCT – *Continuous Cooling Transformation*") têm maior utilidade. O diagrama TRC representa o progresso da transformação da austenita como uma função do tempo para várias taxas de resfriamento. No resfriamento contínuo, o tempo requerido para a transformação começar e terminar é atrasado (é necessário mais tempo para a transformação começar) quando comparado com a transformação isotérmica (Figura 4.12). Cada diagrama TRC requer uma especificação da composição química do aço, das condições de austenitização, do tamanho de grão austenítico e da condição de resfriamento.

Na Figura 4.12 observa-se que a curva de resfriamento "1" cruza a linha de início de formação da perlita no ponto "a", que representa o tempo requerido para nuclear isotermicamente a perlita a 650ºC. No resfriamento contínuo observa-se que o início da

transformação da austenita em perlita ocorrerá em um tempo maior e a uma temperatura menor (ponto "b").

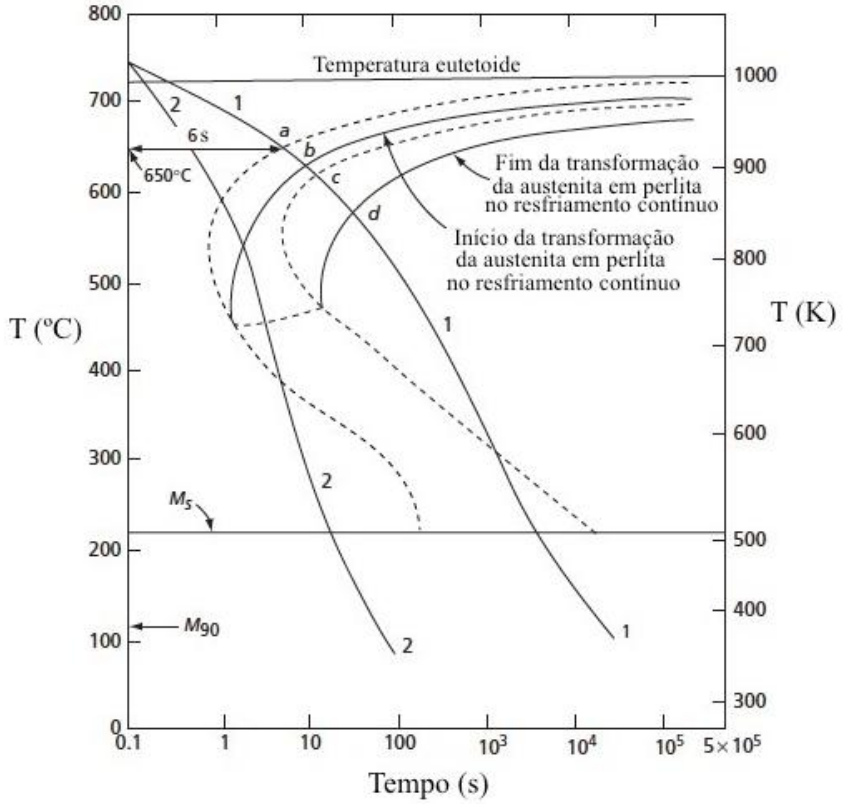


Figura 4.12- Esquema da relação entre o diagrama TRC e o diagrama TTT (curvas tracejadas) para um aço eutetoide. Fonte: adaptada de [2].

4.4 EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL NOS AÇOS NO RESFRIAMENTO

O arranjo atômico no cristal pode ser alterado pela quebra de todas as ligações e rearranjo de átomos em um padrão alternativo: **transformação reconstrutiva** ("*reconstructive transformation*") ou deformando homogeneamente o arranjo atômico original gerando uma nova estrutura cristalina: **transformação de cisalhamento** ("*shear transformation*") **ou transformação deslocativa** ("*displacive transformation*") (Figura 4.13).

No mecanismo de cisalhamento a mudança na estrutura cristalina resulta em uma deformação de forma, que é acomodada por uma combinação de deformações elásticas e plásticas na matriz vizinha. A fase produto cresce na forma de finas placas para minimizar a energia de deformação. Os átomos são deslocados para suas novas posições em um movimento coordenado. As transformações de cisalhamento podem ocorrer em temperaturas onde a difusão é inconcebível ocorrer na escala de tempo do experimento. Isso acontece, pois, a energia de ativação requerida para ativar a movimentação de discordâncias na estrutura é muito menor do que aquela necessária para ativar processos difusionais.

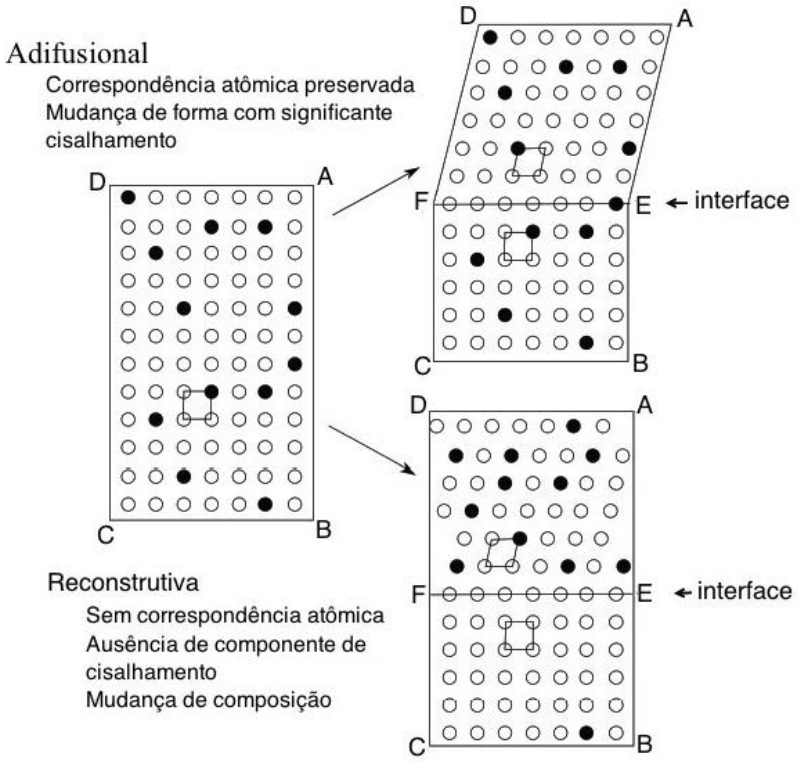


Figura 4.13- Ilustração esquemática dos mecanismos de transformações reconstrutiva e de cisalhamento. Fonte: adaptada de [3].

Na transformação reconstrutiva é a difusão de átomos que leva à nova estrutura cristalina e o fluxo de matéria é suficiente para evitar quaisquer componentes de cisalhamento da deformação de forma, resultando somente em efeitos de mudança de volume.

O número de configurações microestruturais que pode ser gerada no Fe puro pode ser aumentado consideravelmente pela adição de carbono, mas todas elas ainda podem ser classificadas como oriundas de transformações de cisalhamento e reconstrutivas.

Nas **transformações reconstrutivas** ocorrem a difusão de todos os átomos durante a nucleação e crescimento do produto da decomposição da austenita. Os principais produtos da transformação reconstrutiva da austenita no resfriamento são:

- ✓ Ferrita alotriomórfica (α): é a primeira fase a precipitar quando o aço é resfriado para o campo bifásico ferrita + austenita ($\alpha+\gamma$) (Figura 3.4); ela nucleia e cresce mais prontamente ao longo das superfícies dos contornos de grãos.
- ✓ Ferrita idiomórfica (α_i): nucleia intragranularmente quando o aço é resfriado para o campo bifásico $\alpha+\gamma$.
- ✓ Ferrita massiva: cresce sem a redistribuição substancial de solutos; os poucos grãos que inicialmente nucleiam crescem rapidamente através dos contornos de grãos austeníticos,

resultando em grãos ferríticos grandes (origem do termo massivo).

- ✓ Perlita (P): consiste das fases cementita (composto Fe_3C) e ferrita, que crescem cooperativamente; em seções bidimensionais a perlita parece consistir em lamelas alternadas de ferrita e cementita.

Nas **transformações de cisalhamento**, as fases crescem na forma de placas finas, minimizando a energia associada com a deformação, que deixa um plano de hábito macroscopicamente sem distorção e sem rotação. Uma importante consequência do mecanismo de cisalhamento é que o produto da transformação é confinado ao grão da fase matriz. Os mais importantes produtos das transformações de cisalhamento são:

- ✓ Martensita (α'): a formação da martensita ocorre por nucleação e crescimento sem difusão, ou seja, a transformação martensítica é adifusional; quaisquer solutos na austenita ficam aprisionados dentro da martensita.
- ✓ Bainita (B): se forma a temperaturas mais altas que a martensita, onde os solutos intersticiais são móveis, mas os átomos substitucionais não são móveis. Ocorre a partição de carbono durante a nucleação, mas o crescimento parece ser adifusional.
- ✓ Ferrita acicular (α_a): tem um mecanismo de transformação similar à da bainita, mas as placas de ferrita acicular nucleiam heterogeneamente em pequenas inclusões não metálicas e radiam em muitas diferentes direções desses sítios de nucleação.
- ✓ Ferrita de Widmanstätten (α_W): nucleia e cresce na forma de placas grosseiras que se alongam a uma taxa que é controlada pela difusão de carbono na austenita à frente da interface de transformação.

4.5 MICROESTRUTURAS FERRÍTICAS

As morfologias ferríticas que se formam durante a decomposição da austenita foram originalmente classificadas por Dubé [4], que considerou seis morfologias distintas de ferrita. A mudança na morfologia da ferrita ocorria quando a temperatura de decomposição da austenita era abaixada.

As morfologias da ferrita mais comuns são: ferrita alotriomórfica de contorno de grão, ferrita idiomórfica e ferrita de Widmanstätten.

4.5.1 Ferrita alotriomórfica e idiomórfica

A ferrita que cresce por um mecanismo difusional pode ser classificada em duas morfologias principais: ferrita alotriomórfica (ferrita alotriomórfica de contorno de grão) e

idiomórfica. Essas são transformações difusionais, ou seja, não existe correspondência atômica entre os cristais da fase matriz e da fase produto. A ativação térmica é necessária para a transformação, que pode somente ocorrer a altas temperaturas homólogas (que expressa a temperatura como uma fração da temperatura de fusão na escala Kelvin).

A **ferrita alotriomórfica** nucleia nos contornos de grãos prévios da austenita e tende a crescer ao longo dos contornos da fase austenita formando camadas. Ela primeiro cresce lateralmente ao longo do contorno e então pode continuar a crescer perpendicularmente no grão austenítico (Figura 4.14). A nucleação e crescimento envolvem o modo reconstrutivo de mudança de estrutura cristalina, que leva a uma ausência de qualquer mudança de forma macroscópica e é somente observada uma mudança de volume. A sua forma é fortemente influenciada pela presença dos contornos e não necessariamente reflete sua simetria cristalina interna.

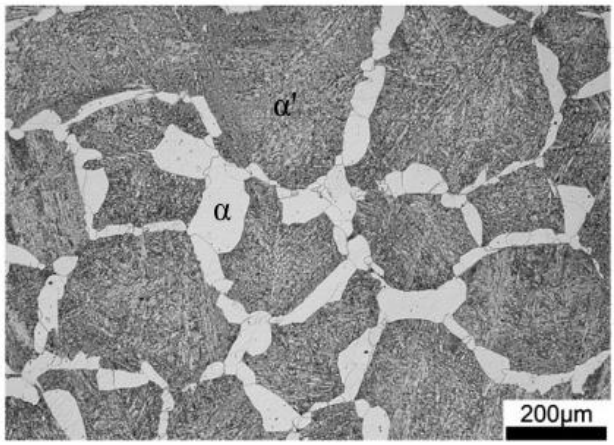


Figura 4.14- Ferrita alotriomórfica (α) no aço (0,05C-2,94Mn-1,78Si-0,01P-0,009S; % em peso) transformado parcialmente a 725ºC por 1h. Martensita - α'. Microscopia óptica. Fonte: [5].

Cada grão de ferrita nucleado no contorno de grão austenítico apresenta uma relação cristalográfica definida com um dos grãos de austenita de modo a reduzir a energia de um de seus contornos e facilitar a sua nucleação. A relação cristalográfica usual é a de Kurdjumov-Sacks, na qual as direções e os planos mais compactos da ferrita e da austenita ficam paralelos, isto é:

$$\{111\}_\gamma // \{110\}_\alpha \quad \text{e} \quad \langle 110\rangle_\gamma // \langle 111\rangle_\alpha \tag{4.9}$$

A **ferrita idiomórfica** usualmente se forma intragranularmente e tende a se nuclear heterogeneamente em inclusões não metálicas presentes no aço. Ela tem uma forma que reflete a simetria do cristal imerso na austenita e nucleia sem contato com as superfícies dos grãos austeníticos (Figura 4.15).

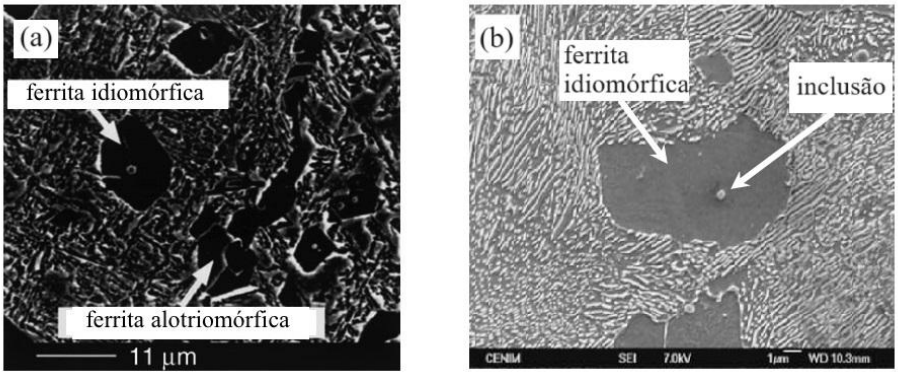


Figura 4.15- Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura em amostras do aço 0,37C-0,56Si-1,45Mn-0,015Ti-0,11V-0,025Mo-0,043S (% em peso). a) Resfriamento relativamente rápido, onde a ferrita idiomórfica coexiste com ferrita alotriomórfica e bainita. Fonte: adaptada de [6]. b) Resfriamento relativamente lento, onde a ferrita idiomórfica coexiste com a perlita. Fonte: adaptada de [7].

4.5.2 Ferrita de Widmanstätten

Em uma temperatura de transformação mais baixa a ferrita adota a morfologia de placas, chamada ferrita de Widmanstätten (α_w). A ferrita de Widmanstätten primária cresce diretamente das superfícies dos contornos de grãos da austenita, enquanto a ferrita de Widmanstätten secundária se desenvolve de qualquer ferrita alotriomórfica presente na microestrutura (Figura 4.16). A ferrita de Widmanstätten pode se formar em temperaturas próximas à temperatura A_3 e, portanto, pode ocorrer sob forças motrizes muito baixas; o sub-resfriamento necessário equivale a uma variação de energia livre de Gibbs de ≈50J/mol [8]. A formação desse microconstituinte é favorecida por um maior tamanho de grão austenítico.

A ferrita de Widmanstätten é estruturalmente homogênea e a sua nucleação ocorre por meio de mecanismos difusionais, especificamente a difusão do carbono. Isso é necessário para que localmente um pequeno volume da austenita experimente segregação negativa deste elemento, de forma que a sua composição alcance a solubilidade máxima de carbono na ferrita, se tornando um sítio para a nucleação desta fase. A partir daí, o mecanismo de transformação se dá por cisalhamento, de modo que as placas de ferrita exibem uma combinação reprodutível de planos de hábito irracionais, relações de orientação e deformação de forma com a matriz austenita. A ferrita de Widmanstätten cresce sob condições de para-equilíbrio, ou seja, sem partição dos solutos substitucionais através da interface, mas ocorre difusão do carbono na austenita à frente da extremidade da placa (enriquecimento da austenita remanescente em C).

Como a ferrita de Widmanstätten cresce a altas temperaturas (pequenos sub-resfriamentos) a força motriz não é suficiente para suportar a energia de deformação associada com a formação de uma única placa de ≈600J/mol [11]. Portanto, a formação da ferrita de Widmanstätten

envolve o crescimento simultâneo e cooperativo de duas placas que se acomodam na estrutura (Figura 4.17), o que cancela grande parte da energia de deformação.

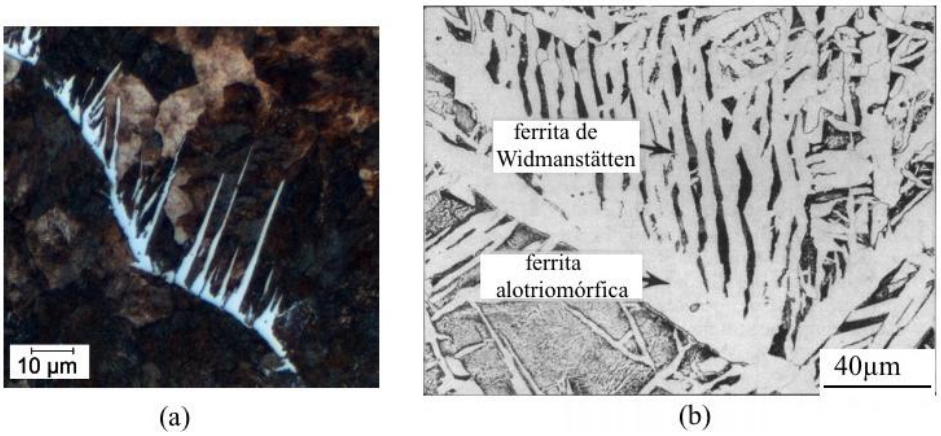


Figura 4.16- a) Placas de ferrita de Widmanstätten crescendo de um lado do contorno de grão da austenita, com o restante da austenita transformando-se em perlita no resfriamento; Fonte: [9]. b) Placas de ferrita de Widmanstätten crescendo do contorno de grão da ferrita alotriomórfica. Fonte: adaptada de [10].

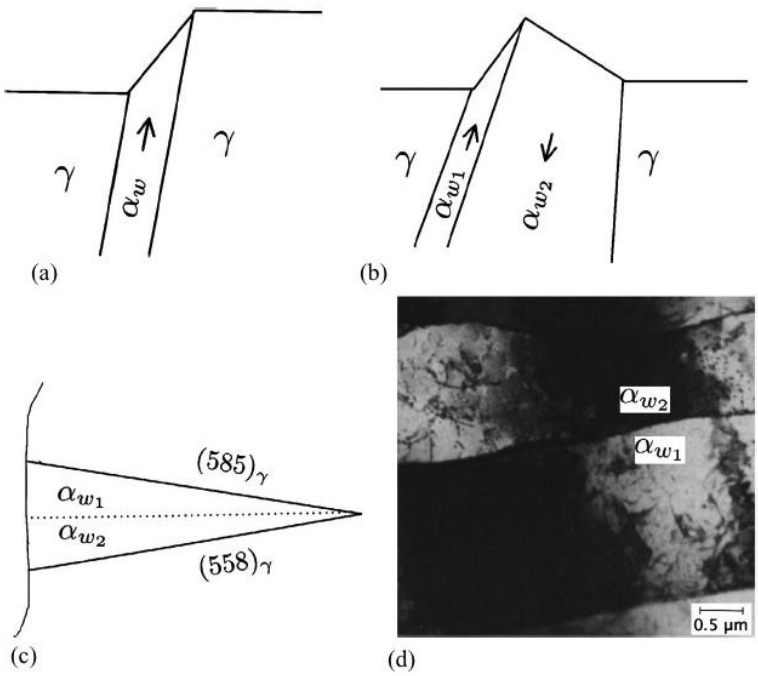


Figura 4.17- Mecanismo de formação da ferrita de Widmanstätten: (a) deformação associada com a formação de uma única placa pelo mecanismo de cisalhamento; (b) acomodação da deformação resultante da formação conjunta de duas placas; (c) morfologias de duas placas crescendo de forma geminada para formar a ferrita de Widmanstätten; d) micrografia eletrônica de transmissão mostrando as duas placas. Fonte: [12,13].

Assim, o que é visto como uma placa em uma microscopia óptica é, na realidade, uma combinação de duas variantes, usualmente separadas por um contorno de baixo ângulo (Figura 4.17c,d). A ferrita de Widmanstätten tem um plano de hábito que é próximo a $\{5\,5\,8\}_\gamma$. Portanto, as duas placas α_{w1} e α_{w2}, que têm diferentes variantes desse plano de hábito com a austenita, formam juntas uma placa fina na forma de cunha que é característica dessa ferrita.

Com relação à formação da ferrita de Widmanstätten, pode-se concluir:

- ✓ a ferrita se forma com difusão na nucleação e por meio do mecanismo de transformação de cisalhamento no crescimento, com mudança de forma com grande cisalhamento;
- ✓ somente o carbono difunde durante a nucleação; o crescimento é controlado pela difusão de carbono na austenita à frente da extremidade da placa;
- ✓ o crescimento envolve a formação simultânea e cooperativa de um par de placas de ferrita de Widmanstätten adjacentes e autoacomodadas.

4.5.3 Microestruturas ferríticas em aços de baixo e ultrabaixo carbono

Krauss e Thompson [14] revisaram as várias microestruturas ferríticas produzidas pela decomposição da austenita em aços de baixo e ultrabaixo carbono resfriados continuamente. Nas Figura 4.18 e 4.19 são mostrados os diagramas TRC de um aço ultrabaixo carbono e de um aço ARBL (Alta Resistência e Baixa Liga), respectivamente. Nesses aços resfriados continuamente, o produto dominante da decomposição da austenita é a ferrita e observa-se nos diagramas TRC as várias microestruturas ferríticas que se formam: ferrita poligonal (α_p), ferrita bainítica (α_B^0), ferrita granular (α_B), ferrita de Widmanstätten (α_w) e ferrita massiva ou quase poligonal (α_m).

A **ferrita poligonal** se forma a temperaturas mais altas e a taxas de resfriamento mais lentas em aços de baixo carbono. Ela nucleia como alotriomorfa de contorno de grão e cresce como grãos equiaxiais com baixa densidade de discordâncias, ou seja, a **ferrita poligonal é similar à ferrita alotriomórfica** descrita no item 4.5.1. O crescimento é controlado pela rápida transferência de átomos substitucionais através de contornos parcialmente coerentes e pela alta taxa de difusão dos átomos carbono que são rejeitados pela ferrita. Na Figura 4.20a é mostrada a ferrita poligonal (cor branca) em um aço de ARBL-80 (0,05C-0,50Mn-0,88Ni-0,71Cr-0,20Mo; % em peso) transformado isotermicamente na temperatura de 675°C por 500s, onde os grãos equiaxiais são separados por contornos lineares e contínuos; as áreas escuras são martensita.

A **ferrita de Widmanstätten**, descrita no item 4.5.2, apresenta morfologia alongada e grosseira na forma de placas ou ripas, se forma sob uma taxa de resfriamento maior que a da ferrita poligonal e nucleia em contornos de grãos da austenita ou da ferrita poligonal. A ferrita de Widmanstätten cresce sob condições de para-equilíbrio, ou seja, sem partição dos solutos substitucionais através da interface, mas ocorre difusão de átomos de carbono intersticiais na austenita à frente da extremidade da placa.

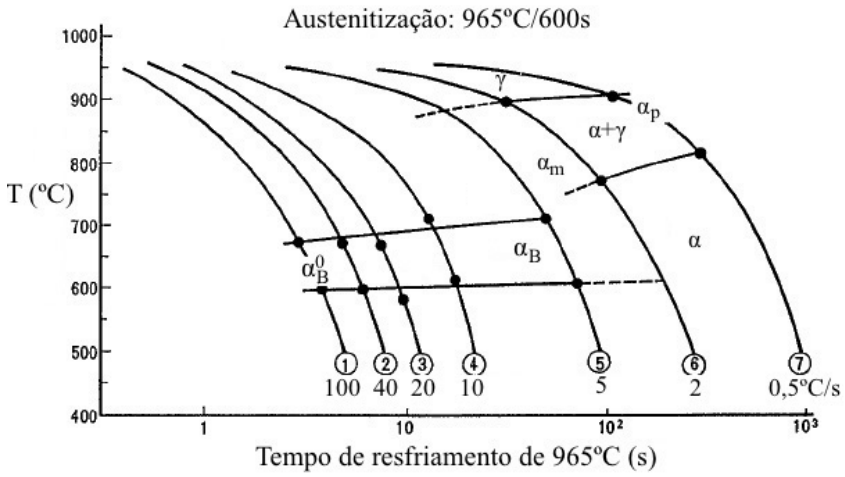


Figura 4.18- Diagrama TRC de um aço ultrabaixo carbono: Fe-0,004C-0,62Si-0,71Mn-0,044Al-0,08Ti-0,0027B (% em peso). Ferritas: poligonal (α_p), bainítica (α_B^0), granular (α_B) e massiva (α_m). Fonte: adaptada de [15].

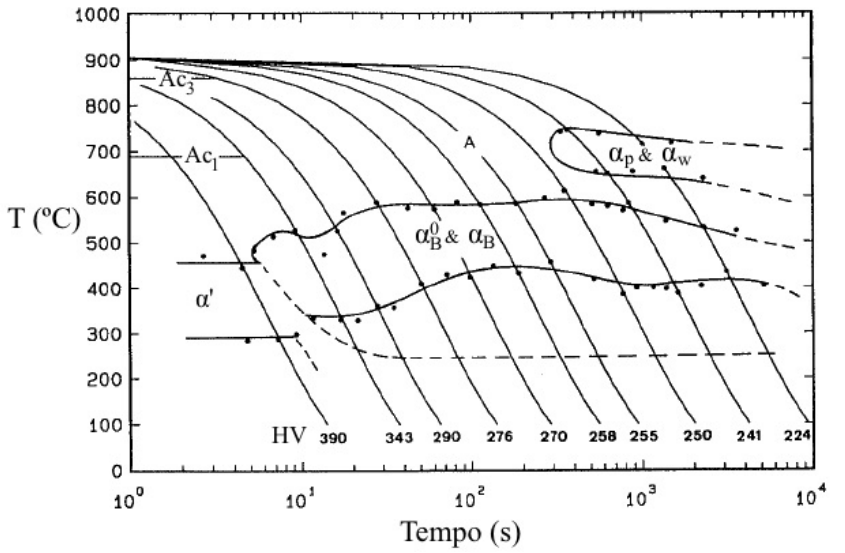


Figura 4.19- Diagrama TRC de um aço ARBL contendo Fe-0,06C-1,45Mn-1,25Cu-0,97Ni-0,72Cr-0,42Mo (% em peso). Ferritas: poligonal (α_p), bainítica (α_B^0), granular (α_B) e de Widmanstätten (α_w); martensita (α'). Fonte: adaptada de [15].

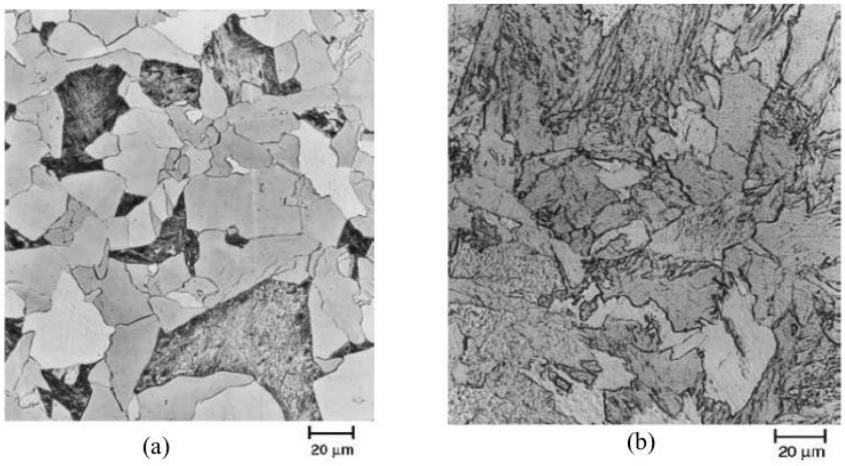
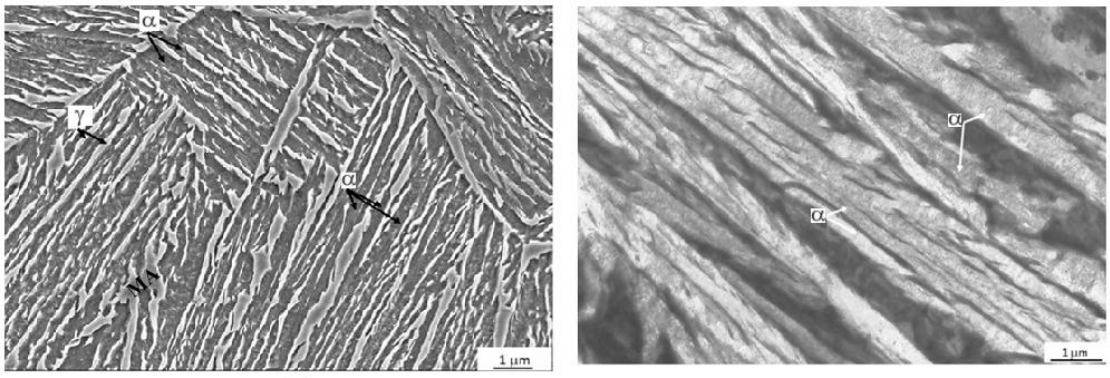


Figura 4.20- a) Ferrita poligonal (fase clara) e martensita (fase escura) formadas em um aço ARBL-80 (0,05C-0,50Mn-0,88Ni-0,71Cr-0,20Mo; % em peso). b) Ferrita massiva formada em aço de ultrabaixo carbono: Fe-0,003C-3,0Mn (% em peso), resfriado a 50°C/s. Fonte: [14].

Similar à ferrita poligonal, os cristais de **ferrita massiva** se formam em altas temperaturas de transformação da austenita em aços de ultrabaixo carbono. A ferrita massiva é formada sob resfriamento rápido o suficiente para minimizar a partição de carbono, sendo os grãos relativamente grosseiros com contornos irregulares. A austenita matriz e a ferrita massiva formada têm idealmente a mesma composição química. Na Figura 4.20b é mostrada a microestrutura da ferrita massiva formada em um aço de ultrabaixo carbono.

A **ferrita bainítica** se forma a altas taxas de resfriamento ou em temperaturas relativamente baixas (difusão lenta) em aços de baixo e ultrabaixo carbono. A austenita se transforma em cristais de ferrita mais finos, arranjados como ripas paralelas entre si dentro de um pacote. Os cristais de ferrita têm formato acicular e essa morfologia de ferrita é também denominada de **ferrita acicular**. A ferrita bainítica apresenta alta densidade de discordâncias. Nas Figuras 4.21a e 4.21b são mostradas as micrografias da ferrita bainítica formada em um aço submetido a uma transformação isotérmica a 375ºC por 2h, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por microscopia eletrônica de transmissão (MET). A microestrutura é composta por finos cristais alinhados, alongados e paralelos de ferrita coexistindo com austenita retida e constituinte MA (martensita e austenita retida) entre os cristais de ferrita.



(a) (b)

Figura 4.21- Ferrita bainítica formada no aço (Fe-0,3C-1,4Si-2,0Mn-1,6Cr-0,2Mo-1,4Ni-1,7Co-1,0Al; % em peso) por transformação isotérmica a 375ºC por 2h: a) MEV; b) MET. Fonte: [16].

A **ferrita granular**, também denominada **bainita granular** por alguns autores, e a ferrita bainítica formam-se na mesma faixa de temperatura, mas a ferrita granular se forma a taxas de resfriamento um pouco menores que a ferrita bainítica em aços de baixo carbono. A microestrutura da ferrita granular consiste em ilhas de austenita retida ou constituinte MA (martensita + austenita) dispersas na matriz ferrítica. Contudo, em contraste com a ferrita bainítica, as partículas dispersas têm morfologia granular ou equiaxial. Os cristais de ferrita da matriz são bastante finos, que só podem ser observados por MET, contendo alta densidade de

discordâncias, sendo separados por contornos de baixo ângulo. Nas Figuras 4.22a e 4.22b são mostradas as micrografias da bainita granular formada no resfriamento contínuo em um aço ARBL, obtidas por microscopia eletrônica de varredura e transmissão, respectivamente. Na Figura 4.22b podem ser observados os finos cristais de ferrita no interior de uma unidade de bainita granular.

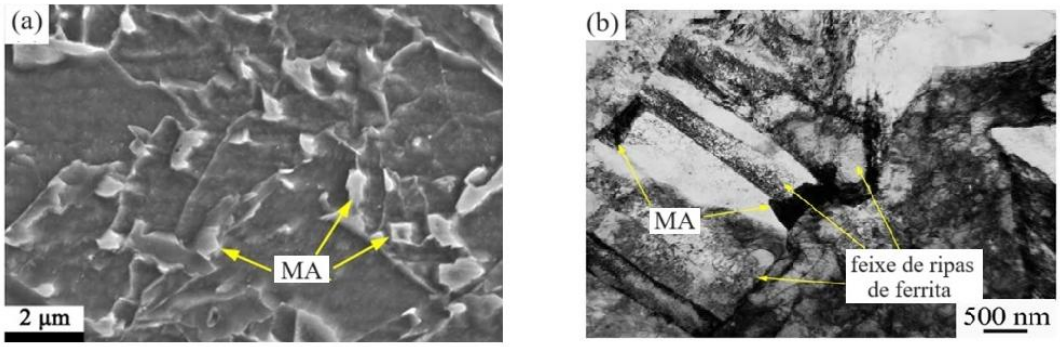


Figura 4.22- Bainita granular formada no aço ARBL (Fe-0,04C-0,28Si-1,54Mn-0,25Cr-0,14Mo-0,29Ni-0,062Nb-0,014Ti-0,0011P; % em peso) sob resfriamento contínuo: a) MEV; b) MET. Fonte: adaptada de [17].

No metal da solda de aços de baixo carbono outra distribuição de ferrita acicular se desenvolve. Em contraste à ferrita acicular que se forma em chapas finas de aço, onde os cristais de ferrita se formam paralelos uns aos outros em pacotes, a ferrita acicular no metal soldado se forma em arranjos não paralelos dentro dos grãos austeníticos. A distribuição caótica das placas ou ripas de ferrita acicular, originadas no interior dos grãos de austenita, é atribuída à nucleação intragranular em inclusões não metálicas. A Figura 4.23 ilustra uma configuração típica de ferrita acicular formada em uma região de rápida solidificação de um aço baixo carbono.

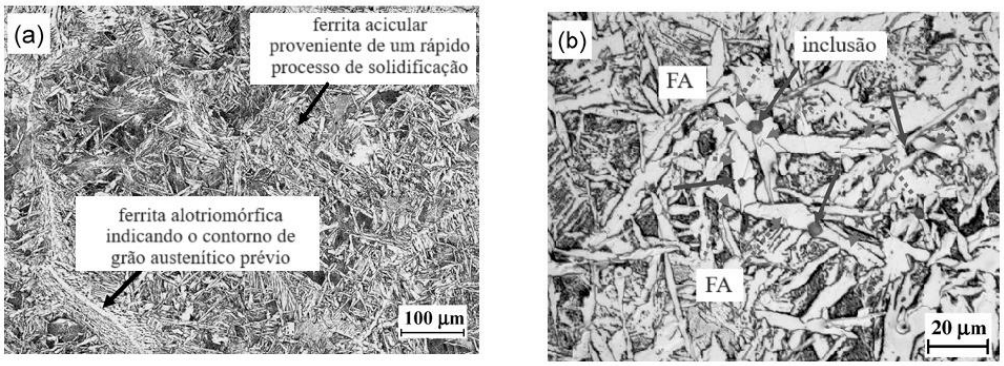


Figura 4.23– Micrografias ópticas ilustrando ferrita acicular (FA) em uma região de rápida solidificação em um aço baixo carbono (a) . Fonte: [18].

4.6 CEMENTITA PROEUTETOIDE

A cementita é metaestável com relação à grafita, quando coexiste com a ferrita e grafita. A cementita à pressão de 1atm e temperatura ambiente é um ferromagneto metálico, que se torna

paramagnética acima da temperatura de Curie de 186ºC. A cementita é um composto frágil com estequiometria M_3C, onde M é primariamente Fe, mas pode incluir outros elementos de liga substitucionais, tais como: Mn, Ni, Cr etc.

Quando aços hipereutetoides são resfriados lentamente do campo austenítico, cementita proeutetoide é frequentemente precipitada nos contornos de grãos austenítico. A primeira morfologia observada é usualmente a alotriomorfa de contorno de grão, ou seja, a **cementita alotriomórfica**, que se forma a altas temperaturas em aços hipereutetoides. Os precipitados de cementita nucleiam preferencialmente nos contornos de grãos da austenita e crescem ao longo deles. O alongamento dos precipitados ao longo dos contornos de grãos ocorre mais rapidamente que o espessamento normal a ele, o que faz com que os cristais de cementita alotriomórfica nucleados se encontrem e formem um filme contínuo de cementita cobrindo os contornos de grãos da austenita (Figura 4.24).

A fração volumétrica dos filmes de cementita alotriomórfica diminui com o aumento do tamanho de grão da austenita e da taxa de resfriamento. Do ponto de vista tecnológico a cementita proeutetoide pode se indesejável devido a sua natureza frágil, particularmente se ela forma uma rede contínua ao longo dos contornos de grãos austeníticos.

Após longos tempos de transformação isotérmica a cementita proeutetoide deve também precipitar intragranularmente, usualmente na forma de **placas e/ou ripas**, denominada de **cementita de Widmanstätten** (Figura 4.24b).

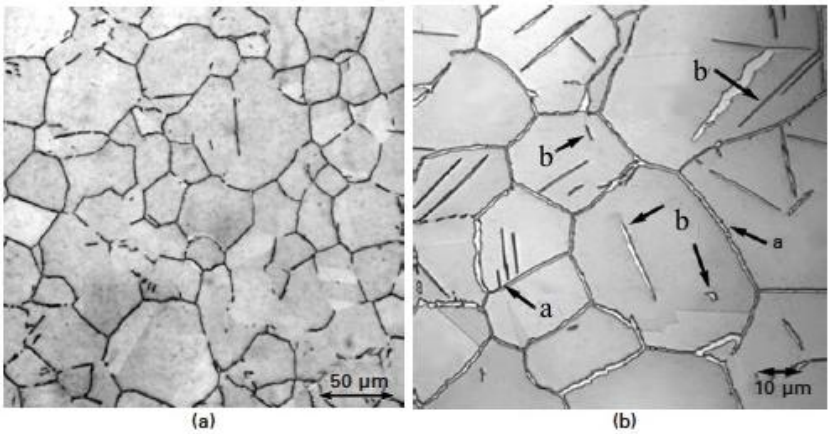


Figura 4.24- Efeito do tempo sobre a morfologia e distribuição dos precipitados de cementita formados isotermicamente a 650ºC no aço Fe-1,34C-13,1Mn (% em peso): a) após 5s; b) após 50s. Fonte: [19].

4.7 PERLITA

4.7.1 Introdução

A transformação eutetoide ou perlítica consiste na decomposição da austenita, com 0,76% de C, em ferrita (α) e cementita (θ) por meio de um mecanismo difusional, quando o aço é

resfriado lentamente através da temperatura eutetoide (727ºC):

$$\gamma(0{,}76\%C) \leftrightarrow \alpha(0{,}022\%C) + \theta(6{,}67\%C) \qquad (4.10)$$

A perlita formada pela decomposição da austenita tem a peculiaridade de se formar a partir de uma solução sólida intersticial, ao contrário das decomposições eutetoides observadas em ligas não ferrosas que são soluções sólidas substitucionais.

A transformação da austenita em perlita pode ocorrer isotermicamente ou em resfriamento contínuo e essa transformação é um exemplo clássico de um processo difusional: - é termodinamicamente irreversível, ou seja, a transformação inversa só pode ocorrer com o aumento da temperatura; - é dependente do tempo; - a taxa de transformação varia com a temperatura e torna-se muito pequena para transformações isotérmicas próximas à temperatura A_1; - as composições químicas das fases produtos são diferentes da fase austenita.

4.7.2 Morfologia, nucleação e crescimento da perlita

Em três dimensões uma colônia individual de perlita é um bicristal interpenetrante de cementita e ferrita. Em seções planas as fases apresentam-se como lamelas alternadas de ferrita e cementita. A perlita se caracteriza pelo fato de que a ferrita e a cementita crescem cooperativamente, compartilhando uma frente de transformação comum com austenita, onde o excesso de carbono rejeitado para a austenita quando a ferrita cresce é absorvido pela cementita adjacente. Um **nódulo de perlita** é composto de múltiplas colônias, sendo que cada **colônia** tem lamelas paralelas de ferrita e cementita que são orientadas diferentemente com relação às lamelas das colônias adjacentes (Figura 4.25).

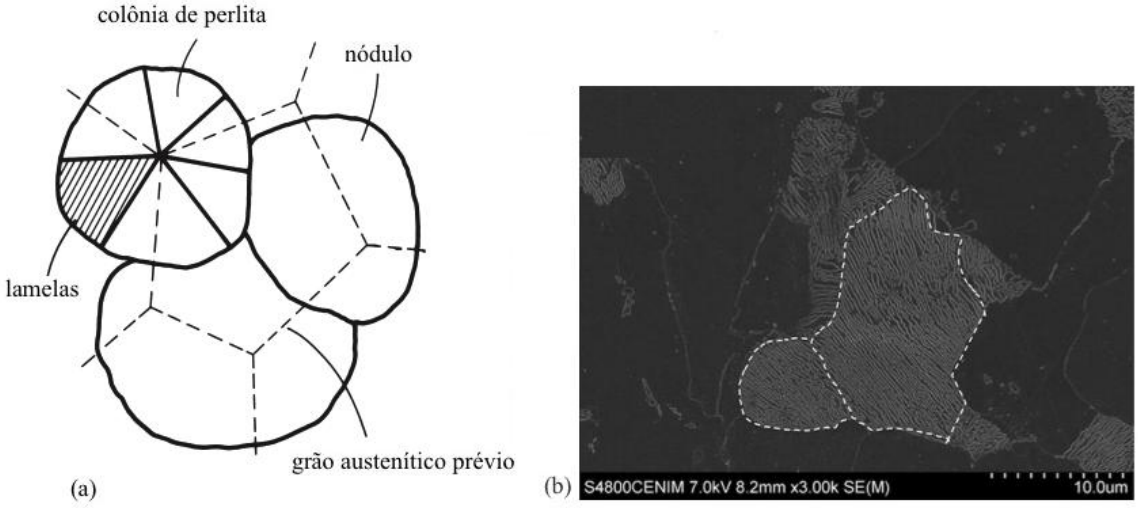


Figura 4.25- a) Diagrama esquemático ilustrando os vários constituintes na microestrutura perlítica. Fonte: adaptada de [20]. b) Imagem de microscopia eletrônica de varredura do nódulo de perlita, com algumas bordas de colônias dentro do nódulo destacadas usando linhas brancas tracejadas. Fonte: [21].

A nucleação da perlita usualmente ocorre nos contornos de grãos da austenita. A perlita assume a forma nodular e os nódulos crescem em todas as direções. Geralmente a nucleação de novos nódulos continua durante o resfriamento lento, até que toda a área do contorno de grão da austenita disponível esteja ocupada (Figura 4.26). O crescimento de cada nódulo continua até que ele encontre outros nódulos.

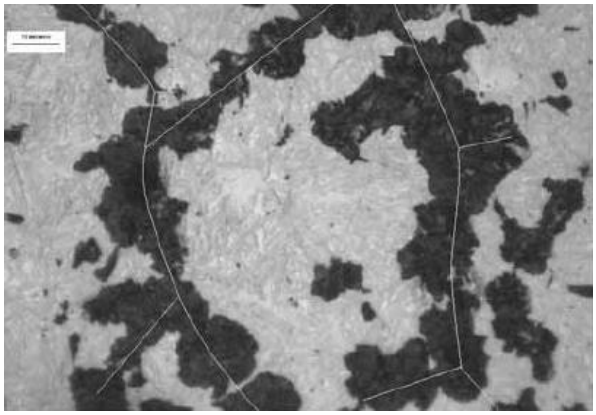


Figura 4.26- Nódulos de perlita formados no contorno de grão prévio da austenita no aço com Fe-0,95C (% em peso). Fonte: [22].

O primeiro estágio na formação da perlita é a nucleação da cementita ou da ferrita no contorno de grão da austenita. A fase que irá nuclear primeiro depende da estrutura do contorno de grão, temperatura e composição química. É razoável supor que o processo comece com a nucleação da ferrita em aços hipoeutetoides e cementita em aços hipereutetoides. Em aços onde a transformação não é do estado completamente austenítico, a presença de fases proeutetoides deve influenciar a evolução da perlita.

Na Figura 4.27 é mostrada uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão do aço Fe-13Mn-0,8C (% em peso), onde observa-se pequenos nódulos de perlita (α e θ) no estágio inicial de crescimento em uma matriz austenítica (tornou-se estável pela adição de Mn). O aço é hipereutetoide, de modo que a cementita alotriomórfica se forma antes da nucleação da perlita e observa-se uma continuidade da cementita perlítica com a cementita alotriomórfica. Ainda na Figura 4.27, nota-se que a nucleação da perlita se deu a partir de um contorno de grão austenítico que separa os grãos $\gamma 1$ e $\gamma 2$. Essa interface é um sítio favorável para a nucleação da perlita tanto termodinâmica quanto cineticamente.

Na Figura 4.27 é mostrado que o crescimento de α e θ se deu em direção ao grão austenítico $\gamma 2$ e foi observado que durante a nucleação da perlita existe uma relação de orientação entre as fases α e θ e o grão original $\gamma 1$ [23]. A interface perlita-$\gamma 2$ é cristalograficamente incoerente, sendo, portanto, de maior energia e maior mobilidade.

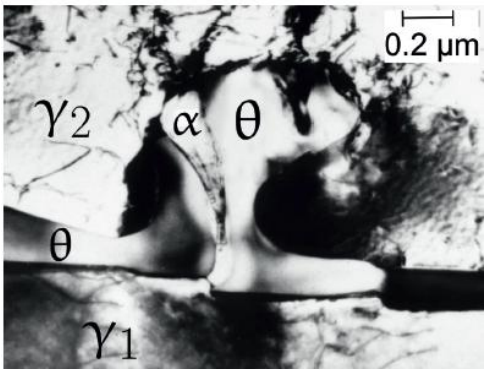


Figura 4.27- Nucleação nódulo de perlita no contorno de grão da cementita Fe-13Mn-0,8C (% em peso) parcialmente transformado a 600ºC. MET. Fonte: [23].

O posterior crescimento da perlita ocorre devido ao movimento da interface conectado com o transporte de carbono e elementos de liga através da interface. A Figura 4.28a representa de forma esquemática o crescimento da perlita, assim como a Figura 4.28b apresenta uma micrografia mostrando a colônia de perlita crescendo em um grão da austenita.

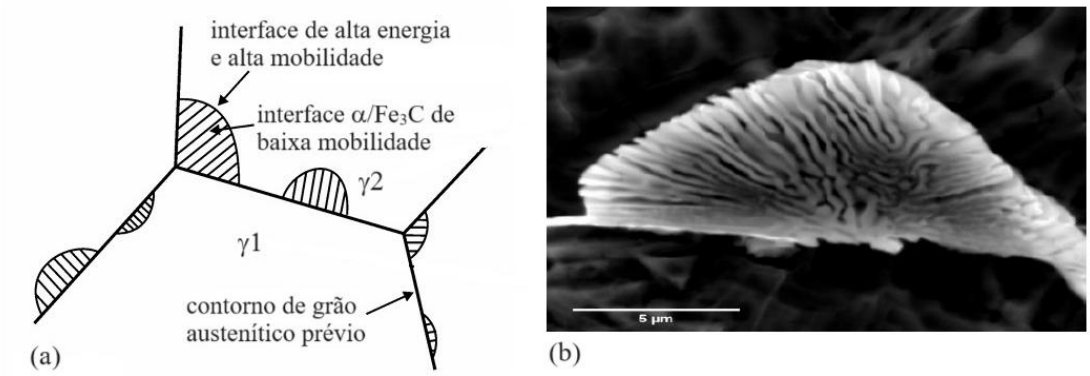


Figura 4.28- a) Figura esquemática ilustrando as relações de interfaces no estágio inicial de formação da perlita. Fonte: adaptada de [24]. b) Micrografia mostrando uma colônia de perlita - MEV. Fontes: [25].

Se a liga é resfriada rapidamente até a temperatura T ($T=T_E-\Delta T$; $T_E=A_1$ - temperatura eutetoide no equilíbrio) e mantida nessa temperatura, a transformação da austenita em perlita (reação perlítica) ocorrerá a uma taxa característica dessa temperatura. Os nódulos de perlita nucleiam nos contornos de grãos e crescem com velocidade radial aproximadamente constante na fase original austenita (γ). Para super-resfriamentos pequenos o número de nódulos de perlita que nucleia é relativamente pequeno. Para grandes super-resfriamentos a taxa de nucleação é muito maior e contornos de grãos da austenita tornam-se rapidamente cobertos de nódulos que crescem juntos formando camadas de perlita.

Na transformação da austenita em perlita em um sistema binário Fe-C, a cementita (θ) absorve todo o carbono que é rejeitado para a austenita pelo crescimento da ferrita. Isso ocorre por difusão através da austenita adjacente na direção paralela à frente de transformação, J_v, e

por um fluxo de carbono através da interface de transformação, J_c (Figura 4.29a). Não existe, portanto, um acúmulo líquido de carbono na austenita, o que resulta em uma velocidade de crescimento constante da frente de transformação (a composição média da perlita é igual à composição média da austenita). A Figura 4.30 apresenta de forma esquemática a partição de carbono durante o crescimento das lamelas de ferrita e cementita, destacando o aspecto cooperativo do crescimento.

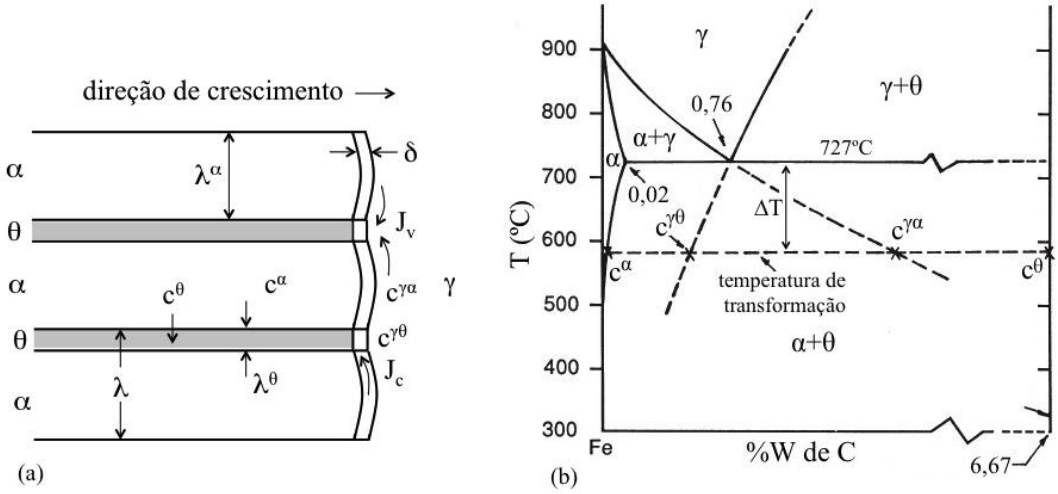


Figura 4.29- a) Desenho esquemático do crescimento da colônia de perlita com as concentrações de carbono indicadas nas fases: λ^{α} e λ^{θ} são as espessuras das lamelas de ferrita e cementita, respectivamente; λ é o espaçamento interlamelar. Fonte: autor. b) Diagrama de fases Fe-Fe_3C com os contornos de fases extrapolados para identificar as concentrações de carbono na austenita que estão em equilíbrio com a cementita e ferrita. Fonte: adaptada de [26].

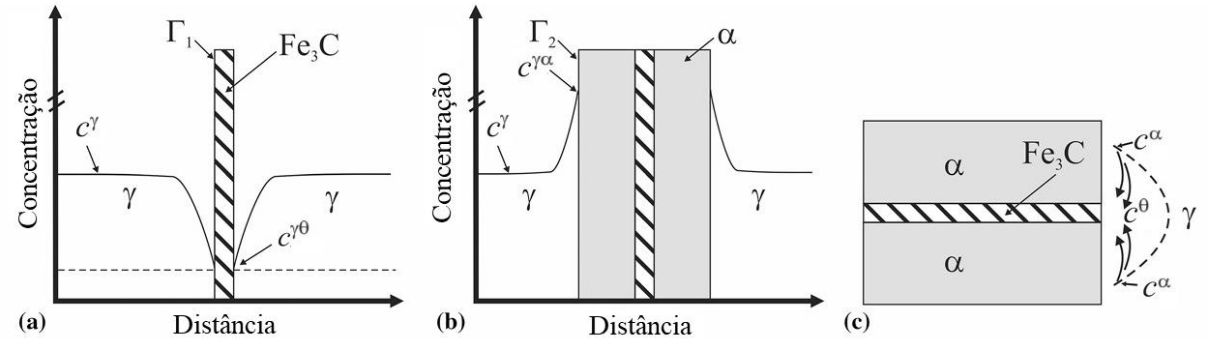


Figura 4.30– Figura esquemática ilustrando a partição de carbono no crescimento cooperativo de ferrita e cementita: (a) depleção de carbono na austenita devido à formação de um filme de cementita. Quando a concentração de carbono na interface atinge a solubilidade máxima de carbono na ferrita, inicia-se o crescimento da ferrita às custas do aumento da concentração de carbono na interface com a austenita (b), dando origem à estrutura lamelar (c). Fonte [24].

A proporção de ferrita e cementita dentro da colônia de perlita é determinada pela concentração (expressa em % em peso) média de carbono na austenita ($\bar{c}^{\gamma}$) e pelas concentrações de carbono de equilíbrio na ferrita (c^{α}) e na cementita (c^{θ}). Como a ferrita e cementita são necessárias para formar perlita, a austenita deve ser metaestável com relação às

fases produtos. Isso significa que a seguinte condição necessita ser satisfeita: $c^{\gamma\theta} < \bar{c}^{\gamma} < c^{\gamma\alpha}$ (Figura 4.29b), onde $c^{\gamma\theta}$ e $c^{\gamma\alpha}$ são as concentrações de carbono na austenita que está em equilíbrio com a cementita e ferrita, respectivamente. Essa condição define o que é algumas vezes chamada de região de **extrapolação de Hultgren**. Desde que essa condição seja verdade, torna-se possível para a austenita transformar-se completamente em perlita, mesmo que $\bar{c}^{\gamma}$ não seja igual à composição eutetoide (0,76% de C). Verifica-se que a diferença de concentração, $c^{\gamma\alpha} - c^{\gamma\theta}$, é a força motriz para a difusão de carbono.

A velocidade de crescimento da perlita (v_P) e a taxa de nucleação são fortemente dependentes da temperatura, como se pode observar na Figura 4.31. A temperaturas abaixo da temperatura eutetoide a velocidade de crescimento e a taxa de nucleação aumentam rapidamente com a diminuição da temperatura, alcançando um máximo em ≈600ºC e então diminuem a temperaturas menores.

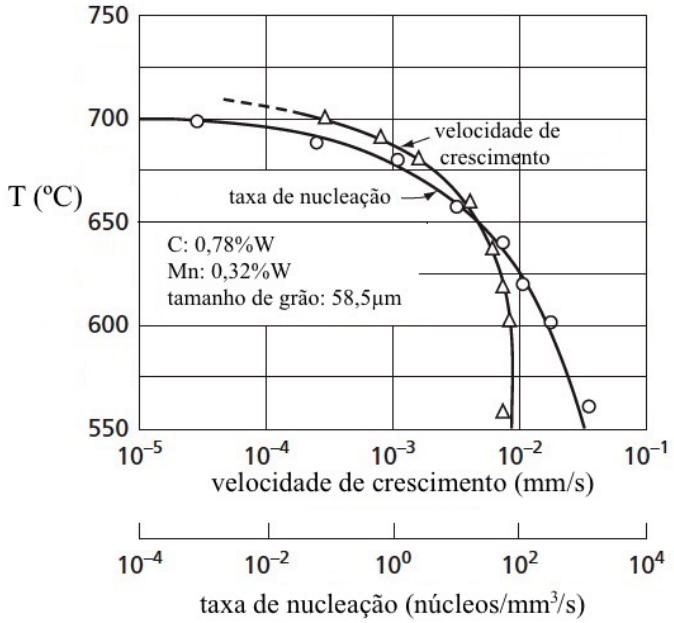


Figura 4.31- Variação da taxa de nucleação e da velocidade de crescimento em função da temperatura para um aço eutetoide (0,78C-0,63Mn; %W=% em peso). Fonte: adaptada de [27].

A velocidade ou taxa de crescimento da perlita aumenta quando a temperatura de transformação é abaixada, pois a força motriz da reação aumenta. Contudo, como a reação é também controlada pela difusão, a distância de difusão deve ser reduzida para compensar a diminuição na difusividade com a diminuição da temperatura. Consequentemente, quando a temperatura é abaixada o espaçamento interlamelar é reduzido.

O espaçamento interlamelar da perlita, λ, é inversamente proporcional ao super-resfriamento abaixo da temperatura eutetoide (ΔT), ou seja, λ diminui com a abaixamento da

temperatura de transformação [28]. Em uma transformação isotérmica o espaçamento interlamelar na perlita é aproximadamente constante. Na Figura 4.32 é mostrada a variação do espaçamento interlamelar na perlita como uma função do super-resfriamento ($\Delta T=A_1-T$, onde T é a temperatura de transformação).

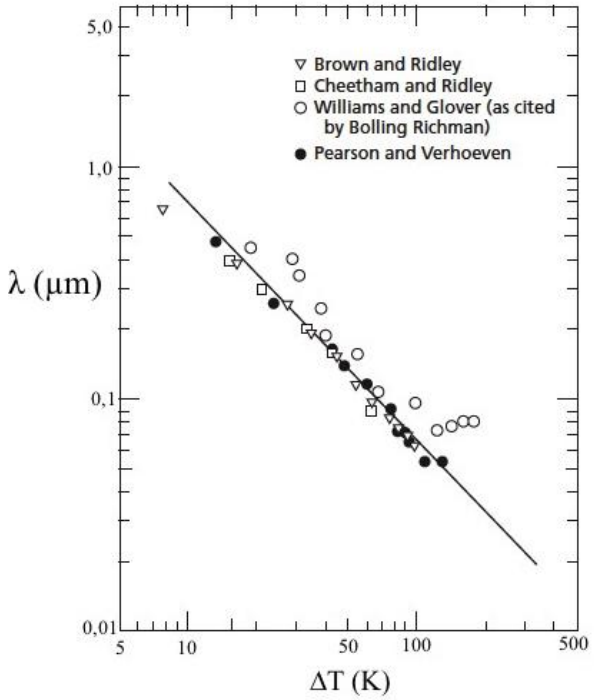


Figura 4.32- Espaçamento interlamelar como uma função do super-resfriamento, ΔT. Fonte: adaptada de [29].

4.7.3 Cinética de formação da perlita

A transformação da austenita em perlita é um processo típico de nucleação e crescimento, ou seja, a taxa de transformação depende da taxa de nucleação dos nódulos de perlita e da velocidade de crescimento desses nódulos. Na Figura 4.31 são mostradas as taxas de nucleação e de crescimento em função da temperatura. A taxa de nucleação e a velocidade de crescimento aumentam com a diminuição da temperatura de transformação, ou seja, com o aumento do super-resfriamento abaixo da temperatura eutetoide. Tem sido observado que a taxa de nucleação diminui com o aumento do tamanho de grão austenítico, pois a nucleação da perlita ocorre nos contornos de grãos da austenita, mas a velocidade de crescimento é insensível ao tamanho de grão austenítico. Além disso, com o crescimento de grão austenítico, se o diagrama TRC do aço for significativamente deslocado para a direita, ao se aplicar uma mesma taxa de resfriamento a transformação perlítica terá início em menores temperaturas e isso afetará o espaçamento interlamelar [30].

Considerando uma temperatura um pouco abaixo da temperatura eutetoide (≈700ºC), a taxa de nucleação é muito baixa ($\approx 10^{-4}$núcleos/mm^3/s) e a velocidade de crescimento tem um valor

finito entre 10^{-3} e 10^{-4}mm/s. Formam-se poucos núcleos de perlita e, devido a velocidade de crescimento ser relativamente alta, os núcleos crescem em grandes nódulos de perlita, muito maiores que os grãos originais de austenita. Os tempos de incubação (como o processo é difusional haverá um tempo de incubação para os átomos se rearranjarem e formarem os primeiros núcleos de perlita) e de transformação são grandes. Quando a temperatura de transformação é abaixada a taxa de nucleação aumenta em um ritmo muito maior que a velocidade de crescimento e um número grande de núcleos de perlita se forma. Na temperatura de transformação em que a taxa de nucleação é máxima os tempos de incubação e de transformação são relativamente pequenos.

O efeito da temperatura sobre a cinética de transformação da austenita em perlita é mostrado na Figura 4.33 para uma liga Fe-0,76C (% em peso). Quanto a temperatura de transformação diminui de 675 para 600ºC a transformação perlítica é acelerada, devido ao aumento de ambas as taxas de nucleação e crescimento.

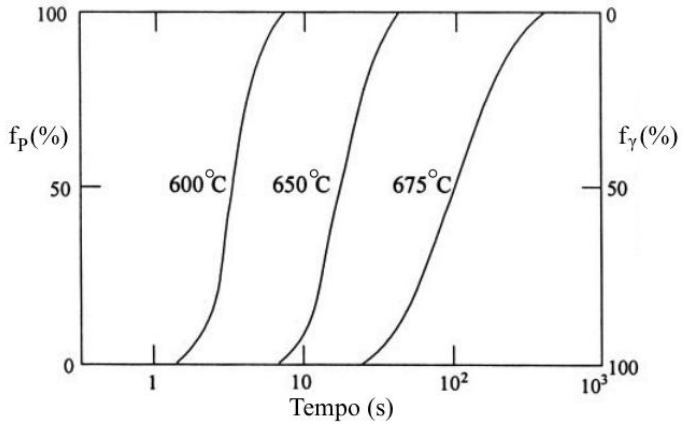


Figura 4.33- Cinética de transformação isotérmica da austenita em perlita para a liga eutetoide Fe-0,76C (% em peso). f_P – quantidade perlita; f_γ – quantidade de austenita. Fonte: adaptada de [31].

Como a taxa de nucleação não é constante com o tempo, a velocidade de crescimento pode variar de nódulo para nódulo com o tempo. Além disso, os núcleos não são distribuídos aleatoriamente e não são esféricos. Contudo, pode-se correlacionar a fração volumétrica de perlita formada isotermicamente com o tempo usando o modelo de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov, apresentado pela Equação 4.11.

$$f_P = 1 - \exp(-k\, t^n) \qquad (4.11)$$

onde f_P é fração de perlita formada, k é um parâmetro relacionado à taxa de nucleação e a velocidade de crescimento e é dependente da temperatura, e n varia entre 1 e 4 e está associado a algumas características físicas da nucleação.

A cinética de transformação da austenita em perlita pode ser sumarizada em um diagrama

TTT (Transformação-Tempo-Temperatura) ou de transformação isotérmica, que indica os tempos requeridos para iniciar e completar a transformação da austenita em perlita em condições isotérmicas. Na Figura 4.34 é mostrado o diagrama TTT de um aço eutetoide. A transformação da austenita em perlita somente ocorrerá se a liga é super-resfriada abaixo da temperatura eutetoide. Como indicado pelas curvas, o tempo para a transformação iniciar e terminar depende da temperatura. À esquerda da curva de início de transformação somente austenita (que é instável) estará presente, enquanto à direita da curva de fim de transformação somente existe perlita ou bainita (microconstituinte que se forma a temperaturas abaixo de 500ºC). Entre as duas curvas tem-se a região da mistura de γ+α+θ, onde a austenita está no processo de transformação em perlita ou bainita, dependendo da temperatura. A perlita se forma na faixa de temperatura de aproximadamente 540 a 727ºC.

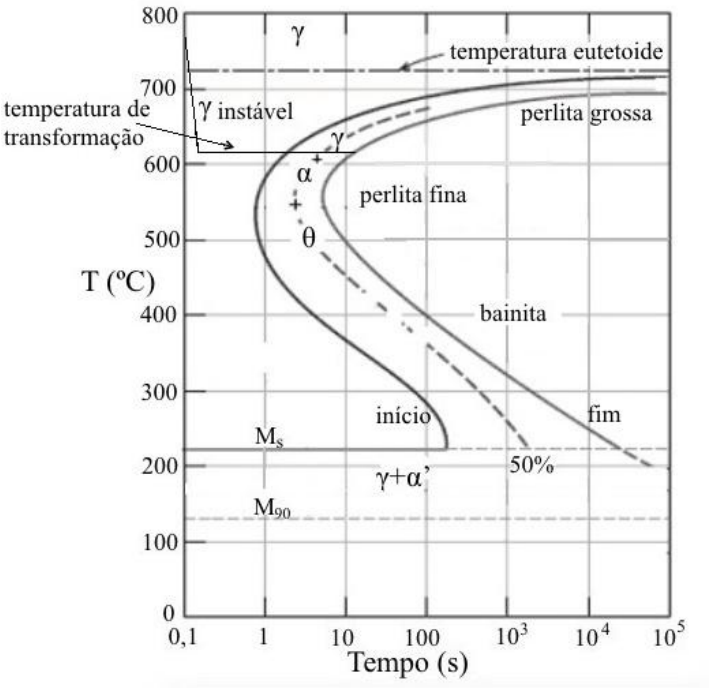


Figura 4.34- Diagrama TTT de um aço eutetoide (Fe-0,79C-0,76Mn; % em peso) austenitizado à temperatura de 900ºC; tamanho de grão austenítico=45µm. γ-austenita; α-ferrita; θ-cementita; α'-martensita; M_S- temperatura de início de formação da martensita; M_{90}- temperatura correspondente a 90% de martensita formada. Fonte: adaptada de [1].

A temperaturas imediatamente abaixo da eutetoide lamelas relativamente espessas de ferrita e cementita são produzidas, ou seja, para super-resfriamentos pequenos o espaçamento interlamelar é relativamente grande. A microestrutura é chamada de **perlita grossa** (Figura 4.35a). Em temperaturas próximas à eutetoide as taxas de difusão são relativamente altas e durante a transformação os átomos de carbono podem difundir a distâncias relativamente longas, o que resulta em lamelas mais espessas.

Com a diminuição da temperatura de transformação a difusividade do carbono diminui e as lamelas tornam-se progressivamente mais finas. O aumento do super-resfriamento resulta em uma diminuição do espaçamento interlamelar, o que aumenta a resistência mecânica do aço. A microestrutura produzida na vizinhança de 540ºC ("nariz" da curva) com lamelas finas de ferrita e cementita é chamada de **perlita fina** (Figura 4.35b).

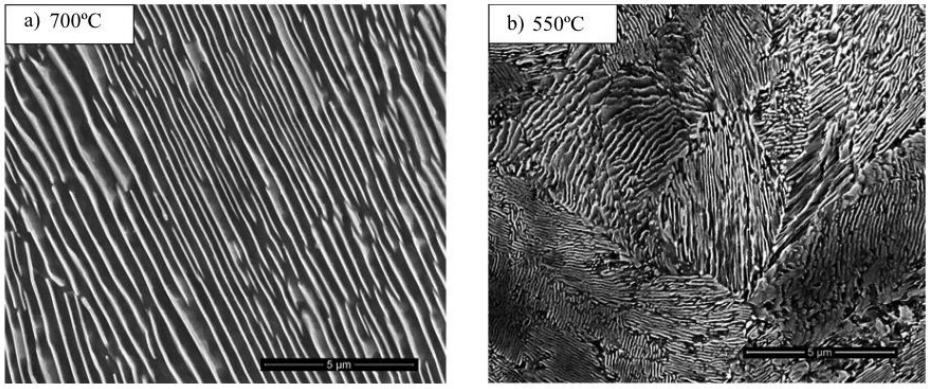


Figura 4.35- Aço eutetoide com Fe-0,80C-0,51Mn-0,18Si (% em peso): a) perlita grossa formada a 700ºC; b) perlita fina formada a 550ºC. Microscopia de eletrônica de varredura. Fonte: [32].

Quando uma amostra de um aço eutetoide é resfriada continuamente do campo austenítico até a temperatura ambiente, observa-se que taxa de resfriamento afeta a microestrutura da perlita formada. Uma maior taxa de resfriamento produz microestrutura perlítica mais fina, ou seja, com espaçamento interlamelar menor (Figura 4.36).

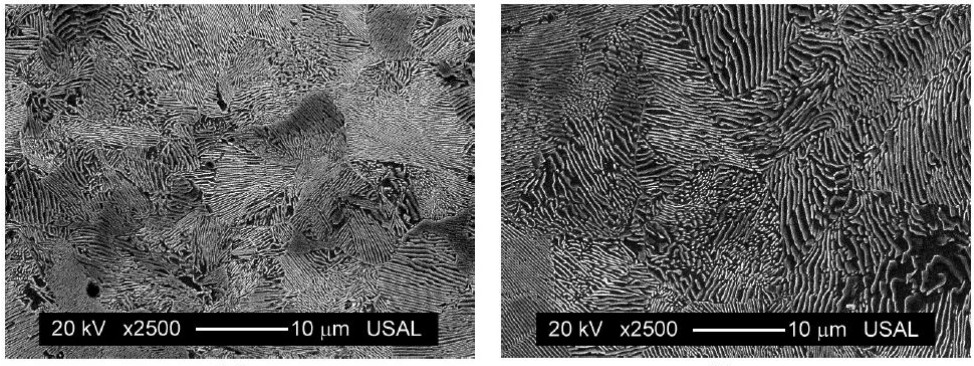


Figura 4.36- Aço eutetoide com Fe-0,79C-0,68Mn-0,21Si-0,21Cr-0,06V (% em peso): a) resfriamento ao ar; perlita mais fina: λ=0,16µm; b) resfriamento dentro do forno; perlita mais grossa: λ=0,26µm. Microscopia de eletrônica de varredura. Fonte: [33].

Para aços hipoeutetoides ou hipereutetoides, uma fase proeutetoide (ferrita ou cementita) irá coexistir com a perlita. Dessa forma, também deve ser incluída no diagrama de transformação isotérmica a curva adicional que corresponde a uma transformação proeutetoide, como mostrado na Figura 4.37 para um aço hipoeutetoide.

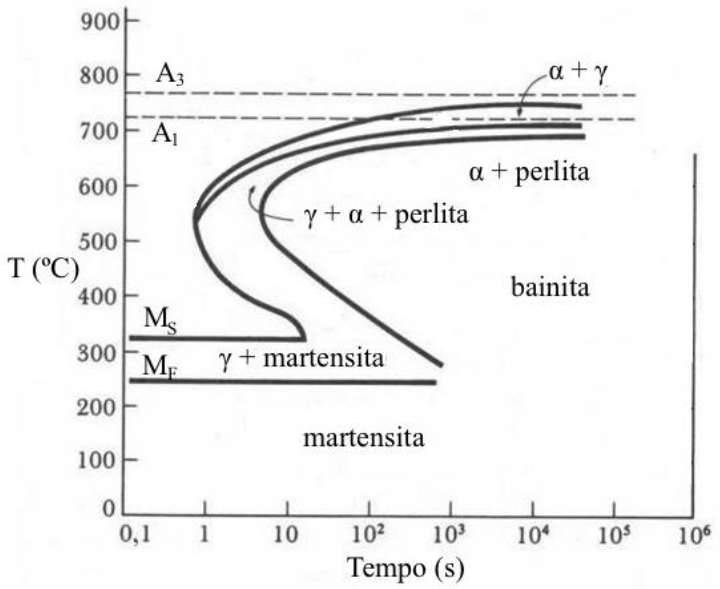


Figura 4.37- Diagrama TTT de um aço hipoeutetoide (Fe-0,50C-0,91Mn; % em peso) austenitizado a 910ºC. M_S e M_F- temperaturas de início e de fim de formação da martensita, respectivamente. Fonte: adaptada de [1].

4.7.4 Elementos de liga e a formação da perlita

Os elementos de liga (X) influenciam a transformação da austenita em perlita de várias maneiras. Um elemento de liga pode mudar a temperatura eutetoide e, por consequência, a forma dos diagramas de fases Fe-C-X. Sob o aspecto termodinâmico, elementos, tais como: Mn e Ni, que tendem a estabilizar a austenita, agem para diminuir a temperatura eutetoide. Os elementos, como o Cr, Mo e Si, tendem a tornar a ferrita mais estável e aumentam a temperatura eutetoide (Figura 3.21).

A presença de um elemento de liga, exceto o cobalto, torna mais lenta a taxa na qual a transformação da austenita em perlita ocorre, devido a sua redistribuição difusional. A taxa de transformação do aço com elementos de liga é usualmente mais lenta que no aço sem elementos de liga (Figura 4.38 e 4.39). A partição de solutos da fase matriz para a fase produto e entre as fases produtos no caso da perlita ocorre provavelmente por difusão [34]. Elementos formadores de carbonetos, tais como: Mn, Cr e Mo, particionam para a cementita da perlita, enquanto Si e Ni tendem a segregar na ferrita. Se o elemento de liga é incorporado na cementita, a cementita na perlita não é simplesmente Fe_3C, mas pode ter alguns átomos de Fe substituídos por átomos do elemento de liga.

Quando o elemento de liga particiona entre a austenita e as fases produtos, ocorre uma desaceleração da transformação perlítica, devido à baixa difusividade do elemento substitucional. Quando o elemento de liga não particiona, ocorre uma difusão de curto alcance do elemento. Nesse caso, o elemento de liga afeta a cinética da transformação somente por meio

de sua influência sobre a força motriz para a difusão do carbono. A Figura 4.40 apresenta alguns diagramas TRC computacionalmente simulados que ilustram efeitos das adições de Mn e Si em um aço com 0,76% em peso em carbono austenitizado a 860°C.

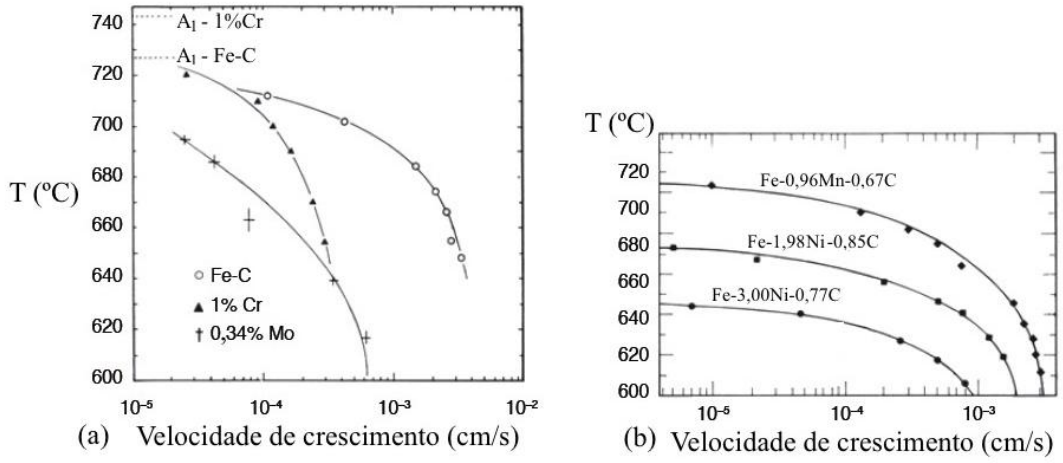


Figura 4.38- Velocidade de crescimento da perlita em função da temperatura para: a) o aço Fe-0,81C e aços eutetoides contendo Cr e Mo; b) aços eutetoides contendo Mn e Ni. Fonte: adaptada de [35].

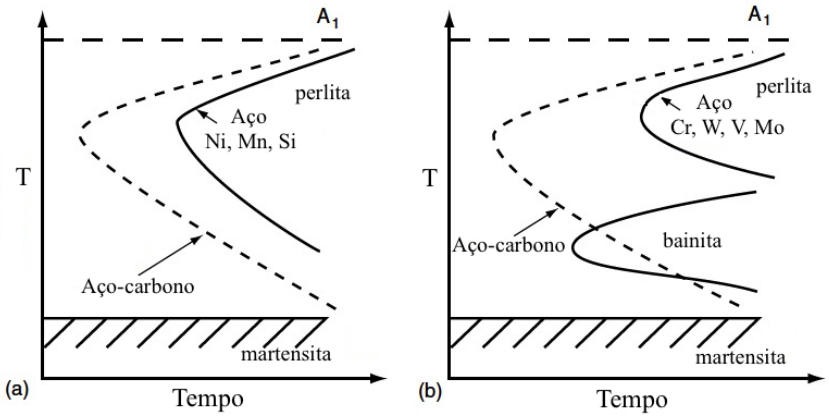


Figura 4.39- Diagramas ilustrativos de transformação isotérmica da austenita: a) aço-carbono e aço ligado com elementos não formadores de carbonetos; b) aço-carbono e aço ligado com elementos formadores de carbonetos. Fonte: adaptada de [36].

A influência de alguns elementos de liga no espaçamento interlamelar da perlita é mostrada na Figura 4.41, que representa $1/\lambda$ como uma função da temperatura de transformação para quatro aços eutetoides contendo de 0,4 a 1,8% em peso de Cr e dois aços eutetoides com 1,08 e 1,8% em peso de Mn. Observa-se que o aumento no teor de Cr desloca os valores (linhas retas) para cima, enquanto o aumento no teor de Mn desloca as retas em sentidos opostos, em relação à linha tracejada corresponde a liga Fe-C. Para uma dada temperatura de transformação adições de Mn aumenta o espaçamento interlamelar e adições de Cr diminuem o espaçamento interlamelar.

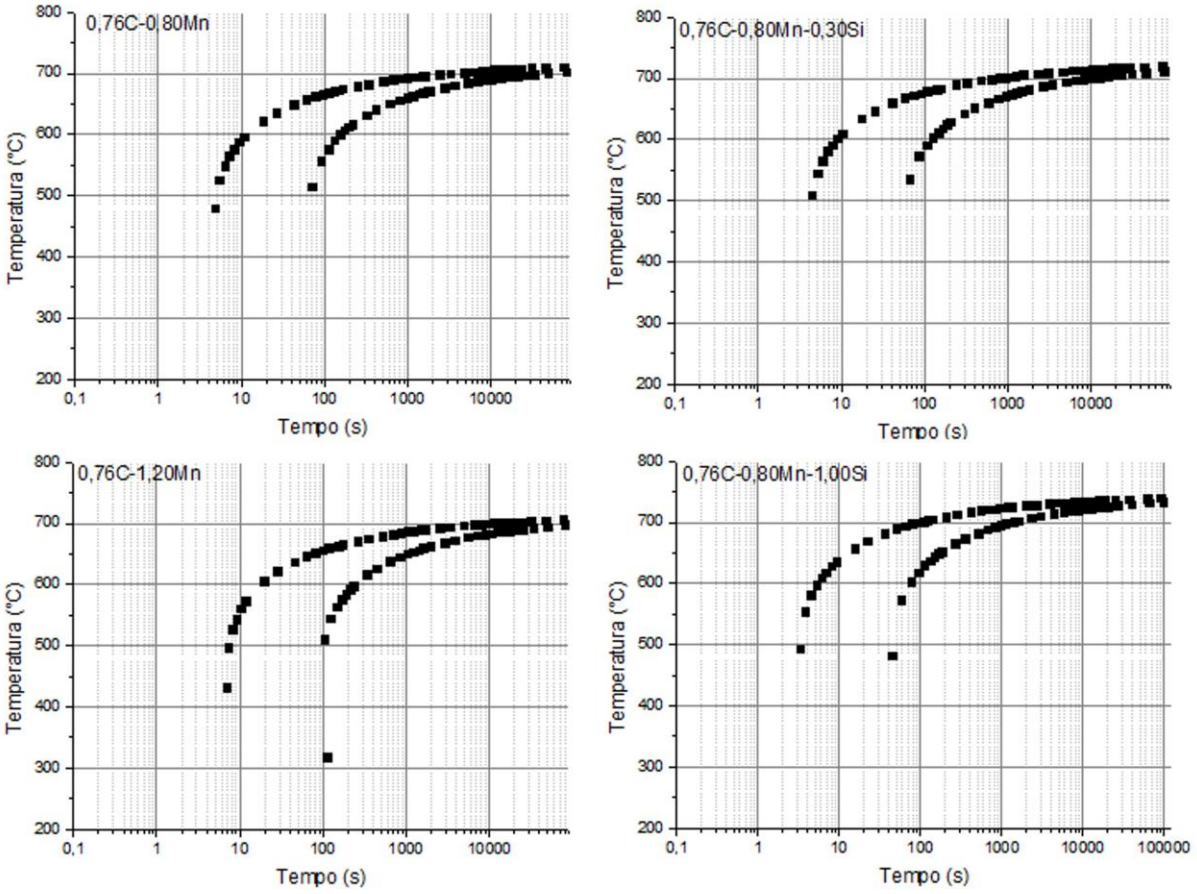


Figura 4.40 - Comparativo entre diagramas TRC de ligas com 0,76%C, ilustrando os efeitos das adições de Mn e Si nas linhas de início e final de transformação perlítica. Fonte: autor.

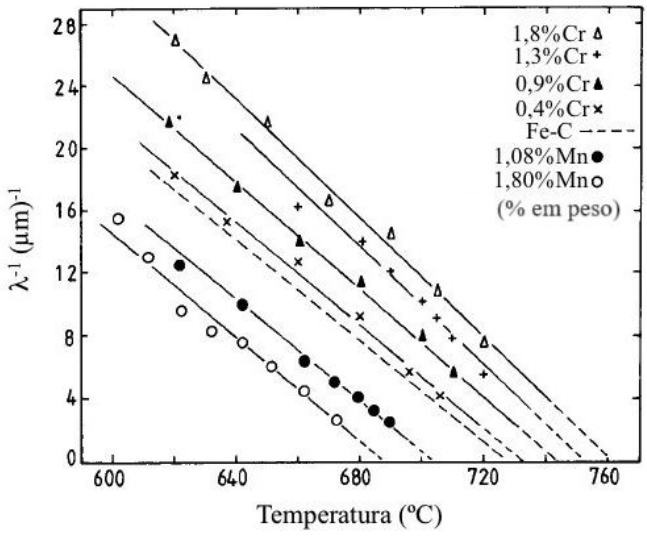


Figura 4.41- Espaçamento interlamelar para aços eutetoides com adições de Mn e Cr. Fonte: adaptada de [37].

4.7.5 Perlita divorciada

A microestrutura do aço completamente perlítica com estrutura lamelar tem uma dureza alta e isso é uma desvantagem quando o aço tem que ser usinado na sua fase de preparação.

Portanto, o aço tem que ser amaciado antes da fabricação e do tratamento térmico de endurecimento final da peça, como é o caso dos rolamentos. A aço com microestrutura perlítica pode ser amaciado por um longo tratamento térmico a temperaturas onde somente a cementita e ferrita são estáveis, fazendo com que as camadas de cementita esferoidizem. Um outro método mais econômico envolve o reaquecimento do aço de modo que sua microestrutura se torne quase completamente austenítica, mas com aproximadamente 4% de partículas esféricas de cementita não dissolvida. No resfriamento através da temperatura eutetoide as partículas de cementita crescem pela absorção do excesso de carbono que é rejeitado para a austenita quando a ferrita cresce. A microestrutura final consiste em partículas de cementita coalescidas e dispersas em uma matriz ferrítica, denominada de **perlita divorciada**.

Assim, além da formação da perlita lamelar, em que a ferrita e cementita crescem cooperativamente, pode ocorrer a formação da perlita divorciada, desde que exista uma distribuição apropriada de partículas de cementita proeutetoide na matriz austenítica antes de se alcançar a temperatura eutetoide, como ilustrado na Figura 4.42.

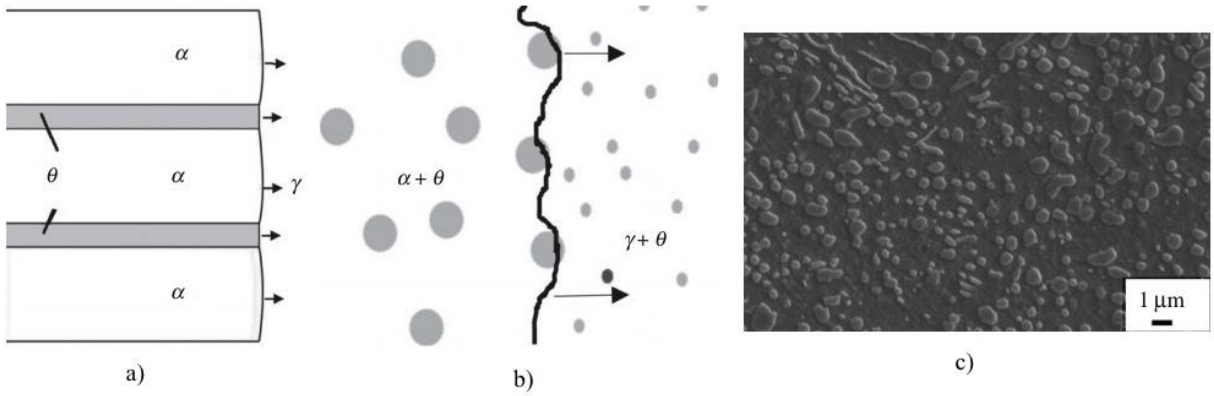


Figura 4.42- Avanço da interface durante a formação da a) perlita lamelar; b) perlita divorciada; c) microestrutura da perlita divorciada: austenitização a 800ºC e transformação isotérmica da austenita a 710ºC; aço com Fe-0,98C-0,3Mn-0,25Si-1,5Cr-0,18Ni (% em peso). Fonte: [38].

4.7.6 Resistência Mecânica da Perlita

A resistência mecânica de aços completamente perlíticos, que está em um estado inicialmente não deformado, depende principalmente do espaçamento interlamelar, λ, como mostrado na Figura 4.43. Observa-se que um menor espaçamento interlamelar da perlita, associado a uma menor temperatura de transformação isotérmica da austenita em perlita (ou em uma maior taxa de resfriamento), resulta em um maior limite de escoamento e em uma maior dureza. A perlita fina é mais dura e tem maior resistência mecânica que a perlita grossa.

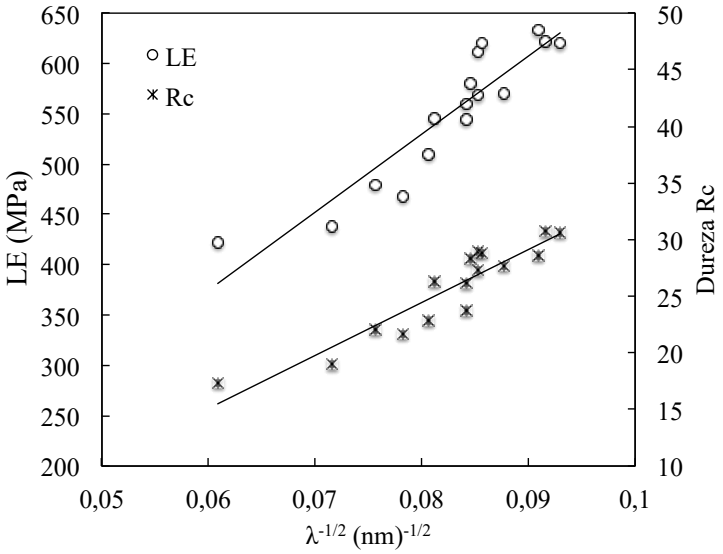


Figura 4.43- Dureza Rockwell C (Rc) e limite de escoamento (LE) em função do inverso da raiz quadrada do espaçamento interlamelar de um aço eutetoide com Fe-0,81C-0,79Mn (% em peso). Fonte: dados de [39].

A formação da perlita na microestrutura do aço tem, contudo, um efeito adverso sobre a ductilidade e tenacidade de aços carbono. Como a cementita é mais frágil, o aumento no teor de carbono no aço (acarreta um aumento da quantidade de perlita na microestrutura) resulta em uma diminuição da ductilidade e tenacidade (energia de impacto) (Figura 4.44).

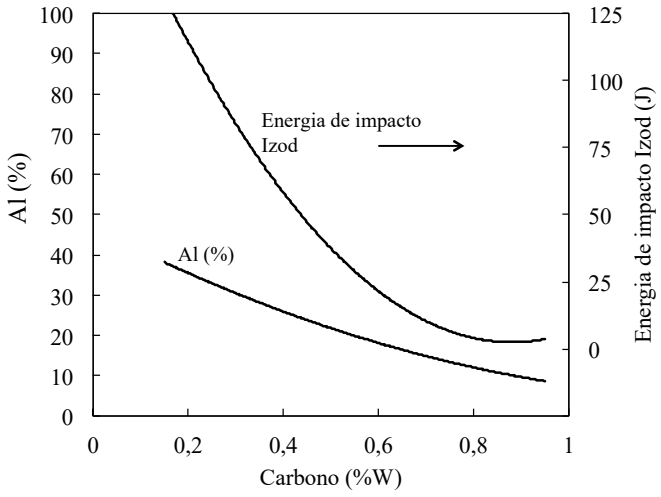


Figura 4.44- Ductilidade (alongamento - Al%) e energia de impacto Izod em função do teor de carbono em aços carbono. Fonte: dados de [40].

Um acréscimo no teor de carbono apresenta diversos efeitos sobre a microestrutura, tais como: aumento da fração volumétrica de perlita, diminuição do valor do espaçamento interlamelar e aumento da espessura da lamela de cementita, aumentando a resistência mecânica e resistência ao desgaste e, tendo como consequência, a diminuição da tenacidade à fratura e da resistência à propagação de trinca por fadiga [41,42].

A resistência mecânica de aços completamente perlíticos pode atingir até 5-6GPa, como ocorre em fios de aços de alto carbono trefilados a frio de composição aproximadamente eutetoide. Eles têm amplas aplicações industriais, incluindo cabos para pontes suspensas, fios para pneus automotivos e molas. De acordo com Zhang et al. [43], os três mecanismos que contribuem para o aumento da resistência dos fios trefilados a frio são: - diminuição da espessura das lamelas de ferrita e cementita (a espessura dessas lamelas pode ser tão fina quanto 10 a 20nm (ferrita) e 1 a 2nm (cementita); - aumento da densidade de discordâncias nas lamelas de ferrita; - endurecimento por solução sólida, que aumenta com o enriquecimento de carbono na lamela de ferrita.

Gladman et al. [44] quantificaram o efeito da fração volumétrica de ferrita (f_α), do tamanho de grão ferrítico (d_α), do espaçamento interlamelar da perlita (λ) e da composição química nas propriedades mecânicas de um aço ferrita-perlita. O efeito destes parâmetros na tensão de escoamento (limite de escoamento) em tração (σ_e) seguiram, com boa aderência, a tendência apresentada na Equação 4.12. O primeiro termo dessa equação relaciona-se com as contribuições de resistência mecânica da ferrita, o segundo termo com as contribuições da perlita, e os últimos termos com efeitos gerais das concentrações de silício e de níquel (% em peso). Pode-se concluir que, com o decréscimo da fração volumétrica de ferrita, o espaçamento interlamelar da perlita passa a ser o parâmetro que controla a resistência mecânica do aço.

$$\sigma_e\ (\text{MPa}) = 15{,}4.\left\{f_\alpha^{1/3}\left[2{,}3+3{,}8\text{Mn}+1{,}13d_\alpha^{-1/2}\right]\right\}+(1-f_\alpha^{1/3}).[11{,}6+0{,}25\lambda] +4{,}1\text{Si}+27{,}6\text{Ni} \quad (4.12)$$

Hyzak e Bernstein [45] quantificaram o efeito do tamanho de grão austenítico (d_γ), do espaçamento interlamelar da perlita (λ) e do tamanho das colônias de perlita (d_P) nas propriedades mecânicas de um aço eutetoide. O efeito desses parâmetros na tensão de escoamento em tração está mostrado na Equação 4.13. Esta equação também confirma que o espaçamento interlamelar perlítico é o mais importante parâmetro microestrutural que controla a resistência mecânica de aços perlíticos.

$$\sigma_e\ (\text{MPa}) = 2{,}18\left(\lambda^{-1/2}\right) - 0{,}40\left(d_P^{-1/2}\right) - 2{,}88\left(d_\gamma^{-1/2}\right)+52{,}30 \quad (4.13)$$

Park e Bernstein [46] mostraram que a resistência à fratura por clivagem de aços perlíticos depende principalmente do tamanho de grão austenítico e do espaçamento interlamelar, de acordo com a Equação 4.14. Esta equação mostra que a temperatura de transição dúctil-frágil (T_{trans}) para aços completamente perlíticos está invariavelmente acima da temperatura ambiente.

$$T_{trans}(°\text{C}) = -0{,}83\left(\lambda^{-1/2}\right) - 2{,}98\left(d_\gamma^{-1/2}\right)+217{,}84 \quad (4.14)$$

Trabalhos mais recentes apresentam resultados similares e complementares aos estudos clássicos. A tensão escoamento de um aço perlítico aumenta à medida que o espaçamento interlamelar da perlita diminui. A dependência da resistência à deformação plástica com a distância interlamelar pode ser representada por uma relação do tipo Hall-Petch, $\sigma_e \propto \lambda^{-1/2}$. Um aumento na resistência mecânica devido à redução do tamanho da colônia de perlita, também deve ser considerado. Para o tamanho de grão austenítico, tem sido demonstrado que ele não exerce um efeito significativo sobre a resistência ao escoamento dos aços perlíticos.

4.8 MARTENSITA

4.8.1 Introdução

A transformação martensítica é um processo que ocorre sem difusão (transformação adifusional), cujas distâncias de movimento dos átomos são menores do que o parâmetro do retículo e eles mudam de posição de forma coordenada e cooperativa. A mudança de estrutura cristalina é acompanhada por uma mudança de forma que causa deformações e aprisionamento de solutos.

O termo **martensita** foi primeiro usado por Osmond em 1895, em homenagem ao metalúrgico alemão Adolf Martens, para identificar um constituinte muito duro, com morfologia de placa ou acicular, produzido em muitos aços rapidamente resfriados (temperados) da fase austenítica.

Os termos martensita e transformação martensítica têm sido usados de maneira mais abrangente para designar as transformações de fases no estado sólido que ocorrem em ligas ferrosas, ligas não ferrosas (por ex.: Cu-Al, Cu-Zn e ligas a base de Ti), metais puros (Co, Zr, Fe, Ti), compostos inorgânicos, cerâmicas, minerais, gases solidificados e polímeros. Esses materiais exibem algumas características comuns, principalmente, a transformação adifusional que ocorre pelo mecanismo de deformação por cisalhamento.

Nos **aços,** a martensita se forma pela deformação do retículo da austenita sem qualquer difusão de átomos. A deformação causa uma mudança de forma da região transformada, consistindo em um grande cisalhamento e uma expansão de volume. Quando a formação da martensita é restringida pela sua vizinhança, ela se forma como finas placas ou ripas para minimizar a energia devido à deformação.

4.8.2 Características das transformações martensíticas

As principais características da transformação martensítica (TM) e da fase produto (martensita) são sumarizadas abaixo:

- ✓ a TM é uma transformação no estado sólido que envolve mudança de estrutura cristalina;
- ✓ a TM é adifusional;
- ✓ na TM, não há mudança de composição química;
- ✓ na TM, ocorre uma mudança de forma na região transformada, consistindo em um grande cisalhamento e uma expansão em volume;
- ✓ na TM, os movimentos atômicos envolvem distâncias menores do que o parâmetro do retículo e os átomos mudam de posição de forma coordenada e cooperativa;
- ✓ existe uma correspondência cristalográfica entre o retículo da martensita e o da fase matriz que lhe deu origem;
- ✓ a martensita possui um plano de hábito, isto é, existe um plano entre a martensita e austenita que permanece invariante, não sofre deformação nem rotação durante a transformação;
- ✓ a TM deixa uma linha invariante que não sofre distorção nem rotação;
- ✓ a martensita é uma fase metaestável, não aparece no diagrama de fases Fe-C/Fe-Fe_3C e transforma-se em fases de equilíbrio quando a temperatura aumenta;
- ✓ a martensita se forma por nucleação e crescimento, sendo que a velocidade de crescimento é muito alta: uma fração substancial da velocidade do som no material.

Para obter a martensita (α') é usualmente necessário resfriar (temperar) o aço do campo austenítico (fase γ) a uma taxa suficiente alta para evitar todas as outras transformações no estado sólido, ou seja, para evitar a formação da ferrita (α), perlita e/ou bainita.

A martensita começa a se formar no resfriamento a uma temperatura característica ($\mathbf{M_S}$; **s** de "*start*" = início), denominada de temperatura de início de formação da martensita (temperatura mais alta na qual a martensita se forma no resfriamento da fase austenita), que é uma função da composição química do material, do tamanho de grão e do estado termomecânico da fase matriz. Na Tabela 4.1 estão listadas as temperaturas M_S e as durezas Vickers aproximadas das martensitas que se formam em diferentes materiais.

Não existe uma temperatura de fim de formação da martensita, $\mathbf{M_F}$, mas por conveniência essa temperatura é frequentemente definida no ponto onde 95% da transformação martensítica é completada.

A transformação da martensita pode ocorrer a temperaturas muito baixas, onde a mobilidade atômica deve ser inconcebivelmente pequena [47]. A difusão, mesmo de átomos em sítios intersticiais, não é possível dentro da escala de tempo da transformação. Mesmo

quando a martensita se forma a temperaturas altas, sua taxa de crescimento pode ser tão alta que a difusão não ocorre. Placas de martensita em ligas ferrosas crescem a velocidades próximas da velocidade do som no material [48]; tais velocidades são geralmente inconsistentes com difusão ocorrendo durante a transformação. Além disso, a composição química da martensita pode ser medida e mostra-se ser idêntica à da fase matriz, o que demonstra convincentemente que as **transformações martensíticas são adifusionais**.

Tabela 4.1- Temperatura M_S na qual a martensita começa a se formar e a dureza Vickers aproximada da martensita de vários materiais. Fonte: adaptada de [12].

Composição	M_S (K)	Dureza Vickers
ZrO_2	1200	1000
Fe-31Ni-0,23C (% em peso)	83	300
Fe-34Ni-0,22C (% em peso)	<4	250
Fe-3Mn-2Si-0,4C (% em peso)	493	600
Cu-15Al (% atômica)	253	200

É importante frisar que a formação da martensita nem sempre está associada a uma alta dureza. Isso pode ser verdade para alguns materiais, como aqueles que tem alto teor de carbono, como a liga Fe-3Mn-2Si-0,4C (% em peso) que possui dureza de 600HV.

4.8.3 Plano de hábito

A transformação martensítica está intimamente relacionada à cristalografia das fases envolvidas e as duas características cristalográficas da martensita são: o plano de hábito e a relação de orientação cristalina entre as fases matriz e produto.

A martensita possui um **plano de hábito**, isto é, existe um plano (uma interface) entre a martensita e austenita que permanece **invariante**, não sofre deformação nem rotação, durante a transformação. Quando a transformação ocorre sem qualquer restrição, o plano de hábito é macroscopicamente plano, como ilustrado na Figura 4.45a. Quando a martensita se forma em uma vizinhança restritiva, ela cresce na forma de placas lenticulares finas ou ripas e o plano de hábito é um pouco menos claro no sentido de que a interface é curvada em escala macroscópica (Figura 4.45b). Contudo, verifica-se que o plano médio da placa estabelecido pela teoria cristalográfica corresponde aproximadamente àquele determinado experimentalmente em condições de transformação não restritivas [12].

O plano de hábito é o plano ao longo do qual o cisalhamento ocorre durante a transformação. O plano de hábito é normalmente especificado em relação ao plano $\{hk\ell\}$ da fase austenita, que é paralelo ao plano físico da martensita e, em geral, esses planos têm índices

de Miller irracionais ($\sqrt{2}$ é um número irracional). Aços de composição química muito diferentes podem ter martensita com o mesmo plano de hábito e outras idênticas características cristalográficas (Tabela 4.2).

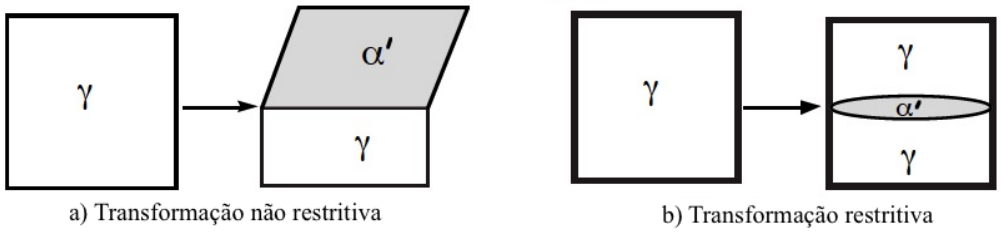


Figura 4.45- Definição do plano de hábito, interface entre a martensita (α') e austenita (γ): a) transformação não restritiva; b) transformação restritiva. Fonte: adaptada de [12].

Tabela 4.2- Índices de Miller do plano de hábito da martensita. Exceto para a martensita ε, os índices são aproximações. Fonte: adaptada de [11].

Composição (% em peso)	Índices aproximados dos planos de hábito
Aços baixo carbono, Fe-28Ni	$\{1\ 1\ 1\}_\gamma$
Fe-1,8C	$\{2\ 9\ 5\}_\gamma$
Fe-30Ni-0,3C	$\{3\ 15\ 10\}_\gamma$
Fe-8Cr-1C	$\{2\ 5\ 2\}_\gamma$
Martensita ε no aço inoxidável 18Cr-8Ni	$\{1\ 1\ 1\}_\gamma$

4.8.4 Relações de orientação e deformação de forma

A formação da martensita envolve o movimento coordenado de átomos, ou seja, existe uma correspondência de retículo por meio da qual os pontos do retículo da fase austenita (γ) estão univocamente relacionados aos pontos do retículo da fase martensita (α'). Portanto, todas as transformações martensíticas levam a uma relação de orientação reprodutível entre os retículos das fases austenita e martensita.

Nos aços carbono a estrutura cristalina da martensita obtida por resfriamento da fase austenita (CFC - cúbica de face centrada) tem um retículo tetragonal de corpo centrado (TCC), que corresponde ao retículo da ferrita (CCC - cúbica de corpo centrado) com eixo vertical alongado. A estrutura TCC é muito próxima da CCC, o que justifica tratá-la cristalograficamente como CCC; em aços com baixo teor de carbono a estrutura da martensita é realmente CCC.

Nos aços a relação de orientação é tal que os planos e as direções compactas da austenita, $\{111\}$ e $\langle 10\bar{1}\rangle$, são aproximadamente paralelos aos planos mais densos e direções compactas da martensita, $\{011\}$ e $\langle 11\bar{1}\rangle$.

A relação de orientação de Kurdjumov-Sachs supõe que a martensita (α') é gerada do retículo matriz CFC por um cisalhamento nos planos $\{111\}_\gamma$ ao longo das direções $\langle 10\bar{1}\rangle_\gamma$:

$$\{111\}_{\gamma}//\{011\}_{\alpha'} \quad \text{e} \quad \langle 10\bar{1}\rangle_{\gamma}//\langle 11\bar{1}\rangle_{\alpha'} \tag{4.15}$$

Nishiyama-Wasserman propuseram um modelo muito similar ao proposto por Kurdjumov-Sachs (KS). A relação de orientação tem os mesmos planos paralelos como o modelo de KS, enquanto a relação direcional é desviada de aproximadamente 5,3º da relação KS:

$$\{111\}_{\gamma}//\{011\}_{\alpha'} \quad \text{e} \quad \langle 10\bar{1}\rangle_{\gamma} \approx 5{,}3° \text{ de } \langle 11\bar{1}\rangle_{\alpha'} \tag{4.16}$$

A relação de orientação de Greninger-Troiano tem um desvio da relação KS:

$$\{111\}_{\gamma} \approx 0{,}2° \text{ de } \{011\}_{\alpha'} \quad \text{e} \quad \langle 10\bar{1}\rangle_{\gamma} \approx 2{,}7° \text{ de } \langle 11\bar{1}\rangle_{\alpha'} \tag{4.17}$$

Estas relações de orientações são aproximadas, pois as verdadeiras relações são irracionais, o que significa que os índices de Miller dos planos e direções paralelas não podem ser expressos usando números racionais.

A martensita pode se formar a temperaturas muito baixas (temperaturas criogênicas) e isso significa que qualquer processo que é uma parte de seu processo de formação não pode depender da ativação térmica. A interface (ou plano de hábito) entre a martensita e a fase austenita deve ter uma estrutura que é consistente com a ausência de difusão e com a alta taxa de crescimento. Essa interface deve ser **glíssil**, ou seja, ela deve ser capaz de migrar a baixas temperaturas quando a martensita cresce sem auxílio da ativação térmica [3].

A transformação martensítica é possível se a deformação que muda a austenita na martensita deixa uma linha invariante (sem rotação e sem distorção). Uma deformação que deixa uma linha invariante é chamada **deformação de linha invariante** [3]. O crescimento de cristais de martensita ocorre pela migração de interfaces glísseis.

Durante a transformação martensítica o padrão no qual os átomos no retículo da austenita são arranjados é deformado naquele apropriado para martensita. Logo, deve existir uma mudança na forma macroscópica da austenita durante a transformação. As discordâncias responsáveis pela deformação estão na interface α'/γ, com vetores de Burgers que, além da deformação, também causam a mudança da estrutura cristalina.

A deformação de forma tem, em uma escala macroscópica, as características de uma deformação de plano invariante (deformação combinada de cisalhamento no plano de hábito e dilatação na direção normal ao plano de hábito) e que a interface (plano de hábito) entre os retículos da austenita e da martensita não contém quaisquer distorções, isto é, a interface mantém-se plana e invariante durante a deformação.

A deformação de forma faz com que a superfície plana da placa de martensita que se forma fique inclinada em relação a superfície original, de acordo com a direção do cisalhamento, o que resulta em uma ligeira deformação nas adjacências do plano que separa a fase martensítica

da austenítica (plano de hábito, ao longo do qual ocorre o cisalhamento). No entanto, o plano de hábito não sofre rotação nem distorção durante a transformação e a deformação associada é uma deformação de plano invariante (Figura 4.46). A mudança de forma observada resulta em um **relevo da superfície** sobre uma superfície plana da fase austenita, indicando que a transformação ocorre por um cisalhamento paralelo ao plano de hábito.

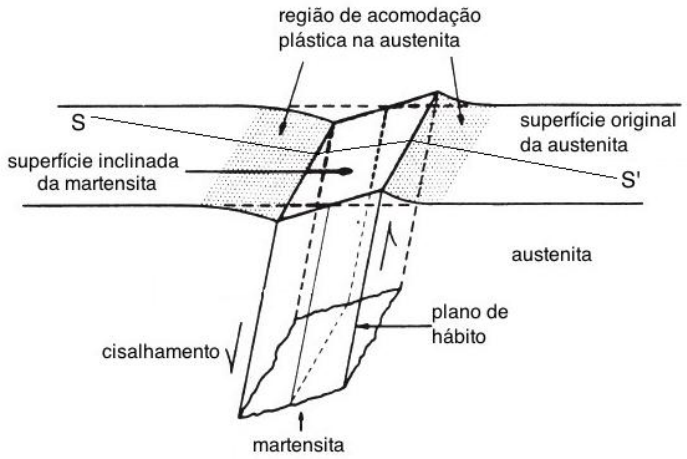


Figura 4.46- Deformação de forma esquemática produzida durante a formação da martensita com cisalhamento paralelo ao plano de hábito. Fonte: adaptada de [26].

A evidência de que a transformação envolve grandes cisalhamentos pode facilmente ser obtida em uma superfície polida antes da transformação. Após a martensita se formar observa-se um relevo da superfície. Quaisquer riscos presentes antes da transformação são deslocados e mudam de direção somente na interface (risco SS' na Figura 4.46).

Na Figura 4.47 é mostrada a imagem obtida por microscopia de força atômica em uma amostra de aço, evidenciando o relevo da superfície causado pela transformação martensítica e o deslocamento por cisalhamento de riscos. Os riscos são contínuos através do plano de hábito, mostrando que não existe expansão nesse plano. As regiões vizinhanças da martensita é austenita não transformada.

Experimentos revelam que na formação da martensita a deformação por cisalhamento é $s \approx 0{,}26$ e a deformação por dilatação normal ao plano de hábito é tipicamente $\delta \approx 0{,}03$ [3].

A formação da martensita em uma vizinhança restritiva deve causar uma distorção do retículo da matriz na sua vizinhança (devido a deformação de forma). A energia de deformação (E) devido a essa distorção por unidade de volume da martensita é:

$$E \approx \frac{c}{r}\mu\left(s^2+\delta^2\right) \tag{4.18}$$

onde μ é o módulo de cisalhamento da fase matriz, **c/r** é a razão da espessura para o comprimento da placa de martensita, **s** é a componente de cisalhamento e δ é a componente de

dilatação da deformação. Para minimizar a energia de deformação a martensita deve sempre ter uma **morfologia de placa fina**.

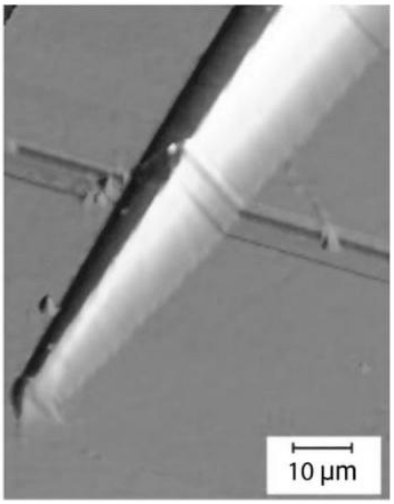


Figura 4.47- Imagem obtida por microscopia de força atômica evidenciando o relevo da superfície em uma amostra de aço. Fonte: [12].

Pode-se concluir:

- ✓ em escala macroscópica, o plano de hábito é um plano invariante, ou seja, é um plano sem distorção e sem rotação, e em geral os índices de Miller do plano são irracionais;
- ✓ a transformação martensítica somente é possível se a deformação que muda a matriz para o produto deixa uma linha sem distorção e sem rotação, isto é, uma linha invariante, o que significa que é uma deformação de linha invariante.

4.8.5 Transformação martensítica atérmica e isotérmica

A transformação martensítica em aços normalmente é uma **transformação atérmica**, ou seja, a quantidade de martensita formada (fração volumétrica) depende do sub-resfriamento abaixo da temperatura M_S (temperatura de início de formação da martensita: é a mais alta temperatura na qual a martensita pode se formar). A extensão da transformação não parece depender do tempo e equações empíricas, correlacionando a quantidade de martensita formada abaixo da temperatura M_S com a temperatura de transformação, têm sido propostas [49,50,51]:

$$f_{\alpha'} = 1\text{-}\exp\left[-\alpha(M_S - T)^{\beta}\right] \qquad (4.19)$$

onde $f_{\alpha'}$ é a quantidade de martensita e T é a temperatura abaixo de M_S na qual a amostra é resfriada. A mais conhecida equação empírica foi proposta por Koistinen e Marburger [49], em que α=0,011 e β=1. Outras equações consideram α e β como funções da composição química do aço [50,51]. Para que a formação da martensita continue, é necessário aumentar o sub-resfriamento abaixo de M_S, ou seja, a transformação atérmica é caracterizada por um aumento

da fração martensítica de forma gradual com o aumento do sub-resfriamento.

Na Figura 4.48 é ilustrada como a martensita formada aparece em micrografias quando aumenta-se o sub-resfriamento abaixo de M_S. A fração de martensita aumenta quando a temperatura é reduzida, pela transformação sistemática da austenita restante entre as placas de martensita que já se formaram. A martensita cresce muito rapidamente numa dada temperatura, mas uma vez atingido o tamanho final não continua a crescer se a temperatura diminui. A transformação continua somente enquanto a temperatura diminui e ela cessa quando a temperatura atinge o valor M_F, temperatura de fim de formação da martensita.

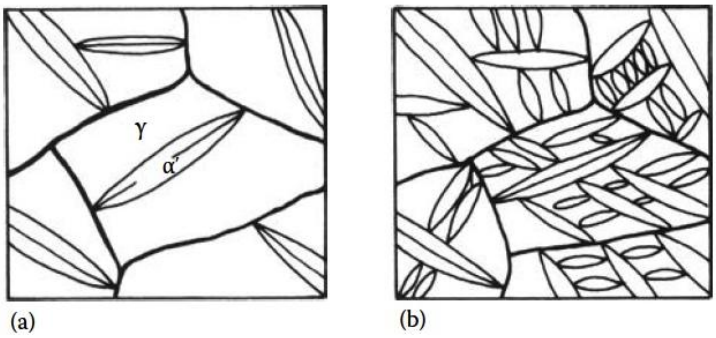


Figura 4.48- Micrografias ilustrativas mostrando ao aumento da quantidade de martensita formada: a) temperatura $T_1<M_S$; b) temperatura $T_2<T_1$. Fonte: [52].

Embora a cinética de transformação atérmica seja o modo dominante das transformações em aços carbono tratáveis termicamente, **transformações isotérmicas** têm sido observadas em ligas ferrosas com alta concentração de Ni: Fe-Ni-Mn, Fe-Ni-Cr e Fe-Ni. O número de núcleos de martensita formado depende da temperatura e do tempo, e aumenta com o tempo a uma dada temperatura. A transformação isotérmica ocorre numa temperatura específica (geralmente em temperaturas subzero) e nesse caso com ativação térmica. De forma diferente, na transformação atérmica a taxa de nucleação é uma função da temperatura e não do tempo.

Na Figura 4.49 são mostradas as curvas de transformação TTT para uma liga Fe-23,2Ni-3,62Mn (% em peso) a diferentes temperaturas. A taxa máxima de transformação ocorre nas vizinhanças de -140ºC.

Na Figura 4.50 são mostradas as curvas de transformação, quantidade de martensita formada em função do tempo, para a liga Fe-29,6Ni (% em peso) a diferentes temperaturas. Abaixo de -20ºC a transformação da austenita em martensita é descrita como uma transformação atérmica e por explosão, seguida por uma transformação isotérmica lenta. O modo de transformação por explosão ocorre quando uma grande quantidade de martensita é formada num intervalo de tempo muito pequeno, da ordem de milissegundos.

A martensítica formada por explosão é considerada um caso extremo de **autocatálise**, em

que a formação de uma placa inicial estimula muitas outras. A transformação por explosão tem sido observada em ligas Fe-Ni e Fe-Ni-C, com M_S<0ºC e é uma transformação atérmica.

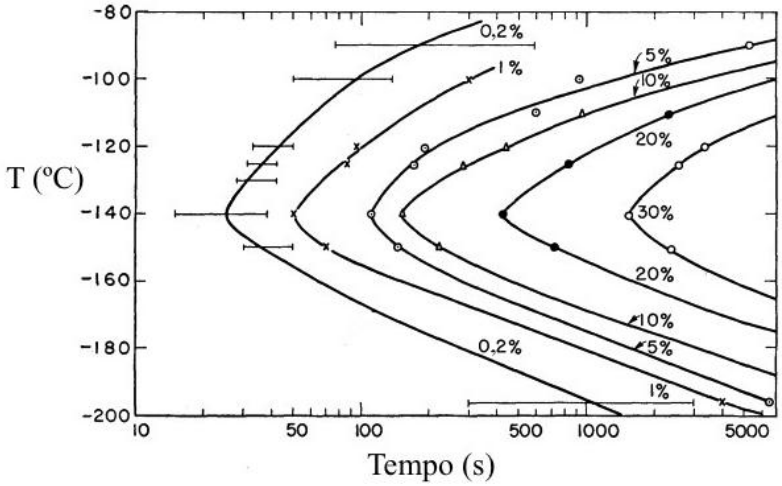


Figura 4.49- Curvas TTT mostrando o progresso da transformação martensítica em amostras de Fe-23,2Ni-3,62Mn (% em peso) não contendo martensita inicial. Fonte: adaptada de [53].

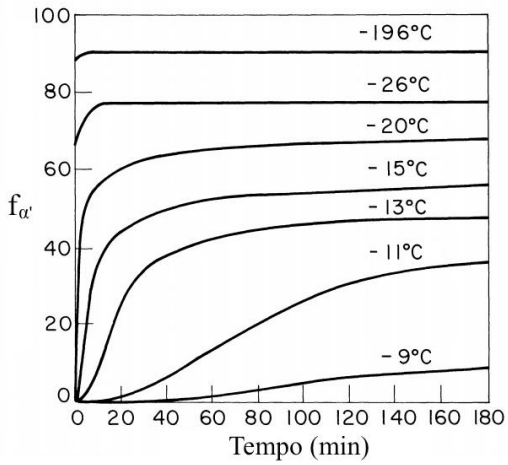


Figura 4.50- Cinética de transformação martensítica para a liga Fe-29,6Ni (% em peso) a diferentes temperaturas. $f_{\alpha'}$ - fração de martensita. Fonte: adaptada de [54].

4.8.6 Transformação martensítica induzida por deformação

A martensita pode ser formada tanto pelo resfriamento rápido da austenita, como pela deformação da austenita metaestável inicial. A transformação martensítica induzida por deformação (tensão externamente aplicada) tem sido classificada em dois modos: transformação martensítica assistida por tensão e transformação martensítica induzida por deformação.

Os aços desenvolvidos para explorar as propriedades obtidas quando a transformação martensítica ocorre durante a deformação plástica são conhecidos como aços de plasticidade induzida por transformação ou simplesmente **aços TRIP** (*"transformation-induced plasticity"*). Existe uma variedade muito grande de aços TRIP (aços completamente austeníticos que se

transformam em martensita durante a deformação plástica) e de aços **assistidos por TRIP** (aços de baixa liga com microestrutura multiconstituída e com composição típica: Fe-0,12C-1,5Si-1,5Mn em % em peso, em que a austenita é uma fase minoritária que se transforma em martensita durante a deformação) [55]. Assim, o efeito TRIP é um fenômeno que ocorre nos aços quando uma determinada quantidade de austenita retida se transforma em martensita durante deformação plástica.

As condições necessárias para cada modo de transformação martensítica, assistida por tensão ou induzida por deformação, podem ser observadas no diagrama da Figura 4.51. Quando o material é resfriado da região austenítica para a temperatura abaixo de M_S a transformação inicia atermicamente. Quando existe a força motriz mecânica, a temperatura M_S aumenta linearmente com a tensão aplicada até o limite de escoamento da austenita, como mostrado na Figura 4.51. Quando a tensão requerida para a transformação excede o limite de escoamento do material, deformação plástica precede a transformação. A transformação martensítica induzida por deformação segue a curva BC. O ponto C representa a quantidade de tensão aplicada, a qual define a mais alta temperatura, M_d, na qual a martensita pode ser mecanicamente induzida. Acima de M_d é praticamente impossível nuclear martensita induzida por deformação plástica.

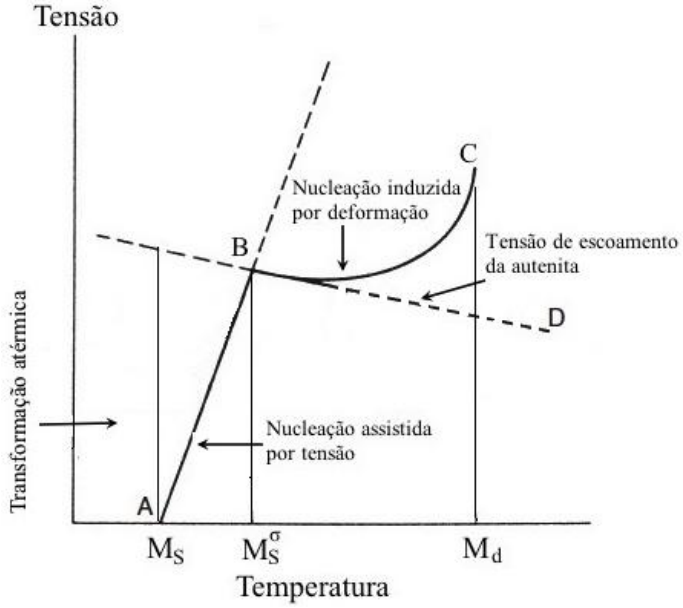


Figura 4.51- Diagrama esquemático mostrando a tensão crítica requerida para transformações martensíticas assistidas por tensão e induzidas por deformação. Fonte: adaptada de [56].

4.8.7 Estrutura cristalina da martensita

Basicamente existem 3 diferentes estruturas cristalinas de martensita ferrosa: - martensita α', CCC (cúbica de corpo centrado) ou TCC (tetragonal de corpo centrado), formada em ligas Fe-C e Fe-Ni; - martensita ε (HC – hexagonal compactada) que se forma nas ligas Fe-Cr-Ni e

Fe-alto Mn; - martensita TFC (tetragonal de face centrada) observada somente nas ligas Fe-Pt e Fe-Pd.

A **martensita α'** é a mais popular, que é uma solução sólida supersaturada de carbono no ferro com estrutura cristalina TCC. Isso ocorre porque a solubilidade do carbono na estrutura CCC é muito excedida quando a martensita se forma e a martensita assume uma estrutura TCC, no qual o parâmetro **c** da célula unitária é maior que os outros dois parâmetros **a**. Desde que os átomos de carbono estão presentes nos sítios octaédricos no retículo da austenita, eles se encontram no eixo vertical **c** da estrutura tetragonal do retículo da martensita (Figura 4.52a). O efeito do teor de carbono sobre os parâmetros dos retículos da austenita e da martensita é mostrado na Figura 4.52b.

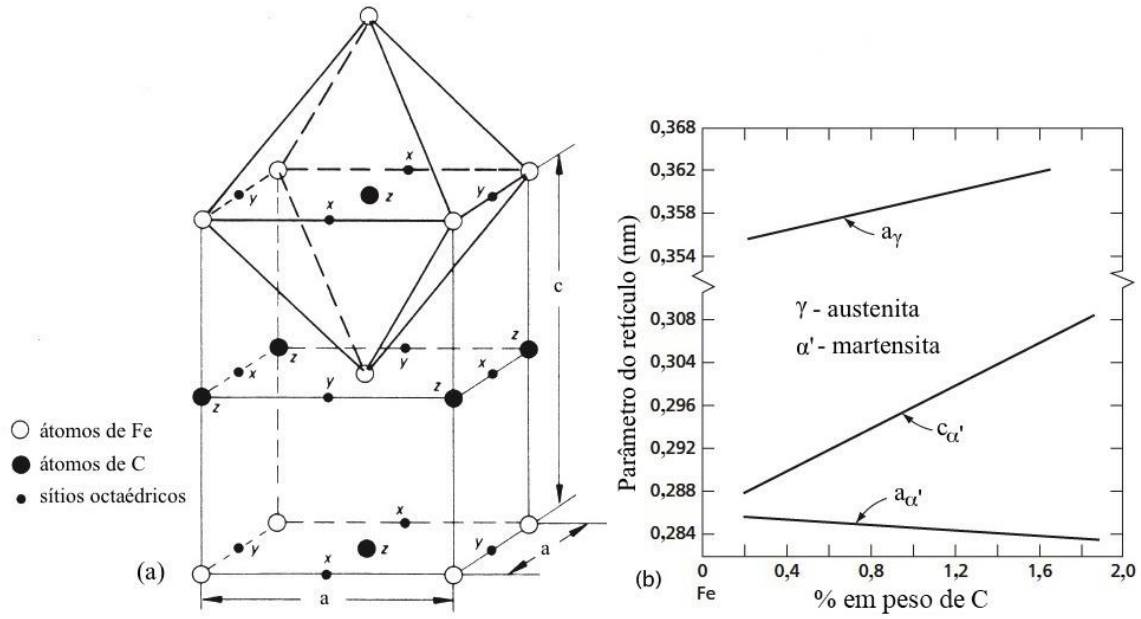


Figura 4.52-a) Estrutura TCC da martensita em ligas Fe-C: os sítios z completamente ocupados pelos átomos de C. b) Efeito do teor de C nos parâmetros do reticulado da austenita e martensita. Fonte: adaptada de [2].

O aumento do teor de carbono acarreta um aumento do eixo **c** e uma pequena diminuição do eixo **a** da martensita, para teores de carbono acima de 0,25% em peso. A razão **c/a** do retículo da martensita aumenta com o teor de carbono e seu valor é dado aproximadamente pela equação:

$$\frac{c}{a} = 1+0{,}045\times(\%C) \qquad (4.20)$$

onde %C é a % em peso de carbono. O aumento no teor de carbono na martensita implica que mais sítios intersticiais são preenchidos e a tetragonalidade aumenta. Em aços de baixo teor de carbono a estrutura TCC é muito próxima da CCC, o que justifica tratá-la cristalograficamente como CCC.

4.8.8 Deformação de Bain

A transformação martensítica é adifusional e a mudança na estrutura cristalina ocorre por uma deformação homogênea da austenita. O primeiro modelo explicando a deformação necessária para transformar o retículo CFC da austenita no retículo CCC ou TCC da martensita foi proposto por Bain e é conhecido como **deformação de Bain** (Figura 4.53). Nesse modelo, a deformação homogênea ocorre com um mínimo de movimentação atômica.

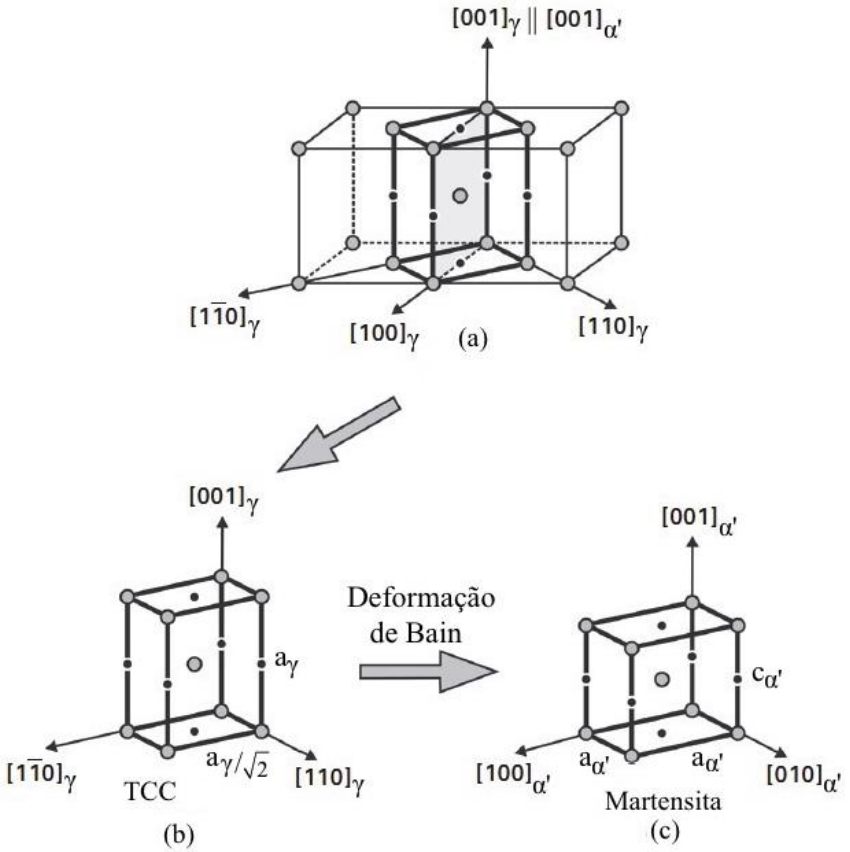


Figura 4.53- Deformação de Bain. a) Correspondência do retículo para formação da martensita da austenita; b) célula unitária tetragonal delineada na austenita; c) deformação do retículo para formar martensita com uma apropriada razão c/a. Fonte: adaptada de [57].

O mecanismo proposto por Bain consiste em uma contração da célula unitária de aproximadamente 17% ao longo da direção $[001]_\gamma$ (direção **c** da célula da martensita) e uma expansão de cerca de 12% nas direções $[1\bar{1}0]_\gamma$ e $[110]_\gamma$. A deformação de Bain mantém a correspondência atômica; a cada átomo da austenita pode-se associar um átomo da martensita.

Na Figura 4.53a tem-se um par de células unitárias da estrutura CFC da austenita, com átomos de C em sítios intersticiais octaédricos indicados pelos círculos pretos. Pode-se identificar a célula unitária TCC da austenita delineada em negrito; são mostrados apenas os átomos de Fe e C nas posições na célula TCC, junto com átomos de Fe nos vértices da célula

CFC original. A célula TCC tem uma razão $c/a=\sqrt{2}$. A célula unitária TCC (Figura 4.53b) pode ser convertida na célula da martensita (Figura 4.53c) por meio de uma compressão da célula unitária na direção $[001]_\gamma$ e uma expansão no plano $(001)_\gamma$.

A deformação de Bain implica nas seguintes relações de orientações entre os retículos da matriz e do produto:

$$[001]_\gamma // [001]_{\alpha'} \quad [1\bar{1}0]_\gamma // [100]_{\alpha'} \quad [110]_\gamma // [010]_{\alpha'} \tag{4.21}$$

Estas relações são **inconsistentes** com as relações de orientações observadas experimentalmente, que são irracionais e têm os planos e as direções compactas da austenita aproximadamente paralelos aos planos mais densos e direções compactas da martensita.

Outra **inconsistência** da deformação de Bain é que ela não deixa no mínimo uma linha invariante, que é condição necessária para a transformação martensítica [3,58]. Além disso, a austenita não pode ser transformada em martensita por uma deformação homogênea que deixe um plano invariante. A deformação de forma deixa o plano de hábito não deformado e não girado, isto é, ela é uma deformação de plano invariante.

Para que seja possível compatibilizar a deformação de Bain com a deformação de plano invariante, observada experimentalmente, é necessário levar em conta a subestrutura da martensita, descrita pela teoria fenomenológica da transformação martensítica.

4.8.9 Teoria fenomenológica da transformação martensítica

Evidências experimentais têm mostrado que a formação da martensita (estrutura TCC ou CCC) a partir da austenita (estrutura CFC) é acompanhada por uma deformação de plano invariante. Contudo, a estrutura TCC não pode ser obtida cristalograficamente por apenas uma deformação de plano invariante. Bowles e Mackenzie [59] e Wechsler et al. [60] resolveram essa inconsistência propondo a teoria fenomenológica da transformação martensítica (Figura 4.54).

Se a estrutura cristalina da austenita é representada por uma forma limitada ABCD (Figura 4.54a), aplicando uma deformação de cisalhamento (deformação de plano invariante; plano invariante AB), a forma da martensita é encontrada, como mostrado na Figura 4.54b. Contudo, isso leva a uma estrutura cristalina errada, pois essa deformação não muda a estrutura cristalina. No entanto, outra deformação de cisalhamento homogênea (deformação de plano invariante) pode ser aplicada (Figura 4.54c), que leva à correta estrutura cristalina da martensita, mas essa deformação produz uma nova mudança de forma, que não corresponde com a forma observada experimentalmente. A forma alcançada na Figura 4.54c precisa ser restabelecida para forma da

Figura 4.54b, por meio de deformações invariantes do retículo por deslizamento ou maclação.

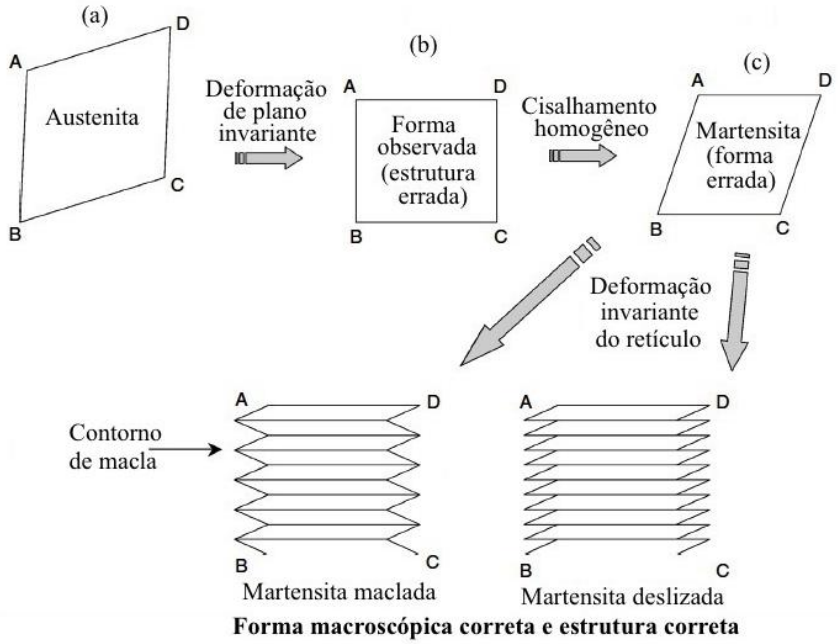


Figura 4.54- Ilustração da teoria fenomenológica da transformação martensítica. Fonte: adaptada de [61].

Resumindo, a mudança na estrutura cristalina da austenita para martensita é encontrada por meio de duas deformações de plano invariante e uma deformação invariante de retículo não homogênea. Assim, para se obter a deformação de plano invariante observada experimentalmente deve-se ter uma subestrutura de martensita de maclas ou de discordâncias, conforme se observa experimentalmente. Cumpre aqui assinalar que, embora a transformação tenha sido decomposta em etapas, não há razão para supor que elas ocorram sequencialmente, de modo que fisicamente elas ocorrem simultaneamente.

Na Figura 4.55 é mostrada esquematicamente os dois tipos de deformação invariante do retículo ocorrendo dentro da placa de martensita. Observa-se que o bloco de martensita formado produziu uma inclinação na superfície e que o plano de hábito é preservado pela acomodação providenciada pelo deslizamento (Figura 4.55a) ou maclação (Figura 4.55b). O resultado é uma interface plana que visivelmente tem irregularidades em escala muito pequena.

Por meio da teoria fenomenológica da transformação martensítica pode-se observar que: - ocorre a formação da linha invariante na transformação martensítica (linha normal ao plano da Figura 4.54 no ponto B); - os planos de hábito são irracionais, já que são uma média dos planos de macla ou de deslizamento; - dentro de placas de martensita pode-se encontrar maclas e discordâncias como subestruturas. Na Figura 4.56 é mostrada a subestrutura de maclas muitas finas dentro da placa de martensita.

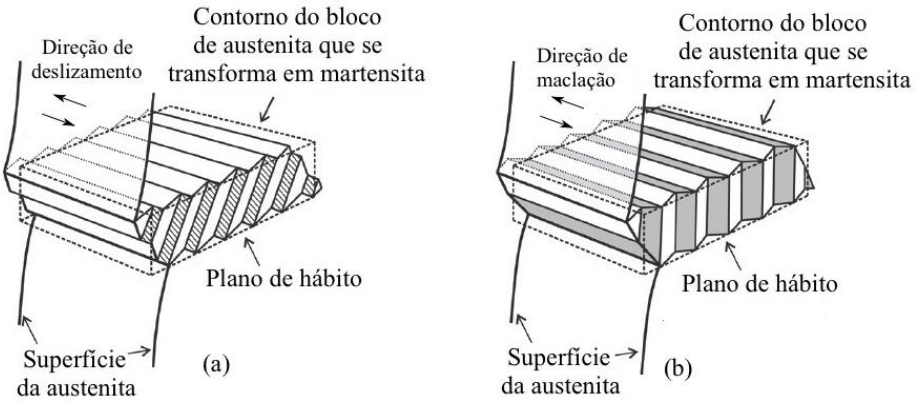


Figura 4.55- Ilustração esquemática dos dois tipos de deformação invariante do retículo ocorrendo dentro da placa de martensita: a) deslizamento; b) maclação. Fonte: adaptada de [57].

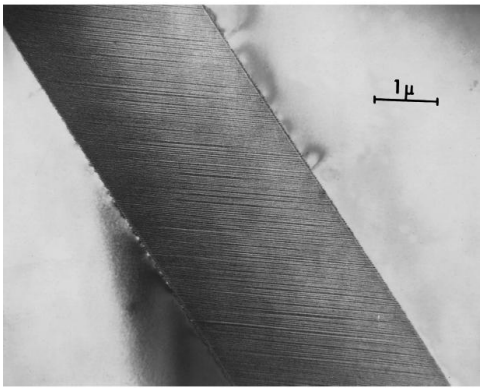


Figura 4.56- Micrografia eletrônica de transmissão mostrando finas maclas dentro da placa de martensita (M_S=133K) na liga Fe-30Ni-0,39C (% em peso). Fonte: [62].

4.8.10 Morfologias das martensitas ferrosas

As principais morfologias da martensita em ligas Fe-C podem ser classificadas em dois tipos, dependendo da forma tridimensional das unidades individuais: - martensita em forma de ripas ("*laths*"); - martensita em forma de placas ("*plates*"). A martensita em forma de placas difere da martensita em ripas não só morfologicamente, mas também quanto à subestrutura. As placas têm uma subestrutura de maclas finas paralelas (com ou sem discordâncias), denominada de martensita maclada. As ripas têm uma subestrutura com uma alta densidade de discordâncias nas ripas e é referida como martensita deslizada.

As características morfológicas e cristalográficas da martensita são sensíveis ao teor de carbono nas ligas Fe-C. A martensita em ripas forma-se em aços de baixo e médio carbono, com até ≈0,6% de C (% em peso); a mistura de martensita na forma de ripas e placas se forma em aços com teor de carbono entre 0,6 e 1,0%; a martensita em placas predomina em aços com mais de 1,0% de C (Figura 4.57). Na Figura 4.57 é também representada a temperatura M_S (temperatura de início de formação da martensita) em função da % em peso de C e observa-se

que M_S diminui quando o teor de carbono aumenta.

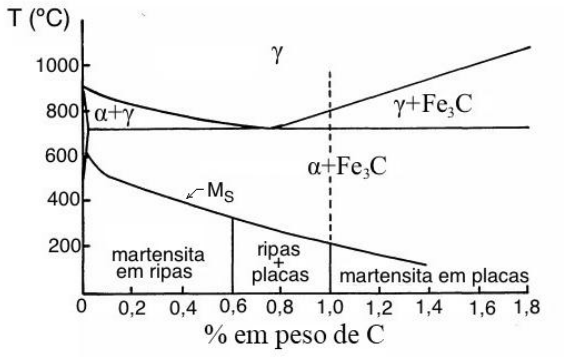


Figura 4.57- Efeito do teor de carbono sobre a faixa de formação da martensita com morfologia de ripas e placas. Fonte: adaptada de [63].

Na Figura 4.58 é mostrado que o aumento no teor de carbono diminui a fração da martensita em ripas e muda a morfologia da martensita de ripa para placa, assim como diminui a temperatura M_S. O aumento da % de C também diminui a temperatura M_F, temperatura de fim de formação da martensita, que ao torna-se menor do que 0ºC acarreta um aumento na fração volumétrica de austenita retida.

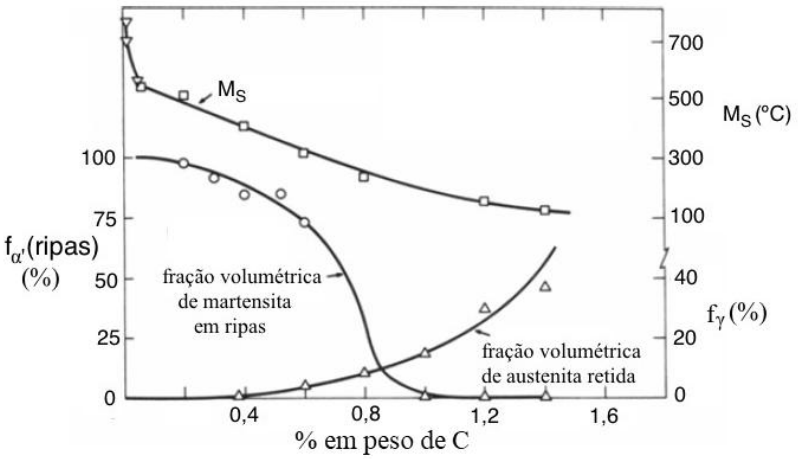


Figura 4.58- Efeito do teor de carbono sobre a fração volumétrica da martensita em ripas ($f_{\alpha'}$), a fração de austenita retida (f_γ) e a temperatura M_S em ligas Fe-C. Fonte: adaptada de [64].

a) Martensita com morfologia de ripas

O tamanho das ripas de martensita é muito pequeno. Elas são longas e têm uma largura da ordem de 0,2 a 0,5μm; as ripas individuais não são nitidamente observadas em micrografias ópticas. Contudo, desde que as martensitas em ripas tenham uma tendência de tornarem-se paralelamente alinhadas em uma região grande do grão austenítico (Figura 4.59a), a martensita em ripas exibe uma microestrutura típica quando observada por microscopia óptica (Figura 4.59b). As ripas são agrupadas em pacotes com contornos de baixa desorientação entre cada

ripa. A Figura 4.60, esquematicamente, ilustra a composição de uma microestrutura martensítica em ripas, onde é possível observar os detalhes nos níveis nano e microestruturais.

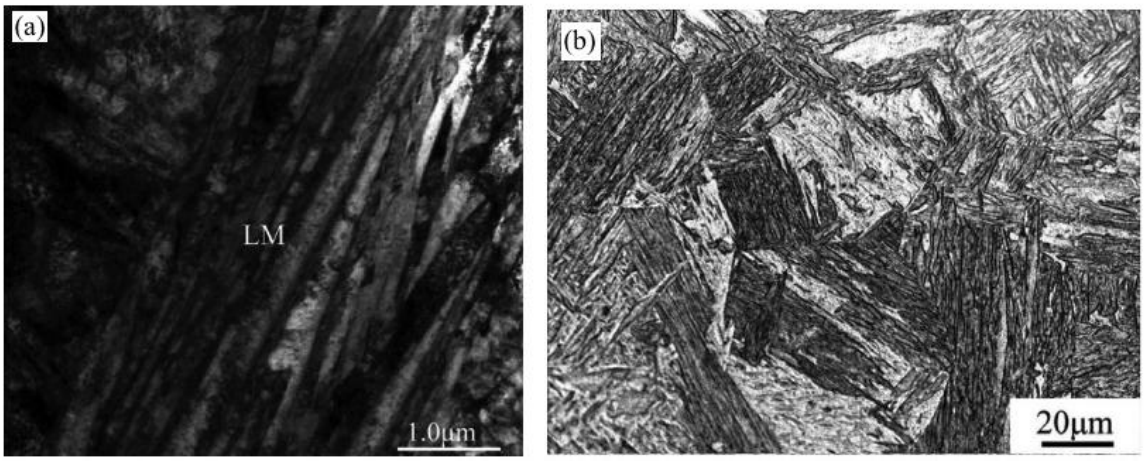


Figura 4.59- Martensita em ripas ("*LM - lath martensite*") na liga Fe-0,18C-0,98Cr (% em peso): a) microscopia eletrônica de transmissão; b) microscopia óptica. Fonte: [65].

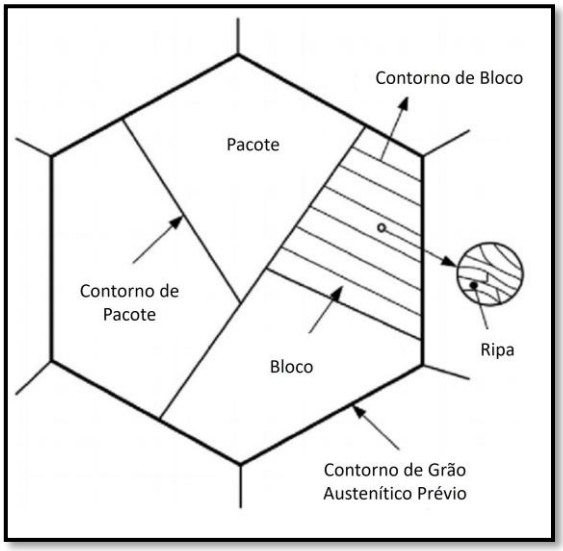


Figura 4.60- Figura esquemática ilustrando, nos níveis nano e microestrutural, a composição de uma microestrutura martensítica em ripas. Fonte: adaptada de [66].

A martensita em ripas é observada em aços de baixo e médio carbono (% em peso de C<0,6), em ligas Fe-V, Fe-W, Fe-Sn, Fe-Mn, Fe-Mo e Fe-Ni (% em peso de Ni<25). A martensita em aços de baixo carbono tem um plano de hábito que é próximo a $\{111\}_\gamma$. A martensita em ripas mostra alta densidade de discordâncias da ordem de 10^{15}-10^{16}m^{-2} [67], que é similar àquela de ligas Fe-C fortemente deformadas a frio.

b) Martensita com morfologia de placas

Em aços de alto carbono (1,0 a 1,8% em peso) e ligas Fe-Ni (29-33% em peso de Ni) a martensita é exclusivamente na forma de placa ou lenticular. Isso está associado com uma

menor temperatura M_S e a uma mais alta fração de austenita retida (Figura 4.58). As placas de martensita nos aços não são frequentemente de lados paralelos, na verdade elas são lenticulares, como um resultado das restrições da matriz que se opõe à mudança de forma que resulta da transformação. Para altos teores de carbono, maclas muito finas (5 a 10nm) comumente ocorrem nas placas de martensita (Figura 4.56).

Outra característica da martensita de aços de mais alto carbono é o fenômeno da explosão, no qual uma placa de martensita nucleia uma sequência de outras placas, provavelmente como um resultado de concentrações de tensões que surgem quando a primeira placa alcança obstáculos, tais como: contorno de grão ou outra placa de martensita. Como um resultado da transformação por explosão, a martensita lenticular é formada como um arranjo em zigue-zague de placas, como mostrado na Figura 4.61.

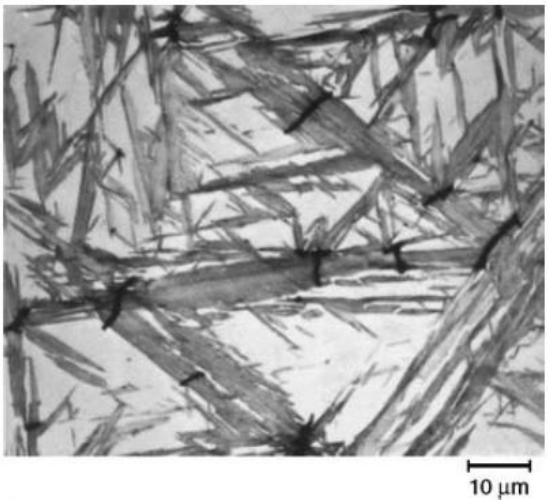


Figura 4.61- Martensita na forma de placas, a austenita retida (regiões claras) e as microtrincas nas placas de martensita na liga Fe-1,4C (% em peso). Fonte: [63].

Uma importante consequência da formação de placas não paralelas nas ligas Fe-C é o desenvolvimento de microtrincas nas placas maiores de martensita, que se formam quando as placas se tocam (Figura 4.61).

A placa de martensita contém um plano no seu centro chamado de **plano "*midrib*"** e é considerado por vários autores como a primeira parte da placa a se formar (Figura 4.62). A subestrutura da martensita lenticular é mais complexa quando comparada com a da martensita em ripa. A placa de martensita lenticular tem o "*midrib*", que contém uma alta densidade de maclas de transformação, e a região sem maclas que contém uma alta densidade de discordâncias. As maclas de transformação na martensita lenticular não se estendem até o contorno da placa, degenerando-se em discordâncias nas proximidades das interfaces.

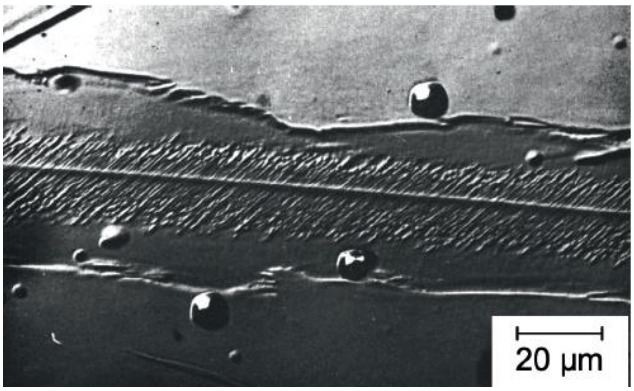


Figura 4.62- Uma placa de martensita na liga Fe-32Ni (% em peso): a região central da placa de martensita é maclada, mas a periferia não é. Fonte: [68].

Em ligas Fe-Ni-C pode-se formar martensita com **morfologia de placas finas** completamente maclada (Figura 4.56), com interfaces planares e sem um plano *midrib*. A martensita de placas finas forma-se em temperaturas mais baixas que a martensita lenticular, menores que -150ºC. Cada macla de transformação na placa fina de martensita se estende completamente de uma interface a outra, com largura uniforme, através de toda a placa.

4.8.11 Temperatura M_S

A temperatura M_S (temperatura na qual a martensita começa a se formar em uma dada liga) reflete a quantidade de força motriz requerida para iniciar a transformação por cisalhamento da austenita em martensita. Vários parâmetros influenciam a temperatura M_S, sendo os mais importantes a composição química e o tamanho de grão da austenita antes da transformação.

A influência dos elementos de liga sobre a temperatura M_S tem sido descrita por várias equações empíricas [69], como por exemplo a equação de Steven e Haynes [70] (Equação 4.22) e a de Andrews [71] (Equação 4.23).

$$M_S(°C)=561-474C-33Mn-17Ni-17Cr-21Mo \quad (4.22)$$

$$M_S(°C)=539-423C-30{,}4Mn-17{,}7Ni-12{,}1Cr-7{,}5Mo \quad (4.23)$$

onde as concentrações dos elementos são dadas em % em peso. Observa-se que os elementos de liga, exceto o Co, diminuem a temperatura M_S.

Os elementos de liga em solução na austenita aumentam a sua resistência ao cisalhamento e, portanto, uma maior força motriz é requerida para iniciar a transformação da austenita em martensita, o que resulta em menor temperatura M_S.

O efeito do tamanho de grão austenítico sobre a temperatura M_S é mostrado na Figura 4.63. Observa-se que uma diminuição no tamanho de grão austenítico acarreta uma redução na temperatura M_S. Uma explicação atualmente aceita é que um refinamento do tamanho de grão

austenítico resulta em uma maior resistência ao cisalhamento da austenita (efeito Hall-Petch), dificultando a formação da martensita, ou seja, um refinamento do grão austenítico acarreta uma diminuição da temperatura M_S (maior força motriz é requerida para a transformação).

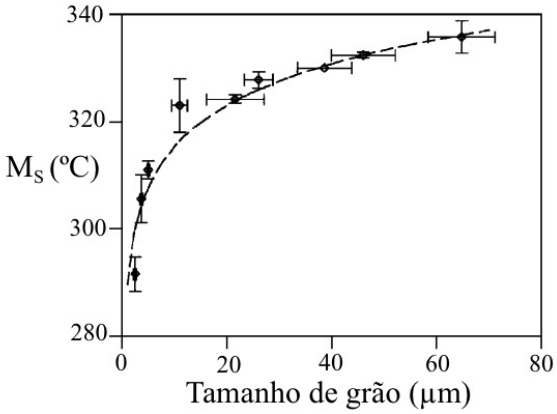


Figura 4.63- Efeito do tamanho de grão austenítico sobre a temperatura M_S medida por dilatometria no aço Fe-0,125C-5,02Ni-2,27Mn (% em peso). Fonte: adaptada de [72].

A Figura 4.64 apresenta um comparativo entre curvas de dilatometria mostrando o efeito do teor de Mn sobre a temperatura M_S (início da expansão) em um aço carbono 0,5%C austenitizado a 950°C e submetido à taxa de resfriamento de 100°C/s.

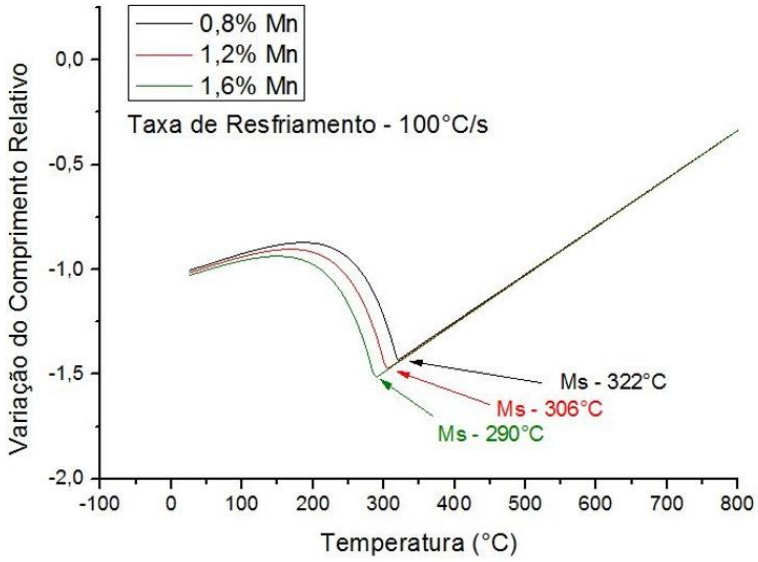


Figura 4.64– Curvas de dilatometria ilustrando o efeito do teor de Mn sobre M_S em um aço com 0,5%C, austenitizado a 950°C e resfriado a 100°C/s. Fonte: autor.

Para alguns aços, a diminuição da taxa de resfriamento leva a uma diminuição da temperatura M_S, quando a transformação martensítica é precedida da formação de bainita ou ferrita. A formação desses constituintes antes da transformação martensítica promove a partição de carbono, enriquecendo a austenita em carbono e estabilizando-a, o que reduz a temperatura

M_S. Por outro lado, em aços de alta temperabilidade que contenham adição de elementos bons formadores de carbonetos, como o Cr e o Mo, quando austenitizados e resfriados em taxas elevadas o suficiente para suprimir a formação de ferrita, perlita e bainita, porém de forma que haja condições cinéticas para precipitação de carbonetos, a austenita será empobrecida em carbono e poderá haver um ligeiro aumento de M_S.

4.8.12 Nucleação e crescimento da martensita

As transformações martensíticas têm sido definidas como transformações no estado sólido adifusionais, envolvendo grande deformação por cisalhamento, onde a energia de deformação domina a cinética de transformação e a morfologia do produto. Essas transformações ocorrem por nucleação e crescimento. Em muitos sistemas a taxa de crescimento é tão alta que a cinética de transformação é efetivamente controlada pela nucleação. A nucleação da martensita em aços é tipicamente heterogênea e autocatalítica (na qual as primeiras martensitas formadas produzem outros locais de nucleação de martensita, causando o subsequente aumento da taxa de nucleação), e postula-se a formação de embriões de martensita no processo de nucleação.

Na Figura 4.65 é esquematizada a variação da energia livre de Gibbs da martensita e da austenita como uma função da temperatura. A temperatura T_0 é a temperatura na qual essas fases estão em equilíbrio termodinâmico, ou seja, as fases austenita e martensita têm igual energia livre de Gibbs.

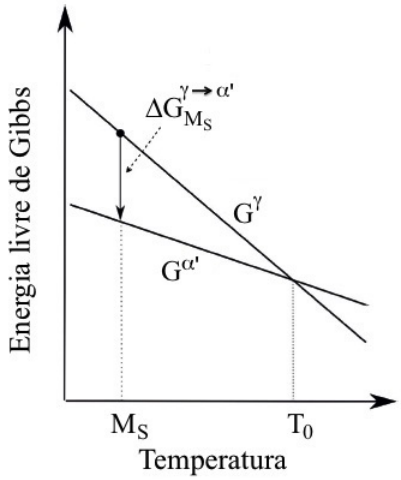


Figura 4.65- Gráfico da energia livre de Gibbs da austenita e martensita de mesma composição química como uma função da temperatura. Fonte: adaptada de [12].

Em qualquer temperatura, $T<T_0$, é termodinamicamente possível formar martensita, desde que $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha'}=G^{\alpha'}-G^{\gamma}<0$; $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha'}$ é a força motriz para a transformação martensítica. Mas, a transformação martensítica inicia somente se a variação da energia livre de Gibbs entre as fases

martensita e austenita alcançar um valor crítico $\Delta G_{M_S}^{\gamma \rightarrow \alpha'}$, necessária para superar a energia libre de Gibbs não química associada à soma de duas energias: - a formação de uma placa de martensita produz uma substancial quantidade de deformação ($\Delta G_\varepsilon > 0$), devido às mudanças de forma e volume (energia de deformação armazenada é a soma das energias produzidas pelo cisalhamento e pela mudança de volume); - a formação de um núcleo de martensita cria uma nova interface com uma energia superficial positiva.

4.8.13 Estabilização térmica

A estabilização térmica da austenita é também uma característica da transformação martensítica atérmica. Esse fenômeno ocorre se o resfriamento da amostra é interrompido, mantendo-a a uma temperatura intermediária entre M_S e M_F por um intervalo de tempo, e se manifesta como um retardo na transformação quando um subsequente resfriamento é retomado. A transformação martensítica atérmica não inicia imediatamente, mas somente após uma apreciável queda na temperatura. A quantidade de martensita formada é menor que aquela produzida pelo resfriamento contínuo e direto (Figura 4.66). A extensão da estabilização aumenta com o tempo no qual a amostra é mantida na temperatura entre M_S e M_F.

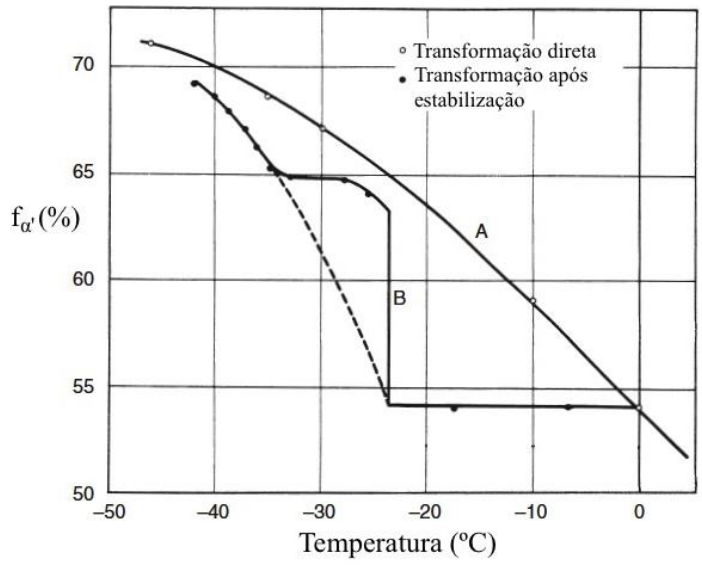


Figura 4.66- Fração de martensita ($f_{\alpha'}$) na liga Fe-0,96C-3Mn-0,4Si-0,2Ni (% em peso). Curva A - resfriamento contínuo; curva B - corresponde a uma têmpera para 0ºC para formar 54% de martensita; a amostra é mantida a 18ºC por 45min e sofre posterior resfriamento. Fonte: adaptada de [12].

As explicações dos mecanismos que causam a estabilização da austenita com a inserção de patamar isotérmico são complexas. A formação de placas de martensita provoca deformação plástica na matriz em torno dela, o que pode resultar em altas concentrações de discordâncias na austenita. A permanência em temperaturas intermediárias dá tempo para a relaxação plástica,

ou seja, o movimento das discordâncias, assim como a imobilização das discordâncias interfaciais por átomos de carbono.

Interrompendo a transformação antes de M_F pode levar à partição de átomos de carbono da martensita para a austenita vizinha, diminuindo M_S, que também explica a estabilização térmica. O conceito de estabilização da austenita tem sido usado no processo de têmpera e partição, onde a quantidade de austenita retida em aço martensítico é aumentada pela transformação parcial em martensita seguida por um aumento na temperatura para permitir a difusão do carbono para austenita e assim estabilizá-la para posterior transformação.

4.8.14 Resistência mecânica da martensita

A martensita nos aços é tipicamente dura (máximo 900-1000HV; HV-dureza Vickers) e frágil (baixa tenacidade). Os aços martensíticos são usualmente submetidos ao tratamento térmico de revenimento, cujo objetivo é aumentar a sua tenacidade. Existem vários possíveis mecanismos de endurecimento da martensita, mas a importância relativa desses mecanismos de endurecimento e suas interações são ainda objeto de controvérsia:

- ✓ solução sólida intersticial e substitucional;
- ✓ precipitação de carbonetos de ferro;
- ✓ densidade de discordâncias;
- ✓ maclas finas;
- ✓ tamanho de grão austenítico.

O carbono em solução sólida intersticial fornece a maior contribuição para a dureza e a associada resistência mecânica, sobrepujando qualquer contribuição devido à subestrutura da martensita (discordâncias e maclas). Na Figura 4.67 mostra-se que a dureza aumenta quando o teor de carbono aumenta, cujo efeito está associado às distorções produzidas pelos átomos de carbono na estrutura tetragonal de corpo centrado (tetragonalidade da martensita). Observa-se na Figura 4.67 que a dureza da microestrutura completamente martensítica é muito maior do que a dureza da microestrutura perlita+microconstituintes proeutetoides e da microestrutura esferoidizada. Além disso, o aumento do teor de carbono resulta em um aumento na quantidade de austenita retida, o que resulta em uma diminuição na dureza da martensita.

Os elementos de liga substitucionais em solução sólida contribuem pouco para a dureza da martensita, mas devido ao fato de que eles reduzem a temperatura M_S, eles reduzem a ocorrência de autorrevenimento. Em aços de baixo carbono e baixa liga, com temperaturas M_S bem acima da temperatura ambiente, a completa supressão da difusão do carbono durante a têmpera é virtualmente impossível de alcançar. Nesses aços, com alta temperatura M_S, a

mobilidade do carbono é suficiente para provocar a precipitação da cementita na martensita (autorrevenimento) durante a têmpera até a temperatura ambiente e esses precipitados contribuem para a resistência da martensita.

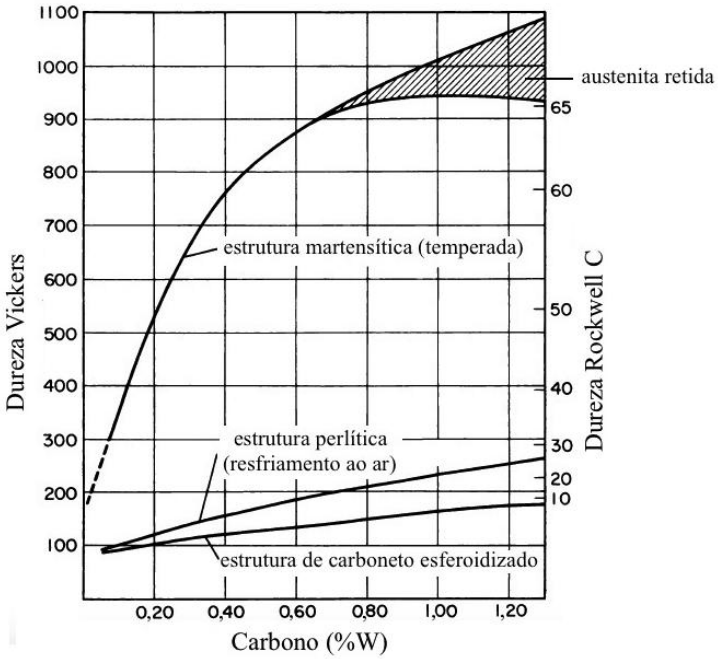


Figura 4.67- Efeito do teor de carbono sobre a dureza de aços carbono em três condições microestruturais: - estrutura martensítica; - estrutura lamelar (perlítica) com constituintes proeutetoides; - microestrutura de carbonetos esferoidizados. Fonte: adaptada de [73].

A alta densidade de discordâncias em aços de baixo carbono sem maclas deve dar alguma contribuição para a resistência da martensita, estimada não ser maior que 300MPa [74]. Considera-se que as finas maclas têm uma similar, mas não aditiva, contribuição para a resistência da martensita, devido à restrição ao movimento das discordâncias pelos contornos de maclas na martensita lenticular de alto carbono.

O tamanho de grão austenítico determina o tamanho máximo da placa de martensita, e espera-se que a resistência mecânica da martensita dependa do tamanho de grão. O tamanho de grão austenítico afeta o tamanho do pacote na martensita em ripas (Figura 4.60) ou o tamanho da placa individual na martensita lenticular. O refinamento do grão austenítico diminui o tamanho da placa ou do pacote de martensita e aumenta a resistência mecânica [75].

4.9 BAINITA

4.9.1 Introdução

Como já foi descrito, na transformação reconstrutiva ocorre a difusão de átomos durante a nucleação e crescimento do produto da decomposição da austenita, sendo os principais produtos

dessa transformação a ferrita (α) e a perlita (P). Essas transformações ocorrem a altas temperaturas. A temperaturas mais baixas, é possível a austenita se transformar em ferrita de Widmanstätten (α_W) que cresce, sem difusão dos solutos substitucionais, à uma taxa controlada pela difusão do carbono na austenita à frente da interface.

Entre as transformações da austenita em ferrita, perlita ou ferrita de Widmanstätten a altas temperaturas (≈550 a 720ºC) e em martensita (baixas temperaturas: $T<M_S$) ocorre a transformação da austenita em **bainita**. A bainita consiste em agregados de placas de ferrita separadas por partículas de cementita, martensita e/ou austenita retida. Os agregados de placas de ferrita são denominados de feixes e as placas dentro de cada feixe são as subunidades.

Existem três principais definições para a bainita, mas não existe consenso entre os pesquisadores sobre elas, pois as definições não podem ser simultaneamente verdadeiras. A definição pela microestrutura estabelece que a bainita, diferente da perlita, é um produto não lamelar da decomposição eutetoide da austenita, formado pelo mecanismo não cooperativo ou difusional. A definição do relevo da superfície descreve a bainita como um produto com morfologia de placas de ferrita formadas pelo mecanismo de cisalhamento, que produz um relevo da superfície associado com uma deformação de plano invariante. A definição pela cinética de transformação global incorpora a existência de uma temperatura superior limite bem abaixo da temperatura eutetoide, o fenômeno de transformação incompleta e considera que a bainita tem uma curva "C" separada no diagrama TTT (Figura 4.68).

Na Figura 4.68 é ilustrada esquematicamente a sequência de possíveis transformações da austenita em função da temperatura de transformação isotérmica. A microestrutura bainítica pode ser obtida pela transformação no resfriamento contínuo ou pela transformação isotérmica. No resfriamento contínuo, os elementos de liga nos aços tendem a retardar a transformação da austenita em ferrita e perlita, favorecendo a formação da bainita. Na transformação isotérmica a formação da bainita ocorre na faixa de temperatura de ≈250 a ≈550ºC e a estrutura da bainita é função da temperatura, sendo as duas principais formas: bainita superior e bainita inferior.

4.9.2 Microestrutura dos aços bainíticos

A transformação bainítica apresenta complexidades em relação ao seu mecanismo de formação, cinética e a aparente diversidade das microestruturas que são encontradas. Ao longo dos anos, diversas classificações foram propostas para descrever as microestruturas bainíticas. Em geral, a microestrutura da bainita é constituída por ferrita (ferrita bainítica) e outras fases como cementita, austenita retida, martensita ou uma mistura dessas, as quais podem ser encontradas sob diversas morfologias na microestrutura.

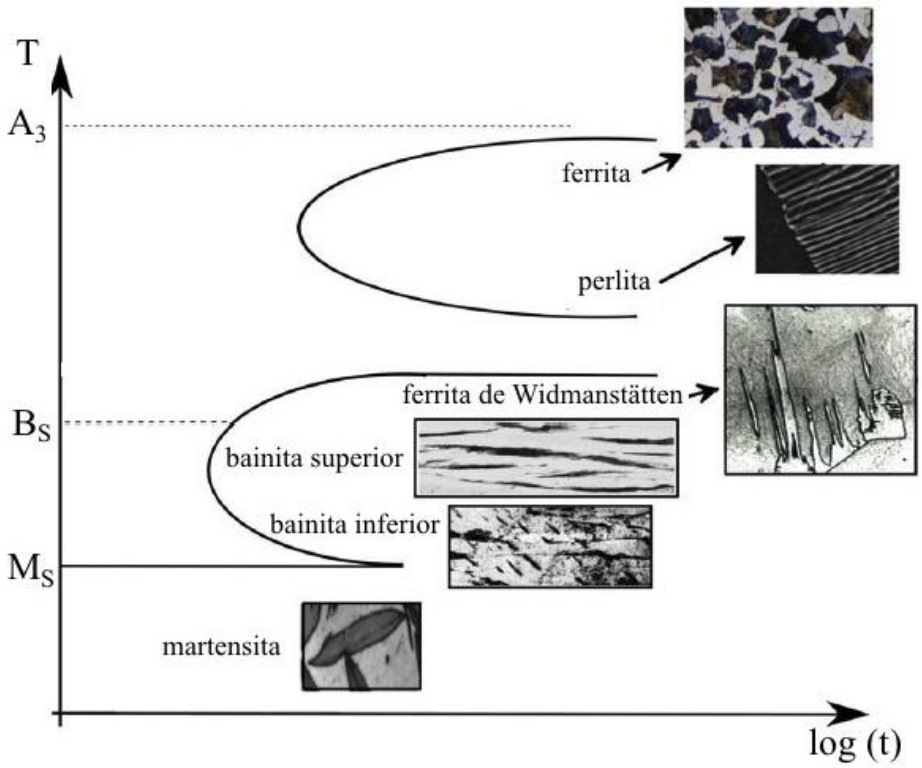


Figura 4.68- Ilustração das microestruturas que podem se formar na decomposição isotérmica da austenita. B_S: temperatura de início de formação da bainita. Fonte: adaptada de [12].

A classificação mais genérica é baseada na temperatura de transformação e na conhecida diferença de distribuição de carbonetos entre a bainita formada a altas temperaturas: bainita superior (carbonetos entre as placas de ferrita) e a baixas temperaturas: bainita inferior (carbonetos dentro das placas de ferrita).

Mais recentemente, Zajac *et al.* [76] providenciaram uma termologia unificada que pode ser aplicada para a bainita de baixo e alto carbono. Nessa classificação, a bainita é dividida em três grupos de acordo com a morfologia da ferrita bainítica e das fases secundárias (Figura 4.69):

- ✓ bainita granular com ferrita bainítica irregular;
- ✓ bainita superior com ferrita bainítica em ripas e segundas fases nos contornos das ripas;
- ✓ bainita inferior com cementita dentro das ripas ou placas de ferrita bainítica.

Na bainita totalmente livre de carbonetos, a precipitação de cementita durante a transformação bainítica é suprimida em aços de baixo carbono com a adição de Si (>1%), um bem conhecido inibidor da formação de carbonetos nos aços. O carbono que é rejeitado da ferrita bainítica enriquece a austenita residual, desse modo estabilizando-a (parcialmente ou totalmente) abaixo da temperatura ambiente. A microestrutura consiste em ripas de ferrita bainítica entrelaçadas com filmes finos de austenita não transformada.

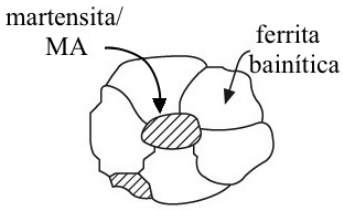
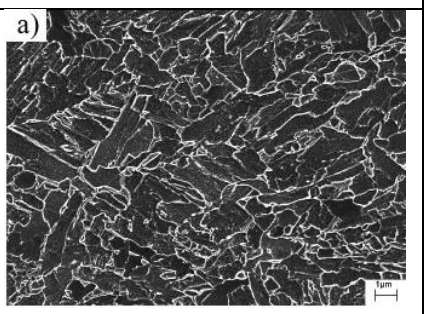
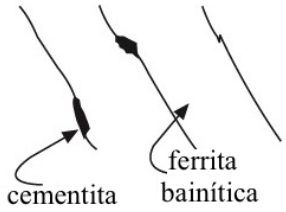
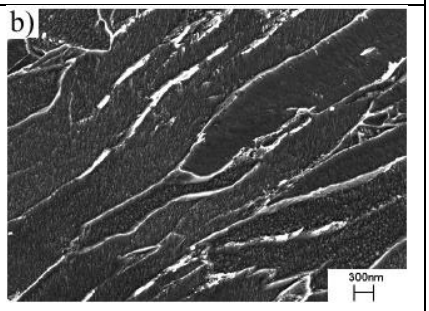
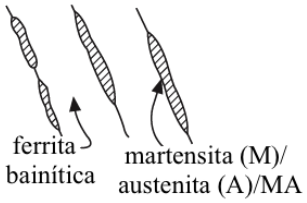
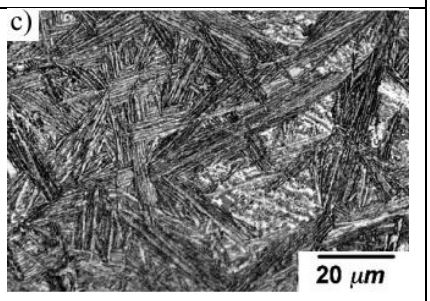
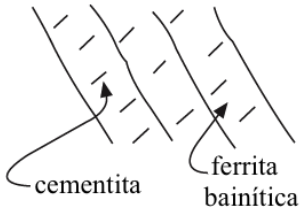
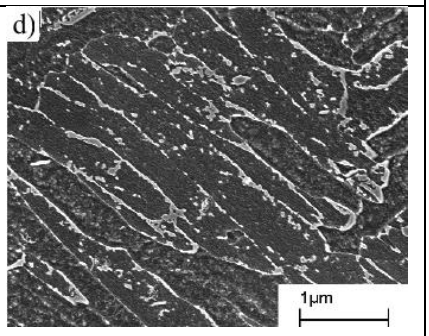
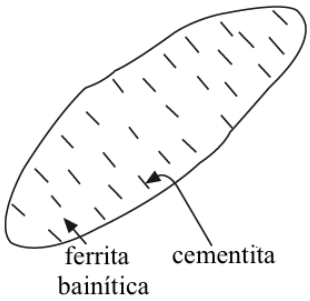
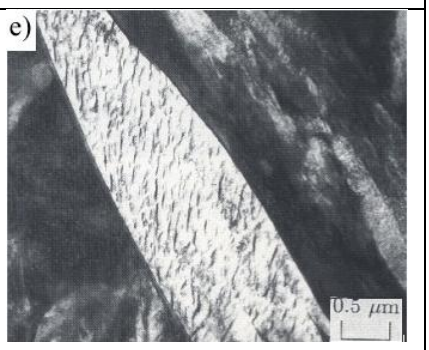
Tipo	Morfologia	Descrição da bainita	Microestrutura
Bainita granular	Ferrita irregular com MA		
Bainita superior em ripas	Ferrita em ripas com cementita nos contornos das ripas		
Bainita em ripas livre de cementita	Ferrita em ripas com MA nos contornos das ripas		
Bainita inferior em ripas	Ferrita em ripas com cementita dentro das ripas de ferrita		
Bainita inferior em placas	Ferrita em placas com cementita dentro das placas de ferrita		

Figura 4.69- Classificação morfológica da bainita baseada no esquema proposto por Zajac et al. [76]; Fonte: adaptada de [77]. Micrografias: a), b) e d) Fonte: [76]; c) Fonte: [78]; e) Fonte: [79].

A bainita granular (BG) é usualmente encontrada em aços bainíticos de baixo e médio carbono resfriados continuamente. Por microscopia óptica (MO) e eletrônica de varredura a bainita granular apresenta ilhas de austenita retida (AR) e/ou MA (martensita e austenita retida) em uma matriz de ferrita bainítica. Na Figura 4.70a é mostrada a microestrutura obtida por microscopia eletrônica de varredura da bainita granular, onde as regiões de maior relevo são o microconstituinte MA, enquanto o fundo (cinza escuro) é a ferrita bainítica. Uma característica da bainita granular é a ausência de carbonetos. A bainita granular é usualmente obtida em taxas de resfriamento não muito altas. Além do resfriamento, o tamanho de grão prévio da austenita também afeta a morfologia da bainita no resfriamento contínuo, favorecendo a formação de bainita granular em grãos austeníticos mais grosseiros.

A bainita em ripas livre de carbonetos se assemelha à bainita granular, pois ambas são livres de carbonetos e essencialmente são formadas pelo mesmo mecanismo de transformação. A diferença da bainita em ripas em relação a bainita granular é a morfologia da austenita retida e/ou MA. Na bainita em ripas a austenita retida e/ou MA está nos contornos das ripas, como mostrado na Figura 4.70b.

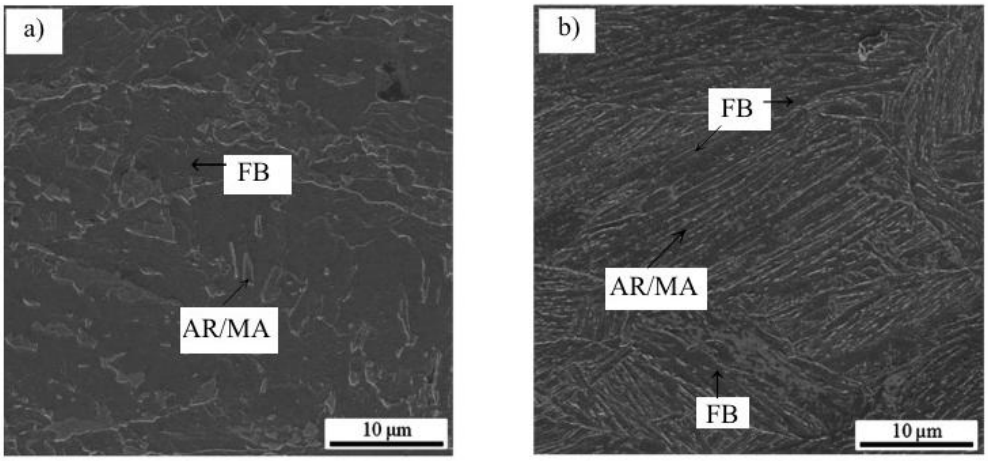


Figura 4.70- Microscopia eletrônica de varredura de um aço bainítico: a) formado apenas de bainita granular; b) formado apenas de bainita em ripas. FB: ferrita bainítica; AR: austenita retida; MA: martensita + austenita retida. Fonte: adaptada de [80].

4.9.3 Bainita superior e bainita inferior

A bainita formada isotermicamente, proveniente da transformação completa da austenita, é geralmente descrita na literatura como uma microestrutura composta por uma mistura não lamelar de ferrita e carbonetos, que pode ser classificada em dois tipos principais: - bainita superior e bainita inferior. Essa distinção é importante, pois existem diferenças nas propriedades mecânicas dessas microestruturas e elas são facilmente distinguidas usando microscopia eletrônica de transmissão. A essencial diferença entre elas está na natureza dos precipitados de

carbonetos, pois a ferrita bainítica superior é livre de carbonetos (Figura 4.71).

Os agregados de placas de ferrita bainítica são denominados de feixes e as placas dentro dos feixes são as subunidades da bainita. A morfologia do feixe é de uma placa cuneiforme e as subunidades que constituem o feixe têm a morfologia de placa lenticular ou ripas (Figura 4.72). As dimensões de uma subunidade são uniformes dentro de um feixe. Como a martensita, placas de ferrita bainítica tendem a se formar a temperaturas mais baixas e em ligas com maiores concentrações de carbono.

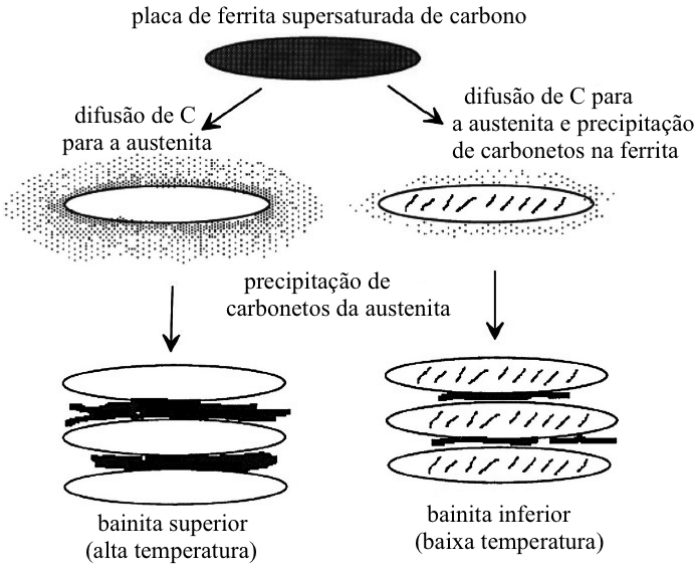


Figura 4.71- Representação esquemática da bainita superior e da bainita inferior. Fonte: adaptada de [12].

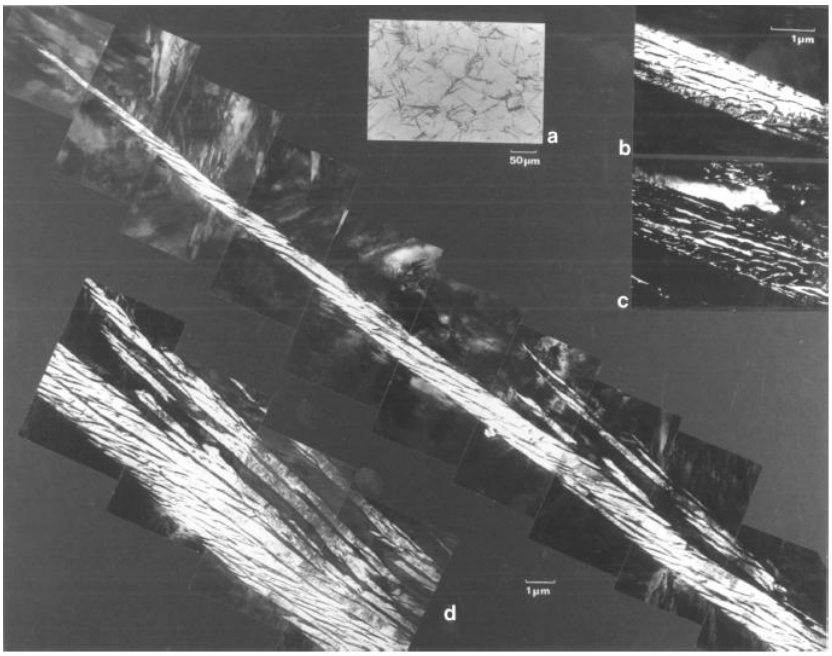


Figura 4.72- Micrografia eletrônica de transmissão de um feixe de bainita superior em uma liga (Fe-0,43C-2Si-3Mn; % em peso) parcialmente transformada: a) micrografia óptica; b, c) micrografia de transmissão em campo claro e corresponde imagem em campo escuro da austenita retida entre as subunidades; d) montagem mostrando a estrutura do feixe. Fonte: [81].

a) Bainita superior

A bainita superior se forma isotermicamente a altas temperaturas (aproximadamente entre 550ºC e 350ºC). A microestrutura da bainita superior consiste em finas placas de ferrita, cada uma com espessura de ≈0,2μm e comprimento de ≈10μm. Os detalhes microestruturais da bainita só podem ser observados por microscopia eletrônica (Figura 4.73). A depender do nível estrutural a ser analisado, apenas a microscopia eletrônica de transmissão terá resolução suficiente para oferecer ao observador condições de análise.

A bainita superior evolui em estágios distintos, começando com a formação de finas placas de ferrita e seguindo com a precipitação de carbonetos. A ferrita tem uma baixa solubilidade de carbono (<0,02% em peso). Com o crescimento da ferrita, a austenita remanescente enriquece em carbono e, eventualmente, a cementita precipita de camadas de austenita remanescentes entre as subunidades de ferrita. A quantidade de cementita depende da concentração de carbono da liga.

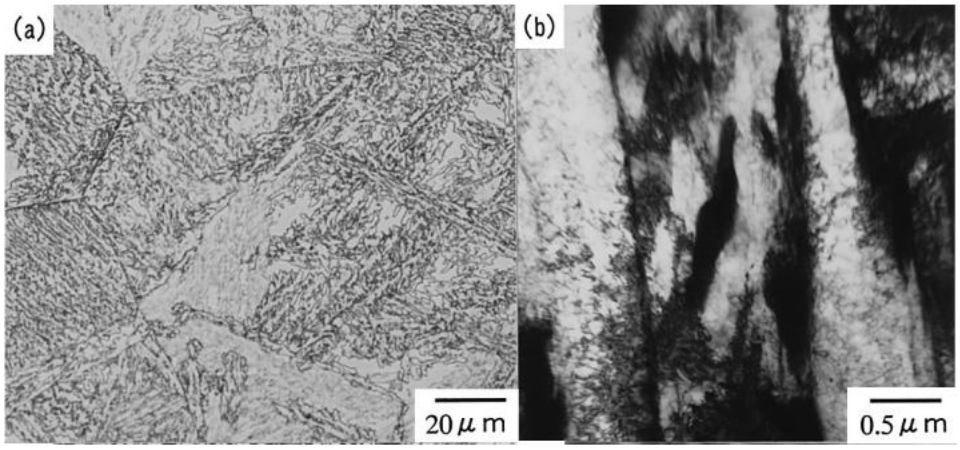


Figura 4.73- Microestrutura da bainita superior com austenita retida e cementita entre as placas de ferrita. Aço com Fe-0,6C-1,5Si-1,5Mn (% em peso) transformado a 450ºC por 1000s: a) microscopia óptica; b) microscopia eletrônica de transmissão. Fonte: [82].

Se uma certa quantidade de elementos de liga é adicionada ao aço, como Si ou Al (retardam a precipitação da cementita), a formação da cementita pode ser suprimida. A microestrutura da bainita superior será formada de ferrita bainítica e austenita retida enriquecida de carbono (Figura 4.74). A microestrutura pode conter também martensita se, durante o resfriamento até temperatura ambiente, ocorrer a decomposição da austenita residual.

b) Bainita inferior

A bainita inferior se forma isotermicamente a temperaturas mais baixas, aproximadamente entre 350ºC e 250ºC, sendo que a temperatura de transformação que separa os dois tipos de

bainita depende do teor de carbono. A bainita inferior possui microestrutura (finas placas de ferrita, cada uma com espessura de ≈0,2μm e comprimento de ≈10μm) e características cristalográficas similares as apresentadas pela bainita superior. A maior diferença está na precipitação da cementita no interior das ripas de ferrita (Figura 4.75).

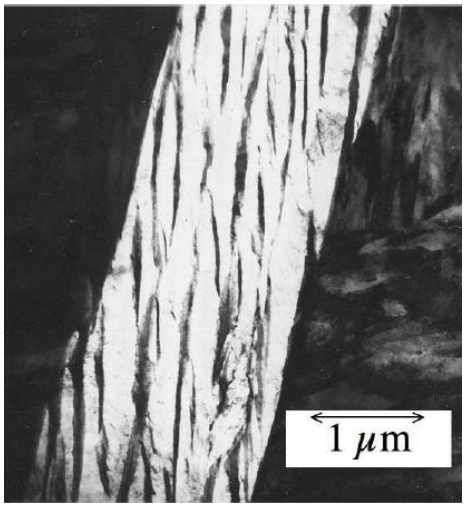


Figura 4.74- Microestrutura da bainita superior: feixe de bainita com filmes de austenita retida (regiões escuras) separando as subunidades de bainita; região escura em torno do feixe é martensita. Aço com Fe-0,43C-2,02Si-3,0Mn (% em peso) transformado a 360ºC por 115min. Fonte: [83].

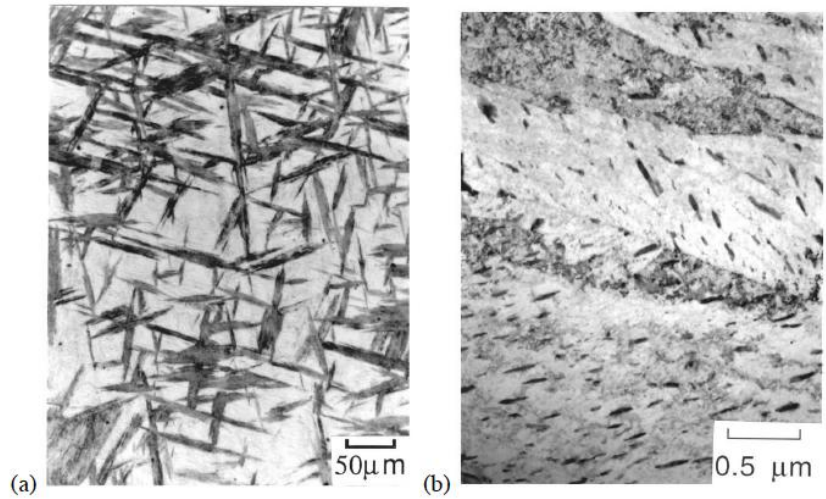


Figura 4.75- a) Microscopia óptica ilustrando os feixes de bainita inferior na liga (Fe-0,3C-4,0Cr; % em peso) parcialmente transformada a 395ºC; a fase clara é martensita. b) Correspondente micrografia eletrônica de transmissão ilustrando as subunidades de bainita inferior e os precipitados de cementita. Fonte: [81].

As partículas de cementita na bainita inferior frequentemente precipitam em arranjos paralelos em torno de 60º com o eixo da placa de ferrita bainítica (Figura 4.75). Não é necessário que o carboneto da ferrita seja cementita. Dependendo da composição química e da temperatura de transformação outros tipos de carbonetos de transição podem ser formados.

Os carbonetos na bainita inferior são extremamente finos, com espessura de apenas alguns

nanômetros e cerca de 500nm de comprimento. Uma vez que eles precipitam no interior da ferrita, uma pequena quantidade de carbono é particionada para a austenita residual, ou seja, um número pequeno de carbonetos finos precipita entre as ripas de ferrita, quando comparado com a bainita superior. Uma consequência importante é que a bainita inferior usualmente apresenta maior tenacidade que a bainita superior, apesar de possuir maior resistência mecânica.

A diferença entre a bainita superior e a bainita inferior está relacionada com a competição entre a taxa na qual os carbonetos podem precipitar na ferrita e a velocidade com que o carbono é particionado da ferrita supersaturada para a austenita. A bainita superior se forma a altas temperaturas, permitindo que o excesso de carbono particione para a austenita antes que ele possa precipitar na ferrita, ou seja, a altas temperaturas a difusão é tão rápida que não há tempo para ocorrer a precipitação de carbonetos na ferrita. Na bainita inferior, a difusão mais lenta, associada com a redução da temperatura de transformação, fornece uma oportunidade para que uma fração do carbono precipite na ferrita supersaturada, reduzindo a quantidade de precipitação de carbonetos entre as finas placas de ferrita (Figura 4.71).

4.9.4 Mecanismos da transformação bainítica

Existem controvérsias sobre o mecanismo atômico de formação da bainita, o que indiscutivelmente faz da transformação bainítica a transformação de fase de estado sólido mais difícil de entender. Existe uma preponderância de evidências científicas e um consenso entre os cientistas de que o crescimento da ferrita ocorre pelo mecanismo de cisalhamento, mas a possibilidade de ocorrer alguma difusão intersticial durante o crescimento não pode ser inteiramente descartada.

O crescimento da ferrita bainítica causa uma mudança de forma, ou seja, um relevo na superfície (Figura 4.76) identificada como uma deformação de plano invariante, com uma grande componente de deformação de cisalhamento ($s \approx 0{,}24$), além da deformação de volume ($\delta \approx 0{,}03$). A deformação envolve movimento coordenado de átomos à medida que a transformação progride e tem sido demonstrado, usando técnicas de alta resolução, que o Fe e os solutos substitucionais, tais como: Mn, Si, Ni, Mo e Cr, permanecem fixos (congelados) em suas posições originais durante a transformação bainítica, ou seja, os átomos substitucionais não difundem durante a transformação [81]. Tais movimentos coordenados não podem ser sustentados através dos contornos de grãos da austenita, de modo que as placas de bainita são confinadas aos grãos austeníticos quando elas crescem.

Tem sido observado que existe considerável relaxação plástica na austenita adjacente às placas de ferrita bainítica. Assim, se a deformação de forma é acompanhada pela relaxação

plástica, as discordâncias associadas com essa deformação são herdadas pela ferrita bainítica. A deformação da austenita interrompe prematuramente o crescimento das placas de ferrita, antes que eles encontrem um obstáculo (contorno de grão da austenita). Como resultado, uma nova subunidade de bainita deve nuclear para continuar propagando a transformação, formando assim a característica morfologia de feixes (Figura 4.72).

Figura 4.76- Micrografia mostrando o relevo da superfície associada com a bainita superior formada a 450ºC em aço com 1,48% em peso de C. Fonte: [84].

A ferrita bainítica, devido à deformação de forma, cresce na forma de finas placas para minimizar a energia de deformação. As placas devem tornar-se mais finas a baixas temperaturas, porque a tensão de escoamento da austenita será maior. Assim, uma austenita mecanicamente mais resistente associada a uma maior força motriz (maior taxa de nucleação) resulta em uma microestrutura mais refinada, ou seja, em uma menor espessura da placa de bainita.

4.9.5 Termodinâmica e cinética

Como a bainita se forma a altas temperaturas, onde o carbono pode escapar da placa de ferrita em fração de segundo, torna-se difícil medir diretamente sua composição original. A possibilidade de que uma pequena fração de carbono possa ser particionada durante o crescimento não pode ser descartada, mas **existe pouca dúvida de que a ferrita bainítica é inicialmente supersaturada em carbono**. O crescimento da bainita abaixo da temperatura B_S (temperatura de início de formação da bainita) envolve a sucessiva nucleação e o crescimento por cisalhamento de subunidades ou placas de ferrita bainítica.

Suponha que a placa de ferrita bainítica se forme sem difusão, mas que qualquer excesso de carbono é logo depois rejeitado para a austenita residual. A próxima placa de ferrita tem de

crescer a partir da austenita rica em carbono e a transformação prossegue enriquecendo continuamente em carbono a austenita residual, enquanto a variação da energia livre de Gibbs for favorável (energia livre de Gibbs da ferrita bainítica menor que a da austenita de mesma composição). Assim, o crescimento adifusional somente pode ocorrer se a concentração de carbono da austenita está à esquerda de T_0 (em T_0 a ferrita bainítica e austenita estão em equilíbrio: $G^{\alpha}=G^{\gamma}$; as fases têm a mesma energia livre de Gibbs – Figura 4.77a). A curva que determina a variação da temperatura T_0 em função da concentração de carbono é chamada de **curva T_0**. O processo deve cessar quando o teor ou concentração de carbono na austenita atinge a curva T_0, o que foi verificado experimentalmente. A transformação é dita incompleta, desde que a austenita não alcança sua composição de equilíbrio, dada pela curva A_3 (Figura 4.77b). Essas conclusões não são significativamente modificadas quando a energia de deformação da transformação é incluída na análise, estimada em 400J/mol.

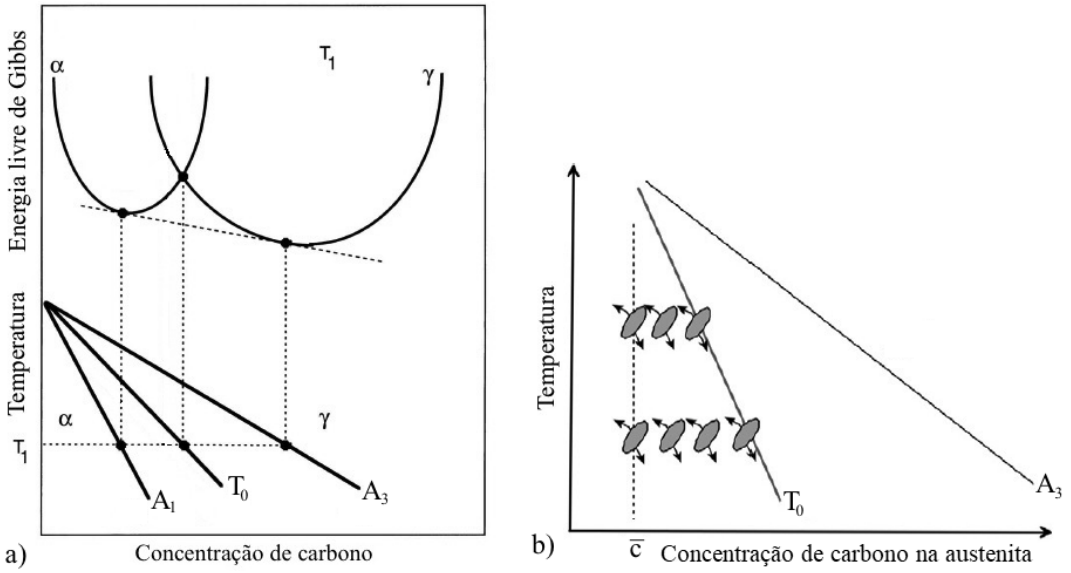


Figura 4.77- Ilustrações esquemáticas: a) da origem da curva T_0 no diagrama de fases; b) do fenômeno da transformação incompleta. Fonte: adaptada de [81].

Existem duas características importantes da bainita que podem ser verificadas experimentalmente. A primeira é que existe uma temperatura B_S muito bem definida, acima da qual não há formação de bainita; esta característica foi confirmada em muitos aços ligados. A segunda é que a quantidade de bainita formada aumenta com a redução da temperatura de transformação abaixo da temperatura B_S. A quantidade de bainita aumenta durante a transformação isotérmica como uma função sigmoidal do tempo, atingindo um limite assintótico que não muda com aumento do tempo de tratamento térmico, permanecendo uma quantidade considerável de austenita não transformada. A transformação realmente é

interrompida antes que a austenita atinja sua composição de equilíbrio e este efeito é denominado **fenômeno da reação ou transformação incompleta**.

Uma importante consequência é que a curva T_0 pode ser usada no projeto de aços e processos associados, pois essa curva dá o limite de concentração de carbono na austenita na curva T_0 (c_{T_0}), um parâmetro importante na concepção de microestruturas contendo austenita estável. O aumento da quantidade de bainita na microestrutura minimiza a quantidade de austenita retida em forma de blocos e existem três maneiras de aumentar a quantidade de bainita:

- ✓ pela redução da temperatura de transformação isotérmica (lembrando que: $T>M_S$) para aumentar o valor de c_{T_0} (a quantidade de bainita é proporcional a: $c_{T_0} - \bar{c}$);
- ✓ pela redução da concentração média de carbono na liga ($\bar{c}$);
- ✓ pelo deslocamento da curva T_0 do diagrama de fases para maiores concentrações de carbono, por meio do ajuste da concentração e tipo dos solutos substitucionais (elementos de liga).

Sabe-se muito pouco sobre a nucleação da bainita, exceto que a energia de ativação para nucleação é diretamente proporcional à força motriz para transformação. Isto é consistente com a teoria da nucleação da martensita. No entanto, uma diferença em relação à martensita é que o **carbono apresenta partição na austenita durante a nucleação da bainita**, embora os núcleos se desenvolvam em subunidades que, a priori, crescem sem difusão.

A transformação bainítica apresenta várias características do processo de nucleação e crescimento. Isotermicamente, ela ocorre iniciando com um período de incubação durante o qual não se detecta nenhuma transformação, seguida por um aumento na taxa de transformação até um máximo e, em seguida, uma desaceleração gradual na taxa. Essas características são ilustradas nos resultados dilatométricos (Figura 4.78a) para três temperaturas de transformação na faixa bainítica para o aço Fe-0,3C-4,08Cr (% em peso). A extensão da transformação aumenta com a diminuição da temperatura, ilustrando o fenômeno da transformação incompleta. Nesse aço, a 471ºC, a transformação da austenita em bainita para após ≈1000s e a austenita residual é estável nessa temperatura por um longo tempo.

As características cinéticas da transformação bainítica, isto é, o aumento da fração de bainita com o tempo, temperatura, estrutura do grão austenítico e composição química são mais bem analisadas em termos do diagrama TTT. De um ponto de vista simplificado, o diagrama TTT consiste em duas curvas C separadas: - a curva C a alta temperatura descreve a evolução dos produtos de transformações difusionais, como a formação da ferrita e da perlita; - a curva

C inferior representa as transformações de cisalhamento como a formação de ferrita de Widmanstätten e de bainita. Em aços comuns (sem significativa adição de elementos de liga), em que a transformação é rápida, há superposição das duas curvas e aparentemente observa-se apenas uma curva que é a combinação de todas as transformações. Com o aumento da concentração de elementos de liga, especialmente um estabilizador da austenita como o Mn ou alguns bons formadores de carbonetos em baixa temperatura como Cr e Mo, ocorre um retardo na decomposição da austenita, as duas curvas superpostas tornam-se distintas e uma "baia" ("*gap*") característica se desenvolve próxima à temperatura B_S no diagrama TTT (Figura 4.78b).

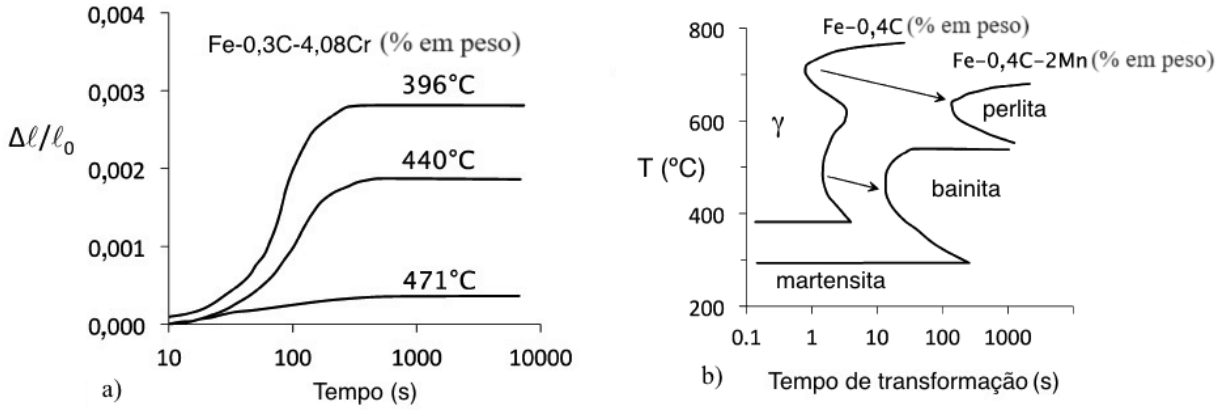


Figura 4.78- a) Curvas dilatométricas de formação isotérmica da bainita ilustrando o fenômeno da transformação incompleta. Fonte: [12]. b) Curvas TTT. Fonte: adaptada de [81].

4.9.6 Efeito dos elementos de liga

A temperatura B_S é designada como a mais alta temperatura na qual a bainita se forma, ou seja, acima dessa temperatura a austenita não se transformará em bainita. O carbono tem um grande efeito na determinação da faixa de temperatura em que ocorre a formação da bainita superior e bainita inferior. A temperatura B_S é reduzida pela adição de alguns elementos de liga, mas o carbono exerce o maior efeito, como indicado pela equação empírica de Steven e Haynes [70] (Equação 4.24).

$$B_S(°C)=830-270C-90Mn-37Ni-70Cr-83Mo \quad (4.24)$$

onde os valores mínimos e máximos da % em peso dos elementos são: C (0,10-0,55), Mn (0,20-1,70), Ni (0,0-5,0) e Mo (0,0-1,0).

Outros autores, também propuseram equações provenientes de regressões lineares múltiplas para diferentes faixas de composições químicas. Bodnar et al. [85] propuseram a Equação 4.25 para estimar a temperatura B_S como função da composição química de uma família de aços Ni-Cr-Mo-V com: Ni variando de 0,21% a 3,55%; Cr variando de 1,13% a 2,33%; Mo variando de 0,44% a 1,37%. Os teores de C variaram de 0,15% a 0,30%. As

concentrações de Mn consideradas no estudo variaram de 0,02% a 0,77%. A Equação 4.26 foi proposta por Bodnar et al. [86] para aços bainíticos destinados a aplicações em temperaturas elevadas. Estes aços também se caracterizam pela significativa adição de Cr, Mo e V.

$$B_S(°C)=844-597C-63Mn-16Ni-78Cr \quad (4.25)$$

$$B_S(°C)=719-127C-50Mn-31Ni-27Cr-61Mo \quad (4.26)$$

Kang et al. [87], fazendo uma abordagem mais ampla, propôs a Equação 4.27 ao estudar aços cujas composições químicas atendiam à seguinte especificação: 0,10% a 1,00% de C; 0,17% a 1,91% de Mn; máximo de 0,40% de Si; máximo de 2,10% de Ni; máximo de 2,16% de Cr; máximo de 1,96% de Mo. Os autores consideraram em sua equação, além da composição química, o efeito do tamanho de grão austenítico (d_γ). Kirkaldy et al. [88] propuseram uma equação para B_S considerando apenas o efeito dos elementos químicos C, Mn, Si, Ni, Cr e Mo (Equação 4.28). Para este fim eles utilizaram um vasto banco de dados considerando aços de alta e baixa liga. Kunitake e Okada [89] propuseram a Equação 4.29 ao avaliarem aços com as seguintes especificações químicas: 0,11% a 0,56% de C; 0,34% a 1,49% de Mn; 0,14% a 0,40% de Si; 0,07% a 1,99% de Mo; 0,14% a 4,80% de Cr; 0,23% a 4,33% de Ni. Leach et al. [90] apresentaram a Equação 4.30 como uma alternativa para se prever a temperatura B_S para aços ligados com significativa adição de Ni, Cr e Mo.

$$B_S(°C)=634,8-193,1C+102,2\times C^2-31,2Mn-4,6Si-18,6Ni \\ -32,4Cr-15,6Mo+10,36\ln(d_\gamma) \quad (4.27)$$

$$B_S(°C)=656-57,7C-35Mn-75Si-15,3Ni-34Cr-41,2Mo \quad (4.28)$$

$$B_S(°C)=732-202C-85Mn+216Si-37Ni-47Cr-39Mo \quad (4.29)$$

$$B_S(°C)=850-206C-78Mn-61Si-33Ni-70Cr-75Mo \quad (4.30)$$

Lee et al. [91], ao estudarem aços com a seguinte especificação química: 0,10% a 0,80% de C; 0,26% a 1,63% de Mn; 0,13% a 0,67% de Si; máximo de 1,96% de Mo; máximo de 4,48% de Cr; Máximo de 4,34% de Ni, propuseram a Equação 4.31. Li et al. [92], para aços com composição química entre 0,20% e 0,41% de C; 0,31% e 1,01% de Mn; 0,10% e 0,28% de Si; 0,02% e 0,98% de Cr; 0,02% e 3,04% de Ni; 0,05% e 0,11% de cobre; máximo de 0,44% de Mo, apresentaram a Equação 4.32. Miettinen [93] destacou a Equação 4.33 em sua publicação, como eficiente para prever a temperatura B_S de aços ligados especificados como contendo: de 0,05% a 0,60% de C; de 0,30% a 2,00% de Mn; de 0,15% a 0,70% de Si; máximo de 2,0% de Cr; máximo de 0,5% de Mo; máximo de 3,5% de Ni.

$$B_S(°C)=745-110C-59Mn-39Ni-68Cr-106Mo+17Mn\times Ni+6Cr^2+29Mo^2 \quad (4.31)$$

$$B_S(°C)=637-58C-35Mn-15Ni-34Cr-41Mo \quad (4.32)$$

$$B_S(°C)=578{,}19-100{,}75C+81{,}32Si+7{,}12Mn+14{,}44Ni+11{,}85Cr+97{,}71Mo \\ +228{,}79C^2-449{,}69C\times Si-57{,}11C\times Mn-57{,}17C\times Cr-166{,}88C\times Mo-18{,}75C\times Ni \quad (4.33)$$

A Equação 4.34, proposta por Trzaska [94], se destaca como uma das poucas que relaciona a temperatura de início de transformação bainítica com a composição química, com a temperatura de austenitização (T_γ) e a taxa de resfriamento (txr) imposta ao material. Esta equação também foi obtida por regressão linear múltipla a partir de dados gerados para aços com a especificação química apresentada a seguir: de 0,21% a 0,68% de C; de 0,28% a 2,00% de Mn; de 0,13% a 1,90% de Si; máximo de 2,5% de Cr; máximo de 3,85% de Ni; máximo de 1,05% de Mo; máximo de 0,38% de V; máximo de 0,38% de Cu. O valor da taxa de resfriamento deve ser introduzido em °C/min.

$$B_S(°C)=675-212C-57Mn-17Si-29Ni-49Cr-60Mo+94V+0{,}056T_\gamma-1{,}6txr^{0{,}25} \quad (4.34)$$

A Equação 4.35, proposta por Trzaska [95], é apresentada como uma alternativa para se estimar a máxima temperatura para ocorrência de transformação bainítica como função apenas da composição química do aço. O banco de dados utilizado nas regressões lineares múltiplas executadas pelo autor foi construído com um conjunto de aços que atendem à seguinte especificação química: de 0,06% a 0,68% de C; de 0,13% a 2,04% de Mn; de 0,12% a 1,75% de Si; máximo de 2,30% de Cr; máximo de 3,85% de Ni; máximo de 1,05% de Mo; máximo de 0,38% de V; máximo de 0,38% de Cu. Van Bohemen [96] propôs a Equação 4.36 para prever a temperatura B_S para aços com 0,1 a 1,9% de C; máximo de 3% de Mn, máximo de 2% de Si; máximo de 4% de Cr, máximo de 5% de Ni e máximo de 0,8% de Mo. A Equação 4.37 foi apresentada por Zhao et al. [97] para aços com significativas adições dos elementos Mn, V, Si, Cr, Mo, Ni e W. Diferentemente dos demais autores, Zhao et al. fizeram utilização de cálculos termodinâmicos computacionais e os relacionaram com o efeito da adição dos elementos de liga sobre o abaixamento da temperatura de início de transformação bainítica já relatados pela literatura científica para aços Cr-Mo e Cr-Ni-Mo. Por meio da combinação de cálculos termodinâmicos e da análise estatística de dados da literatura, os autores afirmam oferecer na Equação 4.37 uma boa alternativa para se prever B_S em aços Cr-Mo e Cr-Ni-Mo. Segundo eles, de um universo de 82 aços analisados, esta equação se ajustou bem a mais de 70% deles, com um desvio máximo de 25°C.

$$B_S(°C)=771-231,5C-69Mn-23Si-31Ni-58,5Cr-55Mo-41V \quad (4.35)$$

$$B_S(°C)=839-86Mn-23Si-33Ni-67Cr-75Mo-270[1-exp(-1,33C)] \quad (4.36)$$

$$B_S(°C)=630-45Mn-35Si-20Ni-30Cr-25Mo-40V-15W \quad (4.37)$$

O carbono tem maior solubilidade na austenita do que na ferrita e tem um grande potencial estabilizador da austenita, o que leva ao atraso da cinética da transformação. A fração de carbonetos encontrada na microestrutura final aumenta com o teor de carbono. O aumento do teor de carbono torna a formação da bainita inferior mais fácil, porque torna mais difícil para as placas de ferrita bainítica supersaturadas sofrerem descarbonetação antes da precipitação da cementita.

A adição de elementos de liga normalmente retarda as transformações ferrítica e perlítica, deslocando a transformação bainítica para temperaturas mais baixas. Esses efeitos causam uma maior separação dessas transformações e as curvas TTT, para muitos aços, apresentam as curvas C separadas para as transformações bainítica e ferrítica (Figura 4.79). Em aços de baixo carbono o Mo e o B (≈20ppm=0,002% em peso) podem ser adicionados para atrasar a formação da ferrita e induzir a transformação da austenita em bainita, deslocando a transformação ferrítica para intervalos de tempo mais longos, tanto nas transformações isotérmicas quanto nas transformações em resfriamento contínuo. O Mo reduz a mobilidade dos átomos na estrutura, principalmente do C, e atrasa a transformação ferrítica, enquanto o B retarda a transformação ferrítica provavelmente pela sua segregação nos contornos de grãos da austenita.

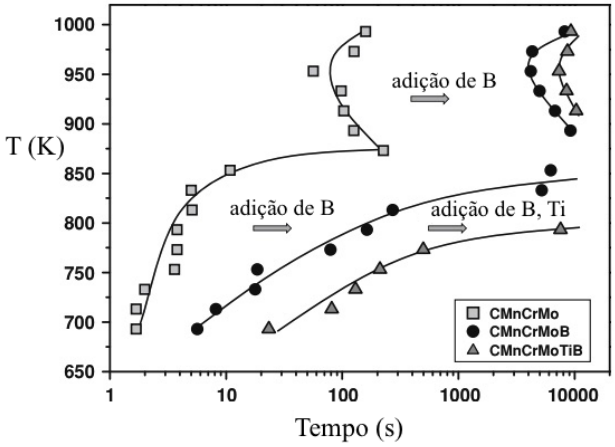


Figura 4.79- Diagrama TTT para 5% de transformação para os aços (% em peso): CMnCrMo (0,15C-1,96Mn-0,29Cr-0,3Mo, CMnCrMoB (+0,003%B) e CMnCrMoTiB (+0,0015%B e +0,015%Ti). Fonte: adaptada de [98].

4.9.7 Resistência mecânica da bainita

Os efeitos dos mecanismos de endurecimento (aumento da resistência mecânica) que atuam

na bainita aumentam de intensidade à medida que a temperatura de transformação diminui. Os mecanismos que aumentam a resistência mecânica da bainita nos aços são [26,81,99,100]:

- ✓ redução do tamanho de grão (ripa) da ferrita bainítica; o tamanho de grão da ferrita diminui com a redução da temperatura de transformação;
- ✓ o aumento da densidade de discordâncias, que aumenta com o decréscimo da temperatura de transformação; essas discordâncias surgem devido às deformações acarretadas pela transformação, mas também quanto mais numerosos os carbonetos, maior a densidade de discordâncias;
- ✓ a diminuição do tamanho e o aumento da dispersão dos carbonetos, que são cada vez mais efetivos com o aumento do teor de carbono e com o decréscimo da temperatura de transformação;
- ✓ o carbono dissolvido na ferrita bainítica, que aumenta com o decréscimo da temperatura de transformação, que causa endurecimento por solução sólida e endurecimento por interação com as discordâncias;
- ✓ elementos de liga substitucionais, tais como: Mn, Si e Mo, contribuem para o aumento da resistência da bainita.

A temperatura de austenitização não tem efeito intrínseco sobre a dureza da bainita, a menos que ela não seja alta o suficiente para dissolver todos os carbonetos; a dureza da bainita é insensível ao tamanho de grão austenítico [81].

Nos aços com boa soldabilidade, ou seja, com teor de carbono de até 0,15%, a adição elementos de liga (como Mo e B) e o controle do tamanho de grão austenítico pela adição de V ou Nb (elementos que retardam a transformação da austenita em ferrita) tornam possível a obtenção de aços com microestrutura completamente bainítica, atingindo limite de escoamento na faixa de 450 a 900MPa.

Em geral, a temperatura de transição de impacto (dúctil-frágil) aumenta com o aumento da resistência mecânica da bainita superior e bainita inferior (Figura 4.80). A bainita inferior tem uma temperatura de transição menor do que a bainita superior, pois a bainita inferior exibe tamanho das placas de ferrita mais finas e uma maior densidade de discordâncias do que a bainita superior.

Para se produzir aços bainíticos de alta resistência mecânica (350 a 450HV) é necessário eliminar na microestrutura as partículas de cementita, que são deletérias para a tenacidade. Pode-se suprimir a precipitação de cementita com a adição de ≈1,5%Si. A austenita se transformará em bainita superior, onde o carbono que é rejeitado para a austenita residual, ao invés de precipitar como cementita, fica na austenita e a estabiliza até a temperatura ambiente.

A microestrutura resultante consiste em finas placas de ferrita bainítica separadas por regiões de austenita enriquecidas de carbono (Figura 4.74).

Os aços bainíticos nanoestruturados, que consistem em finas plaquetas de ferrita (espessura menor que 50nm) separadas por filmes de austenita retida rica em carbono e livres de carbonetos, podem alcançar uma maior resistência mecânica (700HV, 2500MPa), com considerável ductilidade e tenacidade (30-40MPa.m$^{1/2}$) [100]. Na Figura 4.81 é mostrada a micrografia óptica e eletrônica de transmissão da bainita nanoestruturada, com placas de ferrita de espessura de 20-40nm.

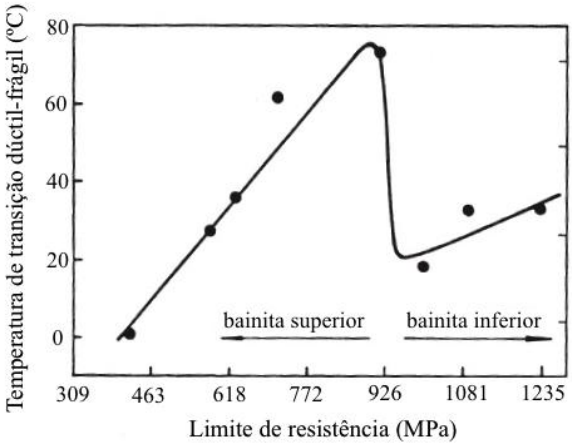


Figura 4.80- Correlação entre o limite de resistência e a temperatura de transição dúctil-frágil de aços bainíticos de baixo carbono (0,05 a 0,15% em peso de C). Fonte: adaptada de [101].

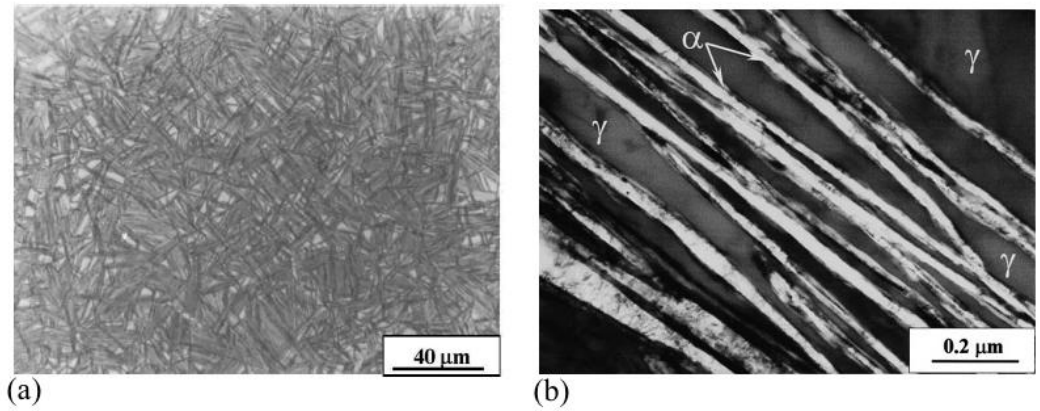


Figura 4.81- Bainita nanoestruturada transformada a 200ºC/5 dias em um aço com Fe-0,98C-1,46Si-1,89Mn-0,26Mo-1,26Cr (% em peso): a) microscopia óptica; b) microscopia eletrônica de transmissão. Fonte: [102].

A teoria da transformação bainítica permite estimar a temperatura mais baixa na qual a bainita pode ser induzida a crescer. A temperatura de início de formação da bainita diminui quando o teor de carbono aumenta e em princípio não existe um limite inferior para a temperatura na qual a bainita pode ser gerada, mas a taxa na qual a bainita se forma diminui acentuadamente quando a temperatura de transformação é reduzida. Produzir bainita à temperatura ambiente pode levar centenas ou milhares de anos.

Para fins práticos, o tempo de transformação de dezenas de dias é razoável, correspondendo a um teor de carbono no aço em torno de 1% em peso. A temperatura de transformação da austenita em bainita nanoestruturada é tipicamente de 200 a 300ºC. Nos aços bainíticos nanoestruturados as adições de Co e Al aumentam a cinética de transformação da austenita em bainita. O Si é adicionado em torno de 1,5% em peso com o objetivo de retardar e, em alguma extensão, evitar a precipitação da cementita durante a transformação bainítica.

4.10 FERRITA ACICULAR

No metal da solda de aços de baixo carbono, outra morfologia de ferrita acicular se desenvolve, diferente da ferrita bainítica ou ferrita acicular formada no resfriamento contínuo de aços de baixo e ultrabaixo carbono. A ferrita acicular no metal soldado se forma em arranjos não paralelos dentro dos grãos austeníticos. A distribuição caótica das placas ou ripas de ferrita acicular (com aproximadamente 5 a 15µm de comprimento e 1 a 3µm de largura, em duas dimensões), originadas no interior dos grãos de austenita, é atribuída à nucleação intragranular e heterogênea em inclusões não metálicas e radiam em diferentes direções a partir desse ponto (Figura 4.82).

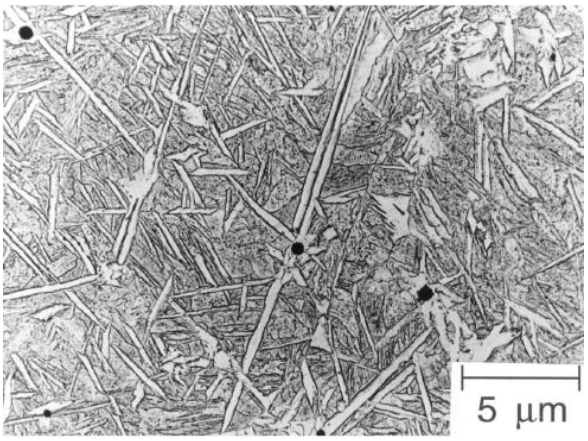


Figura 4.82- Placas típicas de ferrita acicular originadas a partir de inclusões (pontos pretos) em um depósito de solda de aço. Fonte: [103].

A ferrita acicular e a bainita são, em muitos aspectos, similares nos seus mecanismos de transformação. Suas microestruturas diferem em detalhes, pois feixes de bainita crescem com uma série de placas paralelas emanadas das superfícies do grão austenítico, enquanto as plaquetas de ferrita acicular nucleiam intragranularmente em sítios pontuais (inclusões, que podem ser óxidos ou outros compostos). É também provável que a nucleação de uma placa em uma inclusão estimula a nucleação de outras, um efeito conhecido de autocatálise.

A formação da ferrita acicular é influenciada por quatro parâmetros principais: - tamanho

de grão da austenita; - taxa de resfriamento; - composição do aço; - inclusões não metálicas.

Durante a transformação de fase a nucleação heterogênea de novas fases é a mais provável, por causa da redução da energia de nucleação nas superfícies interfásicas. Durante a transformação da austenita em ferrita, os cristais (grãos) de ferrita tendem a nuclear em inclusões não metálicas, caso da ferrita acicular, ou em contornos de grãos, caso da ferrita alotriomórfica e a ferrita de Widmanstätten. Que sítios de nucleação serão preferidos depende da razão entre a área total das inclusões não metálicas e a área superficial total dos grãos de austenita. A nucleação intragranular é favorecida com o aumento do tamanho de grão austenítico ou do número de inclusões; a nucleação em contorno de grão torna-se mais provável com a diminuição do tamanho de grão austenítico ou do número de inclusões.

Tem sido aceito que a transformação em ferrita acicular situa-se entre a bainita e ferrita poligonal, contudo, a ótima taxa de resfriamento (medida entre 800 e 500ºC) que resulta em uma máxima fração de ferrita acicular depende fortemente do processamento termomecânico e da composição do aço. Na literatura cita-se uma grande faixa de taxas de resfriamentos adequadas para formar a ferrita acicular.

4.11 CARACTERÍSTICAS DOS PRODUTOS DAS TRANSFORMAÇÕES DE FASES

As transformações reconstrutivas incluem a formação da ferrita alotriomórfica, ferrita idiomórfica, perlita e ferrita massiva. As transformações de cisalhamento envolvem o movimento coordenado de átomos, causando uma mudança de forma por deformação de plano invariante, levando a morfologias de placas ou ripas da fase produto. As transformações de cisalhamento a temperaturas acima de M_S podem envolver a difusão de carbono durante a nucleação e crescimento. No caso da ferrita de Widmanstätten, a nucleação e o crescimento envolvem difusão de C. A formação da ferrita bainítica e ferrita acicular ocorre difusão do C somente durante a nucleação. No caso da martensita, não ocorre difusão do carbono durante a nucleação e o crescimento. As transformações de fases no estado sólido que ocorrem nos aços e suas características são sumarizadas na Tabela 4.3.

A Tabela 4.4 fornece um indicativo de como diferentes características microestruturais em aços influenciam a várias propriedades relacionadas à conformação, à soldagem e aos requisitos mecânicos para aplicação dos aços. Nesta tabela é indicada ampla influência das fases/constituintes microestruturais conforme suas características individuais, que deve diferir quando essas fases/constituintes microestruturais estão presentes combinadas com outras em diferentes formas, tamanhos, proporção e distribuição. Os efeitos reais dependerão da: - composição química e fração volumétrica das diferentes fases presentes no aço; - localização e

distribuição dessas fases; - natureza da bainita e do revenimento da martensita; - tamanho e uniformidade dos grãos; - composição, tamanho, forma e distribuição das inclusões.

Tabela 4.3- Características das transformações de fases nos aços. α'–martensita; α_{BI}-bainita inferior; α_{BS}-bainita superior; α_a-ferrita acicular; α_W-ferrita de Widmanstätten; α-ferrita alotriomórfica; α_i–ferrita idiomórfica; P–perlita; = consistência e ≠ inconsistência de um comentário com a transformação; * o comentário é somente algumas vezes consistente com a transformação. Adaptada de [9].

Comentário	α'	α_{BI}	α_{BS}	α_a	α_W	α	α_i	P
Reação de nucleação e crescimento	=	=	=	=	=	=	=	=
Forma de placas	=	=	=	=	=	≠	≠	≠
Mudança de forma com deformação de plano invariante	=	=	=	=	=	≠	≠	≠
Crescimento cooperativo de ferrita e cementita	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	=
Alta densidade de discordâncias	=	=	=	=	*	≠	≠	≠
Necessidade de ter uma interface glíssil	=	=	=	=	=	≠	≠	≠
Cresce através dos contornos de grãos da austenita	≠	≠	≠	≠	≠	=	=	=
Alta mobilidade da interface a baixas temperaturas	=	=	=	=	=	≠	≠	≠
Redistribuição de átomos substitucionais durante o crescimento	≠	≠	≠	≠	≠	*	*	*
Mecanismo de transformação de cisalhamento	=	=	=	=	=	≠	≠	≠
Mecanismo de transformação reconstrutivo	≠	≠	≠	≠	≠	=	=	=
Nucleação adifusional	=	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠
Somente carbono difunde durante a nucleação	≠	=	=	=	=	≠	≠	≠
Frequentemente nucleia intragranularmente em defeitos	=	≠	≠	=	≠	≠	=	≠
Crescimento adifusional	=	=	=	=	≠	≠	≠	≠
Difusão do carbono durante a transformação	≠	≠	≠	≠	=	=	=	=
Crescimento controlado pela difusão do carbono	≠	≠	≠	≠	=	*	*	*
Fenômeno da reação incompleta	≠	=	=	=	≠	≠	≠	≠

4.12 FATORES QUE INFLUENCIAM AS TRANSFORMAÇÕES DE FASES

Alguns fatores, como a composição química dos aços, o tamanho de grão da austenita e a homogeneidade da austenita, interferem na nucleação da ferrita, perlita e bainita a partir da austenita, atrasando ou acelerando as transformações e, portanto, modificando os diagramas TTT e TRC, e influenciando as transformações de fases no estado sólido.

4.12.1 Composição química

O objetivo básico da adição de elementos de liga aos aços é atrasar o tempo requerido para a decomposição da austenita em ferrita e perlita, ou seja, aumentar a temperabilidade martensítica (produzir estruturas completamente martensíticas) ou a temperabilidade bainítica (produzir estruturas completamente bainíticas).

Tabela 4.4- Influência dos constituintes microestruturais sobre as propriedades dos aços. Adaptada de [104].

Fase/ microestrutura	LR	Resistência ao impacto	Resistência à fadiga	Ducti-lidade	Tena-cidade	Conforma-bilidade a frio	Solda-bilidade	Usina-gem	Corro-são
Austenita	↓	↑↑	↓	↑	↑	↑	↓	↓	↑↑
Ferrita	↓↓	↑	↓↓	↑	-	↑↑	↑↑	-	-
Perlita	↑	↓	↑	↓	-	↓	↓	↑	-
Bainita	↑↑	↓	↑	-	↑	↓	↓	↓↓	-
Martensita revenida	↑↑↑	↑	↑↑	-	↑↑	↓	↓	↑	-
Carbonetos	↑↑	↓↓	↓	↓↓	↓↓	↓↓↓	↓↓↓	↓↓↓	-
Tamanho de grão (+ fino)	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↓	↓
Inclusões	-	↓	↓↓	↓	↓	↓	-	↓	-

Austenita: refere-se a austenita presente à temperatura ambiente em aços inoxidáveis e alguns aços de alta liga; LR- limite de resistência; tenacidade: capacidade do aço deformar plasticamente e absorver energia antes da fratura; ductilidade: % de alongamento do aço até a fratura.

Na Figura 4.83 são mostrados diagramas TTT de aços contendo 0,4% de C e adições de Mn, Cr, Mo e Ni, em várias combinações e concentrações. Pode-se observar a mudança de forma das curvas C para a formação da perlita e bainita, bem como o aumento do tempo para que a transformação inicie quando as concentrações dos elementos de liga aumentam. A adição de Cr, Mo e Ni deslocam as curvas TTT para a direita, ou seja, aumenta o tempo necessário, a uma dada temperatura, para iniciar a transformação da austenita em perlita ou bainita.

Nas Figuras 4.84 e 4.85 são mostrados os efeitos de elementos de liga sobre as curvas TRC. Os dois aços contêm 0,37C-1,4Ni-0,36Si-0,85Mn (% em peso) e diferem somente na concentração de Mo. As regiões de transformações de austenita em ferrita e em perlita não são separadas nos diagramas. Observa-se nas figuras que o Ni diminui as temperaturas Ac_3 e Ac_1, de acordo com o seu papel como estabilizador da austenita em aços.

Na Figura 4.85 é mostrado que a adição de 0,47% de Mo ao aço contendo 1,4% de Ni produz significativa mudanças nas características e nas microestruturas das transformações no resfriamento. A formação da perlita e da ferrita é retardada e a transformação bainítica torna-se proeminente a taxas de resfriamento menores. A "baia" (ou "*gap*") que algumas vezes se forma entre os dois mecanismos é também aparente. O forte efeito do Mo e de similares estabilizadores da ferrita, tais como: Cr e Si, tem sido atribuído ao fato de que o Mo deve difundir ou particionar durante a formação da perlita e, como o Mo difunde muito lentamente abaixo de A_1, a transformação perlítica é significativamente retardada.

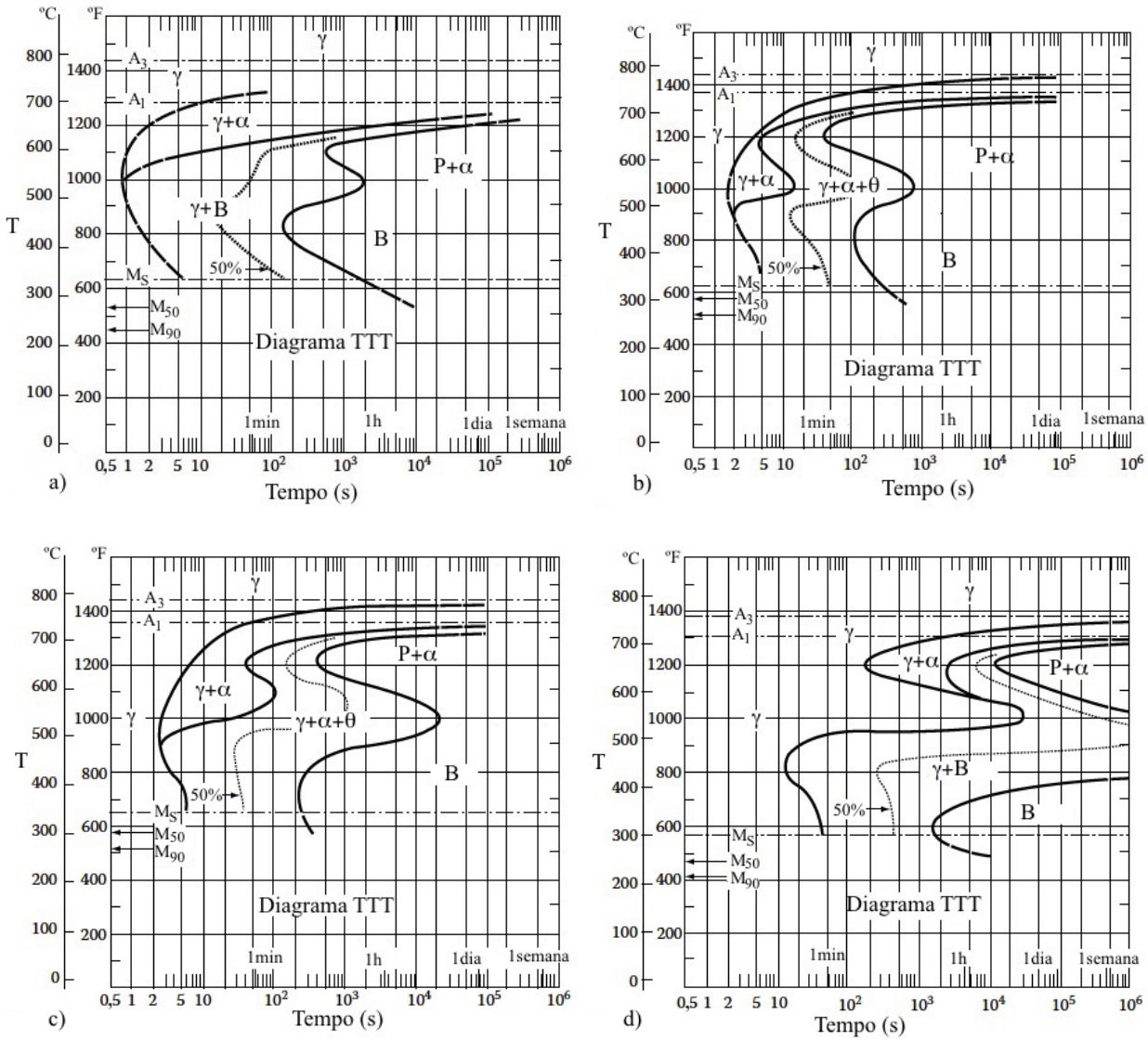


Figura 4.83- Diagramas TTT de 4 aços contendo aproximadamente (% em peso): a) 0,4C-1,0Mn; b) 0,4C-1,0Mn-0,9Cr; c) 0,4C-1,0Mn-1,0Cr-0,2Mo; d) 0,4C-1,0Mn-0,8Cr-0,2Mo-1,8Ni. B-bainita; P-perlita; θ-cementita. Fonte: adaptada de [1].

4.12.2 Tamanho de grão austenítico

Como os contornos de grãos da austenita são sítios potenciais para a nucleação heterogênea, quanto menor o tamanho de grão da austenita maior a área total de contornos disponíveis para a nucleação da nova fase e mais rápido o início da transformação. Assim, quanto menor for o tamanho de grão da austenita, mais para a esquerda são deslocadas as curvas em C nos diagramas TTT e TRC. Usualmente, indica-se nesses diagramas a temperatura de austenitização, ou seja, a temperatura em que a liga é aquecida e encharcada, pois quando maior a temperatura de austenitização maior é o tamanho de grão austenítico.

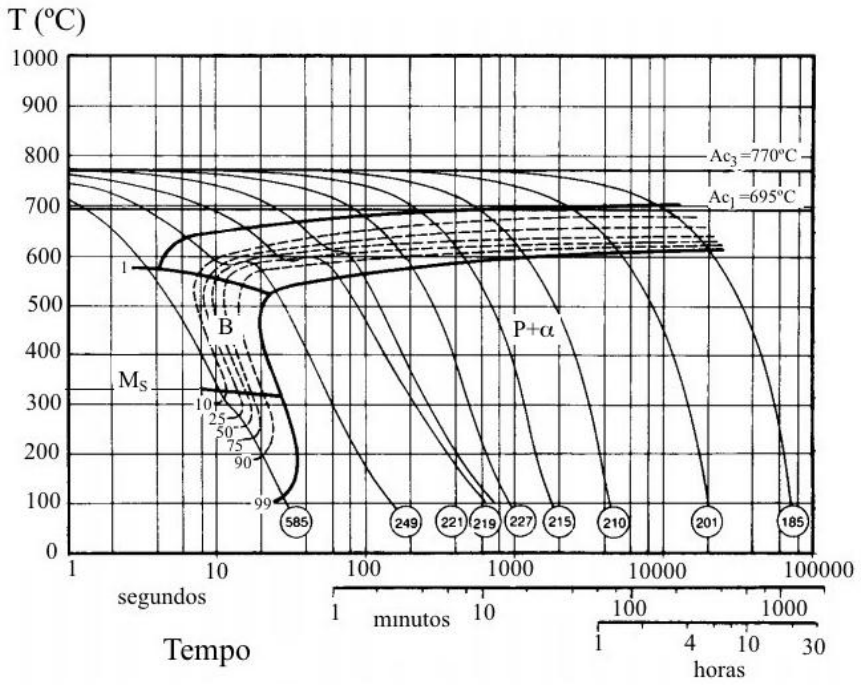


Figura 4.84- Diagrama TRC para o aço contendo 0,37C-1,4Ni-0,36Si-0,85Mn-0,02Mo (% em peso); temperatura de austenitização de 800ºC por 20min. Os números circulados são as durezas Vickers das microestruturas produzidas pelo resfriamento. Fonte: adaptada de [63].

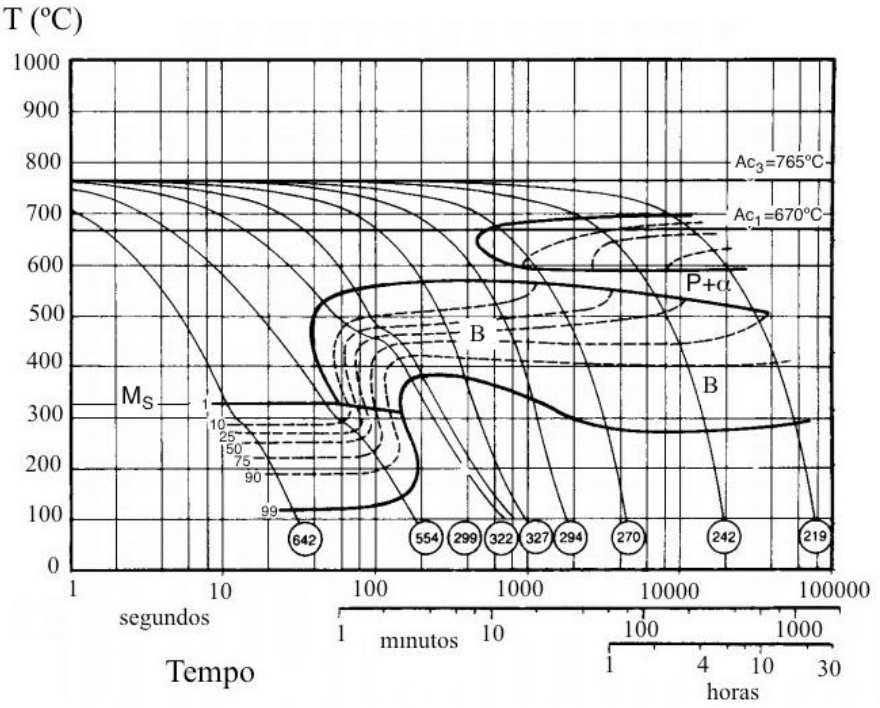


Figura 4.85- Diagrama TRC para o aço contendo 0,37C-1,4Ni-0,36Si-0,85Mn-0,47Mo (% em peso); temperatura de austenitização de 795ºC por 70min. Os números circulados são as durezas Vickers das microestruturas produzidas pelo resfriamento. Fonte: adaptada de [63].

4.12.3 Homogeneidade da austenita

As heterogeneidades da austenita, tais como: inclusões, carbonetos residuais e regiões de alta densidade de discordâncias em ligas deformadas a frio, são também sítios potenciais de

nucleação heterogênea da nova fase, acelerando o início da decomposição da austenita. Assim, quanto mais homogênea for a austenita mais para a direita são deslocadas as curvas em C nos diagramas TTT e TRC.

A cinética de transformação durante o resfriamento contínuo é também influenciada pela deformação plástica prévia da austenita, como mostrado na Figura 4.86. Observa-se que a deformação prévia da austenita acelera as transformações ferrítica e perlítica, que são controladas pela difusão, bem como a transformação bainítica. As curvas de transformações relevantes são deslocadas para a esquerda para tempos menores.

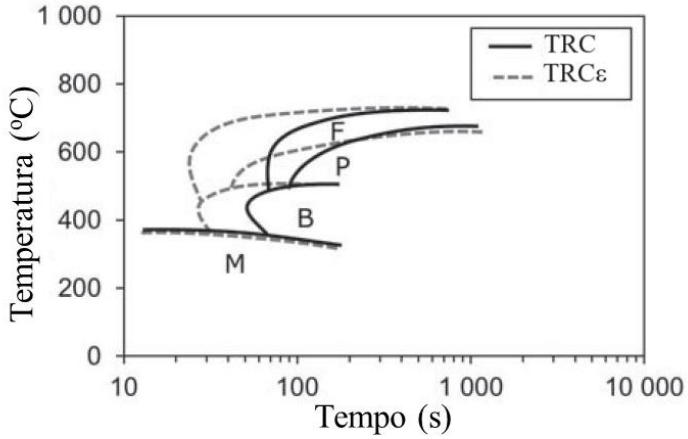


Figura 4.86- Efeito da deformação acumulada na austenita sobre o diagrama TRC de um aço 32CrB4; F-Ferrita, P- Perlita, B-Bainita, M-Martensita (TRC – sem deformação; TRCε – com deformação em compressão de 0,35). Fonte: adaptada de [105].

4.13 DIAGRAMAS TTT E TRC: PREVISÃO DE MICROESTRUTURAS

Usando o diagrama TTT ou TRC de um aço é possível especificar a natureza da microestrutura final de amostras que tenham sido submetidas a diferentes ciclos térmicos. Os princípios de uso dos diagramas são exemplificados neste item.

Supondo o **diagrama TTT de um aço eutetoide** e os ciclos térmicos (temperatura-tempo) indicados na Figura 4.87, pode-se prever as correspondentes microestruturas finais que irão se formar em amostras austenitizadas e resfriadas até a temperatura ambiente.

Ciclo 1: a amostra é resfriada rapidamente (para que não ocorra a formação de perlita) para 160ºC e mantida nessa temperatura por 20min. Até a temperatura M_S=227ºC, a fase é austenita instável e em M_S a martensita começa a se formar. Desde que 160ºC corresponde a ≈50% de transformação da austenita em martensita, o resfriamento direto até 160ºC resulta em 50% de martensita e 50% de austenita (ponto 1).

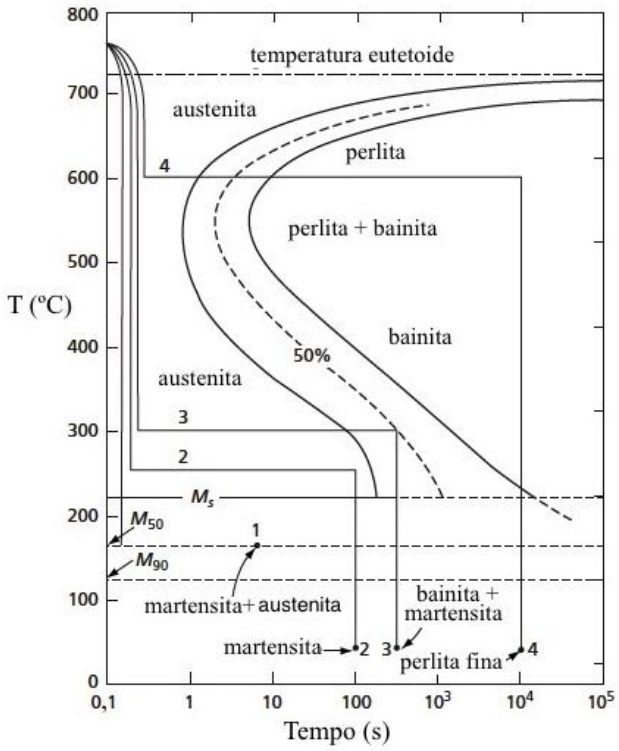


Figura 4.87- Ciclos térmicos arbitrários sobre o diagrama TTT de um aço eutetoide. Fonte: adaptada de [2].

Ciclo 2: a amostra é resfriada rapidamente para 250ºC e mantida por 100s, que não é tempo suficiente para iniciar a formação da bainita. Assim, o resfriamento rápido de 250ºC até a temperatura ambiente formará martensita. A microestrutura final é martensita.

Ciclo 3: a amostra é resfriada rapidamente para 300ºC e mantida por 500s, o que resulta em ≈50% de bainita formada. O resfriamento rápido até a temperatura ambiente transformará a austenita restante em martensita.

Ciclo 4: a amostra é resfriada rapidamente para 600ºC e mantida 2,8h. O tempo de 8s é suficiente para a austenita se transformar em perlita, que sendo estável, não sofrerá mudanças até completar 2,8h a 600ºC. A microestrutura final à temperatura ambiente será perlita fina.

No caso de um **aço hipoeutetoide com 0,35C-0,37Mn (% em peso),** um rápido resfriamento (t<0,5s) não deve inibir a formação da ferrita e da perlita, como mostrado na Figura 4.88. Para avaliar a microestrutura final formada em três ciclos térmicos indicados na Figura 4.88, suponha que a amostra foi austenitizada a 840ºC, aproximadamente 40ºC acima da temperatura na qual a ferrita é capaz de se formar com a composição dada.

Ciclo 1: a amostra é resfriada rapidamente até a temperatura de 750ºC e mantida nessa temperatura por 10^4s (≈2,8h). No primeiro segundo da transformação isotérmica, a amostra tem estrutura austenítica, mas ao fim de 1s a curva designada como início da nucleação da ferrita é cruzada e a ferrita começa a se formar. No intervalo de tempo de 1 a 10^4s, a estrutura está no

campo bifásico ferrita + austenita e nenhuma perlita se forma, pois, a temperatura de transformação é maior que a temperatura eutetoide (750ºC>A_1). O ciclo 1 é completado com o resfriamento rápido até a temperatura ambiente e a microestrutura será ferrita + martensita.

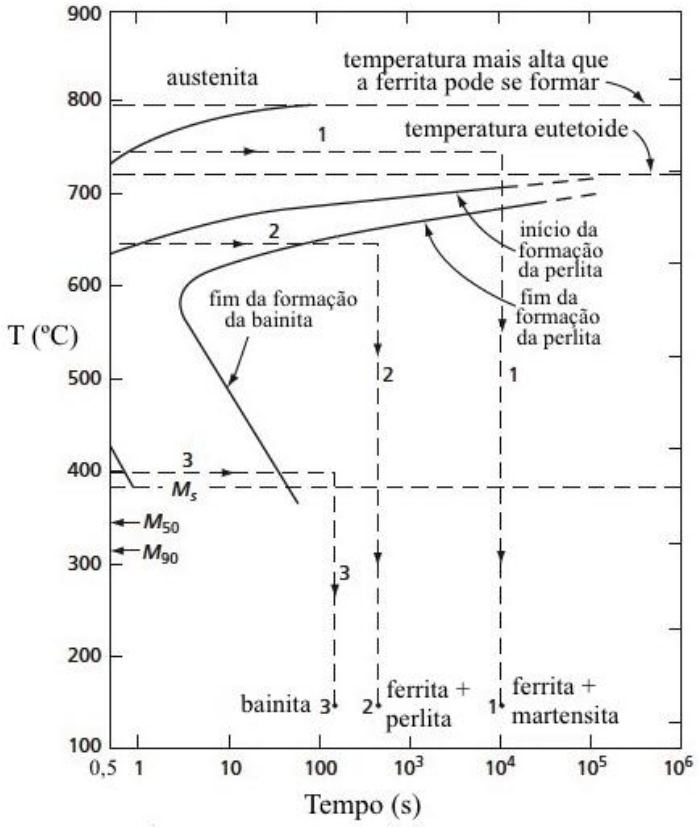


Figura 4.88- Ciclos térmicos arbitrários sobre o diagrama TTT de um aço hipoeutetoide. Fonte: adaptada de [2].

Ciclo 2: a amostra é resfriada rapidamente até a temperatura de transformação de 650ºC. O rápido resfriamento não suprime a formação da ferrita e a amostra inicia sua transformação isotérmica como uma mistura de ferrita e austenita. Como a transformação da austenita em perlita a 650ºC é muito rápida, ao fim de 100s a austenita é transformada em perlita. Assim, a microestrutura é uma mistura de ferrita (pequena quantidade) e perlita; o resfriamento rápido até a temperatura ambiente não muda essa microestrutura.

Ciclo 3: a amostra é resfriada rapidamente até 400ºC e é mantida nessa temperatura por ≈100s. Como o rápido resfriamento não suprime a formação de ferrita e perlita, a microestrutura final à temperatura ambiente será constituída de bainita com uma pequena quantidade de ferrita e perlita.

Se a amostra fosse temperada até a temperatura ambiente (resfriamento rápido buscando formar a microestrutura completamente martensítica), sua microestrutura final consiste em martensita e com uma pequena quantidade de ferrita e perlita, mas esse resultado é apenas um

indicativo, pois o diagrama se aplica exclusivamente para transformações isotérmicas.

Para o resfriamento contínuo de um aço existe uma **taxa de resfriamento crítica** (medida normalmente no intervalo de 800 a 500ºC), que representa a mínima taxa de resfriamento que produzirá uma microestrutura totalmente martensítica (Figura 4.89). A taxa de resfriamento crítica depende do tamanho de grão da austenita e da composição química do aço.

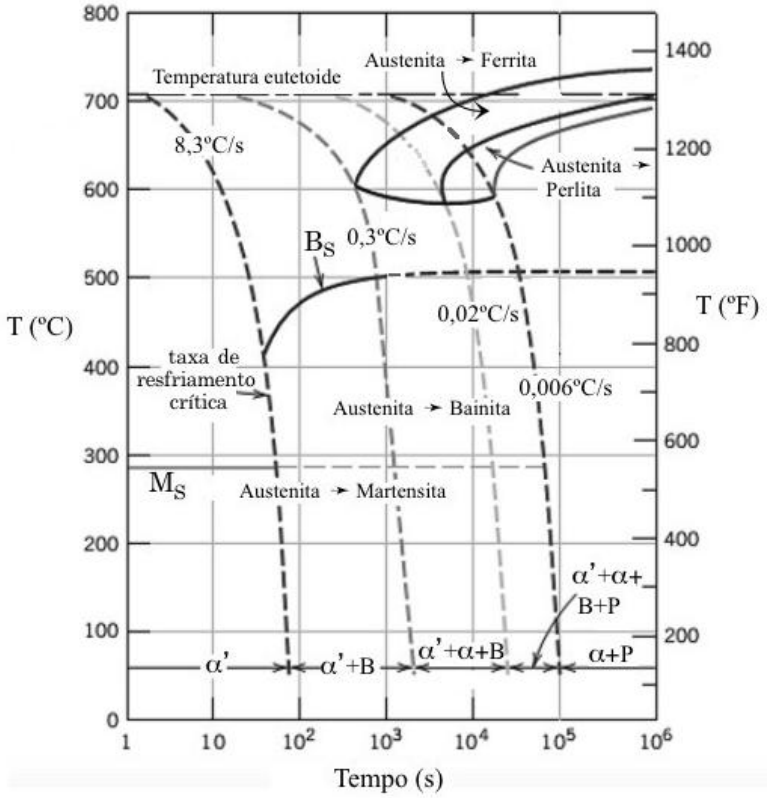


Figura 4.89- Diagrama TRC do aço contendo aproximadamente 0,4C-1,0Mn-0,8Cr-0,2Mo-1,8Ni (% em peso). Fonte: adaptada de [27].

Na Figura 4.89 é mostrado o diagrama TRC para o aço contendo 0,4C-1,8Ni-0,8Cr-0,2Mo-1,0Mn (% em peso). Comparando com o diagrama TTT do mesmo aço (Figura 3.66d), observa-se que o resfriamento contínuo muda o início da transformação da austenita para temperaturas mais baixas e tempos mais longos. Observa-se que a taxa de resfriamento crítica é ≈8,3ºC/s, ou seja, o aço tem uma alta temperabilidade martensítica. A microestrutura final para taxas de resfriamento entre: 8,3 e 0,3ºC/s é martensita + bainita; 0,3 e 0,02ºC/s é martensita + bainita + ferrita; 0,02 e 0,006ºC/s é martensita + bainita + ferrita + perlita, e para taxas de resfriamento menores que 0,006ºC/s a microestrutura final consiste em ferrita e perlita.

O diagrama de **transformação no resfriamento contínuo como uma função do diâmetro da barra**, ao invés do tempo, é especialmente útil para tratamentos térmicos de peças cujas dimensões não são desprezíveis e, portanto, a inércia térmica não pode ser desconsiderada. Esse

tipo de diagrama TRC permite uma estimativa da microestrutura que se formará no centro de uma barra de aço com um determinado diâmetro em condições de resfriamento ao ar, têmpera em óleo e têmpera em água.

Na Figura 4.90 é ilustrado um diagrama TRC em função do diâmetro da barra para um aço de baixa liga em diferentes condições de resfriamento. A abscissa é plotada como o diâmetro da barra associado com o resfriamento ao ar, têmpera em óleo e têmpera em água. As linhas verticais associadas com um diâmetro de 10mm da barra mostram as microestruturas esperadas no centro da barra neste diâmetro. Se o aço é temperado em água (linha vertical tracejada), 100% de martensita ser formará no centro de uma barra com diâmetro de 10mm. Se o mesmo aço é temperado em óleo, 100% de martensita ser formará no centro de uma barra com 8mm e em uma barra com 10mm a microestrutura no centro será martensita + bainita. Em uma barra com 10mm e resfriamento ao ar, no centro da barra a microestrutura será ferrita + perlita + bainita (pequena quantidade) e a martensita se formará em uma fina camada externa de apenas 0,2mm de profundidade.

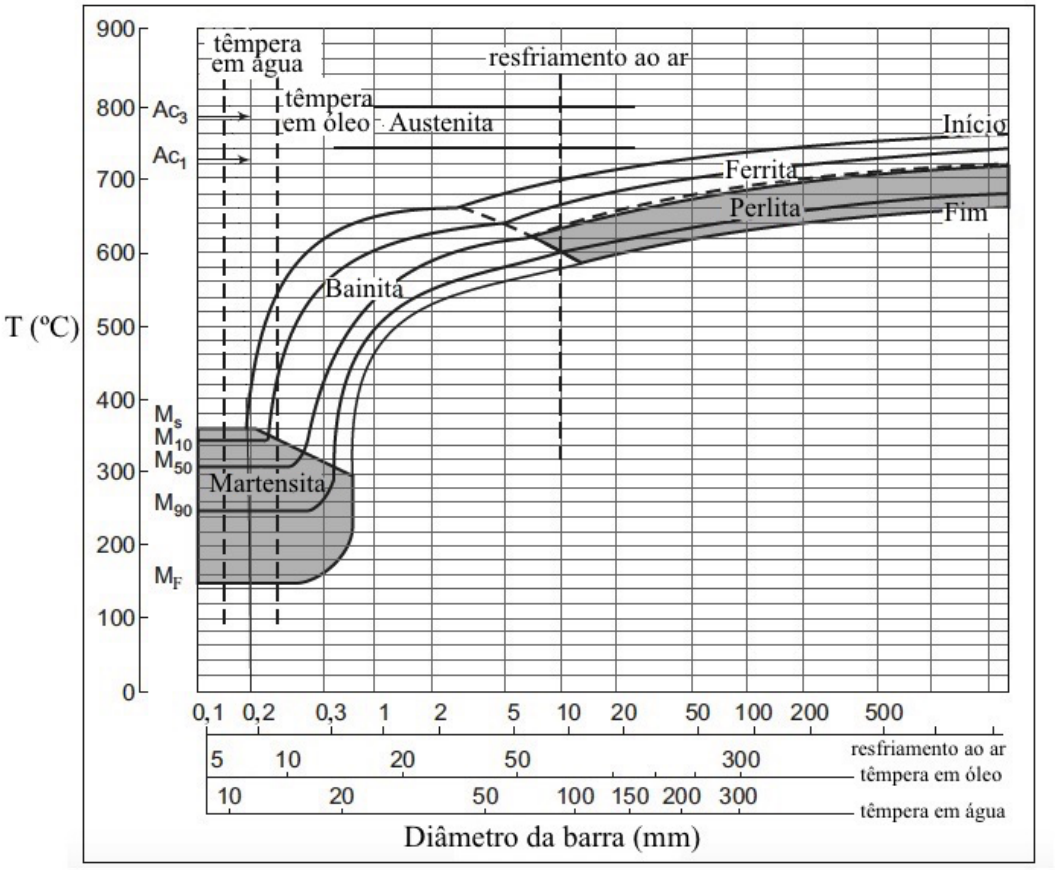


Figura 4.90- Diagrama TRC de um aço-carbono com 0,38C-0,7Mn-0,2Si (% em peso). As transformações e microestruturas são plotadas como uma função do diâmetro da barra. Fonte: adaptada de [1].

4.14 AUSTENITIZAÇÃO

Nas seções prévias, discutiu-se a evolução da microestrutura associada à decomposição da austenita, que ocorre durante o resfriamento a partir da temperatura de austenitização, ou seja, a austenita é a fase matriz das microestruturas: perlita, fases proeutetoides, martensita, bainita e as várias microestruturas ferríticas. Dependendo da composição química e da taxa de resfriamento, a austenita de um determinado aço poderia se transformar em todas as microestruturas listadas.

4.14.1 Formação da austenita no aquecimento

A formação da austenita em aços é de grande importância comercial, porque os aços são frequentemente processados no campo austenítico em algumas etapas industriais, como ocorre na maioria dos tratamentos térmicos, termomecânicos e termoquímicos. A condição inicial da austenita determina o desenvolvimento da microestrutura final e, por consequência, as propriedades do material. Portanto, as propriedades mecânica, elétrica e magnética do aço dependem da cinética de formação da austenita, ou seja, dependem da taxa de aquecimento, homogeneidade da austenita e tamanho de grão da austenita.

A formação da austenita ou austenitização é um processo controlado pela difusão (processo de nucleação e crescimento) e depende da composição química do aço, da taxa de aquecimento e da microestrutura inicial (ferrita, perlita, martensita, bainita ou cementita esferoidizada ou a mistura dessas). A cinética é descrita conhecendo as temperaturas de início (Ac_1) e fim (Ac_3) de formação da austenita, bem como o tempo de transformação (Figura 4.91). O processo de formação da austenita nos aços pode ser estudado durante a transformação isotérmica ou no aquecimento contínuo em função do tempo, a partir de uma dada microestrutura inicial.

Quando se estuda a austenitização durante a transformação isotérmica para uma série de temperaturas na região intercrítica (ferrita + austenita), são construídos os diagramas transformação-tempo-temperatura (TTT) para a formação da austenita em um dado aço. As curvas de início e fim de formação da austenita não apresentam a forma em “C”, como ocorre, por exemplo, na transformação da austenita em perlita. A forma em “C” se deve à dependência das taxas de nucleação e crescimento da perlita com a temperatura, conforme já descrito em tópicos anteriores. À medida que a temperatura decresce, as taxas de nucleação e crescimento aumentam, devido ao aumento da força motriz termodinâmica para a transformação. Entretanto, a temperaturas suficientemente baixas, este acréscimo na força motriz termodinâmica é compensado pelo decréscimo da mobilidade atômica. Sendo assim, as taxas de nucleação e crescimento passam por um valor máximo a uma temperatura intermediária.

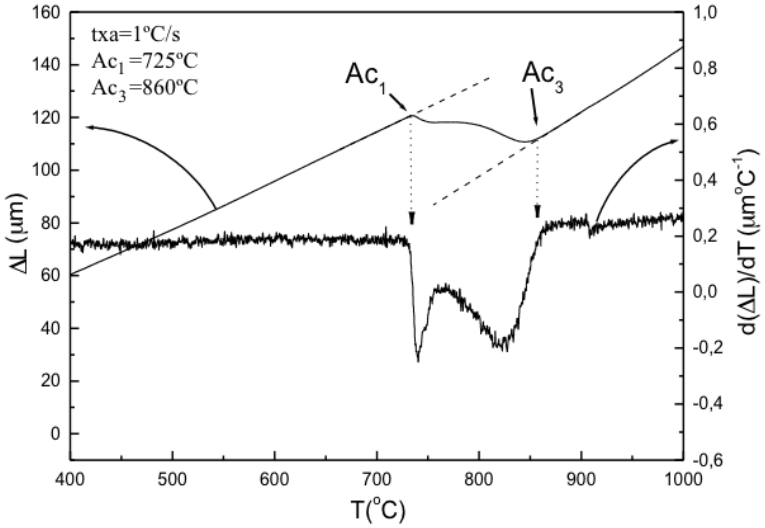


Figura 4.91- Curva dilatométrica da variação do comprimento da amostra do aço Fe-0,15C-1,42Mn-0,37Si-0,031Nb (% em peso) em função da temperatura e sua correspondente derivada, para a taxa de aquecimento (txa) de 1ºC/s. Fonte: adaptada de [106].

Na formação da austenita, o aumento da temperatura implica em um aumento da força motriz termodinâmica para a transformação e da mobilidade atômica, o que resulta em um aumento contínuo das taxas de nucleação e crescimento com a temperatura. O diagrama TTT para a austenitização tem a forma de um "meio C" (Figura 4.92). O intervalo de tempo necessário para a formação da austenita decresce com o aumento da temperatura.

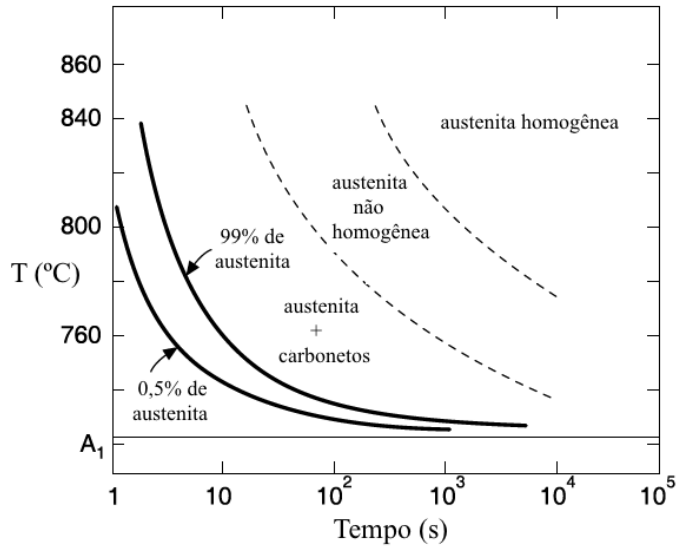


Figura 4.92- Ilustração esquemática de um diagrama TTT para a formação da austenita em microestrutura perlítica. Fonte: adaptada de [107].

A formação da austenita no aquecimento contínuo pode ser estudada por meio dos chamados diagramas TAC (Transformação no Aquecimento Contínuo), que mostram a variação das temperaturas críticas de transformação em função da taxa de aquecimento (txa) do

aço (Figura 4.93).

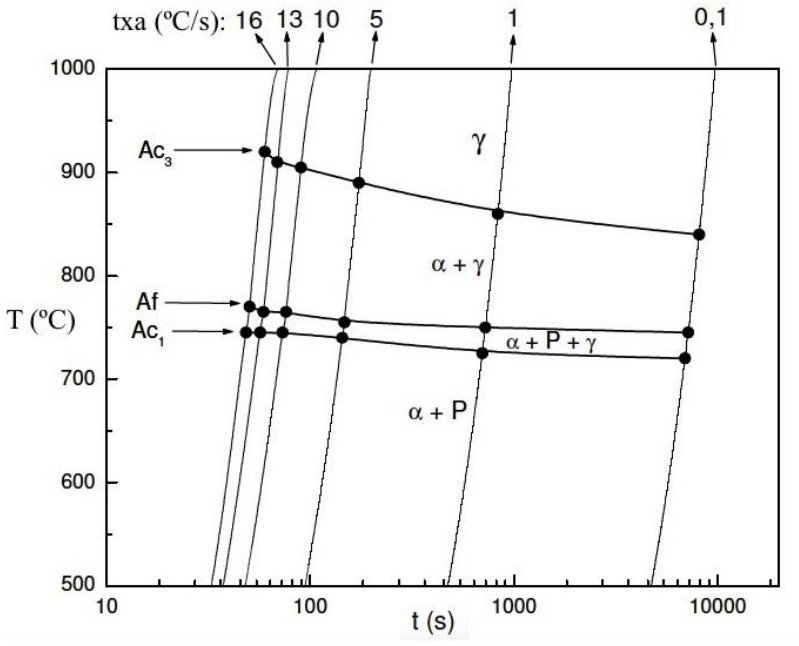


Figura 4.93- Diagrama de transformação no aquecimento contínuo (TAC) do aço Fe-0,15C-1,42Mn-0,37Si-0,031Nb (% em peso) a partir de uma microestrutura inicial constituída de ferrita e perlita. Af é a temperatura de fim de dissolução da perlita. Fonte: adaptada de [106].

4.14.2 Efeito da microestrutura inicial na formação da austenita

a) Formação da austenita em microestrutura perlítica

A formação da austenita a partir de uma microestrutura inicial perlítica envolve a transformação eutetoide inversa, $\alpha + \theta \rightarrow \gamma$, com considerável difusão de carbono. Shtansky et al. [108] estudaram a morfologia de nucleação e crescimento da austenita em uma microestrutura perlítica usando microscopia eletrônica de transmissão. Eles mostraram que a nucleação da austenita ocorre preferencialmente na interface entre duas colônias de perlita. No entanto, alguns núcleos foram também observados dentro das colônias de perlita. Na Figura 4.94 é mostrado um grão de austenita que se formou na perlita (na têmpera, a austenita formada transforma-se em martensita).

A taxa de nucleação da austenita na perlita é alta e, após a nucleação, a austenita cresce dentro da perlita por um processo difusional. A taxa de crescimento dos grãos austeníticos é controlada pela difusão em volume do carbono na austenita. As distâncias médias de difusão dos átomos de carbono são da ordem do espaçamento interlamelar da perlita e, portanto, a taxa de crescimento da austenita na perlita decresce com o aumento do espaçamento interlamelar.

Como pode ser observado na Figura 4.92, acima da curva de fim de formação da austenita têm-se ainda carbonetos não dissolvidos. A microestrutura austenítica se torna mais homogênea com um longo tempo de austenitização a temperaturas logo acima da temperatura eutetoide ou,

para tempos mais curtos a temperaturas de austenitização elevadas.

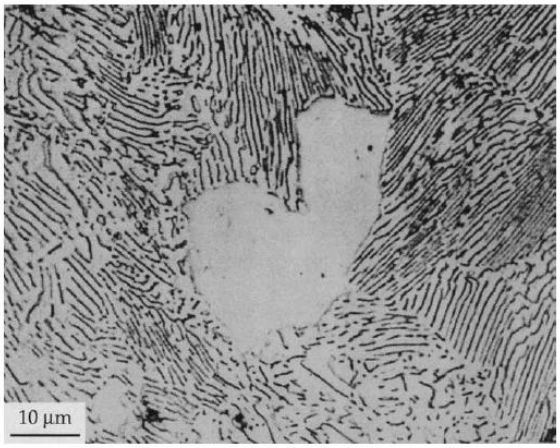


Figura 4.94- Grão de austenita que se formou na interface entre duas colônias de perlita em um aço eutetoide. Fonte: [109].

A formação da austenita requer um tempo de incubação para os primeiros núcleos se formarem e então segue a uma maior taxa quando mais núcleos se formam e crescem. A altas temperaturas, a taxa de difusão do carbono aumenta e a austenita se forma mais rapidamente, como mostrado na Figura 4.95.

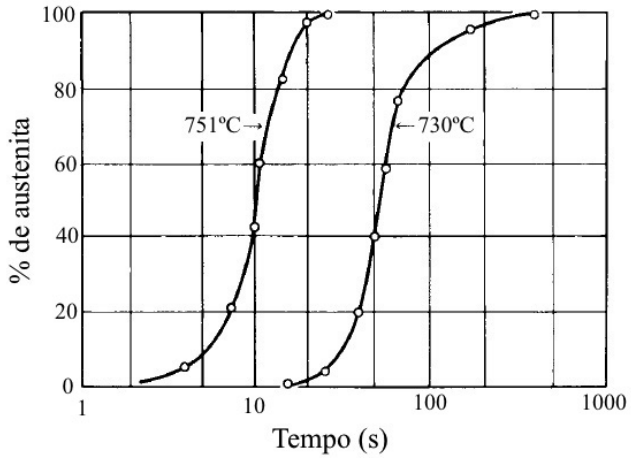


Figura 4.95- a) Efeito da temperatura de austenitização sobre a cinética de formação da austenita da perlita em um aço eutetoide com 0,8% em peso de C. Fonte: adaptada de [63].

b) Formação da austenita em microestrutura de ferrita e perlita

A austenitização de aços hipoeutetoides no aquecimento contínuo, com uma microestrutura inicial constituída de ferrita e perlita, inicia-se quando o material atinge a temperatura Ac_1 e só se completa quando o aço atinge a temperatura Ac_3. O processo de formação da austenita a partir da ferrita e perlita pode ser dividido em duas etapas, sendo a primeira etapa a dissolução da perlita, que ocorre a temperaturas imediatamente acima de Ac_1. A nucleação dos grãos

austeníticos ocorre preferencialmente nas interfaces entre as colônias de perlita, podendo também ocorrer nas interfaces α/θ dentro da colônia de perlita. A transformação da perlita em austenita ocorre rapidamente, já que as distâncias médias de difusão dos átomos de carbono são da ordem do espaçamento interlamelar. A segunda etapa é a transformação da ferrita em austenita. A taxa de crescimento da austenita na ferrita é mais lenta que na perlita e é também controlada pela difusão dos átomos de carbono na austenita.

Na Figura 4.96 é mostrada a evolução microestrutural da formação da austenita em amostras do aço Fe-0,15C-1,42Mn-0,37Si-0,031Nb (% em peso) aquecidas a 1,0°C/s e temperadas a partir de Ac_1=725ºC, Af=750ºC (temperatura de fim de dissolução da perlita) e Ac_3=860ºC. A microestrutura inicial é constituída de ferrita e perlita (27%). A austenita formada no aquecimento se transforma em martensita na têmpera.

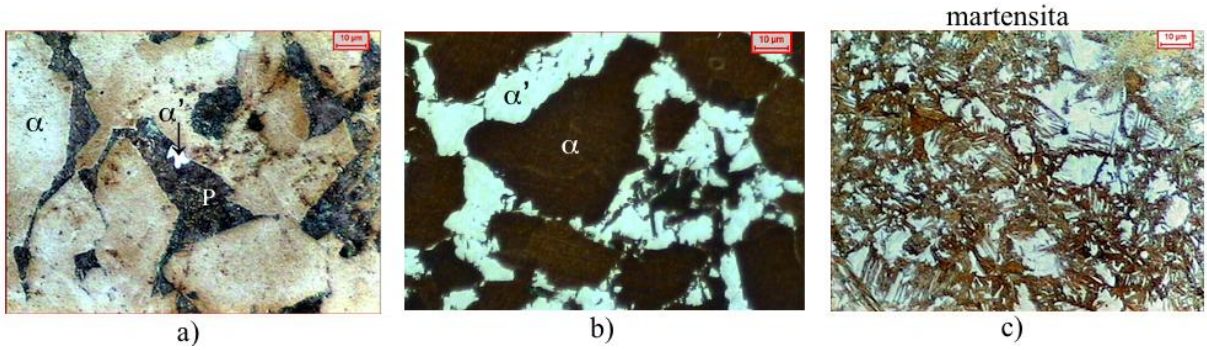


Figura 4.96- Imagens obtidas por microscopia óptica das amostras do aço Fe-0,15C-1,42Mn-0,37Si-0,031Nb (% em peso) aquecidas a 1,0ºC/s a partir de uma microestrutura inicial constituída de ferrita + perlita e temperadas de: a) Ac_1=725ºC; b) Af=750ºC; c) Ac_3=860ºC. Fonte: [106].

c) Formação da austenita em microestrutura de cementita esferoidizada e ferrita

Em uma microestrutura constituída de partículas esferoidizadas de cementita em matriz ferrítica, os grãos austeníticos nucleiam nas interfaces entre as partículas de cementita e ferrita (no interior da matriz ferrítica e nos contornos de grãos ferríticos). O crescimento da austenita neste tipo de microestrutura ocorre com a formação de uma camada de austenita em volta da partícula de cementita. À medida que a austenita vai crescendo, as interfaces α/γ e γ/θ vão se movendo simultaneamente em sentidos opostos, consumindo a matriz ferrítica e o carboneto, por difusão do carbono na austenita (Figura 4.97).

d) Formação da austenita em microestrutura martensítica

Uma microestrutura inicial martensítica se decompõe no aquecimento contínuo em uma microestrutura de finos carbonetos dispersos em uma matriz ferrítica, antes da temperatura de fim de austenitização ser alcançada. Esta microestrutura é chamada de martensita revenida.

Assim, a formação da austenita a partir de uma microestrutura martensítica envolve os mesmos mecanismos descritos para a formação da austenita a partir de uma microestrutura inicial composta de partículas de carbonetos esferoidizados em uma matriz ferrítica, sendo que a dispersão dos carbonetos é muito mais fina na martensita revenida.

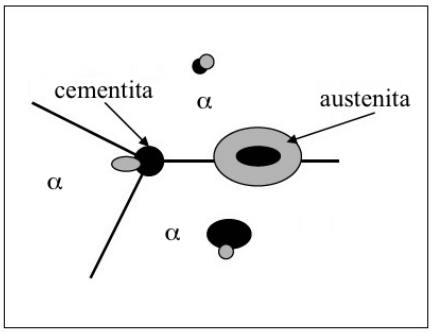


Figura 4.97- Ilustração esquemática da formação da austenita em um aço esferoidizado. Fonte: autor.

4.14.3 Efeito da taxa de aquecimento na formação da austenita

Na Figura 4.93 observa-se que a taxa de aquecimento influencia as temperaturas críticas, Ac_1 e Ac_3, sendo o efeito mais pronunciado sobre a temperatura Ac_3. Tem sido relatado que a influência da taxa de aquecimento sobre as temperaturas Ac_1 e Ac_3 é similar para todas as microestruturas iniciais. O aumento da taxa de aquecimento reduz o intervalo de tempo de formação da austenita, reduzindo a duração do processo de difusão, que demanda maior energia para a transformação e, portanto, maior valor de Ac_3 (Figura 4.93 e Figura 4.98).

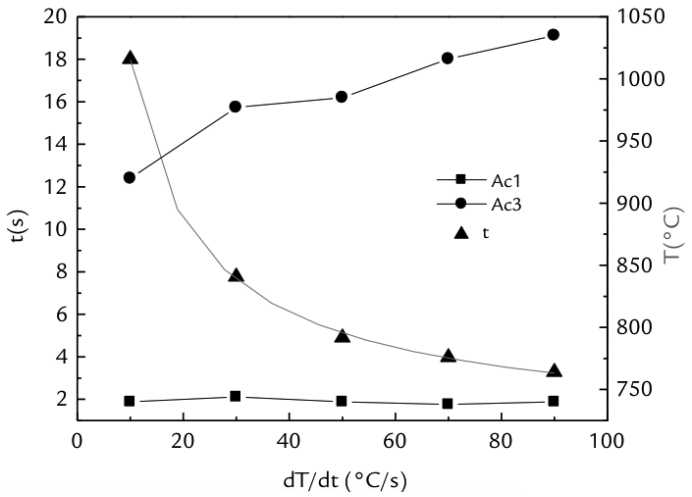


Figura 4.98- Temperaturas Ac_1 e Ac_3, e o tempo de formação da austenita em função da taxa de aquecimento. Aço: Fe-0,29C-0,52Mn-0,19Si-0,01Ni-0,97Cr-0,16Mo (% em peso). Fonte: [110].

4.14.4 Efeito da composição química na formação da austenita

Os elementos de liga influenciam as temperaturas de início (Ac_1) e fim (Ac_3) de formação da austenita e fórmulas empíricas têm sido desenvolvidas por regressão linear de uma grande

quantidade de dados experimentais. Por exemplo, Andrews [71] propôs as Equações 4.38 e 4.39 para Ac_1 e Ac_3, respectivamente (composição química em % em peso).

$$Ac_1(°C)=723-10{,}7Mn-16{,}9Ni+29{,}1Si+16{,}9Cr+290As+6{,}38W \quad (4.38)$$

$$Ac_3(°C)=910-203\sqrt{C}-15{,}2Ni+44Si+104V+31{,}5Mo+13{,}1W-30Mn+ 11Cr+20Cu-700P-400Al-120As-400Ti \quad (4.39)$$

Os elementos de liga que estabilizam a austenita, tais como: C, Ni, Mn e Al, abaixam as temperaturas Ac_1 e Ac_3 (coeficientes negativos nas equações), enquanto os elementos de liga que estabilizam a ferrita, tais como: Si, Cr e W, elevam as temperaturas Ac_1 e Ac_3 (coeficientes positivos nas equações).

4.14.5 Crescimento de grão austenítico

A austenita forma-se por um processo de nucleação e crescimento. Conforme já explicado, os grãos austeníticos nucleiam em diversos sítios preferenciais e crescem. A partir de um determinado momento, quando todos os grãos austeníticos se encontram formados, a microestrutura inicial é completamente transformada em austenita ($T=Ac_3$). Neste momento, a austenita possui um tamanho de grão austenítico inicial.

Na **ausência de partículas de segunda fase**, se o material é mantido a temperaturas suficientemente altas por um certo intervalo de tempo, os grãos começam a crescer, sendo que os grãos maiores crescem às expensas dos menores por meio do movimento dos contornos de grãos. A força motriz para esse crescimento de grão é a redução da área de contorno de grão por unidade de volume no material.

A taxa em que o diâmetro médio do grão austenítico ($\overline{D}$) aumenta com o tempo dependerá da mobilidade do contorno de grão e da força motriz para a migração do contorno de grão. Observa-se que a taxa de crescimento do grão é inversamente proporcional a $\overline{D}$ e aumenta rapidamente com o aumento da temperatura, devido ao aumento da mobilidade dos contornos. Denominando de D_0 o diâmetro do grão austenítico em t=0s, a Equação 4.40 descreve a cinética de crescimento de grão.

$$\overline{D}^2 = D_0^2 + k\,t \quad (4.40)$$

onde $\overline{D}$ é o diâmetro médio do grão (tamanho de grão médio) após o tempo **t** à temperatura **T** e D_0 é o diâmetro de grão inicial. A equação indica que o crescimento do grão austenítico isotérmico é rápido nos estágios iniciais e que ocorre uma redução da taxa de crescimento de grão com o aumento do tempo a uma dada temperatura.

O tamanho de grão austenítico aumenta com o tempo ou temperatura de austenitização,

como mostrado na Figura 4.99. Observa-se que o crescimento do grão austenítico é menos sensível ao tempo de permanência quando comparado com o efeito da temperatura de austenitização.

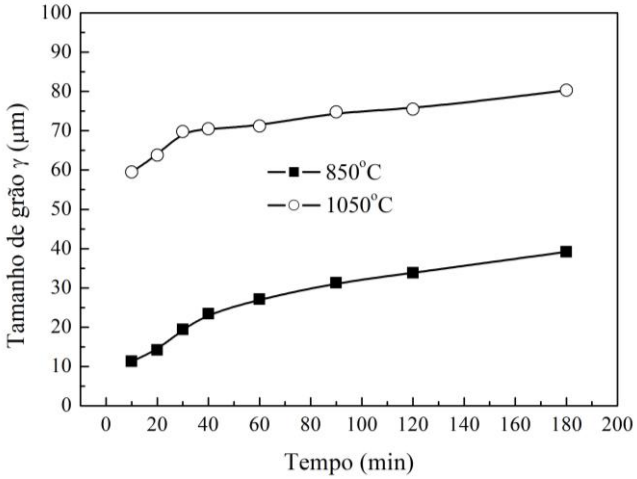


Figura 4.99- Evolução do tamanho de grão austenítico com o tempo a uma dada temperatura, para o aço: Fe-0,37C-0,55Mn-0,28S-0,013P-0,01S-0,92Cr-0,2Mo (% em peso). Fonte: dados de [111].

Recentemente, alguns autores têm recomendado a utilização da Equação 4.41 para se descrever a cinética de crescimento de grão austenítico. Ela tem similaridades com a Equação 4.40, porém, a constante k é proposta como uma função da temperatura de austenitização (T) segundo uma lei matemática do tipo Arrhenius, onde Q é a energia de ativação para o crescimento de grão austenítico, R é a constante universal dos gases e K_0 é um fator pré-exponencial. Além disso, tanto os parâmetros $\overline{D}$ e D_0 são elevados a um expoente n e não necessariamente 2 [112,113]. A Figura 4.100 exemplifica a regressão não linear da Equação 4.41 a dados experimentais de crescimento de grão austenítico medidos para um aço TRIP 780. Nela, é possível observar que o expoente de crescimento é n=4,3 e a energia de ativação para o crescimento de grão é 414kJ/mol.

$$\overline{D}^n - D_0^n = K_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) t \qquad (4.41)$$

Na **presença de partículas de segunda fase,** quando um contorno de grão da austenita em movimento encontra uma partícula, seu movimento é bloqueado, devido à força de ancoramento exercida pelas partículas nesses contornos. A razão para isso é que a área do contorno diminui quando ele intercepta a partícula e, sendo a partícula imóvel, para que o contorno continue a sua movimentação é necessário criar uma superfície. Na Figura 4.101 é mostrada esquematicamente a situação.

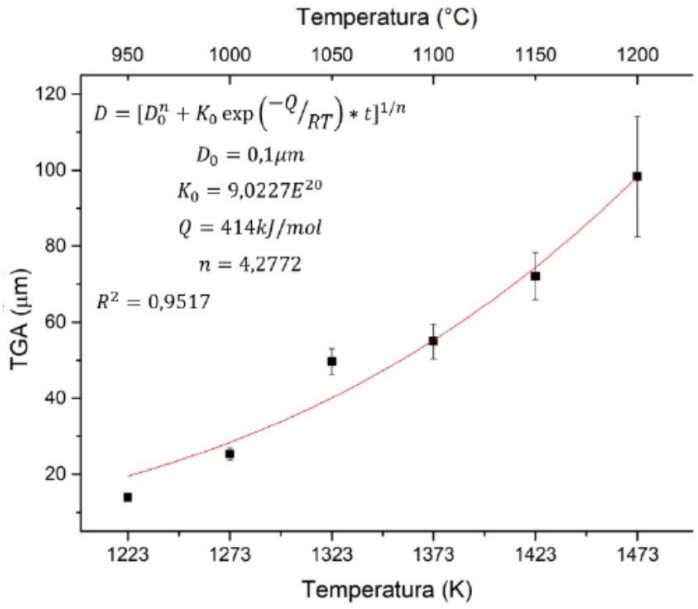


Figura 4.100– Regressão não linear da Equação 4.41 a dados experimentais de crescimento de grão medidos para um aço do tipo TRIP 780. TGA- tamanho de grão austenítico. Fonte: adaptada de [114].

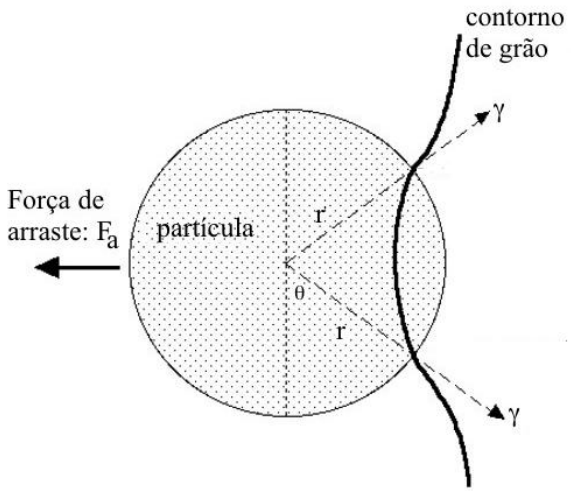


Figura 4.101- Interação de contorno de alto ângulo com uma partícula esférica. Fonte: autor.

Sendo **γ** a energia de superfície do contorno de grão (N/m), a força de arraste que a partícula de raio **r** exerce sobre os contornos é dada pela Equação 4.42 [28].

$$F_a = \frac{3\gamma f}{2r} \qquad (4.42)$$

onde **f** é fração volumétrica das partículas. Observa-se nesta equação que quanto mais fina for a dispersão de partículas, maior será o efeito retardador. No entanto, como esta equação assume uma distribuição aleatória de partículas, se as partículas se localizarem preferencialmente em contornos de grãos, a força retardadora será maior.

Zener mostrou que as partículas de segunda fase limitam o tamanho de grão durante o crescimento de grão. O crescimento cessa após um tamanho de grão limite ter sido alcançado

(Equação 4.43).

$$D_{lim}=\frac{4\alpha r}{3f} \quad \Rightarrow \quad \text{Se } \alpha=1: \quad D_{lim}=\frac{4r}{3f} \tag{4.43}$$

onde D_{lim} é o tamanho de grão limite e $\alpha=1$ resulta no conhecido tamanho de grão limite de Smith-Zener.

Os aços que possuem uma microestrutura austenítica refinada contêm elementos de liga, tais como: Ti, V, Nb e Al, que têm uma forte tendência a formar finos carbonetos e nitretos. A efetividade das partículas de segunda fase em inibir o crescimento de grão está associada a baixas temperaturas de austenitização e tempos de aquecimento plausíveis. Com o aumento da temperatura de austenitização, as partículas de segunda fase coalescem e aumentam de tamanho, perdendo a capacidade de inibir o crescimento de grão austenítico. Em temperaturas mais elevadas, os precipitados são dissolvidos, o que provoca um rápido crescimento de grão, produzindo tamanho de grão anormal (Figura 4.102).

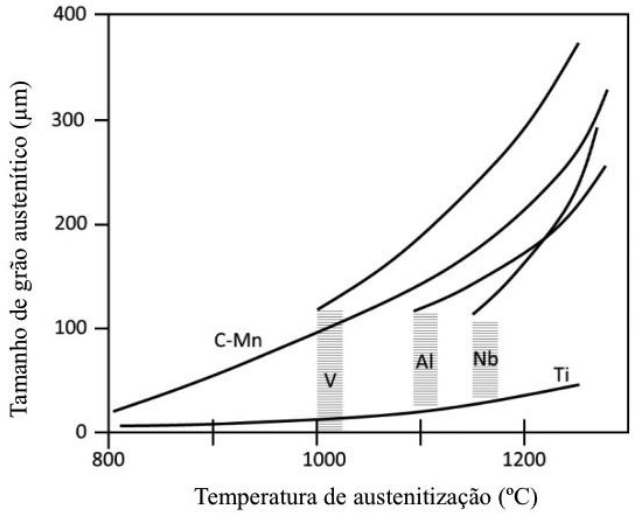


Figura 4.102- Efeito da temperatura de austenitização sobre o tamanho de grão austenítico. O Ti tem a mais alta temperatura de dissolução, seguido do Nb (≈1150ºC), Al (≈1100ºC) e V (≈1000ºC). Fonte: adaptada de [115].

O **alumínio**, usado no processo de desoxidação dos aços, tem uma forte influência sobre o tamanho de grão austenítico, quando precipitado na forma de AlN (nitreto de alumínio) na austenita. O Al e o N têm uma alta solubilidade sólida na austenita a altas temperaturas, mas a solubilidade diminui quando a temperatura diminui, causando a formação dos precipitados de AlN na austenita:

$$Al_{\gamma}+N_{\gamma} = AlN \tag{4.44}$$

onde Al_{γ} e N_{γ} representa o Al e N dissolvido na austenita, respectivamente. Quando a temperatura da austenita aumenta, o AlN vai se dissolvendo. As quantidades de Al e N dissolvidos são dadas pelo produto da solubilidade [%Al][%N], que é dependente da

temperatura de acordo com a Equação 4.45 [63].

$$\log\{[\%Al][\%N]\} = -\frac{7400}{T} + 1{,}95 \quad (4.45)$$

onde [%Al] e [%N] são as concentrações dos elementos em % em peso e T é temperatura absoluta. Se o aço contém 0,06%Al e 0,01%N, a temperatura da completa solubilização do AlN é de ≈1430K=1157ºC.

O AlN tem sido amplamente usado como um refinador de grão austenítico, desde o desenvolvimento de chapas de aços desoxidados com Al. O AlN pode ser efetivamente usado como refinador de grão até a temperatura de 980ºC (temperatura típica de austenitização de aços que serão submetidos a tratamentos térmicos de endurecimento), pois a altas temperaturas, como 1150ºC, ocorre dissolução dos precipitados de AlN (Figura 4.102).

Elementos de liga adicionados aos aços em quantidades da ordem de 0,1% em peso, tais como: Nb, V e Ti, são efetivos em controlar o tamanho de grão austenítico. A solubilidade dos elementos microligantes é uma função da estabilidade termodinâmica dos compostos: carbonetos e nitretos. Equações empíricas permitem fazer uma estimativa das temperaturas de solubilização dos principais precipitados, que são os carbonetos, carbonitretos e nitretos. O conhecimento dessas temperaturas é essencial para se determinar a temperatura de reaquecimento ou austenitização para cada composição química do aço que contém os elementos microligantes: Nb, V e Ti.

Lista-se algumas equações empíricas [63] indicando a dependência da temperatura (em Kelvin) dos produtos de solubilidade para vários carbonetos, nitretos e carbonitretos na austenita (Equações de 4.46 a 4.52).

$$\log\{[\%Ti][\%N]\} = -\frac{15790}{T} + 5{,}40 \quad (4.46)$$

$$\log\{[\%Nb][\%N]\} = -\frac{10150}{T} + 3{,}79 \quad (4.47)$$

$$\log\{[\%V][\%N]\} = -\frac{7700}{T} + 2{,}86 \quad (4.48)$$

$$\log\{[\%Ti][\%C]\} = -\frac{7000}{T} + 2{,}75 \quad (4.49)$$

$$\log\{[\%Nb][\%C]^{0,87}\} = -\frac{7020}{T} + 2{,}81 \quad (4.50)$$

$$\log\{[\%V][\%C]^{0,75}\} = -\frac{6560}{T} + 4{,}45 \quad (4.51)$$

$$\log\{[\%Nb][\%C]^{0,7}[\%N]^{0,2}\} = -\frac{9450}{T} + 4{,}12 \quad (4.52)$$

Na Figura 4.102, observa-se que a curva identificada como C-Mn (aço carbono sem dispersão de partículas) mostra um crescimento contínuo do grão austenítico com o aumento da temperatura. Os elementos de liga V, Nb e Ti têm o efeito de inibir o crescimento do grão austenítico a baixa temperatura de austenitização. O V tem a mais alta solubilidade na austenita e, portanto, os precipitados de carbonitretos de V dissolvem a temperaturas mais baixas, causando o crescimento descontínuo do grão austenítico a temperaturas mais baixas de austenitização, comparado com os aços contendo Nb e Ti. Como os precipitados de nitreto de Ti são os mais estáveis, baixa solubilidade é esperada para as temperaturas normais de reaquecimento (1150 a 1250^{o}C), sendo os finos precipitados de TiN (diâmetro inferior a 100nm) os mais efetivos para se controlar o tamanho de grão austenítico durante o reaquecimento.

4.14.6 Tamanho de grão austenítico

O tamanho de grão austenítico tem efeito sobre muitas características do aço, como a temperabilidade e as microestruturas dos produtos da transformação da austenita. Em aços de baixo C, um menor tamanho de grão austenítico resulta em um número maior de sítios potenciais para nucleação da ferrita e perlita, produzindo microestruturas com grão ferríticos pequenos (finos) com maior resistência mecânica e tenacidade. Um maior tamanho de grão austenítico resulta em uma maior temperabilidade do aço. Observa-se uma relação entre o tamanho dos pacotes das ripas de martensita com o tamanho de grão austenítico (Figura 4.103), ou seja, um menor tamanho de grão austenítico resulta em um menor tamanho do pacote de ripas de martensita. Portanto, a delineação dos contornos de grãos da austenita e a determinação do tamanho de grão da austenita são importantes para um melhor entendimento das relações entre microestruturas e propriedades dos aços.

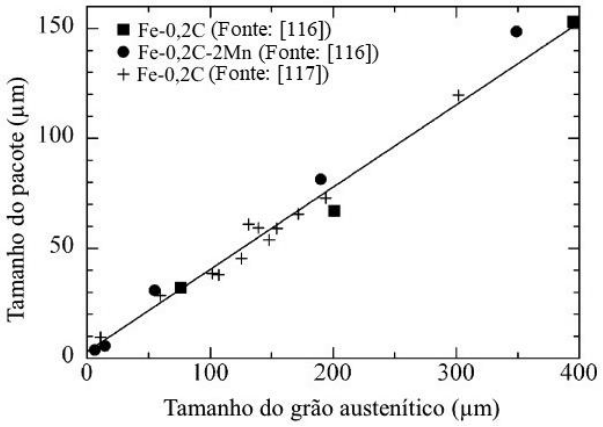


Figura 4.103- Relação entre o tamanho de grão austenítico e o tamanho do pacote das ripas de martensita nas ligas Fe-0,2C e Fe-0,2C-2Mn (% em peso). Fonte: adaptada de [116,117].

A determinação do tamanho de grão prévio da austenita, em princípio, envolve dois estágios distintos: revelação dos contornos de grãos da austenita e medição de seu tamanho.

a) Técnicas para revelar os contornos dos grãos austeníticos

A validade e a eficiência das técnicas para revelar o contorno de grão da austenita (ou contorno de grão prévio da austenita) nos aços são incertas, pois depende da composição química e do tratamento térmico. Isso tem levado ao desenvolvimento de diferentes técnicas de revelação dos contornos de grãos da austenita em aços de diferentes composições químicas, microestruturas e propriedades. Algumas técnicas são adaptáveis para o uso geral e outras são projetadas para um conjunto específico de condições. As duas principais técnicas são:

- ✓ métodos diretos: baseados na observação direta da microestrutura austenítica a temperaturas acima da temperatura Ac_3, por meio de microscopia a alta temperatura (Figura 4.104);
- ✓ métodos indiretos: diferentes técnicas metalográficas e de tratamentos térmicos pós-austenitização são usadas para delinear os grãos austeníticos à temperatura ambiente, sendo os principais: ataque químico, ataque térmico, oxidação, cementação (McQuaid-Ehn) e delineação pela ferrita ou cementita.

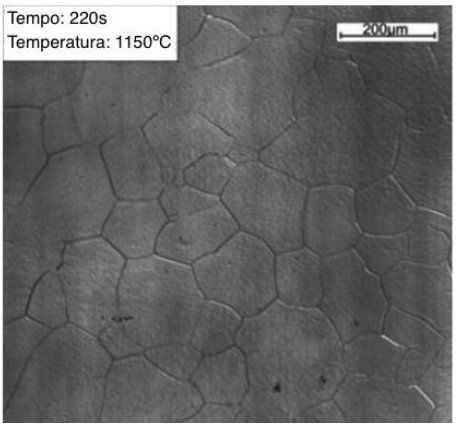


Figura 4.104- Grãos austeníticos do aço: Fe-0,55C-0,25Si-1,04Mn-0,02Al-1,05Cr-0,13V (% em peso); temperatura de austenitização de 1150ºC por 220s. Microscopia confocal de varredura a laser de alta temperatura. Fonte: adaptada de [118].

Ataque químico

Muitas soluções (reagentes) de ataque químico têm sido desenvolvidas para revelar os contornos de grãos da austenita em aços de diferentes composições [119-124]. O ataque químico é o mais usado dos métodos indiretos e reagentes a base em ácido pícrico mais um agente surfactante (composto tensoativo) dão bons resultados em amostras temperadas

(microestrutura martensítica). A efetividade do reativo a base de ácido pícrico pode ser melhorada por pequenas adições de ácido clorídrico (HCl). A eficiência do ataque com ácido pícrico está relacionada a ocorrência de segregação química de elementos, tais como: P, Sn, Sb e As, nos contornos de grão da austenita durante a austenitização do aço ou durante o revenimento (aquecimento da amostra temperada por longos tempos de 1 a 100h, na faixa de temperatura de 350 a 600ºC) [123].

A escolha do composto tensoativo tem-se mostrado ser dependente do teor de carbono do aço e observa-se que a solução aquosa saturada de ácido pícrico pode ser mais eficiente em delinear os contornos de grãos da austenita quando aquecida até 85ºC [123]. Neste tipo de reativo, Pimenta et al. também têm discutido que a concentração de HCl pode ser otimizada em função do carbono equivalente (C_{eq}) do aço [125]. Segundo eles, uma vez que o C_{eq} tenha sido calculado e a quantidade de HCl ótima para o reativo tenha sido definida, o tempo recomendado de ataque pode ser estimado por meio da Equação 4.53. Nesta equação, HCl é o volume de HCl em ml e t é o tempo de ataque em s.

$$t=360+50\times C_{eq}-227\times HCL \tag{4.53}$$

Na Figura 4.105a é mostrada a microestrutura com os grãos austeníticos em um aço de baixo carbono e baixa liga, que foram delineados usando o ataque químico com uma solução aquosa saturada de ácido pícrico contendo: 2g de ácido pícrico, 240mL de água destilada, 2mL de ácido clorídrico e 10 gotas do agente surfactante (detergente).

O reagente baseado em ácido pícrico é muito usado para delinear os contornos de grãos da austenita em aços de baixa liga, porém, esse reagente não é eficiente para tal função em aços de alta liga.

Recentemente, detalhes de um novo reagente (10g de CrO_3, 50g de NaOH, 1,5g de ácido pícrico e 100mL de água destilada) para revelar os contornos de grãos da austenita têm sido publicados [119]. Esse ataque químico tem um amplo alcance de aplicabilidade, considerando as composições químicas, tratamentos térmicos e microestruturas dos aços. A solução deve ser aquecida a 120ºC e o intervalo de tempo de ataque depende da composição química do aço. Contudo, é importante assinalar que essa solução aquecida a 120ºC libera vapores tóxicos. Na Figura 4.105b é mostrada a microestrutura com os grãos austeníticos em um aço com 0,5% em peso de C, temperado em água, usando este reagente.

Ataque térmico

O método de ataque térmico consiste na exposição de amostra polida do aço a altas temperaturas, em uma atmosfera inerte, promovendo a formação de ranhuras nas interseções

dos contornos de grãos da austenita, que decoram os contornos de grãos e os tornam visíveis à temperatura ambiente ao microscópio óptico. O ataque térmico resulta do equilíbrio da junção tripla entre o contorno de grão e a superfície livre da amostra. Após a austenitização, a amostra é resfriada até a temperatura ambiente.

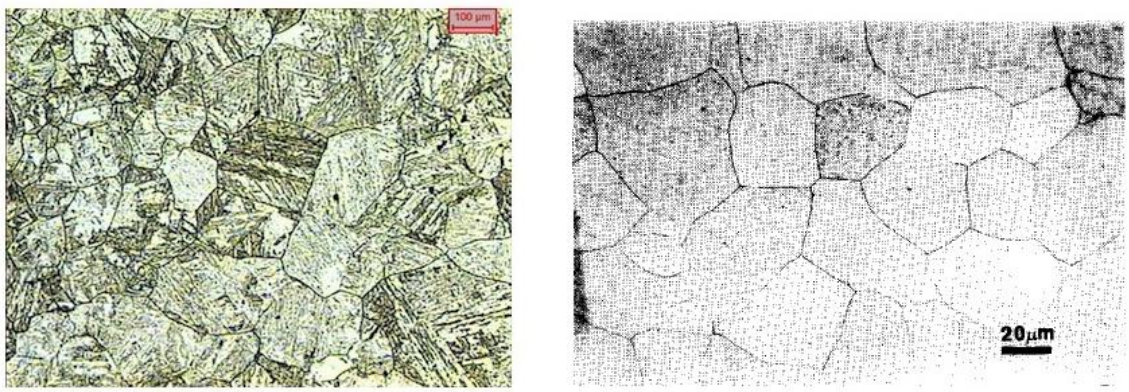


Figura 4.105- Grãos austeníticos do aço revelados por: a) solução aquosa saturada de ácido pícrico; aço: Fe-0,15C-1,42Mn-0,37Si-0,052Al-0,031Nb-0,023P-0,009S-0,0042N (% em peso); temperatura de austenitização de 1100ºC e microestrutura martensítica. Fonte: autor. b) solução CrO_3-NaOH-ácido pícrico, aquecido a 120-130ºC; aço: Fe-0,50C-0,20Si-0,50Mn-0,030S-0,025P (% em peso); microestrutura martensítica. Fonte: [119].

O ataque térmico é considerado uma técnica prática, eficiente e rápida. Ele funciona para diferentes tipos de aços e não é necessária nenhuma preparação metalográfica (polimento) da amostra após o ataque térmico. O uso dessa técnica exige um controle rigoroso da atmosfera do forno, que deve ser inerte ou vácuo. Na Figura 4.106 são mostrados os contornos de grãos da austenita de um aço microligado revelado por ataque térmico, aquecido até a temperatura de 1150ºC por 180s.

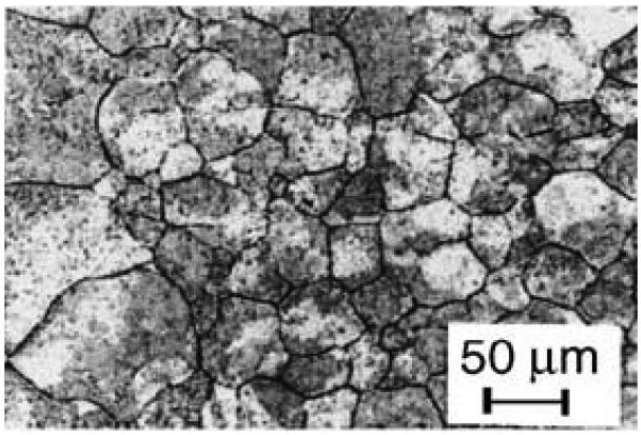


Figura 4.106- Grãos austeníticos do aço revelados por ataque térmico; temperatura de austenitização de 1150ºC por 180s; aço: Fe-0,35C-0,33Si-1,56Mn-0,24Cr-0,02Mo-0,03Ti-0,03Al-0,05Ni-0,01P-0,01N (% em peso). Fonte: [126].

Oxidação

A técnica consiste no aquecimento de uma amostra com a superfície polida em forno com atmosfera oxidante, seguido de têmpera até a temperatura ambiente para formar a microestrutura martensítica (deve inibir a formação da ferrita alotriomórfica). Ocorrerá a oxidação preferencial ao longo dos contornos de grãos da austenita durante a austenitização do aço. A técnica funciona bem em diferentes aços, mas é limitada a temperaturas de austenitização não muito elevadas. Em altas temperaturas de austenitização, a taxa de difusão em volume do oxigênio torna-se muito alta para que ocorra a oxidação preferencial dos contornos de grãos. A camada de óxido deve ser cuidadosamente removida e a superfície da amostra é polida e levemente atacada, para reforçar o contraste óptico e destacar os contornos de grãos da austenita.

Na Figura 4.107 é mostrado o resultado do método de oxidação em delinear os contornos de grãos da austenita em um aço AISI 4340, que foi levemente atacada com reagente Villela (2g de ácido pícrico, 5mL de HCl e 100mL de etanol) [122].

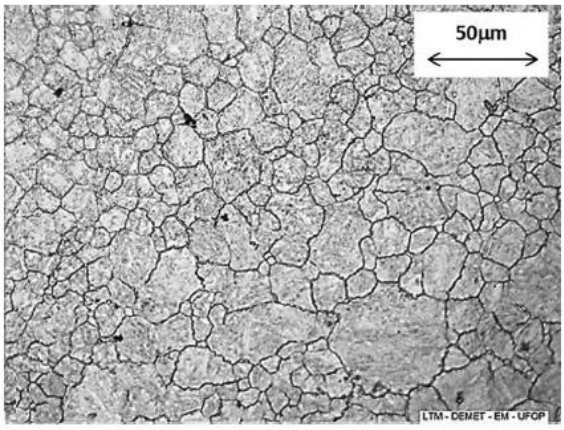


Figura 4.107- Micrografias ópticas dos contornos de grãos da austenita do aço AISI 4340 (Fe-0,40C-0,70Mn-0,02P-0,02S-0,34Si-1,67Ni-0,73Cr-0,29Mo-0,004Nb-0,001B-0,002Ti; % em peso) revelados por oxidação, seguido de têmpera em água. Fonte: [122].

Delineação pela ferrita ou cementita

Neste método, a amostra do aço é aquecida até o campo da fase austenita e resfriada a uma taxa controlada. Em aços hipoeutetoides os contornos de grãos da austenita são delineados pela ferrita e em aços hipereutetoides eles são delineados pela cementita.

Delinear os grãos com ferrita é um método eficaz para aços de médio carbono (0,25 a 0,60%C), quando resfriados lentamente. O ataque químico da amostra com Nital exibirá a estrutura de grãos da austenita bem delineada pela ferrita (Figura 4.108a).

Em aços de baixo carbono (<0,25%C) o resfriamento lento da amostra do campo austenítico

até a temperatura ambiente resulta em uma quantidade de ferrita tão grande que o contorno de grão da austenita fica mascarado. Nesse caso, a amostra deve ser aquecida para a temperatura de austenitização (por exemplo: 915ºC), transferida para um forno a uma temperatura intermediária (740 a 790ºC), mantida nessa temperatura por 3 a 5min, e então temperada em água. Após o polimento e ataque, a observação ao microscópio revelará os pequenos grãos de ferrita ao longo dos contornos de grãos da austenita (martensita de baixo carbono).

Em aços hipereutetoides, o resfriamento controlado da amostra da fase austenita até a temperatura ambiente promove a precipitação e crescimento da cementita ao longo dos contornos de grãos da austenita, delineando-os (Figura 4.108b)

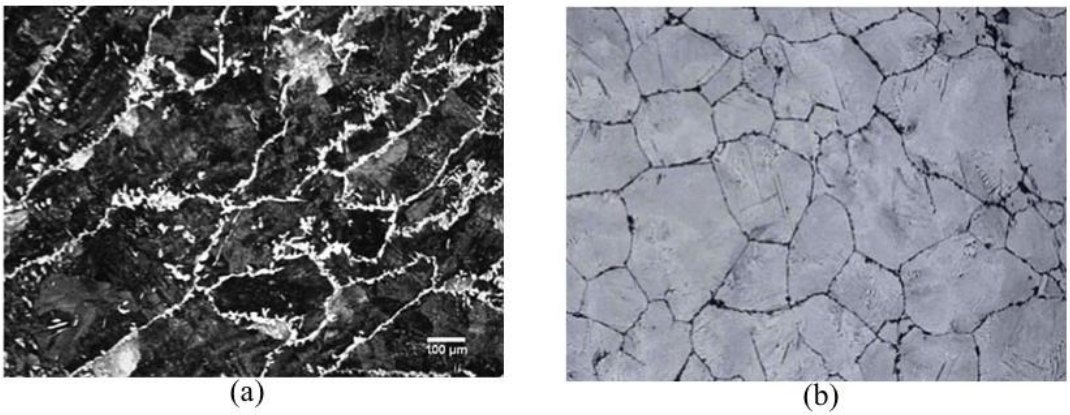


Figura 4.108- a) Ferrita proeutetoide precipitada nos contornos de grãos da austenita no aço: Fe-0,38C-0,79Mn-0,26Si (% em peso); nital 2%. b) Cementita proeutetoide precipitada nos contornos de grãos da austenita durante o resfriamento da laminação a quente do aço ferramenta com 1,31% em peso de C; a cementita tem sido escurecida usando picrato de sódio alcalino (90ºC por 60s). Fonte: [127].

Cementação - McQuaid-Ehn

Este método envolve a cementação de um aço de baixo carbono (<0,25%C) por meio do seu aquecimento em uma atmosfera carbonetante a ≈925ºC por 8h, incluindo o período de aquecimento (camada cementada é hipereutetoide, com espessura de ≈1mm), e resfriamento lento para permitir a delineação dos contornos de grãos da austenita pela precipitação da cementita proeutetoide da zona hipereutetoide da camada. A amostra é polida e atacada com nital, picral ou picrato de sódio alcalino, deixando os contornos de grãos da austenita visíveis ao microscópio óptico (Figura 4.109). O método é frequentemente aplicado em aço com maior teor de carbono e contendo elementos de liga. Este método algumas vezes é questionado, pois, os longos intervalos de tempo de cementação, inevitavelmente levam a um crescimento de grão. Portanto, se o objetivo é medir o tamanho de grão austenítico em uma certa temperatura, considerando intervalos de tempo de encharque mais usuais e menores do que 8h, pode haver uma superestimação do tamanho de grão austenítico.

b) Número ASTM do tamanho de grão

O tamanho de grão pode ser medido por vários métodos, descritos na norma ASTM E112-12 [128], e o sucesso depende da clareza da delineação dos contornos de grãos da austenita. Importantes métodos são: comparação com cartas padrão, método do intercepto linear, método planimétrico e instrumentos automatizados. Esses métodos abordam apenas a determinação do tamanho de grão planar (tamanho médio de grão), isto é, a caracterização de seções de grãos bidimensionais revelados pelo plano de corte.

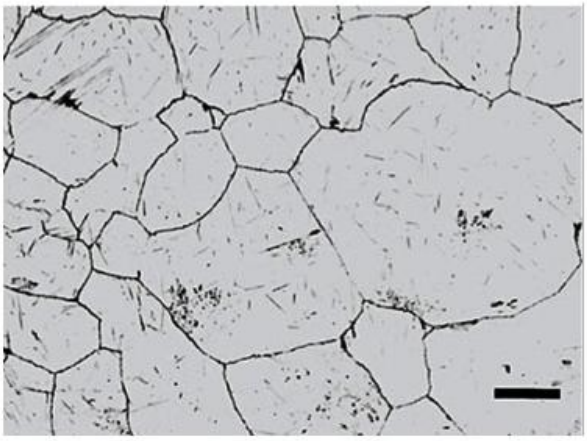


Figura 4.109- Microestrutura do aço: Fe-0,1C-0,6Mn-1,2Cr-3,2Ni-0,1Mo (% em peso) após o procedimento McQuaid-Ehn, usando picrato de sódio alcalino (90°C por 45s) para escurecer os precipitados de cementita nos contornos da grãos da austenita; barra de magnificação= 100μm. Fonte: [127].

Nas indústrias, é muito comum referir-se ao tamanho de grão por meio de números da norma americana ASTM. O número ASTM do tamanho de grão, **n**, é obtido da Equação 4.54, que fornece o número de grãos por polegada quadrada ("in^2"), **N**, em uma microestrutura examinada com a ampliação de 100X.

$$N = 2^{n-1} \tag{4.54}$$

Por exemplo: se n=5, tem-se N=16. O tamanho médio de grão, **d**, vale:

$$d = \sqrt{\frac{\text{área examinada}}{N}} \Big/ 100 = \sqrt{\frac{(25{,}4)^2\ \text{mm}^2}{16}} \Big/ 100 = 0{,}0635\text{mm} = 63{,}5\mu\text{m}$$

Na Tabela 4.5 relaciona-se os números ASTM dos tamanhos de grãos com o número de grãos por polegada quadrada com ampliação de 100X (N), diâmetro médio do grão e o comprimento do intercepto linear (medida do tamanho do grão determinada pelo método dos interceptos). Observa-se que, quanto menor o tamanho de grão maior é o número de grãos por unidade de área ou menor o comprimento do intercepto e maior é o número ASTM do tamanho de grão.

Tabela 4.5- Relações dos tamanhos de grãos. Fonte: adaptada de [128].

n	nº de grãos/in² 100X	nº de grãos/mm² 1X	Diâmetro médio µm	Comprimento médio do intercepto (µm)
0	0,50	7,75	359,2	320,0
0,5	0,71	10,96	302,1	269,1
1,0	1,00	15,50	254,0	226,3
1,5	1,41	21,92	213,6	190,3
2,0	2,00	31,00	179,6	160,0
2,5	2,83	43,84	151,0	134,5
3,0	4,00	62,00	127,0	113,1
3,5	5,66	87,68	106,8	95,1
4,0	8,00	124,00	89,8	80,0
4,5	11,31	175,36	75,5	67,3
5,0	16,00	248,00	63,5	56,6
5,5	22,63	350,73	53,4	47,6
6,0	32,00	496,00	44,9	40,0
6,5	45,25	701,45	37,8	33,6
7,0	64,00	992,00	31,8	28,3
7,5	90,51	1402,9	26,7	23,8
8,0	128,00	1984,0	22,5	20,0
8,5	181,02	2805,8	18,9	16,8
9,0	256,00	3968,0	15,9	14,1
9,5	362,04	5611,6	13,3	11,0
10	512,00	7936,0	11,2	10,0
10,5	724,08	11223,2	9,4	8,4
11	1024,00	15872,0	7,9	7,1
11,5	1448,15	22446,4	6,7	5,9
12	2048,00	31744,1	5,6	5,0
12,5	2896,00	44892,9	4,7	4,2
13	4096,00	63488,1	4,0	3,5
13,5	5792,62	89785,8	3,3	3,0
14	8192,00	126976,3	2,8	2,5

REFERÊNCIAS

1. VOORT, G. F. V. (Editor). *Atlas of Time-Temperature Diagrams for Irons and Steels*. ASM International, 1991.
2. ABBASCHIAN, R.; ABBASCHIAN, L.; REED-HILL, R. E. *Physical Metallurgy Principles*. 4. ed. Cengage Learning, 2009.
3. BHADESHIA, H. K. D. H. *Geometry of Crystals, Polycrystals and Phase Transformations*. Taylor & Francis Group, 2018.
4. DUBÉ, C. A.; AARONSON, H. I.; MEHL, R. F. La formation de la ferrite proeutectoide dans les aciers au carbone. *Revue de Métallurgie*, v.55, p.201-210, 1958.
5. GUO, H. et al. Variant selection of bainite on the surface of allotriomorphic ferrite in a low carbon steel. *Materials Characterization*, v.67, p.34-40, 2012.
6. CAPDEVILA, C. et al. Relevant aspects of allotriomorphic and idiomorphic ferrite transformation kinetics. *Materials Science and Technology*, v.19, p.195-201, 2003.

7. CAPDEVILA, C. et al. The role of inclusions and austenite grain size on intragranular nucleation of ferrite in medium carbon microalloyed steels. *Materials Transactions*, v.45(8), p.2678-2685, 2004.
8. ALI, A.; BHADESHIA, H. K. D. H. Nucleation of Widmanstätten ferrite. *Materials Science and Technology*, v.6, p.781-784, 1990.
9. BHADESHIA, H. K. D. H. *Theory of Transformations in Steels*. Taylor & Francis Group, 2021.
10. BODNAR, R. L.; HANSEN, S. S. Effects of austenite grain size and cooling rate on Widmanstätten ferrite formation in low-alloy steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.25, p.665–675, 1994.
11. CHRISTIAN, J. W. Thermodynamics and kinetics of martensite. In: *International Conference on Martensitic Transformations*, ICOMAT'79, 1979, Massachusetts, USA. Proceedings, Alpine Press, 1979, p.220–234.
12. BHADESHIA, H. K. D. H.; HONEYCOMBE, R. W. K. *Steels: Microstructure and Properties*. 4. ed. Elsevier, 2017.
13. BHADESHIA, H. K. D. H. Rationalisation of Shear Transformations in Steels. *Acta Metallurgica*, v.29, p.1117–1130, 1981.
14. KRAUSS, G.; THOMPSON, S. W. Ferritic Microstructures in Continuously Cooled Low and Ultra-low Carbon Steels. *ISIJ International*, v.35, p.937-945, 1995.
15. THOMPSON, S. W.; COLVIN, D. J.; KRAUSS, G. Continuous Cooling Transformations and Microstructures in a Low-Carbon, High-Strength Low-Alloy Plate Steel. *Metallurgical Transactions A*, v.21A, p.1493-1503, 1990.
16. GARCIA-MATEO, C. et al. Analyzing the scale of the bainitic ferrite plates by XRD, SEM and TEM. *Materials Characterization*, v.122, p.83–89, 2016.
17. JIA, S. et al. Effects of continuous cooling rate on morphology of granular bainite in pipeline steels. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2020. Doi:10.1007/s42243-019-00346-3
18. LIU, Z. et al. Nucleation of acicular ferrite on sulfide inclusion during rapid solidification of low carbon steel. *ISIJ International*, v.47(12), p.1781-1788, 2007.
19. KRAL, M. V.; SPANOS, G. Three-Dimensional Analysis of Proeutectoid Cementite Precipitates. Acta Materialia, v.47, p.711-724, 1999.
20. ELWAZRI, A. M. et al. The effect of microstructural characteristics of pearlite on the mechanical properties of hypereutectoid steel. *Materials Science and Engineering A*, v,404, p.91–98, 2005.

21. TORKAMANI, H. et al. *Evolution of Pearlite Microstructure in Low-Carbon Cast Microalloyed Steel Due to the Addition of La and Ce*. Metallurgical and Materials Transactions A, v.49, p.4495–4508, 2018.
22. VERHOEVEN, J. D. *Metallurgy of Steel for Bladesmiths & Others who Heat Treat and Forge Steel*. 2005.
23. DIPPENAAR, R. J.; HONEYCOMBE, R. W. K. The crystallography and nucleation of pearlite. *Proceedings of the Royal Society of London*. Series A, Mathematical and Physical Sciences, v.333, p.455-467, 1973.
24. PERNACH, M. Application of the Mixed-Mode Model for Numerical Simulation of Pearlitic Transformation. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v.28(5), p.3136–3148, 2019.
25. WATERS, R. E.; WHITING, M. J.; STOLOJAN, V. Examining the Pearlite Growth Interface in a Fe-C-Mn Alloy. International Journal of Materials and Metallurgical Engineering, v.7(7), 2013.
26. SINHA, A. K. *Physical Metallurgy Handbook*. McGraw-Hill, 2003.
27. MEHL, R. F.; HAGEL, W. C. The Austenite: Pearlite Reaction. *Progress in Metal Physics*, v.6, p.74-134, 1956.
28. COTA, A. B. *Transformações de Fases em Materiais*. 2022. https://site.gorceix.org.br/jornais/livros.
29. PEARSON, D. D.; VERHOEVEN, J. D. Forced Velocity Pearlite in High Purity Fe-C Alloys: Part I*,* Experimental. *Metallurgical Transactions A*, v.15A, p.1037-1045, 1984.
30. PORCARO, R. R. et al. Microstructure and Mechanical Properties of a Flash Butt Welded Pearlitic Rail. *Journal of Materials Processing Technology*, v.270, p.20-27, 2019.
31. CALLISTER Jr., W. D.; RETHWISCH, D. G. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. John Wiley & Sons, Inc., 9.ed., 2013.
32. CHAVES, A. P. G. et al. Effect of the Microstructure on the Wear Resistance of a Pearlitic Steel. *Materials Research*, v.23, 2020, Doi: 10.1590/1980-5373-MR-2019-0605.
33. TORIBIO, J. et al. Influence of Microstructure on Strength and Ductility in Fully Pearlitic Steels. *Metals*, 2016, Doi: 10.3390/met6120318.
34. TEWARI, S. K.; SHARMA, R. C. The effect of alloying elements on pearlite growth. *Metallurgical Transactions A*, 16, p.597-603, 1985.
35. PULS, M. P.; KIRKALDY, J. S. The pearlite reaction. *Metallurgical Transactions*, v.3, p.2777–2796, 1972.

36. SVERDLIN, A. V.; NESS, A. R. Effects of Alloying Elements on the Heat Treatment of Steel. In: *Steel Heat Treatment: Metallurgy and Technologies,* edited by TOTTEN, G. E. 2. ed. Taylor & Francis Group, 2006.
37. RIDLEY, N. A Review of the Data on the Interlamellar Spacing of Pearlite. *Metallurgical Transactions A*, v.15, p.1019–1036, 1984.
38. PANDIT, A. S.; BHADESHIA, H. K. D. H. Divorced pearlite in steels. *Proceedings of the Royal Society A*, 2012, Doi: 10.1098/rspa.2012.0115.
39. HYZAK, J. M.; BERNSTEIN, I. M. The role of microstructure on the strength and toughness of fully pearlitic steels. *Metallurgical Transactions A*, v.7, p.1217-1224, 1976.
40. Metals Handbook. *Steel Heat Treatment: Fundamentals and Processes*. v. 4A. Edited by DOSSETT, J. L.; TOTTEN, G. E. ASM International, 2013.
41. BAE, C. M. et al. Effect of carbon content on mechanical properties of fully pearlitic steels. *Materials Science and Technology*, v.18, p.1317-1321, 2002.
42. AGLAN, H. *Fatigue Crack Growth and Fracture Behavior of Bainitic Rail Steels*. U.S. Department of Transportation, v. 5, September 2011.
43. ZHANG, X. et al. Microstructure and strengthening mechanisms in cold-drawn pearlitic steel wire. *Acta Materialia*, v.59, p.3422-3430, 2011.
44. GLADMAN, T.; MCIVOR, I.; PICKERING, F. Some Aspects of the Structure – Property Relationship in High Carbon Ferrite-Pearlite Steels. *JISI*, v. 210, p.916-930, 1972.
45. HYZAK, J. M.; BERNSTEIN, I. M. The role of microstructure on the strength and toughness of fully pearlitic steels. *Metallurgical Transactions A*, v.7(7), p.1217–1224, 1976.
46. PARK, Y.J.; BERNSTEIN, I.M. Mechanisms of Cleavage Fracture in Fully Pearlitic 1080 Rail Steel. *Rail Steels – Development and Use, STP 644 ASTM*, p.287-302. 1978.
47. KAUFMAN, L.; COHEN, M. The Martensitic Transformation in the Iron-Nickel System. *The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, v.8, p.1393-1401, 1956.
48. BUNSHAH, R. F.; MEHL, R. F. Rate of propagation of martensite. *AIME Transactions*, v.197, p.1251-1258, 1953.
49. KOISTINEN, D.; MARBURGER, R. A General Equation Prescribing the Extent of the Austenite-Martensite Transformation in Pure Iron-Carbon Alloys and Plain Carbon Steels. *Acta Metallurgica*, 1959, Doi: 10.1016/0001-6160(59)90170-1.
50. LEE, S. J.; VAN TYNE, C. J. A Kinetics Model for Martensite Transformation in Plain Carbon and Low-Alloyed Steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.43, p.422-427, 2012.

51. VAN BOHEMEN, S. M. C.; SIETSMA, J. Effect of composition on kinetics of athermal martensite formation in plain carbon steels. *Materials Science and Technology*, v.25, p.1009-1012, 2009.
52. PORTER, D. A. et al. *Phase Transformations in Metals and Alloys*. Taylor & Francis Group, 2009.
53. SHIH, C. H. et al. Some Characteristics of the Isothermal Martensitic Transformation. *Journal of Metals*, v.7, p.183-187, 1955.
54. KORENKO, M. K; COHEN, M. *Martensitic Transformations in High Magnetic Fields*. Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations, ICOMAT-79, Cambridge, Massachusetts, USA, 1979.
55. BLECK, W.; GUO, X.; MA,Y. The TRIP Effect and Its Application in Cold Formable Sheet Steels. *Steel Research International*, v.88, 2017, Doi: 10.1002/srin.201700218.
56. OLSON, G. B.; COHEN, M. A Mechanism for the Strain-Induced Nucleation of Martensitic Transformations. *Journal of the Less-Common Metals*, v.28, p.107-118, 1972.
57. KELLY, P. M. Crystallography of martensite transformations in steels. In: *Phase Transformation in Steels*, v.2, edited by PERELOMA E.; EDMONDS D. V. Woodhead Publishing Limited, 2012.
58. NISHIYAMA, Z. *Martensitic Transformation*. Academic Press, 1978.
59. MACKENZIE, J. K.; BOWLES, J. S. The crystallography of martensite transformations—IV body-centred cubic to orthorhombic transformations. *Acta Metallurgica*, v.5, p.137–149, 1957.
60. WECHSLER, M. S.; LIEBERMAN; D. S.; READ, T. A. On the theory of the formation of martensite. *Transaction of American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers*, v.197, p.1503-1515, 1953.
61. BHADESHIA, H. K. D. H.; KUNDU, S.; ABREU H. *Mathematics of crystallographic texture in martensitic and related transformations*. In: Proceedings of the International Conference on Microstructure and Texture in Steels and Other Materials, 2008, Jamshedpur, India. HALDAR, D. B. A.; SUWAS, S.; BHATTACHARJEE, D. (editors) Springer, 2009.
62. MAKI, T. Morphology and substructure of martensite in steels. In: *Phase Transformation in Steels*, v.2, edited by PERELOMA E.; EDMONDS D. V. Woodhead Publishing Limited, 2012.
63. KRAUSS, G. *Steels: Processing, Structure and Performance*. 2. ed. ASM International, 2015.

64. SPEICH, G. R.; LESLIE, W. C. Tempering of steel. *Metallurgical Transactions*, v.3, p.1043-1054, 1972.
65. HOU, Z. et al. Microstructure of Martensite in Fe–C–Cr and its Implications for Modelling of Carbide Precipitation during Tempering. *ISIJ International*, v.54, p.2649–2656, 2014.
66. GUO, C. et al. Effect of microstructure quenched around Ac_3 point on the damage behavior in 0.087C-1.35Mn steel. *Journal of Materials Research and Technology*, v.8(6), p.5103-5113, 2019.
67. MACCHI, J. et al. Dislocation densities in a low-carbon steel during martensite transformation determined by in situ high energy X-Ray diffraction. *Materials Science and Engineering A*. v.800, 2021, Doi: 10.1016/j.msea.2020.140249.
68. PATTERSON, R. L.; WAYMAN, C. M. The crystallography and growth of partially-twinned martensite plates in Fe-Ni alloys. *Acta Metallurgica*, 14, p.347-369, 1966.
69. LIU, C. et al. A new empirical formula for the calculation of M_S temperatures in pure iron and super-low carbon alloy steels. *Journal of Materials Processing Technology*, v.113, p.556-562, 2001
70. STEVEN, W.; HAYNES, A. G. The temperature of formation of martensite and bainite in low alloy steels. *Journal of the Iron and Steel Institute*, v.183, p.349-359, 1956.
71. ANDREWS, K.W. Empirical formulae for the calculation of some transformation temperatures. *Journal of the Iron and Steel Institute*, v.203, p.721-727, 1965.
72. YANG, H. S.; BHADESHIA, H. K. D. H. Austenite grain size and the martensite-start temperature. *Scripta Materialia*, v.60, p.493-495, 2009.
73. BAIN, E. C.; PAXTON, H. W. *Alloying Elements in Steel*. 2. ed. American Society for Metals, 1961.
74. PICKERING, F. B. *Structure-Property Relationships*. In: Materials Science and Technology, Constitution and Properties of Steels, v.7, 7. ed. Wiley-VCH, 1992.
75. KRAUSS, G. Martensite in steel: strength and structure. *Materials Science and Engineering A*, v.273–275, p.40–57, 1999.
76. ZAJAC, S. et al., Characterisation and Quantification of Complex Bainitic Microstructures in High and Ultra-High Strength Linepipe Steels. *Materials Science Forum*, v.500-501, p.387-394, 2005.
77. CABALLERO, F. G. Carbide-free bainite in steels. In: *Phase Transformation in Steels*, c.2, edited by PERELOMA, E.; EDMONDS, D. V. Woodhead Publishing Limited, 2012.
78. KHARE, S. et al. Carbide–free Bainite: Compromise between Rate of Transformation and Properties. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.41, p.922-928, 2010.

79. CHANG, L. C.; BHADESHIA, H. K. D. H. Microstructure of lower bainite formed at large undercoolings below bainite start temperature. *Materials Science and Technology*, v.12, p.233-236, 1996.
80. KANG, J. S. et al. Three-dimensional characterization of bainitic microstructures in low-carbon high-strength low-alloy steel studied by electron backscatter diffraction. *Materials Characterization*, v.79, p.110-121, 2013.
81. BHADESHIA, H. K. D. H. *Bainite in Steels*. 3. ed., Maney Publishing, 2017.
82. AZUMA, M. et al. Modelling Upper and Lower Bainite Transformation in Steels. *ISIJ International*, v.45, p.221-228, 2005.
83. BHADESHIA, H. K. D. H.; EDMONDS, D. V. Bainite in silicon steels: new composition-properties approach – Part 1. *Metal Science*, v.17, p.411-419, 1983.
84. KENNON, N. F. Schematic Transformation Diagrams for Steel. *Metallurgical Transactions A*, v.9, p.57-66, 1978.
85. BODNAR, R. L.; OHHASHI, T.; JAFFEE, R. I. Effects of Mn, Si and purity on the design of 3.5NiCrMoV, 1CrMoV and 2.25Cr-1Mo bainitic alloy steel. *Metallurgical Transactions A*, v.20, p.1445-1460, 1989.
86. BODNAR, R. L. et al. *The design of an improved high-temperature 1%Cr-Mo-V Rotor Steel*. In: Superclean Rotor Steels, Pergamon Press. p.331-401, 1991.
87. KANG, S.; YOON, S.; LEE, S. Prediction of Bainite Start Temperature in Alloy Steels with Different Grain Sizes. *ISIJ International*, v.54(4), p.997-999, 2014.
88. KIRKALDY, J. S. et al. *Prediction of microstructure and hardenability in low alloy steels*. In: Phase Transformations in Ferrous Alloys, AIME, Philadelphia, p.125-148, 1983.
89. KUNITAKE, T.; OKADA, Y. The Estimation of Bainite Transformation Temperatures in Steels by Empirical Formulas. *Tetsu-to-Hagané*, v.84(2), p.37-141, 1988.
90. LEACH, L. et al. Use of Fe-C information as reference for alloying effects on B_S. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.50(10), p.4531-4540, 2019.
91. LEE, Y. K. Empirical formula of isothermal bainite start temperature of steels. *Journal of Materials Science Letters*, v.21(16), p.1253-122, 2002.
92. LI, M. V. et al. A Computational Model for the Prediction of Steel Hardenability. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v.29(6), p.661-672, 1998.
93. MIETTINEN, J. Simple semiempirical model for prediction of austenite decomposition and related heat release during cooling of low alloyed steels. *Ironmaking and Steelmaking*, v.23(4), p.346-356, 1996.

94. TRZASKA, J. Empirical formulae for the calculation of austenite supercooled transformation temperatures. *Archives of Metallurgy and Materials*, v.60(1), p.181-185, 2015.
95. TRZASKA, J. Calculation of critical temperatures by empirical formulae. *Archives of Metallurgy and Materials*, v.61, p.981-986, 2016.
96. van BOHEMEN, S. M. C. Bainite and martensite start temperature calculated with exponential carbon dependence. *Materials Science and Technology*, v.28(4), p.487-495, 2012.
97. ZHAO, Z. et al. A new empirical formula for the bainite upper temperature limit of steel. *Journal of Materials Science*, v.36, p.5045-5056, 2001.
98. SONG, T. et al. Effect of Boron on the Isothermal Bainite Transformation. *Metallurgical Transactions A*, v.44, p.1686-1705, 2013.
99. HAIDEMENOPOULOS, G.; PAPADIMITRIOU, K. Retained austenite and mechanical properties in bainite transformed low alloy steels. *Steel Research*, v.66(10), p.433–438, 1995.
100. CABALLERO, F. G.; BHADESHIA, H. K. D. H. Very Strong Bainite. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v.8, p.251-257, 2004.
101. PICKERING, F. B. The Structure and Properties of Bainite in Steels. In: *Transformation and Hardenability in Steels*. Climax Molybdenum Company of Michigan, 1967.
102. GARCIA-MATEO, C. et al. Development of Hard Bainite. *ISIJ International*, v.43, p.1238-1243, 2003.
103. BARRITTE, G. S. *The microstructure of weld metals in low alloy steels*. Ph.D. thesis, University of Cambridge, Cambridge, UK,1982.
104. MANDAL, S. K. *Heat Treatment of Steels*. McGraw Hill Education (India) Private Limited, 2016.
105. KAWULOK, R. et al. Transformation kinetics of selected steel grades after plastic deformation. *Metabk*, v.55(3), p.357-360, 2016.
106. OLIVEIRA, F. L. G.; ANDRADE, M. S.; COTA, A. B. Kinetics of austenite formation during continuous heating in a low carbon steel. *Materials Characterization*, v.58, p.256-261, 2007.
107. RAJAN, T. V. et al. *Heat Treatment: Principles and Techniques*. PHI Learning Private Limited, 2. ed., 2011.
108. SHTANSKY, D. V.; NAKAI, K.; OHMORI, Y. Pearlite to austenite transformation in an Fe–2.6Cr–1C alloy. *Acta Materialia*, v.47(9), p.2619–2632, 1999.

109. JACOT, A. et al. Modelling of Reaustenitization from the Perlite Structure in Steel. *Acta Materialia*, v.46, p.3949-3962, 1998.
110. MACEDO, M. Q.; COTA, A. B.; ARAÚJO F. G. S. The kinetics of austenite formation at high heating rates. *REM: Revista Escola de Minas*, v.64, p.163-167, 2011.
111. XU, D. et al. A new study on the growth behavior of austenite grains during heating processes. *Scientific Reports*, v.7, 2017, Doi: 10.1038/s41598-017-04371-8.
112. YUE, C. et al. Kinetic Analysis of the Austenite Grain Growth in GCr15 Steel. *Journal Materials Engineering and Performance*, v.19(1), p.112–115, 2010.
113. UHM, S. et al. Prediction Model for the Austenite Grain Size in the Coarse-Grained Heat Affected Zone of Fe-C-Mn Steels: Considering the Effect of Initial Grain Size on Isothermal Growth Behavior. *ISIJ International*, v.44(7), p.1230–1237, 2004.
114. MAGALHÃES, C. H. X. M; SILVA, P. H.; AZZI, P. C.; FARIA, G. L. Effect of austenite grain size on phase transformation and Q&P design for a commercial CMnSi steel. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2023. Doi:10.1007/s11665-023-08432-0
115. CUDDY, L. J.; RALEY, J. C. Austenite Grain Coarsening in Microalloyed Steels. *Metallurgical Transactions A*, v.14A, p.1989-1995, 1983.
116. MORITO, S. et al. Effect of block size on the strength of lath martensite in low carbon steels. *Materials Science and Engineering A*, v.438–440, p.237-240, 2006.
117. MAKI, T. et al. The Morphology of Microstructure Composed of Lath Martensites in Steels. *Transactions ISIJ*, v.20, p. 207-214, 1980.
118. FUCHS, N. et al. In-situ Observation of Austenite Grain Growth in Plain Carbon Steels by Means of High-temperature Laser Scanning Confocal Microscopy. *BHM (Berg- und Hüttenmännische Monatshefte)*, v.160(5), p.214-220, 2015.
119. ZHANG, L.; GUO, D. C. A General Etchant for Revealing Prior-Austenite Grain Boundaries in Steels. *Materials Characterization*, v.30, p.299-305, 1993.
120. GARCIA DE ANDRÉS, C. et al. Metallographic techniques for the determination of the austenite grain size in medium-carbon microalloyed steels. *Materials Characterization*, v46, p.389-398, 2001.
121. SINHA, V. et al. Delineation of Prior Austenite Grain Boundaries in a Low-Alloy High-Performance Steel. *Metallography, Microstructure, and Analysis*, 2017, Doi: 10.1007/s13632-017-0403-4.
122. FARIA, G.; CARDOSO, R.; MOREIRA, P. Development of an Oxidation Method for Prior Austenite Grain Boundary Revelation. *Metallography, Microstructure, and Analysis*, 2018, Doi: 10.1007/s13632-018-0470-1.

123. THACKRAY, R.; PALMIERE, E. J.; KHALID, O. Novel Etching Technique for Delineation of Prior-Austenite Grain Boundaries in Low, Medium and High Carbon Steels. *Materials*, v.13, 2020, Doi:10.3390/ma13153296.
124. Rodriguez-Galeano, K. F. et al. A new approach to etching low-carbon microalloyed steels to reveal prior austenite grain boundaries and the dual-phase microstructure. *Journal of Microscopy,* c.289, p.73-79, 2023.
125. PIMENTA, N. A. B.; MOREIRA, O. S.; FARIA, G. L. Avaliação da formulação de reativos à base de ácido pícrico visando a revelação do grão austenítico prévio em diferentes tipos de aços. *Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração*, v.18:e2367, 2021.
126. GARCIA DE ANDRÉS, C. et al. Revealing austenite grain boundaries by thermal etching: advantages and disadvantages. *Materials Characterization*, v.49, p121-127, 2003.
127. VOORT, G. F. V. Revealing Prior-Austenite Grain Boundaries in Heat-Treated Steels. *Industrial Heating*, April 2010. ISSN 89295.
128. ASTM - American Society for Testing and Materials. ASTM E112-12: Standard test methods for determining average grain size. West Conshohocken: ASTM; 2012.
129. BOYER, H. (editor). *Atlas of isothermal transformation and cooling transformation diagrams*. ASM: American Society for Metals, 1977.
130. YOUNG, C. H., BHADESHIA, H. K. D. H. Strength of mixtures of bainite and martensite. *Materials Science and Technology*, v.10, p.209-214, 1994.

EXERCÍCIOS

4.1) Descreva as microestruturas que se formarão à temperatura ambiente em aços hipoeutetoides e hipereutetoides resfriados do estado de completa austenitização:
a) lentamente; b) rapidamente.

4.2) Considere a perlita formada pela transformação isotérmica da austenita em um aço contendo 0,5% em peso de C a 727ºC. a) Qual é a composição química da perlita? b) Calcule a razão entre as espessuras das lamelas de ferrita e cementita, supondo que as duas fases têm a mesma densidade. c) Qual é a fração da microestrutura que se transforma em perlita?

4.3) A microestrutura da perlita transformada isotermicamente deve ter espaçamento idêntico em todas as colônias. Contudo, frequentemente sua microestrutura mostra que o espaçamento

interlamelar varia de colônia para colônia. Por que isso ocorre?

4.4) Explique por que a microdureza da bainita em uma microestrutura mista de bainita e perlita, obtida pela transformação isotérmica (bainita + perlita), é menor que a da perlita (Figura 4.110).

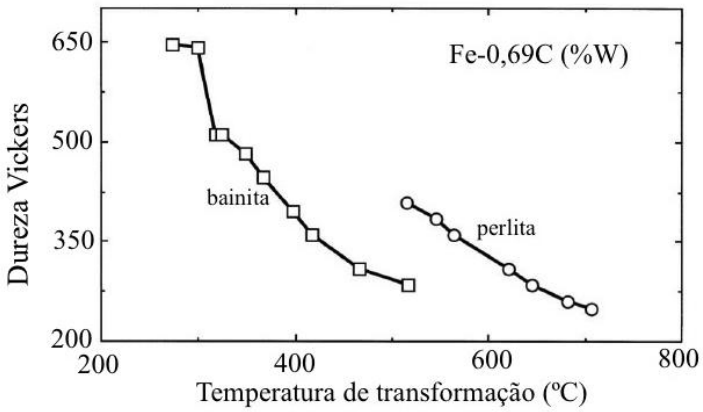


Figura 4.110- Dados da microdureza do aço-carbono com 0,69% de C transformado isotermicamente em uma mistura de bainita e perlita. Fonte: adaptada de [81].

4.5) a) A fase martensita não aparece no diagrama de fases Fe-Fe_3C. Explique por que isto ocorre e como um aço com 0,8% de C pode ser completamente convertido em martensita.
b) Por que a martensita é dura em aços, mas não no ferro ou em metais e ligas não ferrosas?

4.6) Uma peça de aço tendo 0,2%C é temperado após ser mantido a uma temperatura imediatamente acima de A_1. Qual é a microestrutura que se formará? Qual é a composição química e a quantidade das fases e/ou microconstituintes presentes na microestrutura?

4.7) Usando a equação de Steven e Haynes (Equação 4.22) calcule M_S para um aço com 0,8% de C e para o aço 4340 (0,42C-1,79Ni-0,8Cr-0,33Mo-0,78Mn, em % em peso). O que você conclui sobre o efeito dos elementos de liga substitucionais e do carbono na temperatura M_S? Compare os resultados calculados pela fórmula com a temperatura M_S experimental destes aços (0,8% de C: $M_S \approx 220$ºC; 4340: $M_S \approx 320$ºC).

4.8) Um aço com 0,30% de C tem uma microestrutura composta de 60% de martensita e 40% de ferrita. Estime a concentração de carbono na martensita e a temperatura de austenitização que foi usada. Sugestão: faça o gráfico da temperatura de austenitização (entre 727 e 800ºC) em função da fração em massa de austenita.

4.9) Cite três fatos experimentais que fundamentam a afirmativa de que na transformação martensítica não ocorre difusão, ou seja, a transformação é adifusional?

4.10) Qual é a diferença entre a bainita e a martensita com relação aos mecanismos de nucleação e crescimento?

4.11) Nos estágios iniciais da transformação, as placas de martensita geralmente crescem livremente até encontrar os contornos de grãos austeníticos ou outra placa de martensita. A energia de deformação por unidade de volume da placa de martensita de espessura **c** e comprimento **r** é dada pela Equação 4.18, onde a componente de cisalhamento da mudança de forma é s=0,25 e a componente de dilatação é δ=0,05. O módulo de cisalhamento é $\mu=5x10^{10}$Pa. Calcule a espessura das placas de martensita que se formam abaixo da temperatura M_S em dois aços com tamanho de grão austenítico de 30 e 100μm. A energia livre de Gibbs para a transformação martensítica na temperatura M_S é em torno de -1000J/mol e o volume molar é $7x10^{-6}m^3$/mol.

4.12) Descreva e compare macla de deformação, macla de recozimento e transformação martensita. Comente em cada caso sobre a natureza de qualquer mudança de forma permanente, as componentes da deformação associadas com a deformação de forma e se existem quaisquer mudanças na orientação cristalográfica, estrutura cristalina ou densidade.

4.13) a) Por que não se observa na microestrutura da bainita longas placas de carbonetos como na perlita? b) Como pode a cementita ser eliminada da microestrutura da bainita superior? c) Uma dificuldade com a microestrutura mista de ferrita bainítica e austenita retida é que a austenita, quando presente em grandes quantidades, por ser instável forma martensita frágil de alto carbono. Cite e explique três métodos que permitem reduzir a quantidade de austenita retida. d) Em aços de baixo carbono é possível obter a bainita inferior?

4.14) O aço 300M é usado na fabricação de trem de aterrisagem de avião na condição temperada e revenida (martensita revenida). Sua composição química (% em peso) é: Fe-0,4C-0,7Mn-1,6Si-0,8Cr-1,8Ni-0,25Mo. Quando transformado em bainita, sua grande concentração de Si impede a precipitação de cementita, de modo que a bainita consiste em uma mistura de ferrita bainítica e austenita residual. Use a curva T_0 (Figura 4.111) junto com a equação empírica para determinar M_S (Steven e Haynes: Equação 4.22) e calcule:

a) a máxima fração de ferrita bainítica que pode se formar durante a transformação a 650K;

b) a fração de martensita ($f_{\alpha'}$) que se forma quando a austenita residual é resfriada até a temperatura ambiente; fração de martensita: $f_{\alpha'} = 1\text{-}\exp[-0{,}011(M_S - T)]$.

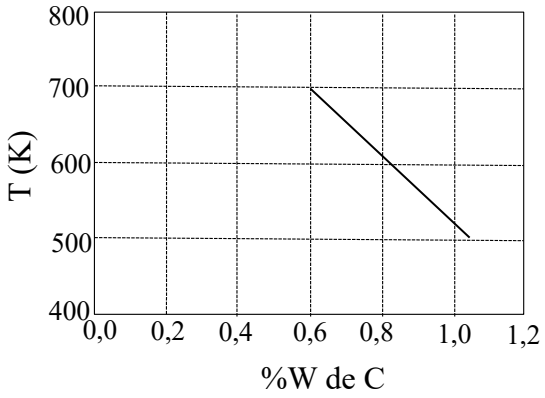


Figura 4.111- Curva T_0 do aço 300M.

4.15) Seja o diagrama TTT do aço com Fe-0,4C-0,68Mn-0,93Cr (% em peso) (Figura 4.112). Suponha que as amostras foram austenitizadas a 800ºC/60min.

a) Qual é a microestrutura que resulta de um resfriamento até 25ºC em 1s?

b) Qual é a microestrutura que resulta de um resfriamento rápido até a temperatura de 600ºC, mantida por 1000s, em seguida um resfriamento ao ar até 25ºC?

c) Qual é a microestrutura que resulta de um resfriamento rápido até a temperatura 450ºC, mantida por 1min, em seguida resfriamento rápido até 25ºC?

d) Esquematize um tratamento térmico para produzir uma microestrutura com dureza Rockwell C igual a 60.

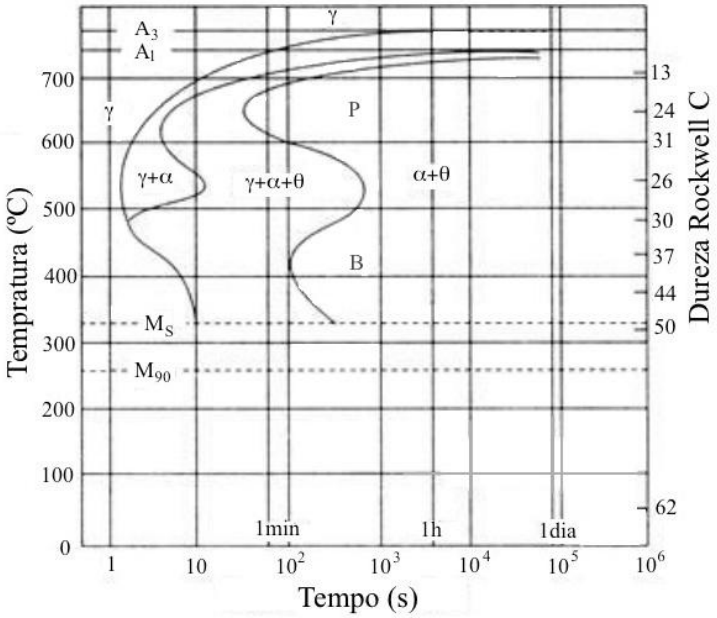


Figura 4.112- Diagrama TTT de um aço hipoeutetoide: Fe-0,4C-0,68Mn-0,93Cr (%). Fonte: adaptada de [1].

4.16) Na Figura 4.113 é mostrada o diagrama TRC para um aço com 1,13% de C. Esquematize as curvas de resfriamento contínuo para produzir as seguintes microestruturas: a) perlita fina e cementita proeutetoide; b) martensita; c) martensita e cementita proeutetoide; d) perlita grosseira e cementita proeutetoide; e) martensita, perlita fina e cementita proeutetoide.

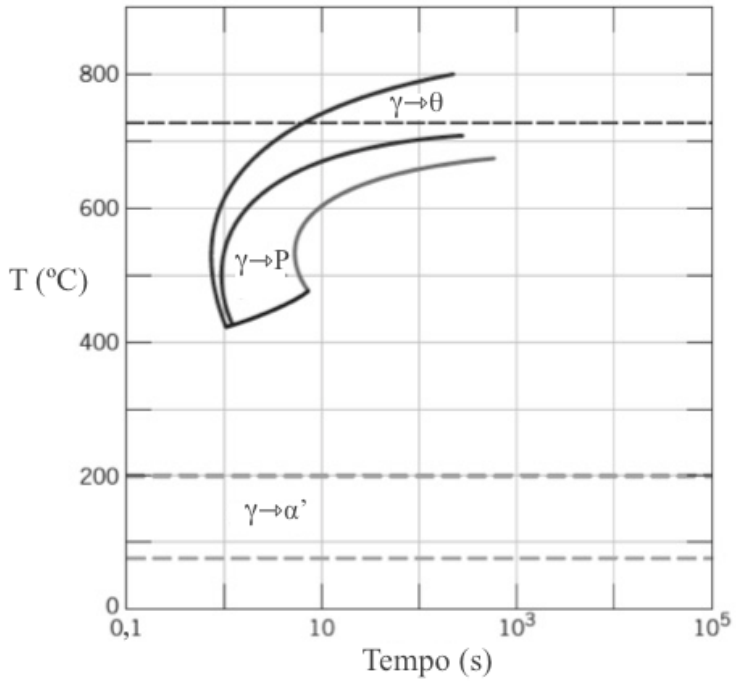


Figura 4.113- Diagrama TRC de um aço com 1,13% de C. Fonte: adaptada de [129].

4.17) Que característica visual de uma microestrutura complexa, constituída de bainita e martensita, nos permite distinguir esses dois microconstituintes utilizando a microscopia óptica?

4.18) Qual é a influência do tamanho de grão austenítico e dos elementos de liga sobre os diagramas de transformação no resfriamento contínuo?

4.19) Okabayashi e Tomita mostraram que a microestrutura contendo ≈25% de bainita e ≈75% de martensita resulta em uma resistência mecânica maior do que na microestrutura 100% martensítica, como mostrado na Figura 4.114. Explique este resultado.

4.20) Discuta o efeito dos seguintes parâmetros sobre a cinética de formação da austenita no aquecimento: a) teor de carbono; b) presença de elementos formadores de carbonetos; c) espaçamento interlamelar da perlita.

4.21) Em termos industriais é muito importante o controle do tamanho de grão dos aços. Quais são os mecanismos mais eficazes para que esse controle seja efetivamente estabelecido? Justifique.

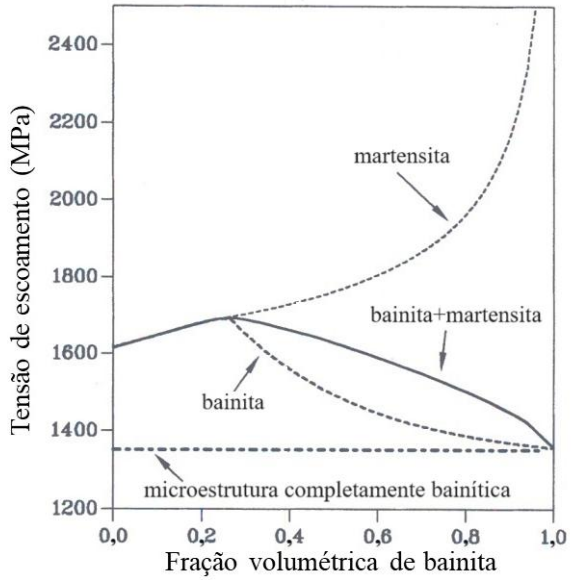


Figura 4.114- Ilustração da contribuição da bainita e da martensita na tensão de escoamento da mistura de bainita + martensita. Fonte: adaptada de [130].

Capítulo 5. Tratamentos Térmicos de Recozimento e Normalização

5.1 INTRODUÇÃO

Os tratamentos térmicos de recozimento e normalização consistem em aquecer a peça de aço até uma dada temperatura, mantendo-a nela por um intervalo de tempo, seguido de resfriamentos a taxas adequadas. Esses tratamentos visam produzir mudanças desejadas nas microestruturas e propriedades do aço, destinando-as a aplicações específicas.

No recozimento, a taxa de resfriamento é muito baixa (usualmente a peça é resfriada dentro do ambiente do forno até a temperatura ambiente) e na normalização a peça é resfriada geralmente ao ar calmo ou um pouco agitado. A Figura 5.1 apresenta um diagrama TRC de um aço eutetoide e sobre ele estão sobrepostas duas leis de resfriamento que representariam um recozimento pleno e uma normalização. Conforme apresentado no Capítulo 4, para o aço em questão, a menor taxa de resfriamento implica em menor super-resfriamento da austenita e maior raio crítico de nucleação. Nesse cenário, como a decomposição da austenita em perlita se dará em maior temperatura, ou seja, com maior energia disponível para difusão, haverá a formação de estruturas lamelares mais espessas, dando origem, portanto, a uma estrutura perlítica grosseira. A maior taxa de resfriamento, representando a normalização, de forma antagônica dará origem a uma estrutura mais refinada.

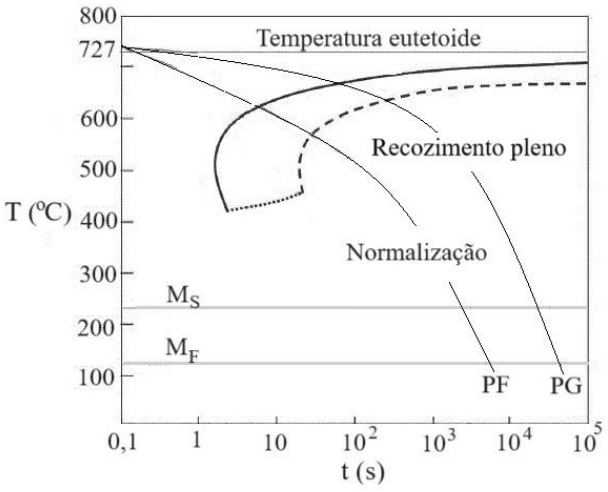


Figura 5.1- Efeito da taxa de resfriamento; diagrama TRC de um aço eutetoide. PF - perlita fina; PG - perlita grossa. Fonte: adaptada de [1].

O recozimento é usado principalmente para amaciar materiais metálicos, mas também para simultaneamente produzir mudanças desejadas em suas microestruturas e propriedades. O propósito de tais mudanças pode ser, mas não é restrito a, para melhorar a usinabilidade, melhorar a conformabilidade, mudar as propriedades mecânicas, elétricas ou magnéticas após

a deformação a frio e/ou aumentar estabilidade dimensional. Dois ou mais dos seguintes objetivos podem ser alcançados ao mesmo tempo: - alívio de tensões após processos, tais como a soldagem e conformação; - induzir amaciamento após a conformação a frio; - alterar as propriedades mecânicas, elétricas ou magnéticas; - produzir reorientação de grãos; - produzir uma microestrutura definitiva homogênea e refinada. Tipicamente, o recozimento resulta na diminuição da resistência mecânica e aumento da ductilidade.

O tratamento térmico de recozimento pode ser classificado em grupos, baseado na temperatura, na transformação de fase que ocorre durante o tratamento e no propósito do tratamento: recozimento pleno (contínuo e isotérmico), para esferoidização, para alívio de tensões, para recristalização e para homogeneização. As faixas aproximadas de temperaturas usadas nos vários tipos de processos de recozimento são mostradas na Figura 5.2.

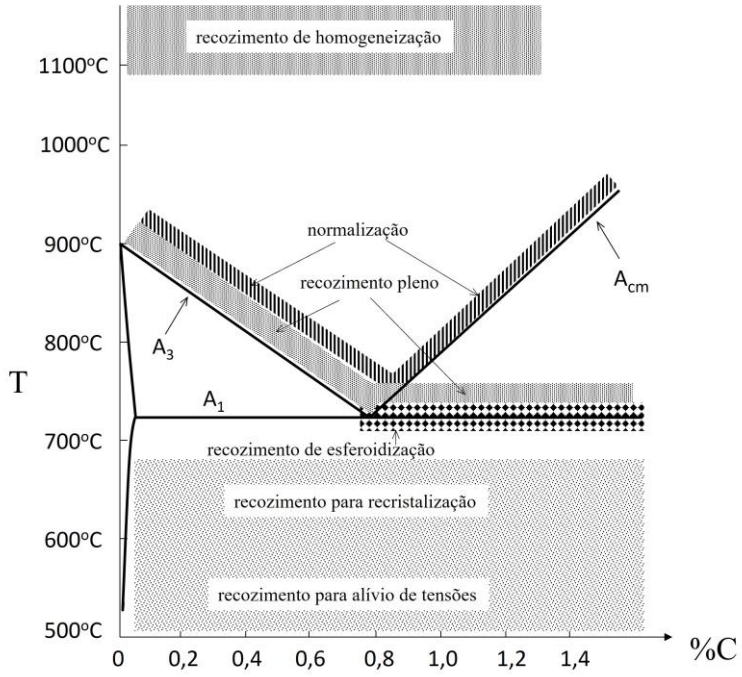


Figura 5.2- Figura esquemática mostrando as faixas aproximadas de temperatura superpostas ao diagrama Fe-C para os vários tipos de tratamentos de recozimento e de normalização aplicados aos aços. Fonte: autor.

Se um aço hipoeutetoide deve ser amaciado pelo recozimento pleno, a temperatura de aquecimento terá que ser maior que a temperatura crítica A_3 (completa austenitização). Mas, para o aço hipereutetoide, a temperatura de recozimento será maior que a temperatura A_1. Para o recozimento para esferoidização a temperatura de aquecimento será menor ou um pouco maior que a temperatura A_1 (depende do processo) e no recozimento para recristalização a temperatura será sempre menor que A_1 (Figura 5.2).

Normalização é um processo de aquecimento do aço a uma temperatura acima da

temperatura crítica A_3 ou A_{cm} (Figura 5.2). A normalização produz um aço com maior resistência mecânica (ocorre um refinamento da microestrutura) e em um menor intervalo de tempo do que pode ser obtido pelo recozimento pleno.

5.2 RECOZIMENTO PLENO OU TOTAL

O recozimento pleno ou total é realizado com o objetivo de restaurar as propriedades alteradas por um tratamento mecânico ou térmico anterior, ou refinar/homogeneizar estruturas brutas de fusão. No recozimento pleno de uma peça de aço existe duas possibilidades mais comuns: o recozimento pleno com resfriamento contínuo e o recozimento pleno com transformação isotérmica. No recozimento pleno contínuo e no recozimento pleno isotérmico o aquecimento do aço ocorre nas mesmas condições: completa austenitização para os aços hipoeutetoides e eutetoides, e austenitização parcial para os aços hipereutetoides.

No caso de aços hipoeutetoides a temperatura de aquecimento é de 30-50ºC acima de Ac_3 (evitar o crescimento exagerado de grão austenítico; Figura 5.3 [2]) e para os aços hipereutetoides a temperatura de aquecimento é em torno de 30-50ºC acima de Ac_1 (entre Ac_1 e Ac_{cm}), o que permite a esferoidização parcial da Fe_3C, ou seja, a quebra da rede de Fe_3C primária, evitando-se a fragilização associada a rede de cementita. A temperatura de aquecimento depende das temperaturas críticas, ou seja, é função da composição química do aço, e o conhecimento das temperaturas Ac_1, Ac_3 e Ac_{cm} do aço é fundamental. O tempo de permanência na temperatura de aquecimento é de aproximadamente 1h para cada 25mm de espessura da peça.

No recozimento pleno contínuo a lenta taxa de resfriamento, ≈50ºC/h, permite obter uma microestrutura próxima à prevista pelo diagrama Fe-Fe_3C. No recozimento pleno isotérmico , após o tempo de permanência na temperatura de aquecimento, o aço é rapidamente resfriado transferindo-o para outro forno ou banho de sal a uma temperatura menor que Ac_1, usualmente entre 600 a 705ºC [3], onde o aço é mantido pelo tempo necessário para a completa transformação da austenita em ferrita + perlita ou perlita ou cementita + perlita, seguido de resfriamento ao ar até a temperatura ambiente.

No recozimento pleno é importante conhecer os diagramas TTT ou TRC do aço (Figura 5.4) para otimizar os tratamentos isotérmico e com resfriamento contínuo, respectivamente. No recozimento pleno com resfriamento contínuo, após a austenita ser transformar completamente em ferrita e perlita, a taxa de resfriamento pode ser aumentada para reduzir o tempo do processo e aumentar a produtividade. O recozimento pleno isotérmico é vantajoso, pois o intervalo de tempo de tratamento térmico é de 4 a 8h, enquanto no recozimento pleno com resfriamento

contínuo o tempo total é de até 30h, mantendo-se a microestrutura e propriedades comparáveis, como mostrado na Tabela 5.1.

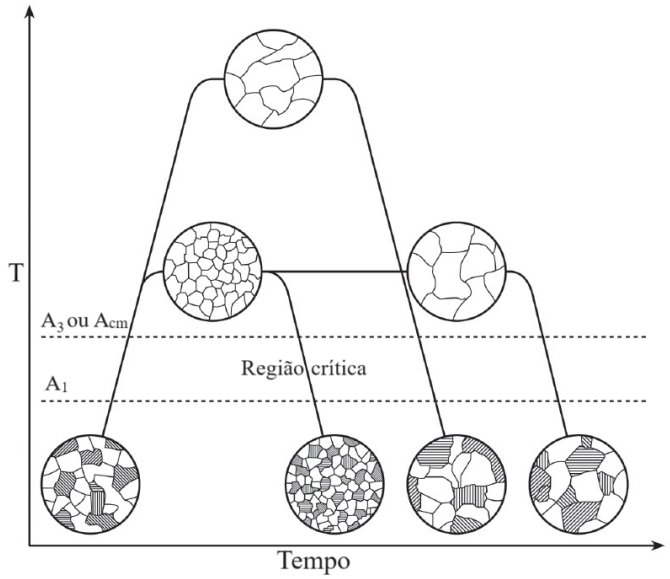


Figura 5.3- Representação esquemática do efeito do tempo e da temperatura de austenitização sobre o tamanho de grão austenítico e microestrutura do aço-carbono; supõe-se que a austenita é homogênea no tamanho de grão e composição química. Fonte: adaptada de [2].

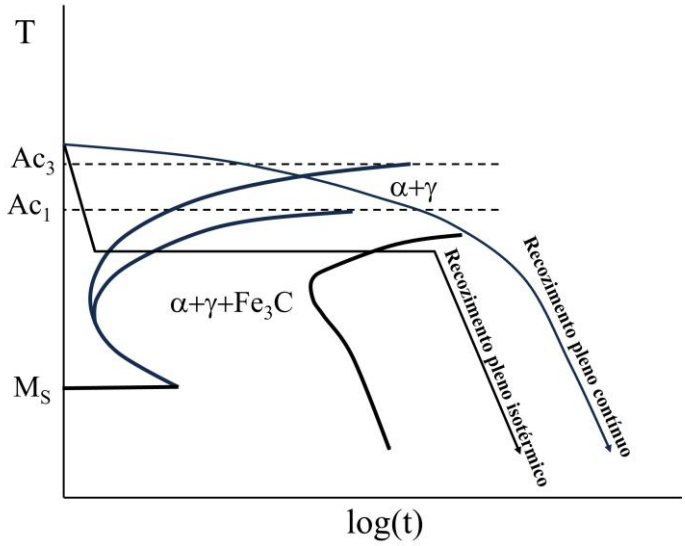


Figura 5.4- Ciclo esquemático em um diagrama TTT de um aço hipoeutetoide para o recozimento pleno e recozimento isotérmico. Fonte: o autor.

A microestrutura de um aço hipoeutetoide recozido consiste em ferrita proeutetoide (grãos poligonais relativamente grandes) e perlita grossa (Figura 5.5a), enquanto ela é completamente perlítica (perlita grossa) em aço eutetoide (Figura 5.5b). A perlita grossa é ideal para melhorar a usinabilidade dos aços de baixo e médio carbono. A microestrutura de um aço hipereutetoide consiste em cementita parcialmente esferoidizada e perlita grossa (Figura 5.6).

Tabela 5.1- Temperaturas e ciclos térmicos recomendados para o recozimento pleno de alguns aços ligados [3].

Aço SAE	Recozimento pleno contínuo					Recozimento pleno isotérmico		
	T_γ (ºC)	T (ºC)		txr (ºC/h)	Tempo (h)	Resfriamento para T (ºC)	Tempo de Permanência (h)	Dureza (HB)
		De	Para					
1340	830	735	610	10	11	320	4,5	183
3140	830	735	650	10	7,5	660	6	187
4340	855	705	565	8,5	16,5	650	8	223
4640	830	715	600	7,6	15	620	8	197
5150	830	705	650	10	5	675	6	201
8660	830	700	655	8,5	8	650	8	229
9850	830	700	645	8,5	6,7	650	8	223

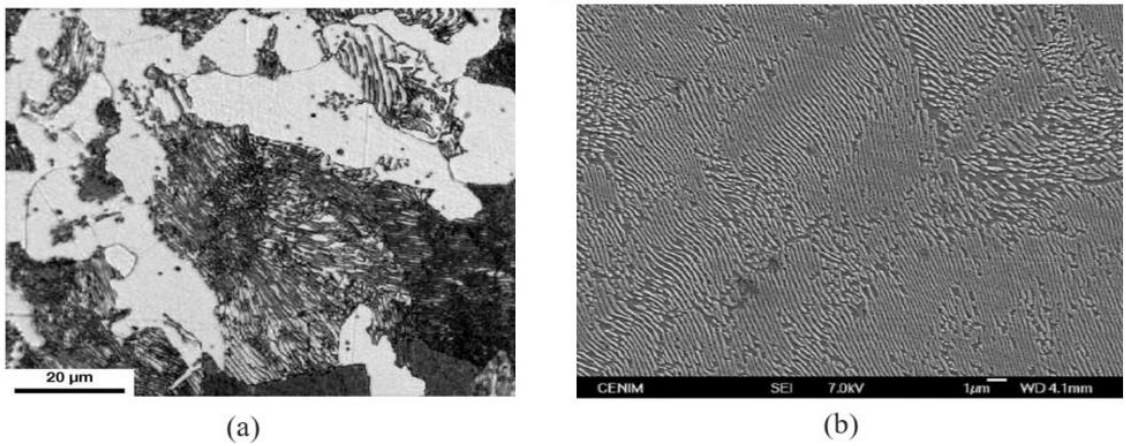


Figura 5.5- a) Microestrutura ferrita-perlita no aço AISI 1045 submetido ao recozimento pleno; microscopia óptica. b) Microestrutura perlítica no aço contendo 0,78% de C, resfriado do campo austenítico a 0,005K/s; microscopia eletrônica de varredura. Ataque nital 2%. Fonte: [2].

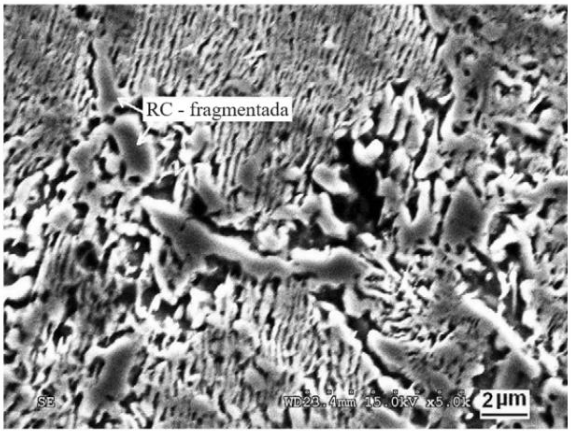


Figura 5.6- Imagem do aço (1,24% em peso de C) submetido ao recozimento pleno (T=894ºC e A_{cm}=844ºC): fragmentação da rede de cementita (RC). Microscopia eletrônica de varredura. Fonte: adaptada de [4].

A taxa de resfriamento após a transformação de fase não é importante, porque ela não tem efeito sobre a microestrutura e dureza. Contudo, é prática comum manter a taxa de resfriamento uniforme bem abaixo de Ar_1 (temperatura de fim de transformação da austenita em perlita) para assegurar um recozimento adequado. Além disso, é importante ter cuidado para evitar a descarbonetação, especialmente no caso do recozimento de aços de alto carbono. O ciclo

prolongado de tratamento térmico, envolvido neste processo, torna-o bastante caro e é uma das principais desvantagens associadas a este processo.

A aplicação do recozimento isotérmico é limitada a peças pequenas, pois peças grandes não podem ser resfriadas rapidamente e uniformemente para a temperatura na qual a transformação ocorre. O recozimento isotérmico é usado extensivamente em aços carbono e aços ligados.

5.3 RECOZIMENTO PARA HOMOGENEIZAÇÃO

O recozimento para homogeneização, também conhecido como recozimento por difusão, é um processo térmico em que lingotes de aço, peças fundidas ou tarugos de forjamento são aquecidos a altas temperaturas por um longo intervalo de tempo (usualmente de 10 a 20h), seguido por um resfriamento lento até a temperatura ambiente. Seu objetivo é eliminar zonas segregadas e obter um aço quimicamente homogêneo como um resultado da difusão dos átomos dos elementos de liga.

A temperatura de recozimento para homogeneização varia usualmente de 1050 a 1200ºC ($T>Ac_3$ para aços hipoeutetoides e $T>Ac_{cm}$ para aços hipereutetoides), mas sempre abaixo da linha *solidus*. O tempo de permanência na temperatura do processo é função da composição química e das dimensões da peça. O aquecimento a altas temperaturas resulta no crescimento do grão austenítico e na formação intensa de carepa.

Na Figura 5.7 é mostrado o efeito do tratamento térmico de homogeneização de 2h a 1250ºC sobre a redução da segregação de Mn em um aço de médio manganês fundido. A segregação interdendrítica de Mn pode ser a causa de heterogeneidade e obtenção de propriedades mecânicas inferiores à desejada.

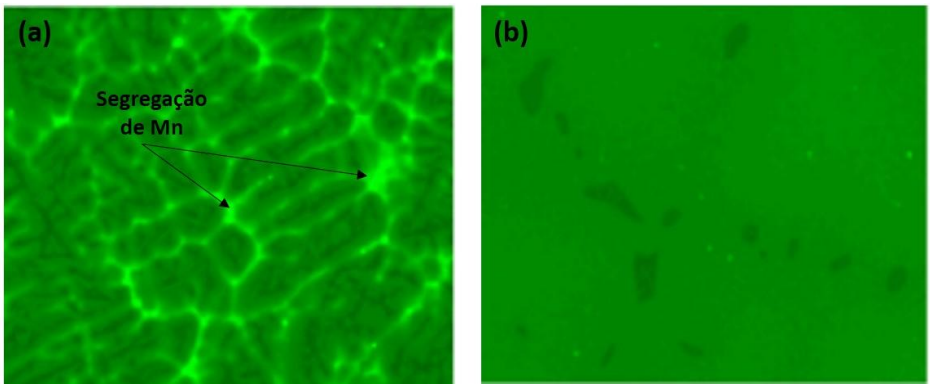


Figura 5.7- Mapas de EDS (espectroscopia por dispersão de elétrons) de Mn ilustrando: a) segregação química interdendrítica de Mn em um aço de médio Mn fundido (Fe-8Mn-4Al-2Si-0,5C-0,07V-0,05Sn; % em peso); b) nível de homogeneização alcançado por meio da aplicação do tratamento de homogeneização de 2h a 1250ºC. Fonte: adaptada de [5].

O recozimento para homogeneização é geralmente empregado nas fases iniciais de

processamento do aço, antes de sua laminação ou forjamento a quente. Essas operações de conformação são realizadas na mesma faixa de temperaturas do recozimento para homogeneização.

5.4 RECOZIMENTO PARA ALÍVIO DE TENSÕES

O recozimento para alívio de tensões ou recozimento subcrítico é um processo que visa reduzir tensões residuais na peça (ou componente), sem mudanças em sua microestrutura e propriedades mecânicas. O tratamento térmico para alívio de tensões envolve o aquecimento uniforme de uma peça, ou parte dela, até uma temperatura adequada abaixo da temperatura crítica Ac_1, mantendo essa temperatura por um certo intervalo de tempo, seguido por um resfriamento uniforme.

As tensões residuais em uma peça podem ser induzidas por:

- ✓ fatores térmicos: tensões térmicas causadas por gradientes de temperaturas dentro da peça (diferença de temperatura entre a superfície e o centro) gerados durante o aquecimento ou resfriamento, que dependem do tamanho da seção transversal da peça e da taxa de aquecimento ou resfriamento;
- ✓ fatores mecânicos: conformação a frio e usinagem intensa;
- ✓ fatores metalúrgicos: mudanças de volume produzida por transformações de fases, ou seja, por mudanças microestruturais.

Essas tensões residuais aparecem frequentemente em peças submetidas a diferentes processamentos térmicos ou mecânicos, tais como: fundição, soldagem, laminação, forjamento, usinagem, dobramento e têmpera. Em processos que envolvem aquecimento, as tensões residuais são usualmente induzidas pela existência simultânea de tensões térmicas e de transformações de fases. Nos aços, as tensões residuais locais podem atingir entre ≈10MPa e valores próximos do limite de escoamento à temperatura ambiente, ou seja, as tensões residuais são tensões elásticas.

As tensões residuais representam um dos principais potenciais para diversos problemas, como a formação de trincas, falta de estabilidade dimensional e uma maior tendência para o componente sofrer fratura frágil, diminuindo a sua vida útil, além de comprometer seu comportamento em serviço.

A prática usual do recozimento para alívio de tensões é um tempo de permanência de 1 a 2h na temperatura de recozimento abaixo da temperatura Ac_1, que depende da composição química do aço, de: 550 a 650ºC para aços carbono ou aços de baixa liga; 595 a 675ºC para aços ferríticos de baixa liga; 600 a 750ºC para aços rápidos para ferramenta; 900 a 1065ºC para

aços de alta liga; 480 a 925ºC para aços austeníticos de alta liga [6,7].

Durante o recozimento para alívio de tensões a uma dada temperatura, o aço sofre deformação plástica localizada (quando a tensão residual excede a tensão de escoamento do material na temperatura de recozimento) ou relaxamento localizado (quando a tensão residual é menor que a tensão de escoamento do material na temperatura de recozimento). O relaxamento localizado está associado ao fenômeno de recuperação, que é um processo ativado termicamente relacionado ao rearranjo de discordâncias em configurações de mais baixa energia, sem qualquer mudança de forma e orientação dos grãos.

Tanto o aquecimento como o resfriamento no processo de recozimento para alívio de tensões devem ser a taxas muito lentas, sobretudo em peças de grandes seções ou grandes conjuntos soldados, para impedir que novas tensões residuais de natureza térmica sejam introduzidas. É boa prática, sempre que possível, permitir que o aço resfrie lentamente até temperaturas mais baixas, após a qual o aço pode ser resfriado ao ar.

O alívio de tensões residuais é um fenômeno tempo-temperatura, tal que similar alívio de tensões residuais pode ser encontrado mantendo a peça por longos períodos a temperaturas mais baixas (Figura 5.8). O efeito tempo-temperatura sobre o alívio de tensões pode ser modelado parametricamente pela equação de Larson-Miller:

$$P=T(\log t + C) \qquad (5.1)$$

onde **T** é a temperatura absoluta, **t** é o tempo em horas e **C** varia de 15 a 25, sendo que o valor geralmente utilizado em cálculos é C=20. Por exemplo, se o grau de alívio de tensões desejado é encontrado em 6h a 866K (593ºC), o parâmetro Larson-Miller é $P=17{,}99\times10^3$K. Se é desejado encontrar o mesmo grau de alívio de tensões em 1h, a temperatura de recozimento deve ser ≈899K=626ºC.

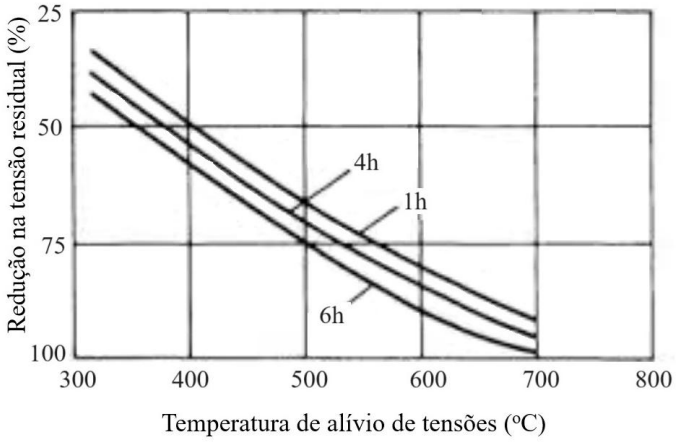


Figura 5.8- Tensão residual como uma função da temperatura de recozimento para alívio de tensões e do tempo para o aço HY-100 (composição típica: Fe-0,15C-0,26Mn-0,23Si-2,65Ni-1,55Cr-0,38Mo-0,050Al-0,014P-0,013S; % em peso). Fonte: adaptada de [3].

O recozimento para alívio de tensões é um dos mais comuns processos de tratamentos térmicos usados na fabricação de molas de compressão, molas de torção, molas planas e aros de fixação. Para um dado material da mola, com uma certa resistência e qualidade superficial, a tensão residual é a variável chave que influencia a resistência à fadiga.

5.5 RECOZIMENTO PARA ESFEROIDIZAÇÃO

A esferoidização é um processo aplicado usualmente aos aços de médio e alto teor de carbono, com o objetivo de obter uma microestrutura composta por partículas aproximadamente esféricas de cementita em matriz ferrítica. Microestruturas esferoidizadas são as mais estáveis do aço e são desejáveis quando é requerida: - máxima ductilidade e mínima dureza em aços de baixo e médio carbono; - máxima usinabilidade, como nos aços de alto carbono e aços para ferramentas.

A redução da dureza e do limite de resistência à tração e o aumento da ductilidade estão associadas à ductilidade da matriz ferrítica contínua com carbonetos grosseiros e dispersos, que oferecem pequena resistência à deformação. No entanto, a ductilidade e dureza de microestruturas esferoidizadas depende da fração volumétrica das partículas de carboneto, do seu tamanho e do espaçamento entre elas. Além disso, essas propriedades também variam em função da concentração de carbono no aço e das condições de tratamento térmico usadas para produzir a microestrutura esferoidizada.

A esferoidização é convencionalmente alcançada por recozimentos prolongados a temperaturas que dependem do tipo de aço e das propriedades mecânicas desejadas. O grau de esferoidização depende da temperatura de tratamento térmico e do tempo de permanência nessa temperatura. O processo pode ser completado em tempos curtos aumentando a temperatura de tratamento, mas com altas temperaturas de recozimento as partículas de carbonetos dissolvidos podem reaparecer como lamelas durante o resfriamento.

Vários métodos estão disponíveis para se obter a microestrutura esferoidizada e em todos eles baixas temperaturas de recozimento são essenciais. O método mais simples é o **recozimento subcrítico**. Nesse processo o aço é aquecido a uma temperatura de 10 a 30ºC abaixo de Ac_1 e mantido na temperatura de recozimento por um longo intervalo de tempo (de 20 a 40h para a efetiva esferoidização), sem transformações de fases (Figura 5.9a). Uma temperatura de recozimento mais próxima de Ac_1 resulta em uma estrutura esferoidizada com partículas de carbonetos grandes e com menor dureza (Figura 5.10a). Se o recozimento ocorre em uma temperatura significativamente menor do que Ac_1, uma estrutura com carbonetos menores e mais dura será obtida (Figura 5.10b).

Um outro método de esferoidização é o **recozimento pendular**, em que o aço é submetido a aquecimentos e resfriamentos alternados entre temperaturas acima e abaixo (±5ºC) da temperatura Ac_1 (Figura 5.9b). O resfriamento posterior deve ser lento. Aumentando a temperatura acima de Ac_1 facilita a dissolução da cementita lamelar e no subsequente resfriamento abaixo de Ac_1 o processo de dissolução é interrompido e as partes de cementita quebradas coalescem mais facilmente e rapidamente. O número de ciclos para a efetiva esferoidização deve ser até 4. O recozimento pendular acelera a transformação da cementita lamelar em globular.

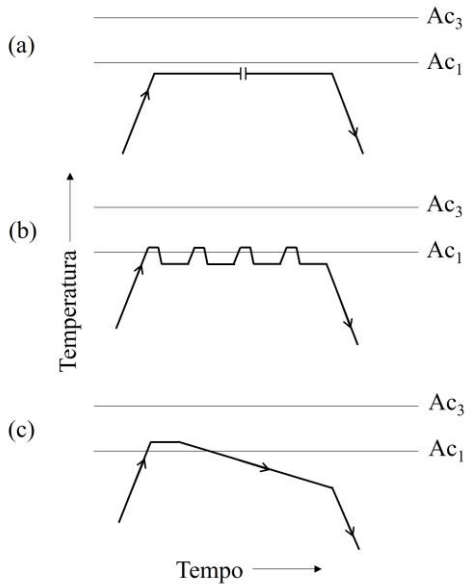


Figura 5.9- Ilustração esquemática de alguns métodos de esferoidização. Fonte: autor.

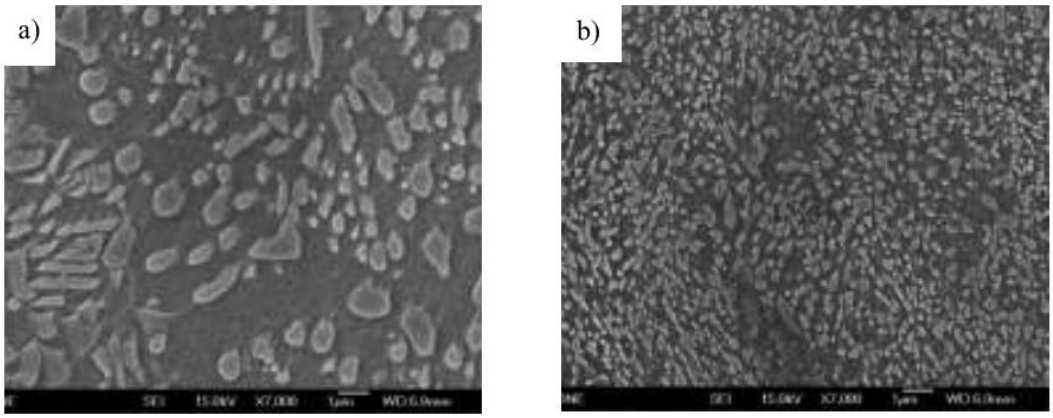


Figura 5.10- Microestruturas das amostras do aço Fe-0,57C-0,29Si-0,77Mn-0,46Cr (% em peso) recozidas por 6h nas temperaturas: a) 720ºC; b) 630ºC. Fonte: [8].

No recozimento subcrítico, a transição morfológica da cementita ocorre na ausência de qualquer transformação de fase e é um processo mais eficiente para aços hipoeutetoides, enquanto para aços hipereutetoides a mudança morfológica é encontrada com maior segurança

usando o recozimento intercrítico ou o recozimento pendular. Quando o aço a esferoidizar é hipereutetoide, o recozimento de esferoidização pode ser precedido do tratamento térmico de normalização para eliminar a formação da rede de cementita proeutetoide.

Um método esferoidização frequentemente usado (**recozimento intercrítico)** consiste em aquecer o aço a uma temperatura de 10 a 30ºC acima de Ac_1, permanecendo nesta temperatura por determinado intervalo de tempo, sendo posteriormente resfriado no forno (Figura 5.9c). Durante o resfriamento o carbono dissolvido na austenita precipitará como esferoides de carbonetos.

Pode-se obter a morfologia globular da cementita a partir estrutura essencialmente perlítica, por meio do aquecimento por determinado intervalo tempo próximo à temperatura crítica Ac_1 (em torno de 700°C), com subsequente resfriamento lento. O processo levará dezenas de horas para se completar. Entretanto, microestruturas bainíticas já apresentam carbonetos na forma de partículas isoladas, tornando a esferoidização mais rápida. A microestrutura inicial que apresenta a maior taxa de esferoidização é a martensita, pois a condição metaestável da martensita acelera o processo de precipitação, esferoidização e coalescimento (Figura 5.11).

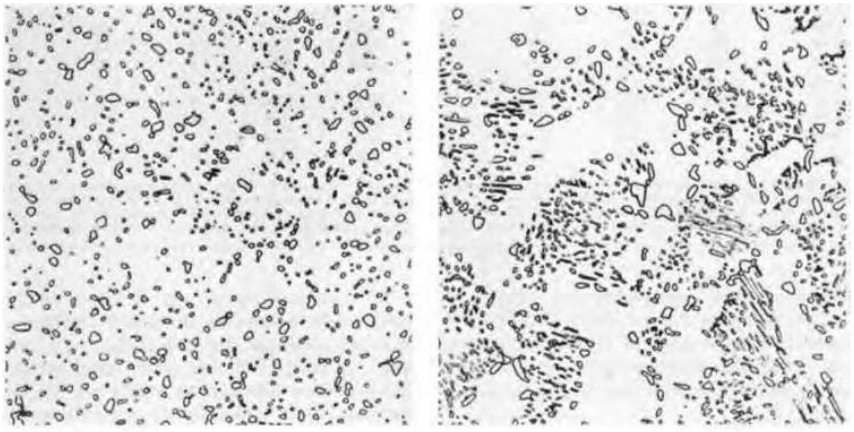


Figura 5.11- Efeito da microestrutura prévia sobre a esferoidização do aço 1040 a 700ºC por 21h. a) Iniciando de uma microestrutura martensítica. b) Iniciando de uma microestrutura ferrita-perlita obtida por recozimento pleno. Ataque: picral 4% + nital 2%. Ampliação de 1000X. Fonte: [3].

A força motriz termodinâmica para o processo de esferoidização é a redução da energia superficial associada com as interfaces da cementita. A cementita lamelar presente na perlita tem uma razão superfície/volume muito grande e, portanto, uma elevada energia superficial. A fim de reduzir essa energia, as lamelas de cementita se quebram em pequenas partículas que são aproximadamente esféricas. As partículas esféricas têm a menor razão superfície/volume relativa a outras possíveis formas para as partículas. Assim, as microestruturas esferoidizadas são as mais estáveis que podem ser produzidas em aços. O processo de esferoidização, que é

dependente da difusão, inicia em uma estrutura aquecida a temperaturas altas e por tempos longos para permitir a formação de partículas esféricas.

O mecanismo de esferoidização da perlita, pelo aquecimento de uma estrutura perlítica a uma temperatura logo abaixo de Ac_1 e mantida por períodos de tempos prolongados, envolve:

- ✓ a fragmentação das lamelas de cementita que se transformam em partículas aproximadamente esféricas, aumentando o número de partículas isoladas de cementita;
- ✓ crescimento (coalescimento) das partículas esféricas maiores em função do tempo e da temperatura devido a redução da energia superficial, com consequente diminuição do número de partículas esferoidizadas e aumento da distância entre elas.

A taxa de esferoidização está diretamente relacionada com a difusão do carbono na ferrita e ela decresce com o crescimento do tamanho médio da partícula de cementita. Elementos de liga formadores de carbonetos, tais como: Mo, Cr e V, diminuem a taxa do processo de esferoidização.

O espaçamento interlamelar da perlita afeta a cinética de esferoidização, como mostrado para o aço Fe-0,74C-0,71Si (% em peso) na Figura 5.12. Para um espaçamento interlamelar grande (perlita grossa) a completa esferoidização demanda centenas de horas de tratamento térmico de recozimento subcrítico.

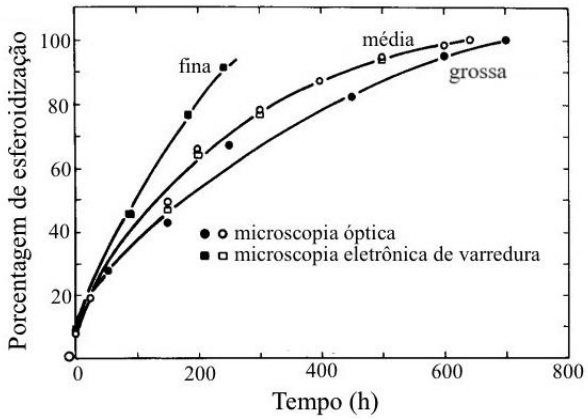


Figura 5.12- Porcentagem volumétrica de esferoidização como uma função do tempo de recozimento a 700ºC da perlita fina, média e grossa em um aço contendo Fe-0,74C-0,71Si (% em peso). Fonte: adaptada de [9].

No tratamento térmico de esferoidização subcrítico o grau de esferoidização aumenta, se a estrutura é previamente deformada a frio. Na Figura 5.13 é mostrada a relação entre o grau ou porcentagem de esferoidização em função do tempo de permanência na temperatura de recozimento de 720ºC para o aço 50CrV4 (Ac_1=740ºC e Ac_3=790ºC). Observa-se que uma mais severa deformação por laminação a frio acelera o processo de esferoidização.

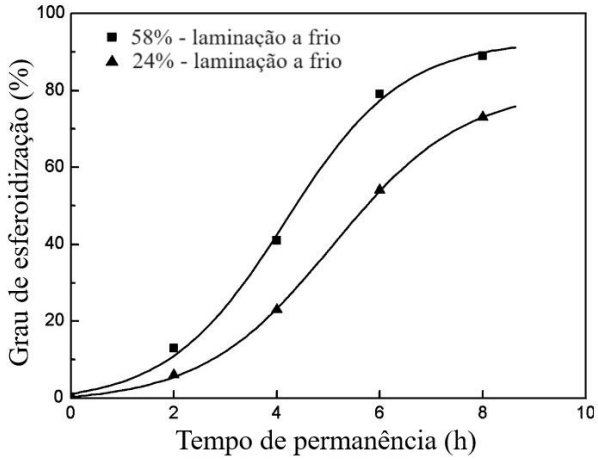


Figura 5.13- Relação do grau de esferoidização com o tempo de recozimento a 720ºC para o aço 50CrV4 (Fe-0,543C-0,23Si-0,827Mn-1,012Cr-0,137V-0,019Al-0,011P-0,001S; % em peso). Fonte: adaptada de [10].

5.6 RECOZIMENTO PARA RECRISTALIZAÇÃO

5.6.1 Introdução

Normalmente, os materiais metálicos são deformados plasticamente a frio (temperatura ambiente) visando mudar a sua forma, o que leva a um aumento da energia interna armazenada. Esse aumento da energia armazenada é estruturalmente associado com o acúmulo de descontinuidades no reticulado (discordâncias, interfaces e defeitos pontuais) e um material contendo esses defeitos é termodinamicamente instável. Embora a termodinâmica indique que os defeitos deveriam desaparecer espontaneamente, na prática os mecanismos atômicos são frequentemente muito lentos a baixas temperaturas, resultando que as estruturas de defeitos instáveis são retidas após a deformação.

Se o material é subsequentemente aquecido a altas temperaturas ($<Ac_1$), processos ativados termicamente, como a difusão no estado sólido, reduzem a energia armazenada por meios de mecanismos que rearranjam e aniquilam os defeitos cristalinos. As principais mudanças são: 1) reação de defeitos levando à sua diminuição; 2) aniquilação de discordâncias de sinais opostos; 3) rearranjo de discordâncias em configurações de mais baixa energia; 4) formação de contornos de baixo ângulo; 5) absorção de defeitos pontuais e discordâncias pela migração de contornos de alto ângulo; 6) redução da energia de contorno de grão total. As mudanças estruturais 1), 2), 3) e 4) são classificadas como recuperação e as modificações estruturais 5) e 6) são classificadas como recristalização e crescimento de grão, respectivamente. Essa classificação é aproximada, pois a superposição de alguns processos é um fenômeno comum durante o tratamento térmico de uma peça de aço.

O recozimento do material encruado tem por finalidade alterar sua microestrutura e, consequentemente, as suas propriedades mecânicas e físicas. Essas alterações se devem,

principalmente, à diminuição da densidade de discordâncias associada à redução da energia armazenada durante os processos de recuperação e/ou recristalização.

A **recuperação** pode ser definida como todo o processo que ocorre no recozimento sem envolver a migração de contornos de alto ângulo (desorientação maior que 10-15º); na recuperação não há uma mudança óbvia na microestrutura óptica. A **recristalização ou recristalização primária** é o desenvolvimento de uma nova estrutura de grãos livres de deformação a partir de um material previamente deformado, associada à formação e migração de contornos de alto ângulo impulsionada pela energia de deformação armazenada. O **crescimento de grão** é definido como o processo que envolve a migração de contornos de grãos, quando a força motriz para a migração é somente a redução da área de contorno de grão por unidade de volume (crescimento de grão normal). Na **recristalização secundária** ocorre o crescimento anormal ou descontínuo de grãos, em que poucos grãos grandes crescem às expensas dos grãos menores. Esses processos são mostrados esquematicamente na Figura 5.14.

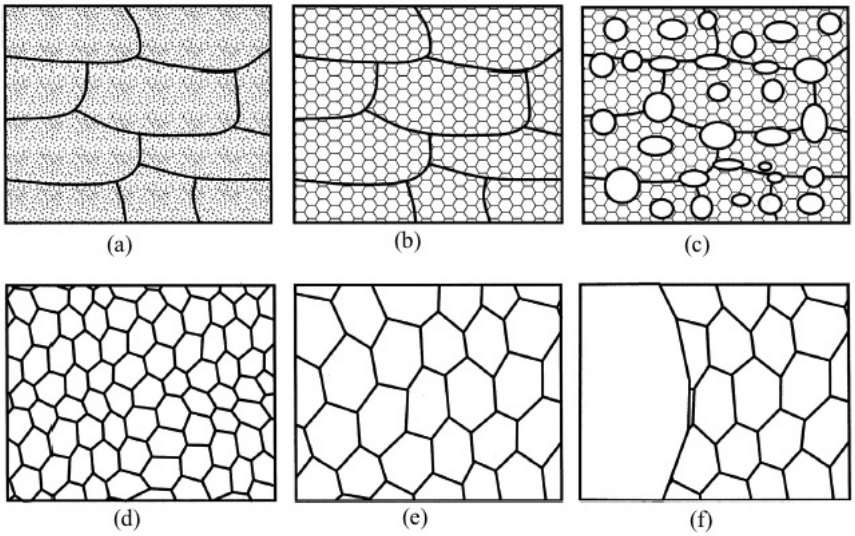


Figura 5.14- Diagrama esquemático dos principais processos no recozimento: a) estado deformado; b) recuperação; c) recristalização parcial; d) microestrutura completamente recristalizada; e) crescimento de grão; f) recristalização secundária. Fonte: [11].

A maioria dos materiais metálicos são normalmente deformados a quente em alguma etapa de sua fabricação para a produção de chapas, tubos etc. Nesses processos ocorrem variações estruturais simultâneas, como encruamento, recuperação e recristalização. Os processos de recuperação e recristalização, quando ocorrem durante a deformação, são denominados **recuperação dinâmica** e **recristalização dinâmica**, respectivamente.

5.6.2 O estado deformado

Durante a deformação plástica a frio (por laminação, trefilação, extrusão etc.) a

microestrutura do metal sofre mudanças. O efeito da deformação em alongar grãos é acompanhada pelo: - aumento na área superficial dos grãos por unidade de volume; - aumento na densidade de discordâncias que são geradas continuamente durante a deformação e passam a interagir entre si levando à formação de subestruturas mais complexas; - aumento na concentração de defeitos pontuais: lacunas e intersticiais.

A maior parte da energia gasta na deformação plástica a frio se desprende na forma de calor, mas uma fração finita, entre 2 e 10% da energia utilizada na deformação, é armazenada no metal como energia de deformação associada com as várias descontinuidades criadas pela deformação. Exceto pela pequena contribuição dos defeitos pontuais, a soma da energia de todas as discordâncias e das novas interfaces representa a **energia de deformação armazenada**, sendo a densidade de discordâncias a parcela dominante. A quantidade de energia armazenada aumenta com o aumento da quantidade de deformação e com o abaixamento da temperatura de deformação. A energia de deformação armazenada no material é a **força motriz para os processos de recuperação e recristalização**.

O metal recozido pode ter densidade de discordâncias da ordem de 10^{10} a $10^{12}m^{-2}$, enquanto o metal deformado a frio pode ter uma densidade de discordâncias da ordem de $10^{16}m^{-2}$. Assim, a deformação plástica a frio é capaz de aumentar a densidade de discordâncias em um metal por um fator muito grande: 10^4 a 10^6. Nas Figuras 5.15a e 5.15b são mostradas as microestruturas de componentes de aço inoxidável deformadas a frio de 2% e 10%, respectivamente, obtidas por microscopia eletrônica de transmissão. Observa-se que a densidade de discordâncias aumenta com o aumento da quantidade de deformação.

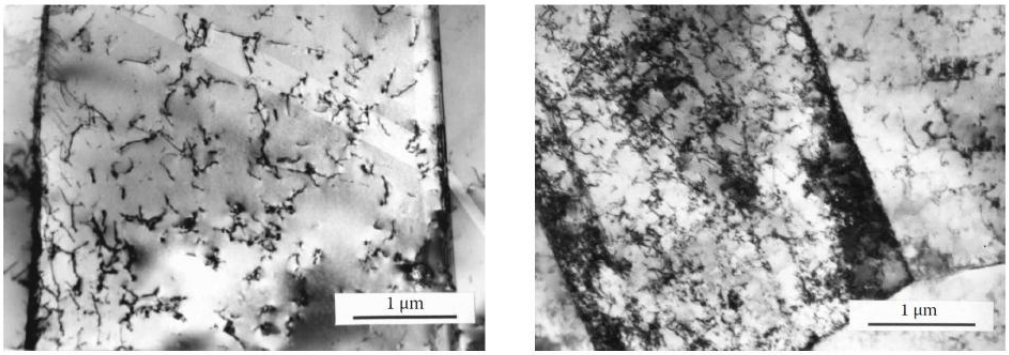
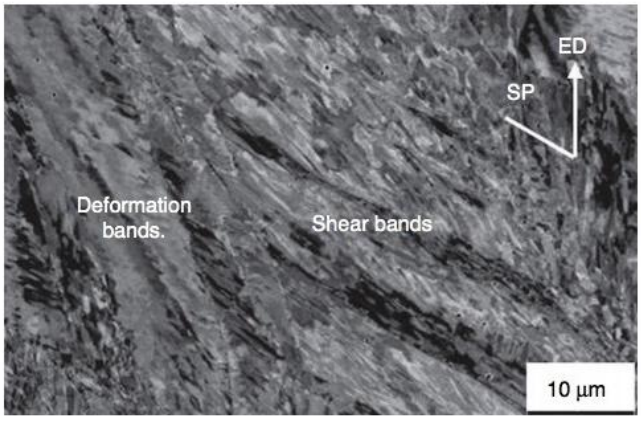


Figura 5.15- Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão mostrando a estrutura de discordâncias em amostras do aço austenítico Fe-18Cr-9Ni (% em peso) deformadas a frio de: a) 2% e b) 10%. Fonte: [12].

É importante destacar que a deformação plástica homogênea de um metal é dificilmente obtida na prática e normalmente observa-se uma distribuição heterogênea de estruturas de discordâncias dentro do mesmo grão e de um grão para o outro. As **heterogeneidades de**

deformação são regiões que apresentam maior densidade de defeitos cristalinos e, geralmente, exibem maiores diferenças de orientação cristalográfica que a encontrada na vizinhança. Consequentemente, essas regiões são locais preferenciais para a nucleação de novos grãos durante a recristalização. Exemplos heterogeneidades microestruturais incluem as bandas de deformação, bandas de transição, bandas de cisalhamento e as microbandas, entre outras. Na Figura 5.16 são mostradas algumas dessas heterogeneidades microestruturais em uma amostra de um aço livre de intersticiais ("*interstitial free steel*") deformado a frio por extrusão.



Deformation bands - bandas de deformação
Shear bands - bandas de cisalhamento

Figura 5.16- Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução de uma amostra de aço livre de intersticiais deformado a frio por extrusão. Fonte: [13].

5.6.3 Recuperação

A recuperação pode ser definida como a restauração de propriedades físicas do metal deformado a frio sem qualquer mudança observável na microestrutura por microscopia óptica. A força motriz para esse processo é a diminuição da energia de deformação armazenada. A recuperação é o estágio inicial do ciclo de recozimento que antecede a recristalização.

A baixas temperaturas de recozimento, acima de $0{,}2T_F$ (T_F é a temperatura absoluta de fusão), ocorrerá a aniquilação das lacunas que foram geradas durante a deformação a frio. Isso se dará pela migração delas para as discordâncias, contornos de grãos ou interfaces, resultando no aumento da condutividade elétrica do metal. A uma temperatura de recozimento maior os fenômenos predominantes serão a aniquilação das discordâncias de sinais opostos e rearranjo de discordâncias em configurações mais estáveis.

Se, como mostrado na Figura 5.17a, um número desigual de discordâncias positivas e negativas são produzidas durante a deformação, o excesso não pode ser removido por aniquilação (Figura 5.17b). No recozimento, o excesso de discordâncias será rearranjado em

configurações de mais baixa energia formando contornos de baixo ângulo (contornos que separam grãos com diferença de orientação cristalográfica menor que 10º). O caso mais simples é mostrado na Figura 5.17c, cuja estrutura pode ser produzida flexionando um monocristal e esse mecanismo é frequentemente conhecido como **poligonização**.

No caso de um material policristalino submetido a grandes deformações, as estruturas de discordâncias produzidas na deformação e subsequente recozimento são mais complexas. As discordâncias tendem a formar redes bidimensionais.

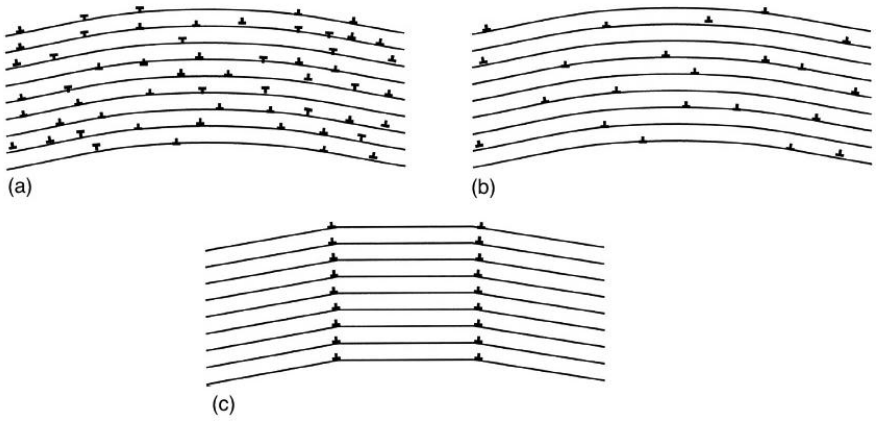


Figura 5.17- Fenômeno da recuperação por poligonização de um cristal flexionado contendo discordâncias em cunha: a) como deformado; b) após a aniquilação de discordâncias; c) formação de contornos de baixo ângulo. Fonte: [11].

A Figura 5.18 ilustra esquematicamente, por meio de linhas pretas, a evolução da subestrutura de discordâncias durante a recuperação de um grão de ferrita. Nela, a escala temporal crescente evolui de (A) para (D). Nota-se que em (A), material apenas deformado, há uma elevada densidade de discordâncias, formando um emaranhado de descontinuidades. Com a evolução temporal da recuperação, nota-se a aniquilação de discordâncias de sinais contrários e o início da poligonização em (B). Na sequência da recuperação, discordâncias de mesmo sinal alinhadas umas às outras formam interfaces de baixo ângulo entre diferentes porções de um mesmo grão original de ferrita. A cada porção desta, atribui-se a terminologia de subgrão.

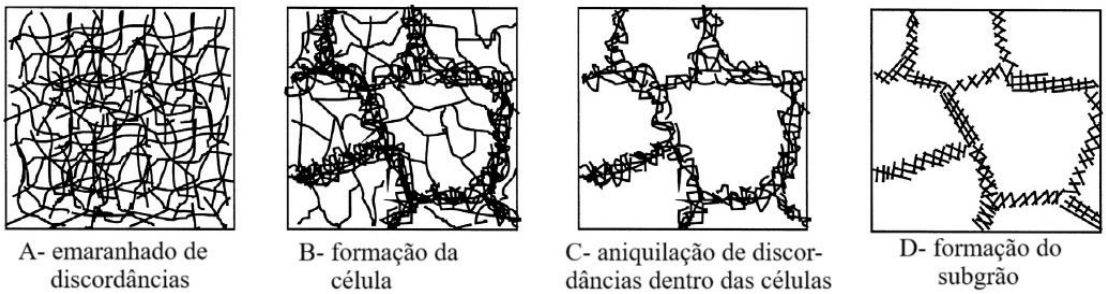


Figura 5.18- Figura esquemática ilustrando a evolução da distribuição de discordâncias em um grão de ferrita durante a etapa de recuperação. Fonte: adaptada de [11].

A Figura 5.19 apresenta uma micrografia eletrônica de transmissão destacando alguns subgrãos e células. As paredes das células têm uma maior densidade de discordâncias do que o seu interior e os subgrãos praticamente não apresentam discordâncias em seu interior. O tamanho médio das células é de aproximadamente 400nm.

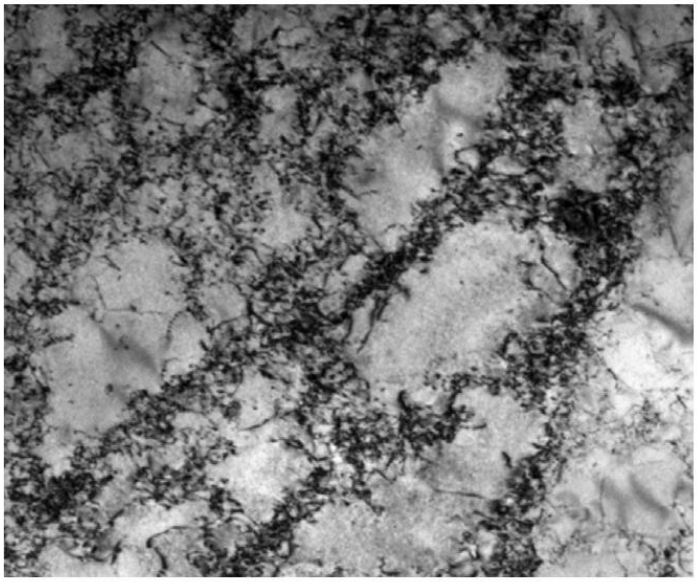


Figura 5.19- Micrografia eletrônica de transmissão ilustrando células e subgrãos formados em uma amostra de aço inoxidável durante a etapa de recuperação. Fonte: [14]

5.6.4 Recristalização

A recristalização pode ser definida como a nucleação e crescimento de grãos livres de deformação na matriz do metal deformado a frio e a força motriz para que ocorra a recristalização é a energia armazenada na deformação. Grãos deformados a frio com alta densidade de discordâncias são substituídos por novos grãos com uma densidade de discordâncias bem menor. A recristalização é considerada completa quando esses novos grãos crescem até se tocarem e as propriedades mecânicas do metal recristalizado se aproxima daquelas do metal antes da deformação a frio. A recristalização é um processo irreversível.

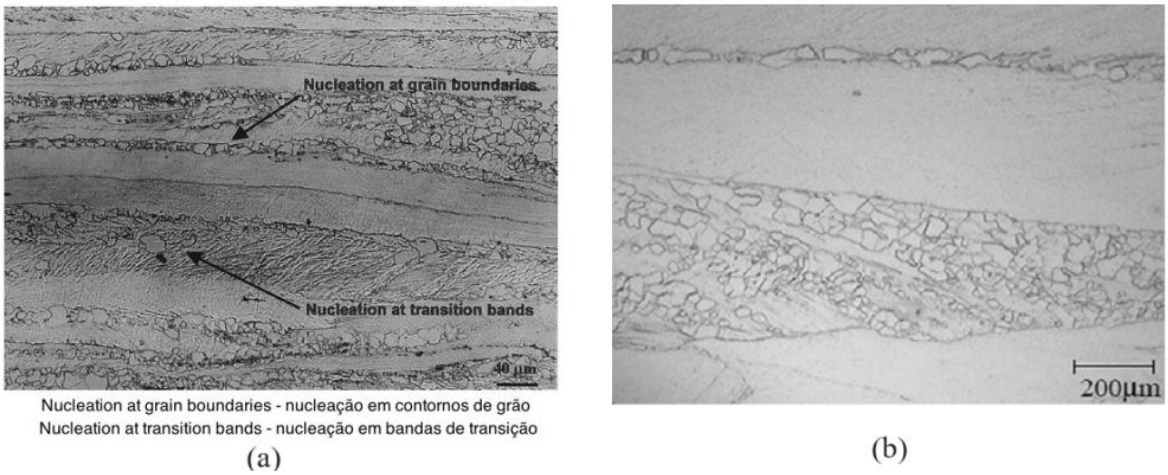
A recuperação está incluída em todos os processos de recozimento e ocorre antes do aparecimento dos grãos recristalizados. Nos estágios iniciais da recristalização a recuperação e a recristalização ocorrem simultaneamente. A energia armazenada por unidade de volume do material não recristalizado é continuamente reduzida devido aos processos de recuperação concorrentes, que retarda a recristalização.

Observações experimentais de cinética de recristalização mostram a existência de tempos de incubação e a evolução sigmoidal da fração transformada em função do tempo no recozimento isotérmico. Estes comportamentos são característicos das transformações que

ocorrem por **nucleação e crescimento**. Entretanto, experimentos têm demonstrado que a teoria clássica da nucleação não é aplicável ao caso da recristalização de metais, devido à baixa força motriz para a transformação quando comparada aos valores de força motriz para a transformação alotrópica e precipitação no estado sólido.

Logo, a **nucleação ou início da recristalização** envolve mecanismos de rearranjo de discordâncias por processos de recuperação, de modo a formar uma região com baixa densidade de defeitos (subgrão) associada a um contorno de alto ângulo com alta mobilidade e, portanto, capaz de migrar rapidamente sobre a matriz encruada.

A nucleação da recristalização ocorre preferencialmente nas heterogeneidades da microestrutura deformada. As heterogeneidades podem estar associadas com características microestruturais pré-existentes, tais como: contornos de grãos, bandas de transição (Figura 5.20a), bandas de cisalhamento (Figura 5.20b) ou partículas de segunda fase.



Nucleation at grain boundaries - nucleação em contornos de grão
Nucleation at transition bands - nucleação em bandas de transição

(a) (b)

Figura 5.20- a) Núcleos de recristalização em uma amostra de aço com 1,25%Si recozida a 580ºC por 5min, após a deformação a frio. Fonte: [15]. b) Recristalização iniciando preferencialmente em bandas de cisalhamento em um aço de grão não orientado (Fe-3,0%Si-0,004%C-0,55%Mn; % em peso), recozido a 700ºC por 30s. Microscopia óptica. Fonte: [16].

a) Cinética de recristalização

É conveniente dividir a recristalização primária em dois regimes, nucleação (corresponde ao aparecimento dos novos grãos na microestrutura) e crescimento (durante o qual os novos grãos substituem o material deformado). Embora esses dois eventos ocorram consecutivamente para qualquer grão em particular, tanto a nucleação quanto o crescimento podem ocorrer em qualquer tempo ao longo da amostra.

A cinética da recristalização pode ser descrita de forma similar a uma transformação de fase que ocorre por nucleação e crescimento. As curvas de **recristalização isotérmica** têm tipicamente a forma sigmoidal e a teoria formal da cinética de recristalização pode ser descrita

pelo modelo Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov [17]. A fração recristalizada em função do tempo, para um recozimento isotérmico, é dada pela equação:

$$f = 1 - \exp(-K\, t^n) \tag{5.2}$$

onde **n** é denominado expoente de Avrami e **k** depende das taxas de nucleação e crescimento.

A heterogeneidade microestrutural observada desde os primeiros estágios da recristalização dificulta a medição da fração recristalizada pelos métodos estereológicos convencionais e a determinação da cinética do processo. Experimentalmente observou-se uma grande correlação entre o amaciamento (diminuição da dureza) e a recristalização observada no material durante o recozimento. Assim, a fração recristalizada pode ser determinada a partir dos valores experimentais de dureza do material recristalizado e da matriz deformada:

$$f = \frac{H_{f=0} - H_f}{H_{f=0} - H_{f=1}} \tag{5.3}$$

onde $H_{f=0}$, H_f e $H_{f=1}$ são as durezas da matriz deformada, do material com fração recristalizada **f** e do material 100% recristalizado, respectivamente.

A Figura 5.21 ilustra, esquematicamente, uma curva de amaciamento para uma chapa de aço previamente submetida a um certo nível de deformação a frio e posteriormente submetida a tratamento térmico de recozimento de recristalização. Experimentos para este fim, usualmente são realizados por meio da cuidadosa retirada de amostras da chapa (sem induzir deformações extras) e submissão de cada uma a um diferente intervalo de tempo de tratamento térmico de recozimento de recristalização na mesma temperatura. Em seguida, a dureza média de cada uma é medida e a curva de amaciamento é obtida. A partir dela, para cada instante de tempo, aplica-se a Equação 5.3 para determinação da fração recristalizada, sendo possível obter o gráfico de fração recristalizada em função do tempo, onde o ajuste da Equação 5.2 pode ser feito e as constantes K e n, para o nível de deformação aplicado e para a temperatura de recozimento avaliada, podem ser determinadas.

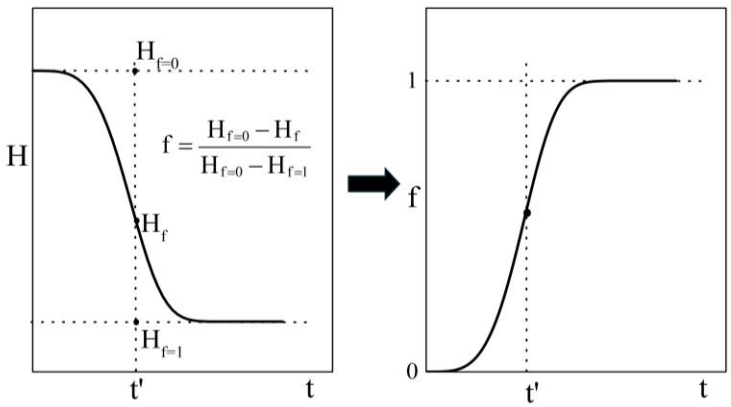


Figura 5.21- Figura esquemática ilustrando a obtenção da curva de fração recristalizada em função do tempo a partir da curva de amaciamento de um aço previamente deformado a frio. Fonte: autor.

b) Temperatura de recristalização

A temperatura de recristalização, T_{rec}, é definida como a temperatura na qual um dado metal, com uma certa quantidade de deformação a frio, recristalizará completamente em um tempo específico, usualmente 1h. Por razões práticas, considera-se que o material estará completamente recristalizado quando a fração recristalizada for igual a 95%. Algumas vezes 50% da fração recristalizada em 1h de recozimento é também usada na definição de T_{rec}.

A temperatura requerida para a recristalização não é exata, pois ela depende da composição química da liga e, em particular, da quantidade de deformação a frio a que o material foi submetido (grau de deformação). Temperaturas de recristalização para metais de pureza comercial estão no intervalo de 0,3 a 0,5 de sua temperatura absoluta de fusão.

c) Fatores que afetam a recristalização

Os principais fatores que afetam a cinética de recristalização são: composição química do aço, temperatura e tempo de recozimento, quantidade de deformação a frio (grau de deformação), tamanho de grão original, temperatura de deformação.

Observa-se que para amostras de um mesmo aço (composição química fixa), submetidas ao mesmo nível de deformação a frio (grau de deformação fixo), o tempo no qual a completa recristalização ocorre diminui quando a temperatura de recozimento aumenta (Figura 5.22). Isso decorre do fato de que os mecanismos microscópicos que controlam a recristalização são termicamente ativados (dependem de difusão atômica).

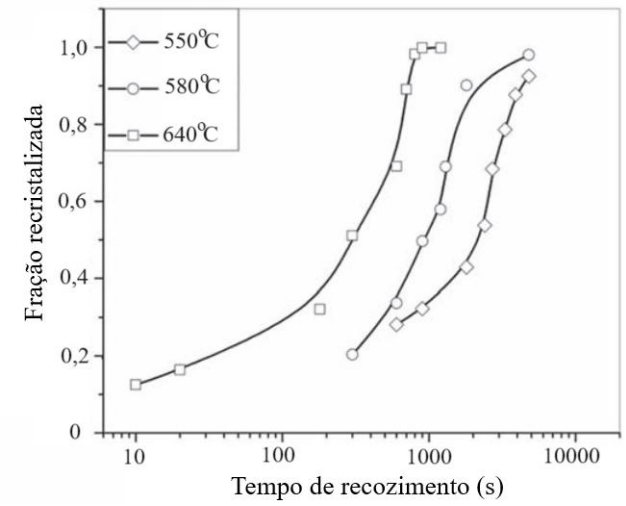


Figura 5.22- Fração recristalizada em função do tempo de recozimento para o aço (Fe-0,003C-0,007N-0,01S-0,0025Ti-0,195Mn-0,002Si-0,023Cr-0,009P; % em peso) deformado a frio de 80%. Fonte: adaptada de [18].

O grau de deformação a frio também tem significativo efeito sobre a taxa de recristalização, pois o nível de deformação altera a quantidade de energia armazenada no aço. Para amostras de

uma mesma liga (composição química fixa), quando o grau de deformação a frio aumenta, a completa recristalização ocorre a temperaturas mais baixas (menor temperatura de recristalização) e em tempos de recozimento mais curtos, com período de incubação menor (Figura 5.23).

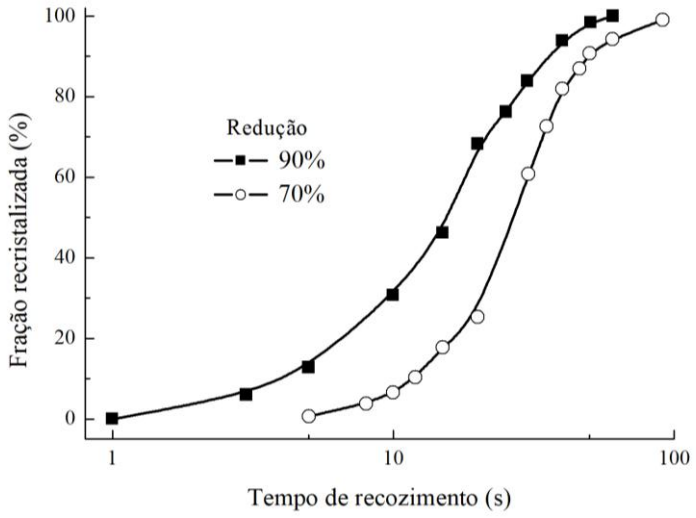


Figura 5.23- Efeito da redução de laminação sobre a cinética de recristalização a 630ºC do aço: Fe-0,003C-0,0015N-0,019S-0,091Ti-0,208Mn-0,011Si-0,027Cr-0,016P-0,057Ni (% em peso). Fonte: dados de [19].

O tamanho de grão recristalizado depende principalmente do grau de deformação a frio, sendo menor para grandes níveis de deformação, e é insensível à temperatura de recozimento (Figura 5.24). Uma deformação mínima é necessária para iniciar a recristalização (deformação crítica). A deformação deve ser suficiente para fornecer um núcleo para a recristalização e para fornecer a necessária força motriz para sustentar seu crescimento. A deformação crítica e a temperatura de recristalização não são uma propriedade do material, desde que seus valores variam com o tipo de deformação imposta ao material: torção, tração, laminação etc.

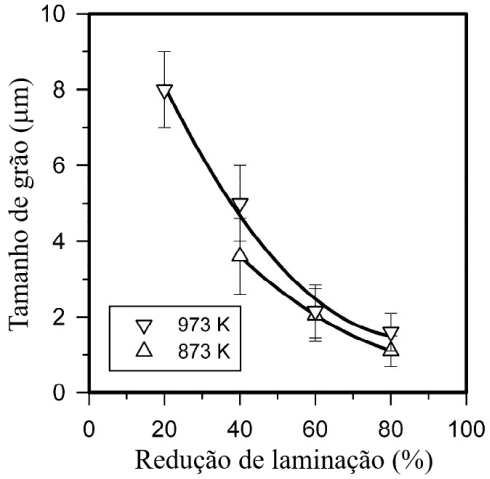


Figura 5.24- Efeito da redução de laminação e temperatura de recozimento (por 30min) sobre o tamanho de grão recristalizado do aço: Fe-0,6C-18Mn-1,5Al (% em peso). Fonte: adaptada de [20].

Geralmente, observa-se que o material com um tamanho de grão inicial pequeno, antes da deformação a frio, recristalizará mais rapidamente do que o material com tamanho de grão grande (Figura 5.25). Quanto menor o tamanho de grão inicial do material, maior a densidade de contornos, que constituem obstáculos ao movimento das discordâncias durante a deformação, resultando em uma maior quantidade de regiões com altas densidades de discordâncias, o que aumenta a energia armazenada e, por consequência, aumenta a taxa de recristalização.

Quando a temperatura de deformação é aumentada acima da temperatura ambiente, um maior grau de deformação é requerido para obter uma equivalente fração recristalizada para um dado tempo e temperatura de recozimento. Quando a temperatura de deformação aumenta, a recuperação dinâmica começa a ocorrer durante o processo de deformação, o que significa que menos energia será armazenada no material e, portanto, menor será a força motriz para a recristalização estática (recristalização após a deformação).

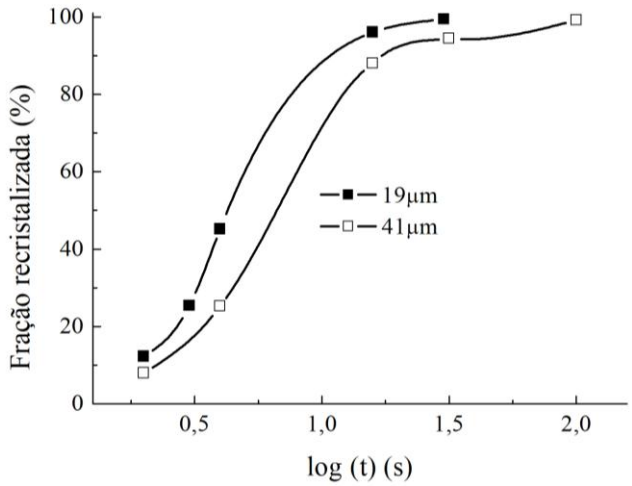


Figura 5.25- Efeito do tamanho de grão inicial sobre a cinética de recristalização em um aço de baixo carbono (0,04% de C) durante o recozimento a 640ºC, com redução de laminação a frio de 70%. Fonte: dados de [21].

5.6.5 Crescimento de grão

Quando a recristalização está completa (Figura 5.26), a estrutura não é ainda estável e posterior crescimento dos grãos recristalizados pode ocorrer se o material é mantido a temperaturas elevadas. Há uma tendência de alguns grãos continuarem a crescer provocando o desaparecimento de outros. Em um material totalmente recristalizado, a força motriz para o crescimento de grão espontâneo a altas temperaturas está associada à redução da energia que é armazenada no material na forma de contornos de grãos, ou seja, está associada à energia superficial dos contornos de grãos. Quando os grãos crescem em tamanho e decrescem em número, a área de contorno de grão por unidade de volume diminui e, assim, a energia

superficial total decresce.

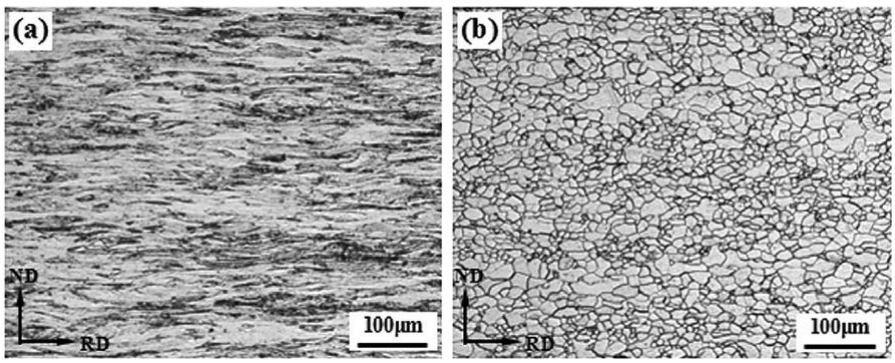


Figura 5.26 - Microestrutura do aço Fe-0,006C-0,71Si-0,21Mn-0,44Al (% em peso): a) laminado a frio com redução de 70%; b) após o recozimento para a recristalização a 860ºC/3min. RD – rolling direction (direção de laminação); ND – rolling normal direction (direção normal de laminação). Fonte: [22].

A força motriz para o crescimento de grão é aproximadamente duas ordens de grandeza menor que para a recristalização. Consequentemente, para uma dada temperatura, a velocidade de migração de contornos no crescimento de grão será bem menor que na recristalização. Portanto, o crescimento de grão é mais afetado pelo efeito de arraste de solutos e partículas de segunda fase.

Quando os grãos crescem uniformemente, ou seja, a maioria dos grãos tem em todos os instantes tamanhos próximos do tamanho médio, define-se o fenômeno como crescimento de grão normal ou simplesmente crescimento de grão. Se ocorre o crescimento preferencial de apenas alguns grãos, o processo é conhecido como crescimento de grão anormal ou recristalização secundária.

a) Crescimento de grão normal

O mecanismo pelo qual o decréscimo na energia livre ocorre durante o crescimento de grão é a migração dos contornos de grãos. Os contornos de grãos se movem no sentido de seu centro de curvatura por meio do fluxo difusional de átomos no sentido oposto. Portanto, a migração do contorno é um processo ativado termicamente. A altas temperaturas os contornos de grãos na amostra recristalizada migrarão de modo a reduzir o número total de grãos e deste modo aumentar o tamanho médio do grão.

Como a força motriz para o crescimento de grão é usualmente muito pequena em comparação com a recristalização, significante crescimento de grão é observado somente a altas temperaturas. Na Figura 5.27 é mostrada a evolução do tamanho médio do grão recristalizado em função da temperatura de recozimento. A 740ºC a recristalização é completa e observa-se um crescimento de grão adicional com o aumento da temperatura.

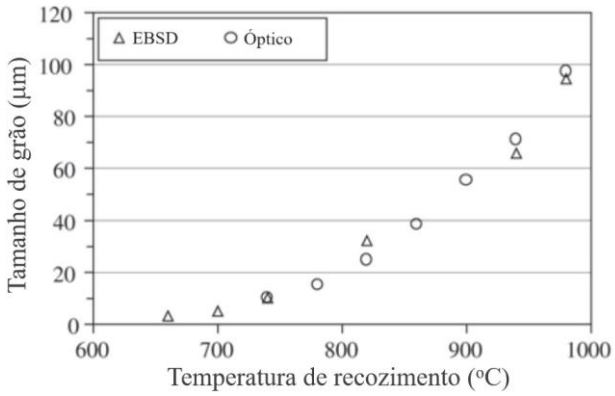


Figura 5.27- Tamanho (diâmetro) médio do grão recristalizado como uma função da temperatura de recozimento do aço com 2,0% de Si. EBSD: Electron Back-Scattering Diffraction (difração de elétrons retroespalhados); Óptico: metalografia óptica. Fonte: adaptada de [23].

b) Crescimento de grão anormal ou recristalização secundária

A recristalização secundária é usualmente induzida pela elevação da temperatura de recozimento acima da qual o crescimento de grão normal ocorreu. A recristalização secundária ou crescimento anormal de grão só pode ocorrer quando o crescimento normal de grão é inibido, até que os grãos de crescimento anormal adquiram uma vantagem sobre os seus vizinhos. O crescimento anormal ocorre de maneira heterogênea e a distribuição de tamanhos de grão pode tornar-se bimodal até que os grãos anormais consumam a matriz.

Um dos principais fatores que levam ao crescimento anormal de grão ou recristalização secundária é a inibição do crescimento normal por partículas de segunda fase ou impurezas segregadas nos contornos de grãos. A função do inibidor é impedir o crescimento normal destes grãos durante o processo de recozimento final. A distribuição e o tamanho da partícula do inibidor determinam o quanto ele é efetivo em cumprir esta função.

O efeito de uma dispersão de partículas sobre o crescimento de grão é ilustrado na Figura 5.28a. Sem a presença de partículas inibidoras tem-se um crescimento normal de grão, que resulta em grãos grosseiros. Entretanto, quando se usa inibidores de crescimento de grão, grãos finos persistem até temperaturas mais altas, quando as partículas coalescem e permitem um crescimento anormal de grão.

Na Figura 5.28b é mostrada a microestrutura de uma amostra de aço Fe-3% de Si recozida a 1373K, onde se observa a recristalização secundária ou crescimento de grão anormal a partir de uma matriz primária recristalizada, em que o crescimento de grão normal foi inibido por partículas de segunda fase dispersas (MnS).

A recristalização secundária é um importante método para produzir materiais com grãos relativamente grosseiros (Figura 5.29). Nos aços elétricos de grão orientado (≈3% de Si), os

grãos que crescem na recristalização secundária são aqueles que possuem uma orientação especial, o que faz com que a recristalização secundária gere uma determinada textura[1], que é diferente das texturas de deformação e de recristalização.

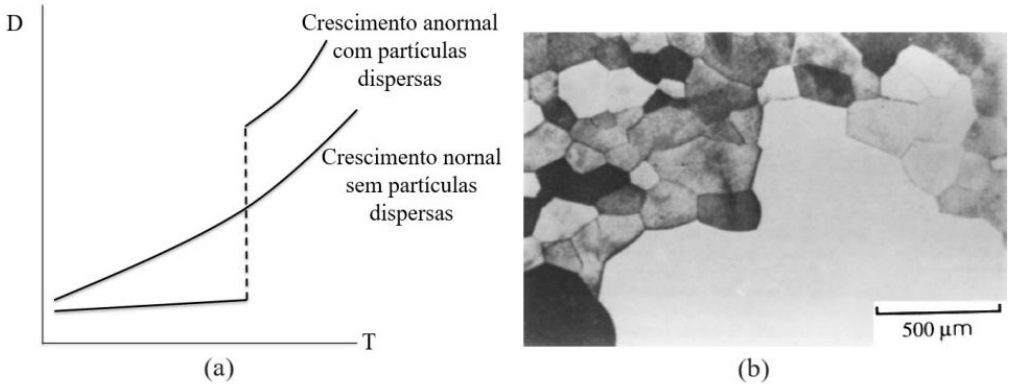


Figura 5.28- a) Ilustração do efeito da dispersão de partículas sobre o crescimento de grãos. Fonte: autor. b) Recristalização secundária em aço Fe-3% de Si recozido a 1373K. Fonte: [6].

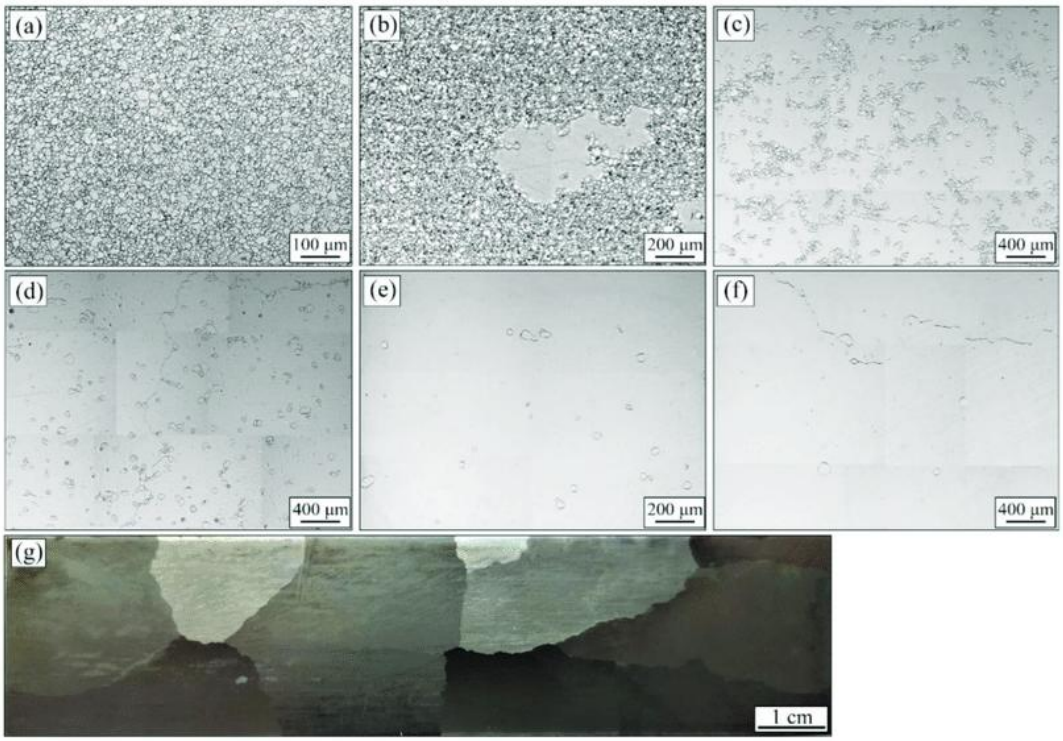


Figura 5.29- Evolução da microestrutura de tiras de Fe-3,25%W de Si recozidos a: a) 980ºC; b) 1000ºC; c) 1020ºC; d) 1040ºC; e) 1060ºC; f) 1080ºC; g) macrografia. Fonte: [24].

5.7 NORMALIZAÇÃO

Normalização é um tratamento térmico que consiste em aquecer a peça até a temperatura de austenitização (que depende da composição química do aço), mantendo-a nessa temperatura

[1] Define-se textura cristalográfica como uma orientação preferencial presente em um agregado policristalino, ou seja, a textura é uma condição na qual a distribuição de orientações dos grãos de um policristal não é aleatória.

por um intervalo de tempo (≈1h para cada 25mm de espessura do componente), seguido de resfriamento ao ar ou de forma controlada até a temperatura ambiente, com o objetivo de se obter uma microestrutura constituída por ferrita e perlita no caso de um aço hipoeutetoide, constituída por perlita no caso de um aço eutetoide ou por cementita e perlita no caso de um aço hipereutetoide. O processo de normalização refina e deixa mais uniforme a microestrutura em um aço cuja microestrutura prévia era relativamente grosseira e heterogênea, resultado do aquecimento a uma alta temperatura nos processos de fabricação, tais como: solidificação, forjamento, laminação e soldagem. Além disso, a normalização é usada como um tratamento preliminar à têmpera e revenimento, melhora as condições de usinagem e modifica e refina estruturas dendríticas fundidas.

O tratamento térmico de normalização é aplicado principalmente aos aços hipoeutetoides sem elementos de liga ou de baixa liga e é realizado a partir de uma austenitização em uma temperatura de ≈55ºC acima de Ac_3 [3]. A temperatura de austenitização utilizada na normalização é maior que a utilizada no recozimento pleno (Figura 5.30), cujos valores típicos de alguns aços estão listados em Tabela 5.2.

Para aços hipereutetoides, a normalização é aplicada somente em casos especiais. Os aços hipereutetoides podem ser aquecidos a temperaturas de ≈55ºC acima da temperatura Ac_{cm} [3], porque no resfriamento ao ar, a tendência de se formar um invólucro frágil de carbonetos (rede de cementita envolvendo a perlita), como ocorreria no resfriamento lento do recozimento, é muito reduzida. Por isso, a normalização é um processo que é realizado antes do recozimento para esferoidização de aços hipereutetoides, assegurando que a cementita seja toda esferoidizada durante o processo de recozimento.

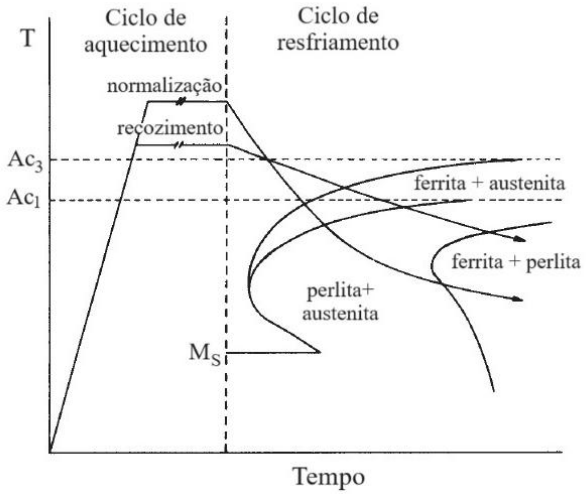


Figura 5.30- Ciclos de temperatura-tempo esquemáticos para o recozimento pleno e normalização superposto ao diagrama TRC de um aço hipoeutetoide. Fonte: adaptada de [25].

Tabela 5.2- Temperaturas recomendadas para austenitização em tratamentos térmicos de normalização e recozimento pleno de alguns aços. Fonte: dados de [3].

AISI/SAE	Recozimento (ºC)	Normalização (ºC)
1020	860-900	900-925
1050	790-870	845-870
1080	790-845	830
1095	790-830	845
1340	830	870
3140	830	870
4150	830	870
5120	885	925
8630	845	900
9310	870	925

Todos os aços carbono e aços de baixa e média liga conformados a quente podem ser normalizados, bem como muitos aços fundidos. Muitos aços soldados são normalizados para refinar a estrutura dentro da área termicamente afetada da solda. Aços austeníticos, aços inoxidáveis e aços maraging não são usualmente normalizados e os aços ferramenta são geralmente recozidos pelo fornecedor do aço.

Existe uma necessidade especial para o tratamento de normalização em aços fundidos, porque uma estrutura de grãos grosseiros se desenvolve devido a lento resfriamento durante a solidificação (Figura 5.31). Após a laminação a quente, a microestrutura do aço é usualmente orientada na direção de laminação (microestrutura bandeada), como mostrado na Figura 5.32. Nesse caso, as propriedades mecânicas diferem entre a direção de laminação e a direção perpendicular a ela. Para remover a estrutura orientada e obter as mesmas propriedades mecânicas em todas as direções, o tratamento térmico de normalização deve ser executado. No entanto, se o bandeamento for proveniente de intensa segregação de elementos substitucionais, nem mesmo tratamentos usuais de normalização são eficazes na eliminação do bandeamento. Tratamentos de normalização com dezenas a centenas de horas na etapa de austenitização seriam necessários para este fim, porém, na grande maioria dos casos são economicamente inviáveis.

O efeito do processo de normalização depende da austenitização e resfriamento do material a partir da temperatura de austenitização. Durante a austenitização, a rápida dissolução de carbonetos é o objetivo, mas esse processo compete com o não desejável crescimento dos grãos austeníticos após a completa dissolução dos carbonetos. Além da dissolução dos carbonetos, o grau de homogeneização dentro da matriz austenita é importante para obter um novo arranjo dos microconstituintes ferrita e perlita na microestrutura após a normalização. Especialmente em aços ligados, baixa temperatura de austenitização e longo tempo de permanência para a

normalização são preferíveis para evitar o crescimento do grão austenítico.

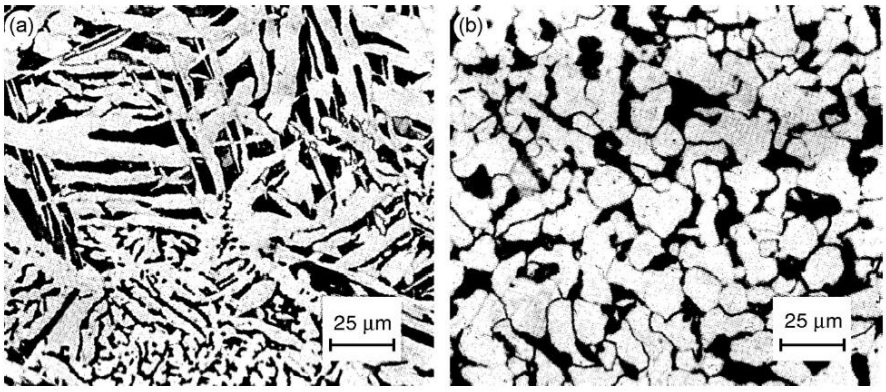


Figura 5.31- Microestrutura do aço fundido: a) antes da normalização; b) após a normalização. Fonte: [26].

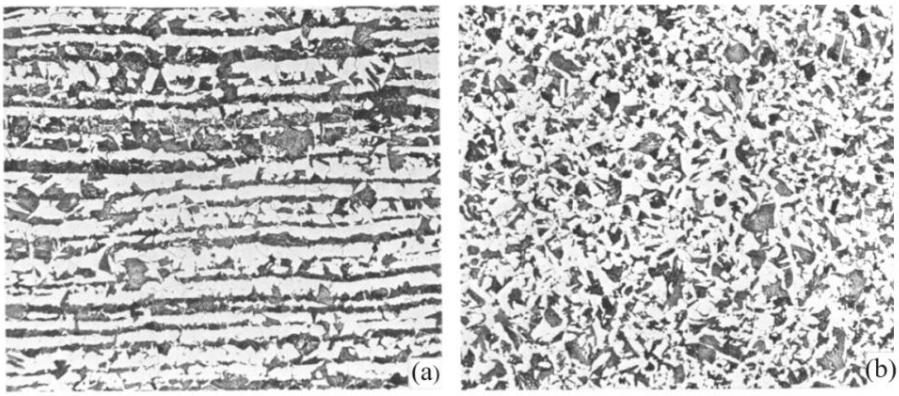


Figura 5.32- Microestrutura do aço (Fe-0,25C-1,45Mn-0,005Si-0,006S-0,015P; %W): a) após a laminação a quente; b) após a normalização a 900ºC. Ampliação de 100X. Fonte: [27].

Em aços de baixo carbono, os processos de normalização e recozimento pleno são praticamente os mesmos, pois esses aços podem ser submetidos ao recozimento pleno pelo aquecimento a uma temperatura acima de Ac_3 e resfriamento ao ar. Por outro lado, alguns aços (especialmente os aços para ferramenta endurecidos pelo resfriamento ao ar) pode ser completamente endurecido pelo aquecimento acima de Ac_3 e resfriamento ao ar. Portanto, deveria ser entendido que o termo normalização se aplica mais ao produto a ser tratado e aos resultados (objetivo do tratamento) e não precisamente ao procedimento.

Temperaturas de austenitização maiores aplicadas durante a normalização, comparadas ao do recozimento pleno, asseguram que os carbonetos serão dissolvidos. O resfriamento relativamente mais rápido no caso da normalização resulta em um maior grau de super-resfriamento da austenita. Portanto, a austenita se decompõe a temperaturas relativamente mais baixas, resultando no refinamento da microestrutura (grãos ferríticos menores e perlita fina) e em uma maior quantidade de perlita (menor quantidade de ferrita) comparada com a produzida pelo recozimento pleno. Como um resultado, o aço normalizado tem dureza e resistência

mecânica maior do que se recozido, mas menor do que se temperado e revenido (microestrutura: martensita revenida) (Tabela 5.3). Como o aumento da resistência mecânica se dá concomitantemente ao refino microestrutural, para aços baixo e médio carbono, onde a fração de perlita é relativamente pequena, pode haver também um pequeno aumento da ductilidade (Efeito Hall-Petch). Os efeitos do teor de carbono e do tratamento térmico sobre os limites de escoamento e resistência, energia de impacto Izod e alongamento de aços carbono são mostrados na Figura 5.33. Observa-se que o aumento do teor de carbono no aço e, portanto, o aumento da quantidade de perlita, diminui a energia de impacto de microestruturas constituídas de ferrita + perlita.

Tabela 5.3- Dureza Brinell comparativa de diferentes aços submetidos aos processos de recozimento e normalização. Fonte: dados de [3,28].

AISI/SAE	Recozido	Normalizado	Temperado e revenido a 205ºC
1040	156	192	514
1340	183	248	578
3140	187	285	555
4140	179	311	578
4340	197	363	555
4640	207	255	514
8740	207	302	578
9440	192	235	578

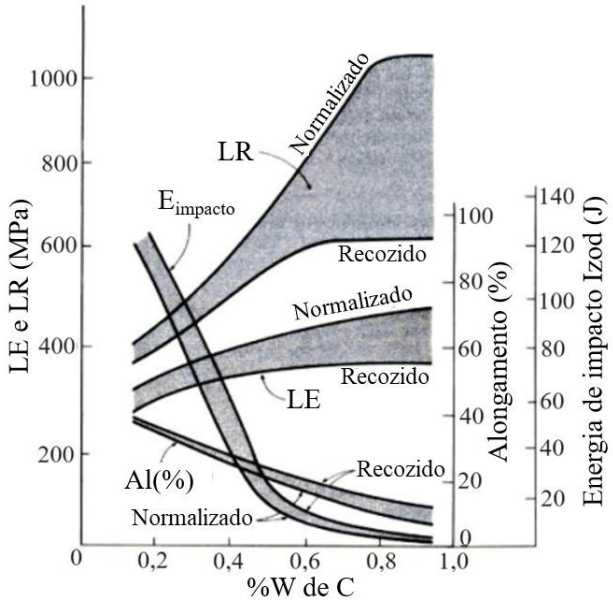


Figura 5.33- Efeito do teor de carbono e do tratamento térmico sobre: a) os limites de escoamento (LE) e resistência (LR), energia de impacto Izod ($E_{impacto}$) e alongamento - Al(%). Fonte: adaptada de [29].

Na Figura 5.34 também é mostrado o efeito negativo do aumento do conteúdo de carbono sobre a temperatura de transição dúctil-frágil e o valor da energia de impacto do patamar superior para aços normalizados. O aumento no teor de carbono aumenta a temperatura de transição dúctil-frágil bem acima da temperatura ambiente e diminui o valor da energia do

patamar superior. Portanto, deve-se ter cuidado nas aplicações de aços de médio carbono com microestrutura ferrita + perlita. As microestruturas ferrita + perlita em aços de médio carbono normalizados são muitas vezes microestruturas de processamento intermediário, antes dos tratamentos térmicos de endurecimento e, portanto, não são comumente usados para aplicações finais.

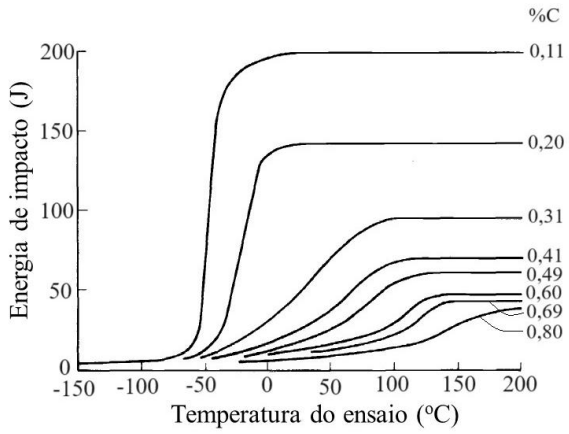


Figura 5.34- Efeito da temperatura do ensaio sobre a energia de impacto para aços normalizados contendo vários teores de carbono. Fonte: adaptada de [30].

O tratamento térmico de normalização é, certamente, um dos mais utilizados na indústria mundial. Isso se dá por ser um tratamento térmico de simples execução, não exigir infraestrutura sofisticada para a sua realização, ser de custo relativamente baixo e propiciar a obtenção de microestruturas homogêneas e refinadas, em alguns casos, em condições de aplicação direta. Nas últimas décadas, alguns pesquisadores retomaram estudos a respeito de rotas otimizadas de tratamentos térmicos de normalização e chegaram ao conceito de múltiplas normalizações. Estudos mostraram que, para alguns aços onde exista restrições ao crescimento de grão austenítico (arraste de soluto, precipitação), a aplicação de sucessivos tratamentos térmicos de normalização pode levar a um refino microestrutural extra.

Um aço hipoeutetoide, com microestrutura inicial constituída por ferrita e perlita, ao ser normalizado terá as interfaces ferrita-perlita como sítios preferenciais para nucleação de austenita no estágio de austenitização. Caso a temperatura e o tempo de encharque selecionados sejam adequados para evitar o significativo crescimento de grão austenítico, haverá uma tendência de que o tamanho médio de grão austenítico seja menor do que o tamanho médio de grão da estrutura de partida. Durante o resfriamento, os contornos dos grãos austeníticos serão sítios preferenciais para a nucleação de ferrita e, posteriormente, da perlita. Neste contexto, a estrutura ferrita-perlita proveniente da normalização terá tamanho médio de grão menor do que o dos grãos austeníticos prévios. Caso um segundo ciclo de normalização seja aplicado e no

estágio de austenitização exista mecanismos eficientes para restringir o crescimento de grão austenítico, a microestrutura produto da segunda normalização tenderá a ser mais refinada do que o da primeira.

Alguns autores têm mostrado que em alguns aços microligados, onde a presença de precipitados finos na austenita restringem o seu crescimento, ciclos duplos e até mesmo triplos de normalização implicam em um significativo refino microestrutural. Por exemplo, a Figura 5.35 ilustra o efeito de múltiplos ciclos de normalização (temperatura de austenitização de 900°C) sobre o refino microestrutural em um aço microligado ao nióbio. Segundo os autores, para o aço estudado por eles, houve significativo refino microestrutural até o terceiro ciclo de normalização. A partir do quarto ciclo, devido a um delicado balanço entre a saturação de sítios para nucleação e a máxima restrição ao crescimento de grão austenítico na temperatura de austenitização escolhida, o tamanho de grão médio da estrutura tente a se estabilizar.

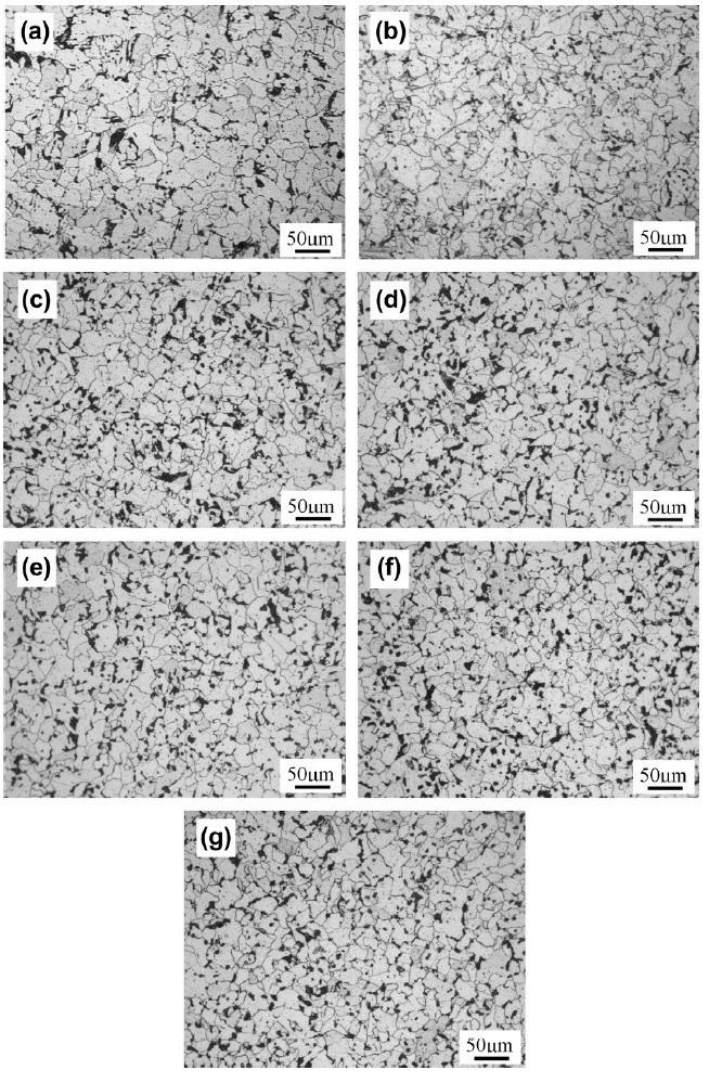


Figura 5.35- Efeito de múltiplas normalizações sobre a microestrutura de um aço Fe-0,13C-1,13Mn-0,016Nb (% em peso): (a) normalização simples; (b) dupla normalização; (c) tripla normalização; (d) quádrupla normalização; (e) quíntupla normalização; (e) sêxtupla normalização; (f) sétupla normalização. Fonte: [31].

5.8 RECOZIMENTO PLENO x NORMALIZAÇÃO

Os tratamentos térmicos de normalização e recozimento pleno apresentam algumas similaridades e diferenças. Similaridades: - ambos os processos são executados no estado de completa austenitização para aços hipoeutetoide e eutetoide; - a taxa de aquecimento e o tempo de permanência para ambos os processos são identicamente selecionados; - as microestruturas consistem em produtos da transformação difusional da austenita, mas mais refinada no aço normalizado. Diferenças: - para um aço hipereutetoide a completa austenitização é necessária no processo de normalização, enquanto seu recozimento pleno requer o aquecimento a uma temperatura entre Ac_1 e Ac_{cm}; - o recozimento usa resfriamento muito lento, enquanto o resfriamento para a normalização é de não equilíbrio; - a temperatura de normalização de aço hipoeutetoide e eutetoide é maior que a corresponde temperatura de recozimento pleno.

A principal diferença entre os tratamentos de recozimento pleno e de normalização é que as peças tratadas em recozimento pleno apresentam ductilidade e usinabilidade homogêneas em todas as regiões, já que a peça toda fica exposta ao ciclo de resfriamento lento. Já no caso da peça normalizada, a velocidade de resfriamento não é uniforme. Seções mais espessas da peça resfriam mais lentamente do que seções mais finas. Como a taxa de resfriamento é heterogênea, a microestrutura e as propriedades (usinabilidade e ductilidade) também o são. Caso se deseje usinar a peça nas etapas subsequentes de fabricação é melhor fazer o recozimento pleno.

O prolongado tempo de tratamento térmico de recozimento pleno (resfriamento da temperatura de austenitização é muito lento) e o alto consumo de energia torna esse tratamento mais caro que o de normalização. Por isso, a tratamento de normalização é o tratamento preferido nas indústrias.

A boa prática do processo de normalização requer que: - a peça seja uniformemente aquecida para uma temperatura alta o suficiente para a completa austenitização; - ela deve permanecer nessa temperatura tempo suficiente para uniformizar a temperatura através de sua massa; - ela deve ser resfriada ao ar de forma uniforme.

REFERÊNCIAS

1. RAY, R. C.; PRUSTY, R. K.; NAYAK, D. *Phase Transformations and Heat Treatments of Steels*. Taylor & Francis Group, 2020.
2. COLPAERT, H. *Metallography of steels: Interpretation of Structure and the Effects of Processing.* Updated and Translated by COSTA E SILVA, A. L. V. ASM International, 2018.

3. Metals Handbook. *Steel Heat Treatment: Fundamentals and Processes*. v.4A. Edited by DOSSETT, J. L.; TOTTEN, G. E. ASM International, 2013, p.275-304.
4. SAHA, A. et al. Development of high strength ductile hypereutectoid steel by cyclic heat treatment process. *Materials Science and Engineering A*, v.541, p.204-215, 2012.
5. KWOK, T. W.J. et al. A scale-up study on chemical segregation and the effects on tensile properties in two medium steel castings. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.53A, p.585-596, 2022.
6. SINHA, A. K. *Physical Metallurgy Handbook*. McGraw-Hill, 2003.
7. THELNING, K. E. *Steel and Its Heat Treatment*. 2. ed. Butterworth-Heinemann, 2000.
8. HUO, J. The spheroidizing tendency and spheroidization mechanism of 75Cr1 steel. *MATEC Web of Conferences*, v.242, 2018.
9. CHATTOPADHYAY, S.; SELLARS, C. M. Quantitative measurements of pearlite spheroidization. *Metallography*, v.10, p.89-105, 1977.
10. GUO, W. Y.; LI, J.; JIANG, X. F. Subcritical Spheroidization of Medium-Carbon 50CrV4 Steel. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v.21(6), p.1003-1007, 2012.
11. HUMPHREYS, J; ROHRER, G. S.; ROLLETT, A. *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*. 3. ed. Elsevier, 2017
12. ZLATEVA, G.; MARTINOVA, Z. *Microstructure of Metals and Alloys: An Atlas of Transmission Electron Microscopy Images*. Taylor & Francis Group, 2008.
13. HUANG, Y. Frictional angular rolling extrusion of interstitial-free steel sheets. *Journal of Materials Research and Technology*, v.4, p.93-99, 2015.
14. SABZI, H. E. Strain hardening in twinning-induced plasticity stainless steel produced by laser powder bed fusion. *Materials Science & Engineering A*, v.855, 2022.
15. CAMPOS, M. F. et al. Effect of the Hot Band Grain Size and Intermediate Annealing on the Deformation and Recrystallization Textures in Low Silicon Electrical Steels. *ISIJ International*, v.44(3), p.591–597, 2004.
16. DAFÉ, S. S. F.; PAOLINELLI, S. C.; COTA, A. B. Influence of thermomechanical processing on shear bands formation and magnetic properties of a 3%Si non-oriented electrical steel. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v.323, p.3234-3238, 2011.
17. COTA, A. B. *Transformações de Fases em Materiais*. 2022. https://site.gorceix.org.br/jornais/livros.
18. DUTTA, S. et al. Microstructural evolution, recovery and recrystallization kinetics of isothermally annealed ultra-low carbon steel. *Materials Research Express*, v.7, 2020, doi: 10.1088/2053-1591/ab657c.

19. YE, W. et al. A study of the recrystallization of an IF steel by kinetics models. *Materials Science and Engineering A*, v.332, p.41-46, 2002.
20. KALINENKO, A. et al. Microstructure and Mechanical Properties of a High-Mn TWIP Steel Subjected to Cold Rolling and Annealing. *Metals*, v.7(12), 2017, doi:10.3390/met7120571.
21. XU, W. *Effect of initial microstructure on the deformation and annealing behaviour of low carbon steel*. Ph.D. thesis, The University of New South Wales, UK, 2006, doi: 10.26190/unsworks/16483.
22. LIU, H. T. et al. Effects of Coiling Temperature after Hot Rolling on Microstructure, Texture, and Magnetic Properties of Non-Oriented Electrical Steel in Strip Casting Processing Route. *Steel Research International*, v.87, 2016, doi: 0.1002/srin.201500351.
23. CUNHA, M. A.; PAOLINELLI, S. C. Effect of the Annealing Temperature on the Structure and Magnetic Properties of 2% Si Steel. *Materials Research*, v.5(3), p.373-378, 2002.
24. Xu, Z.; et al. Complete Goss Secondary Recrystallization by Control of the Grain Size and Texture of Primary Recrystallization in Grain-Oriented Silicon Steel. *Materials*, v.14, 2021, doi: 10.3390/ma14185383.
25. KRAUSS, G. *Steels: Processing, Structure and Performance*. 2. ed. ASM International, 2015.
26. LISCIC, B. *Steel Heat Treatment*, Steel Heat Treatment Handbook. Edited by TOTTEN, G. E. 2. ed. Taylor & Francis Group, 2007.
27. GRANGE, R. A. Effect of microstructural banding in steel. *Metallurgical Transactions*, v.2, p.417-426, 1971.
28. DOSSETT, J. L. *Practical Heat Treating - Basic Principles*. ASM International, 2020.
29. ASKELAND, D. R.; FULAY, P. P.; WRIGHT, W. J. *The Science and Engineering of Materials*. 6. ed. Cengage Learning, 2010.
30. PICKERING, F. B. *Structure-Property Relationships*. In: Materials Science and Technology, Constitution and Properties of Steels, v.7, 7. ed. Wiley-VCH, 1992.
31. WEI, S.; LU, S. Effects of multiple normalizing processes on the microstructure and mechanical properties of low carbon steel weld metal with and without Nb. *Materials and Design*, v.35, p.43-54, 2012.

EXERCÍCIOS

5.1) Descreva os processos e a microestrutura final desejada dos tratamentos térmicos de normalização e recozimento pleno aplicados aos aços carbono: hipoeutetoide, eutetoide e hipereutetoide.

5.2) Cite três fontes de tensões residuais em peças metálicas. Quais são as possíveis consequências adversas dessas tensões residuais?

5.3) a) Cite as diferenças entre recuperação e recristalização.
b) Qual é a força motriz para a recristalização?
c) Qual é a força motriz para o crescimento de grão?

5.4) Um fio de aço foi trefilado a frio e recozido por 15min a 400ºC. As observações por microscopia óptica e eletrônica não revelaram mudanças microestruturais causadas pelo recozimento. Por outro lado, foi detectada uma queda substancial na resistividade elétrica após o recozimento. Explique.

5.5) Duas amostras do mesmo aço, A e B, foram deformadas a frio de 20% e 80%, respectivamente. Qual das amostras provavelmente terá a mais baixa temperatura de recristalização? Explique.

5.6) Uma amostra de aço AISI 1010 foi submetida a um processo de laminação a frio, experimentando 73% de deformação. Em seguida, ela foi cuidadosamente cortada, dando origem a 10 amostras. Uma destas amostras foi preservada como deformada. Sua dureza Vickers foi medida, sendo ela 250HV. As outras 9 amostras foram introduzidas em um forno mufla pré-aquecido na temperatura de 600°C e permaneceram lá por diferentes intervalos de tempo. O objetivo deste experimento é avaliar a cinética de recristalização estática do referido aço. Cada uma das amostras termicamente tratadas, por diferentes intervalos de tempo, também teve suas durezas medidas. A Tabela 5.4 resume todos os dados do experimento. Deve-se destacar que a amostra cujo dado temporal é 0, é aquela preservada apenas como deformada.

Tabela 5.4- Dureza Vickers em função do tempo de encharque.

Tempo (s)	0	60	120	300	480	600	780	900	1200	1800
Dureza (HV)	250	250	250	225	181	172	142	133	129	128

a) Construa a curva dureza em função do tempo e aplique a regra da alavanca para obter a curva da fração de grãos recristalizados em função do tempo. Para isso, considere 250HV como a dureza do material 100% encruado e 128HV como a dureza do material completamente recristalizado.
b) Uma vez obtida a curva fração de grãos recristalizados em função do tempo, ajuste a equação JMAK para a determinação das constantes cinéticas k e n associadas a estas condições experimentais avaliadas (Dica: caso tenha dificuldades de executar ajustes não lineares, use a linearização da equação JMAK).
c) Considerando os dados cinéticos obtidos com este experimento, crie uma planilha Excel automática que permita prever a fração de grãos recristalizados para um instante de tempo qualquer considerando o aço AISI 1010 previamente deformado a frio (73%) e submetido a um tratamento térmico de recozimento de recristalização a 600°C. Tenha cuidado com a interface planilha-usuário, pois esta deve ser boa o suficiente para que o usuário a entenda sem ter que te consultar a respeito de como usá-la.

5.7) Quais fatores determinam a ocorrência de crescimento de grão anormal?

5.8) a) Qual é o propósito do tratamento térmico de esferoidização e em que classes de ligas Fe-C ele é normalmente utilizado?
b) Qual é o efeito da deformação sobre a processo de esferoidização dos aços? Justifique sua resposta.

5.9) A microestrutura de um aço consiste em 100% de perlita grosseira. Seu conteúdo de C é reportado ser de 0,65% em peso. Isto é possível? Justifique sua resposta.

5.10) Determine a temperatura crítica Ac_3 (Equação 4.39) e estime a temperatura mínima de austenitização durante o tratamento térmico de normalização das seguintes ligas (% em peso):
a) Fe-0,2C;
b) Fe-0,4C-1,25Ni-0,65Cr;
c) Fe-0,1C-3,25Ni-1,20Cr-0,12Mo.

5.11) Por que o tratamento de normalização frequentemente antecede ao de têmpera e revenimento de aços forjados ou fundidos?

5.12) Analise as afirmativas sobre os tratamentos térmicos dos aços e explique-as.

a) A vantagem do recozimento isotérmico em relação ao recozimento pleno é a redução do tempo de tratamento térmico, bem como do tempo de forno.

b) A vantagem da normalização em relação ao recozimento pleno é o refino da microestrutura que ela propicia.

c) A condição microestrutural prévia é importante no recozimento para esferoidização e uma microestrutura constituída de perlita grossa é indesejável.

Capítulo 6. Temperabilidade

6.1 INTRODUÇÃO

A máxima dureza de qualquer aço está associada com uma microestrutura completamente martensítica. Essa microestrutura só pode ser produzida se as possíveis transformações difusionais da austenita forem suprimidas por um resfriamento suficientemente rápido. Assim, aços carbono e aços de baixa e média liga (<10% de elementos de liga) podem ser endurecidos pelo aquecimento até temperatura de austenitização, seguido de um resfriamento rápido (têmpera) para formar a microestrutura martensítica. Os aços com microestrutura martensítica são usualmente submetidos ao tratamento térmico de revenimento, cujo objetivo é aumentar a sua tenacidade.

No caso de uma peça grande (dimensões não desprezíveis, em que exista significativa inércia térmica), durante a têmpera observa-se que a taxa de resfriamento na superfície é sempre maior do que no centro da peça, o que pode resultar em uma maior dureza na superfície (microestrutura martensítica) e uma dureza mais baixa no centro (aumento da quantidade de perlita ou bainita), caso a taxa de resfriamento na região mais interna não seja elevada o suficiente para suprimir totalmente as transformações difusionais. Nesse cenário, haverá significativa variação de dureza ao longo da seção transversal da peça. Essa distribuição de dureza depende da composição química do aço, das características das transformações e do meio de resfriamento utilizado.

Portanto, se o endurecimento total ou pleno é desejado até o centro de uma peça quando o resfriamento é menos severo, o aço deve ter maior capacidade de endurecimento, isto é, o aço deve ter uma adequada **temperabilidade**, que é fornecida pelo uso adequado de elementos de liga nos aços.

A temperabilidade é uma importante propriedade de qualquer aço usado na condição tratado termicamente (temperado e revenido). A temperabilidade é que determina a formação de microconstituintes durante a têmpera de uma peça de aço de um dado tamanho e em um meio específico de resfriamento e, portanto, determina as propriedades finais do material tratado termicamente.

Neste capítulo, define-se a temperabilidade dos aços, descreve-se os métodos utilizados para medi-la (método do diâmetro crítico de Grossmann; estimativa da temperabilidade pela composição química; método Jominy) e discute-se a aplicação do conceito de temperabilidade.

6.2 DEFINIÇÃO DE TEMPERABILIDADE

A temperabilidade pode ser definida como a capacidade do aço para transformar, completamente ou parcialmente, a austenita em uma certa porcentagem de martensita a uma dada profundidade, quando temperado da temperatura de austenitização. A definição compreende a habilidade para se alcançar um dado nível de dureza e uma distribuição de dureza através da seção transversal da peça.

Quanto maior a temperabilidade do aço, maior será a profundidade de endurecimento, quando temperado a partir da temperatura de austenitização (maior que Ac_3 para aços hipoeutetoides). Além disso, quanto maior a temperabilidade do aço, mais lenta será a taxa de resfriamento necessária para formar uma estrutura totalmente martensítica.

Essencialmente, a profundidade e distribuição da dureza estão associadas à profundidade e distribuição da estrutura martensítica no aço. A capacidade de formar martensita na têmpera depende da habilidade de suprimir, parcialmente ou completamente, a formação dos produtos difusionais da austenita, tais como: ferrita, cementita ou perlita. Assim, a definição microestrutural da temperabilidade é a profundidade na qual o aço pode ser transformado da austenita para uma microestrutura com 50, 90 ou 100% de martensita. O critério de 50% de martensita é usualmente utilizado, devido a facilidade de sua medição por meio da metalografia, bem como pela variação acentuada da dureza. Para aços endurecidos superficialmente o critério de 90% de martensita é utilizado.

A temperabilidade não deve ser confundida com dureza ou máxima dureza, que é uma propriedade do material e refere-se à resistência à deformação plástica provocada pela indentação e é proporcional à sua resistência mecânica. Um aço pode ser capaz de desenvolver uma alta dureza superficial e ter uma baixa temperabilidade.

Uma estimativa qualitativa da temperabilidade pode ser obtida a partir do diagrama TRC (transformação no resfriamento contínuo) de um aço. As curvas TRC fornecem dados sobre temperaturas para cada transformação de fase, a quantidade do produto da transformação de fase obtida para cada taxa de resfriamento e a taxa de resfriamento mínima (taxa de resfriamento crítica) para formar a microestrutura martensítica.

A taxa de resfriamento crítica de um aço é definida como a taxa de resfriamento mínima que produzirá 100% de martensita. Na Figura 6.1 é mostrado um diagrama TRC de um aço eutetoide e as curvas de resfriamento para diferentes processos de resfriamento, que incluem têmpera em água e em óleo, normalização e recozimento pleno. Para a formação da microestrutura completamente martensítica é necessária que a taxa de resfriamento seja igual ou maior que a taxa de resfriamento crítica, ou seja, uma têmpera em água.

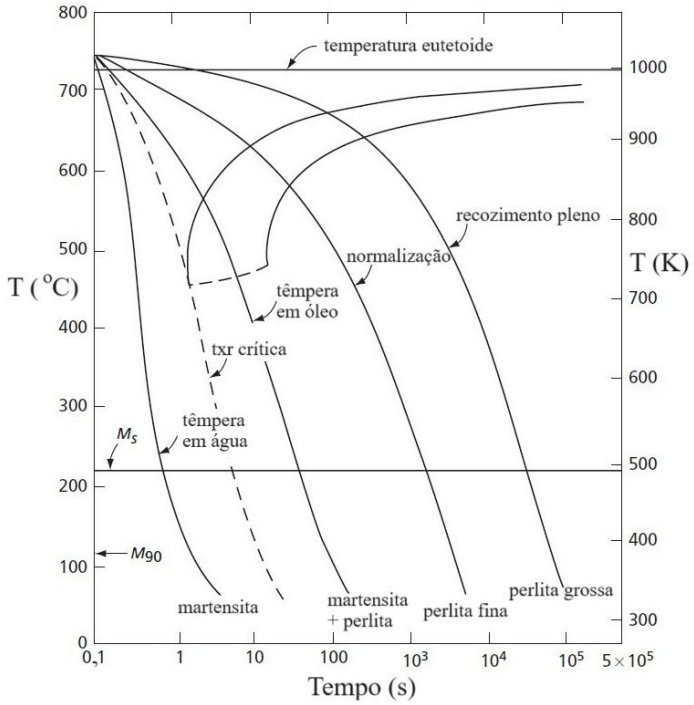


Figura 6.1- Taxa de resfriamento crítica e a formação das microestruturas em função da taxa de resfriamento (esquemático); txr – taxa de resfriamento. Fonte: adaptada de [1].

A taxa de resfriamento crítica depende da composição química do aço e do tamanho de grão austenítico. Elementos de liga, tais como: Mo, Cr, Ni e Mn, deslocam as curvas TRC para direita e diminuem a taxa de resfriamento crítica, sendo o Mo o mais efetivo (Figura 6.2 e 6.3).

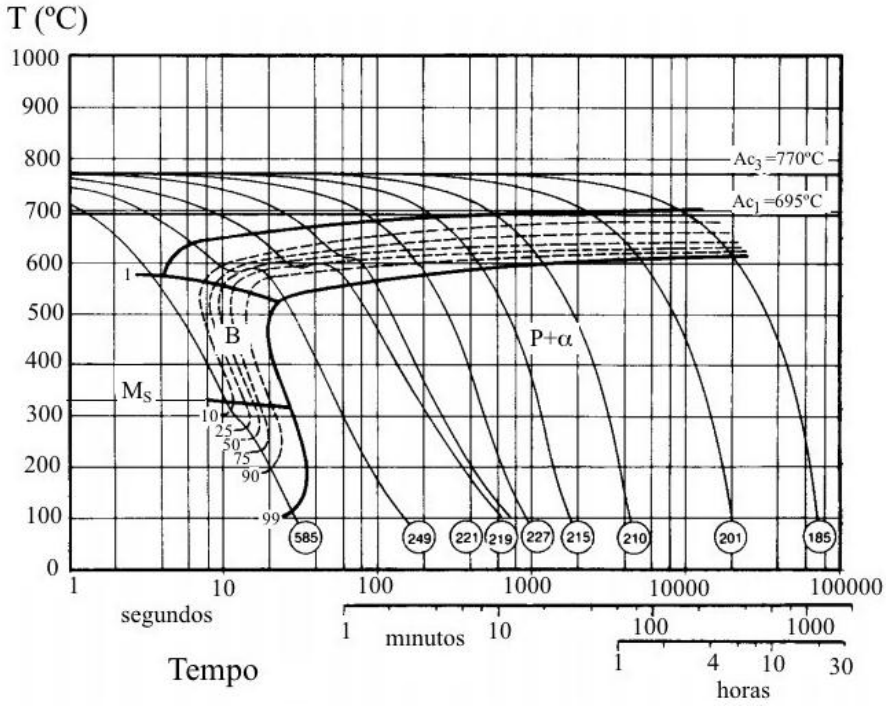


Figura 6.2- Diagrama TRC para o aço contendo 0,37C-1,4Ni-0,36Si-0,85Mn-0,02Mo (% em peso); temperatura de austenitização de 800ºC por 20min. Os números circulados são as durezas Vickers das microestruturas produzidas pelo resfriamento. B – bainita; P – perlita; α - ferrita. Fonte: adaptada de [2].

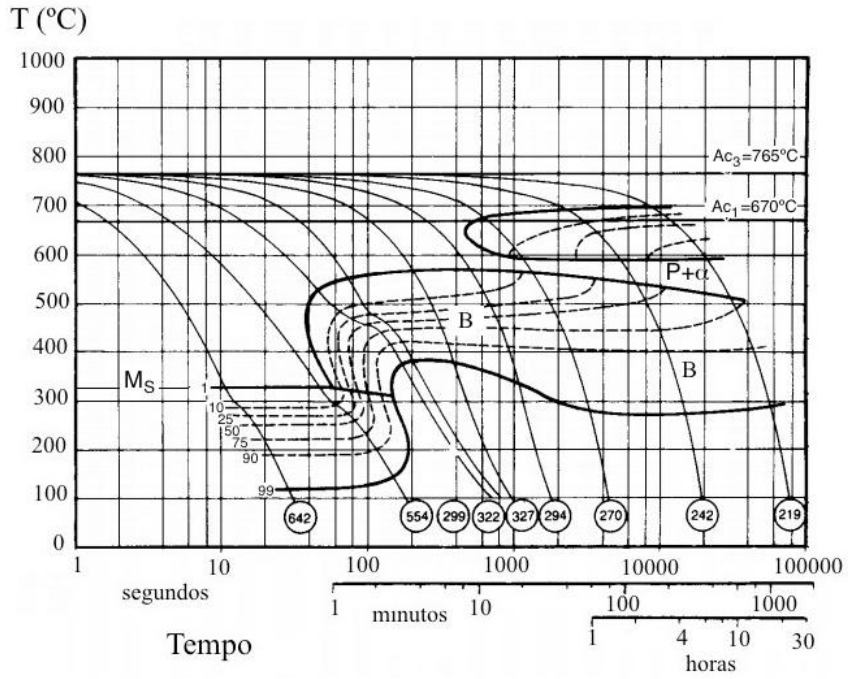


Figura 6.3- Diagrama TRC para o aço contendo 0,37C-1,4Ni-0,36Si-0,85Mn-0,47Mo (% em peso); temperatura de austenitização de 795ºC por 70min. Os números circulados são as durezas Vickers das microestruturas produzidas pelo resfriamento. B – bainita; P – perlita; α - ferrita. Fonte: adaptada de [2].

Como as taxas de resfriamento geralmente diminuem da superfície para o centro de uma peça de aço (Figura 6.4), se a taxa de resfriamento no centro é igual ou maior que a taxa de resfriamento crítica, a austenita se transforma em martensita em toda a peça. Mas, se a taxa de resfriamento crítica é alcançada apenas em uma pequena profundidade da superfície da peça, no seu centro, a taxa de resfriamento é menor que a crítica e a microestrutura contém grandes quantidades de perlita, ferrita ou bainita (no centro a dureza é menor do que na superfície).

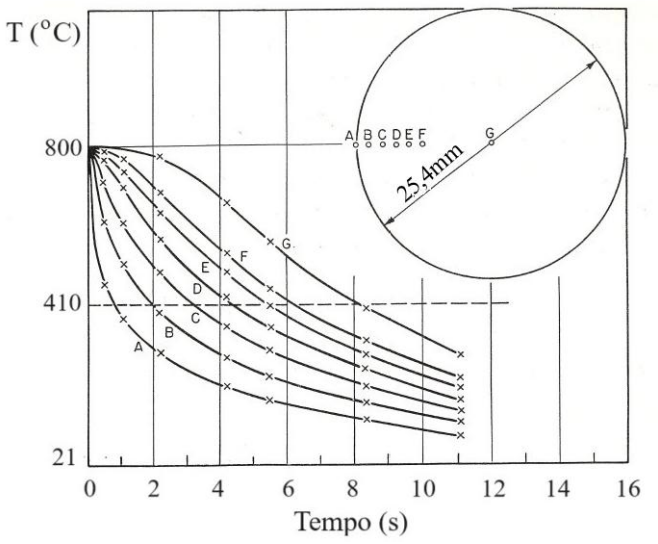


Figura 6.4- Curvas de resfriamento em várias posições em uma barra de 25,4mm de diâmetro, temperada em água com forte agitação. Fonte: adaptada de [3].

6.3 FATORES QUE AFETAM A PROFUNDIDADE DE ENDURECIMENTO

Como discutido no item 4.814, o carbono em solução sólida intersticial fornece a maior contribuição para a dureza e a associada resistência mecânica da martensita, sobrepujando qualquer contribuição devido à sua subestrutura (discordâncias e maclas). A habilidade para o aço atingir um certo nível de dureza está associada com a mais alta dureza alcançável, que depende da quantidade de carbono dissolvido na austenita após o tratamento de austenitização, pois apenas essa quantidade de carbono participa da transformação da austenita em martensita e tem influência relevante sobre a dureza da martensita. Na Figura 6.5 é mostrada a relação aproximada entre a dureza da microestrutura e seu teor de carbono para diferentes porcentagens de martensita em aços de baixa liga. Para uma dada quantidade de martensita, a dureza do aço aumenta quando o teor de carbono aumenta, cujo efeito está associado às distorções produzidas pelos átomos de carbono na estrutura tetragonal de corpo centrado (tetragonalidade da martensita).

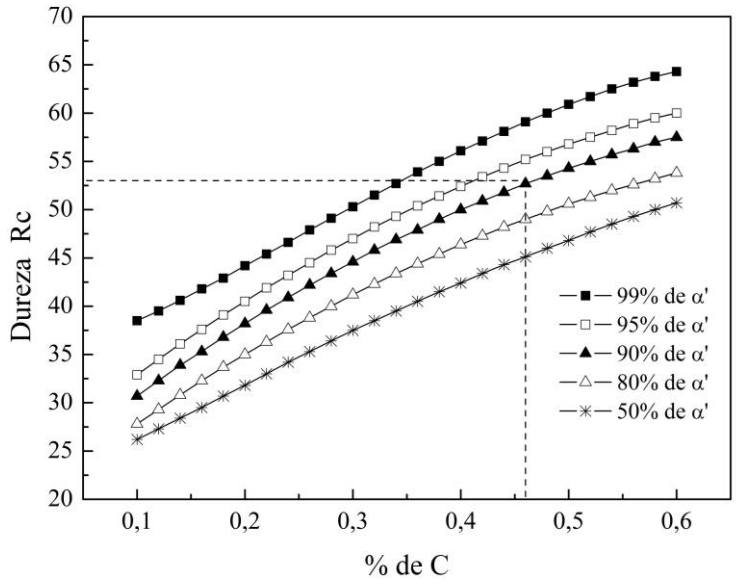


Figura 6.5- Efeito do teor de carbono na dureza Rockwell C (Rc) da martensita (α') em aços de baixa liga. Fonte: dados de [4].

Quando se analisa o efeito da composição química sobre o aumento da dureza da martensita, verifica-se que o carbono é o principal fator, sendo que os outros elementos de liga têm uma influência pequena no aumento da dureza do aço após a têmpera (Figura 6.6), ou seja, a dureza da martensita depende essencialmente do teor de carbono. Contudo, os elementos de liga do aço podem aumentar a sua temperabilidade.

A distribuição de dureza ou penetração do endurecimento através da seção transversal de uma peça de aço está associada com a variação da dureza da superfície até o centro da peça,

após a têmpera em condições especificadas. Como uma consequência da transformação da austenita em martensita, a profundidade de endurecimento depende dos seguintes fatores:

- ✓ tamanho e forma da seção transversal da peça;
- ✓ temperabilidade do aço;
- ✓ condições de têmpera (severidade de têmpera).

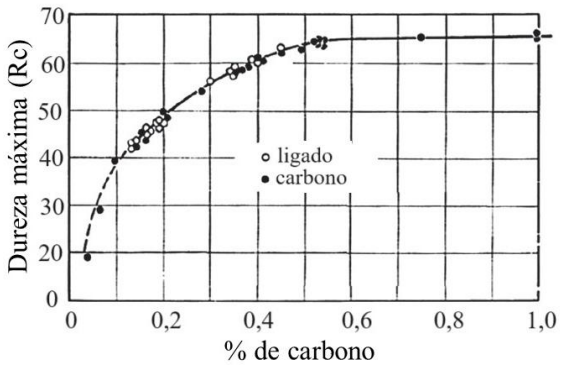


Figura 6.6- Máxima dureza Rockwell C (Rc) da martensita como uma função do teor de carbono para aços carbono e aços ligados. Fonte: adaptada de [4].

Na Figura 6.7a, barras cilíndricas do aço SAE 1045 de diferentes diâmetros foram temperadas sob condições idênticas, cortadas transversalmente e a medição da dureza Rockwell C foi feita da superfície até o centro da seção transversal circular. Observa-se que a dureza da barra temperada diminui quando seu tamanho aumenta. Além disso, nota-se que a mais alta dureza na seção transversal e a dureza acima de 50 foram somente encontradas para a barra de menor diâmetro (½"=12,7mm).

O efeito da temperabilidade sobre a profundidade de endurecimento pode ser avaliada comparando as Figuras 6.7a e 6.7b, correspondentes aos aços SAE 1045 (aço carbono) e SAE 6140 (contém Cr e V), respectivamente. Esses aços têm aproximadamente o mesmo teor de carbono. Barras de diferentes diâmetros desses aços foram temperadas em água e observa-se que as barras do aço SAE 6140 com diâmetros de ½" e 1" apresentam endurecimento total, pois esse aço tem maior temperabilidade que o SAE 1045. O aço SAE 1045 é somente endurecido superficialmente após a têmpera em água nas barras de ½" e 1". Ao se comparar as temperabilidades dos dois aços para o mesmo meio de têmpera, pode-se inferir que apesar dos aços possuírem teores de carbono semelhantes, a adição de elementos de liga, principalmente do cromo no aço SAE 6140, contribuiu deslocando o diagrama TRC do aço para a direita e, portanto, diminuindo a sua taxa crítica de resfriamento. A Figura 6.8 apresenta diagramas TRC dos aços SAE 1045 e SAE 6140 onde é possível observar este efeito.

O efeito das condições de têmpera sobre a profundidade de endurecimento não é apenas dependente do meio de resfriamento usado e de suas propriedades físicas e químicas, mas

também depende dos parâmetros de processo, tais com a temperatura do banho e da agitação. Na Figura 6.9 compara-se a influência do meio de têmpera, água e óleo, sobre a distribuição de dureza após a têmpera em barras de diferentes diâmetros do aço SAE 6140. Observa-se que têmpera em água (maior severidade) resulta no endurecimento completo das barras com diâmetros de ½" e 1". Na têmpera em óleo (menor severidade) tem-se o endurecimento completo apenas na barra com ½" de diâmetro.

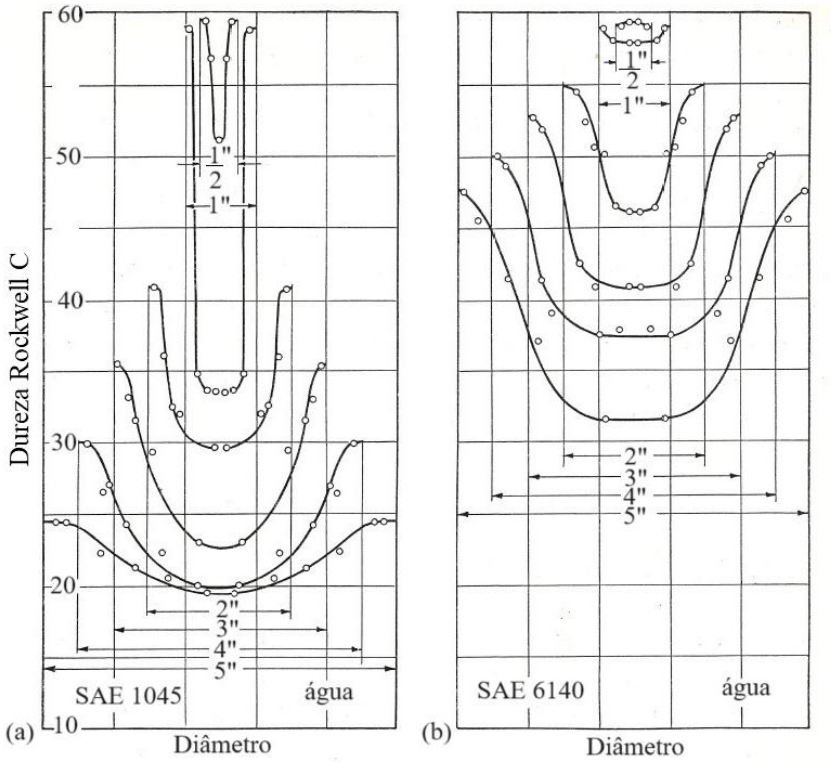


Figura 6.7- Distribuição de dureza Rockwell C em barras de diferentes diâmetros temperadas em água: aços SAE 1045 (Fe-0,48C-0,60Mn-0,022P-0,016S-0,17Si; % em peso) e SAE 6140 (Fe-0,42C-0,73Mn-0,027P-0,023S-0,25Si; 0,94Cr-0,17V; % em peso). 1"=25,4mm. Fonte: adaptada de [3].

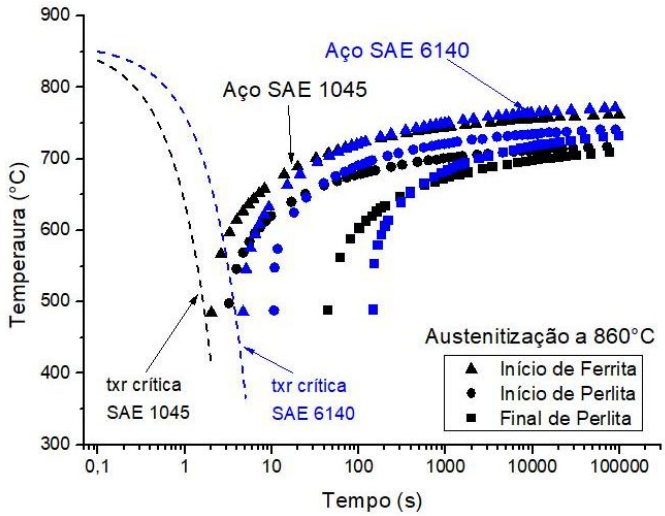


Figura 6.8- Comparativo entre os Diagramas TRC dos aços (a) SAE 1045 e (b) SAE 6140. Fonte: autor.

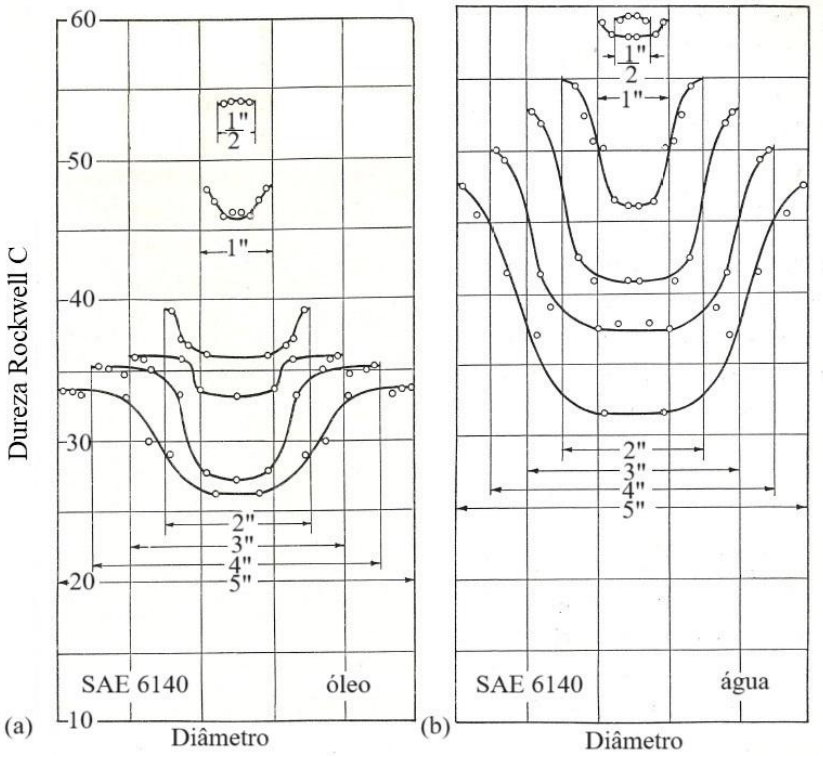


Figura 6.9- Distribuição de dureza Rockwell C em barras do aço SAE 6140 de diferentes diâmetros temperadas em: a) óleo; b) água. 1"=25,4mm. Fonte: adaptada de [3].

6.4 SEVERIDADE DE TÊMPERA

A profundidade de endurecimento depende não somente da temperabilidade dos aços, mas também da capacidade de resfriamento (severidade de têmpera) do banho de têmpera. A severidade de têmpera, expressa pelo valor H de Grossmann, é definida como a habilidade do meio de resfriamento de extrair calor da peça de aço em temperatura inicialmente elevada.

Embora seja possível determinar a severidade de têmpera a partir da taxa de resfriamento, Grossmann [3] desenvolveu um método baseado na medição da profundidade de endurecimento de barras redondas de diferentes diâmetros. Muitas variáveis influenciam a severidade de têmpera e os valores de H, tais como: temperatura, composição e agitação do meio de resfriamento. Apesar disso, o método de Grossmann tem um valor prático importante, embora o método considere que o valor de H é constante durante o resfriamento, o que não é correto, especialmente em meios vaporizáveis como a água e óleo, onde o mecanismo de resfriamento muda quando o aço resfria.

Uma faixa típica de valores de H é fornecida na Tabela 6.1, para vários meios de têmpera comumente usados e diferentes graus de circulação do meio de resfriamento ou de agitação da peça que está sendo temperada. Embora a tabela seja útil para se obter uma medida relativa da severidade de têmpera oferecida por diferentes meios de têmpera, cuidados devem ser adotados

na prática, pois as taxas de fluxo do meio para circulação branda, moderada, boa, forte ou violenta são desconhecidas. Tipicamente, uma maior severidade de têmpera resulta em uma maior propensão do meio de resfriamento causar a ocorrência de trincas ou empenamentos na peça (resultado do aumento de tensões térmicas associadas ao gradiente de temperatura entre a superfície e o centro da peça).

Tabela 6.1- Valores de H – severidade de têmpera [3]

	Ar	Óleo	Água	Salmoura
Sem circulação/agitação do fluido ou da peça	0,02	0,25 – 0,30	0,9 – 1,0	2
Circulação/agitação branda	---	0,30 – 0,35	1,0 – 1,1	2 – 2,2
Circulação/agitação moderada	---	0,35 – 0,40	1,2 – 1,3	---
Circulação/agitação boa	---	0,4 – 0,5	1,4 – 1,5	---
Circulação/agitação forte	0,05	0,5 – 0,8	1,6 – 2,0	---
Circulação/agitação violenta	---	0,8 – 1,1	4	5

6.5 FATORES QUE AFETAM A TEMPERABILIDADE

A temperabilidade do aço é essencialmente dependente da composição química (carbono e elementos de liga) na temperatura de austenitização, do tamanho de grão austenítico (está associado à temperatura de austenitização) e da homogeneidade da austenita, de forma semelhante aos fatores que afetam a posição do diagrama TRC dos aços.

6.5.1 Composição química

O aumento da concentração de **carbono** afeta a dureza e a temperabilidade pela diminuição da taxa de resfriamento crítica para a formação da martensita (Figura 6.10). Além disso, o efeito do carbono sobre a temperabilidade aumenta com o crescimento do tamanho de grão austenítico e esse efeito é mais pronunciado se o teor de carbono e o tamanho de grão da austenita aumentam ao mesmo tempo.

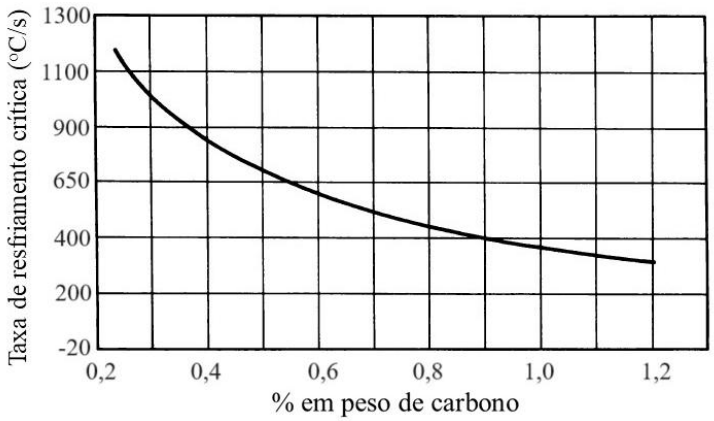


Figura 6.10- Efeito do teor de carbono sobre a taxa de resfriamento crítica da austenita em ligas Fe-C. Fonte: adaptada de [5].

A função mais importante dos elementos de liga em aços para tratamento térmico é aumentar a temperabilidade [3-6], o que torna possível o endurecimento de seções maiores e possibilita o uso de têmpera em óleo, reduzindo a possibilidade de ocorrência de distorções e trincas de têmpera. Os elementos de liga dissolvidos na austenita, exceto o Co [5], retardam a nucleação ou o crescimento dos produtos difusionais durante a transformação da austenita, deslocando as curvas TRC para a direita e permitindo a formação de martensita a taxas de resfriamento menores.

A exceção é quando a composição química da austenita no momento da têmpera não é a mesma daquela determinada pela análise química, como ocorre no caso de **carbonetos** que não são dissolvidos na temperatura de austenitização. Os carbonetos não dissolvidos podem ativamente diminuir a temperabilidade, pois algum carbono e elemento de liga ficam aprisionados nos carbonetos e não contribuem para o endurecimento da martensita. Além disso, as interfaces carbonetos-austenita servem como sítios preferenciais para nucleação de constituintes difusionais. Isso é especialmente importante em aços de alto carbono (0,6 a 1,1%) e naqueles com significativas adições de elementos, tais como: Ti, V e Nb, que formam carbonetos com elevada temperatura de dissolução.

O carbono é o elemento químico que tem o maior poder de aumentar a temperabilidade dos aços. Entretanto, o aumento do teor de carbono causa uma diminuição acentuada de tenacidade. Em termos de elementos de liga, geralmente o meio menos dispendioso para aumentar a temperabilidade de um aço com um determinado teor de carbono é aumentar o seu teor de manganês. O cromo e o molibdênio também aumentam a temperabilidade e estão entre os elementos mais econômicos por unidade de aumento da temperabilidade. O níquel é o mais caro por unidade de aumento da temperabilidade, mas é interessante a sua adição quando a tenacidade do aço é um fator importante.

Deve-se, no entanto, estar ciente de que aços com mais carbono e com maior teor de elementos de liga têm temperaturas M_S (temperatura de início de formação da martensita) menores, o que resulta em uma maior quantidade de austenita retida após a têmpera.

A temperabilidade também varia com interações entre elementos de liga. Importantes efeitos sinergéticos podem ocorrer quando combinações de elementos de liga são usados no lugar de elementos únicos. Alguns exemplos de combinações sinérgicas conhecidas são Ni+Mn, Mo+Ni e Si+Mn. A seguir faz-se um resumo dos efeitos gerais de vários elementos de liga sobre a temperabilidade [3-6].

Manganês contribui marcadamente para a temperabilidade, especialmente em quantidades maiores que 0,8%. O efeito do Mn até 1,0% é mais forte em aços de baixo e alto carbono do

que em aços de médio carbono.

Níquel tem uma contribuição moderada na temperabilidade e tem um comportamento similar ao Mn em adições de baixa liga. Existe uma interação entre os elementos de liga Ni e Mn que deve ser levada em consideração em temperaturas de austenitização mais baixas.

Silício tem uma contribuição moderada na temperabilidade e tem efeito de endurecimento em aços de baixa liga.

Molibdênio é o mais efetivo em melhorar a temperabilidade. Ele tem um maior efeito em aços de alto carbono do que em aços de médio carbono. A presença de Ni aumenta o efeito do Mo sobre a temperabilidade.

Cromo comporta-se como o molibdênio e tem seu maior efeito em aços de médio carbono. Em mais baixas temperaturas de austenitização a estabilidade do carboneto de cromo torna o cromo menos efetivo.

Vanádio não é usualmente adicionado para melhorar a temperabilidade, mas é capaz de contribuir para a temperabilidade quando dissolvido na austenita, mesmo em pequena quantidade,

Tungstênio tem uma contribuição mais efetiva à temperabilidade quando dissolvido e em aços de alto carbono.

Titânio, **nióbio** e **zircônio** são fortes formadores de carbonetos e não são adicionados para aumentar a temperabilidade.

Cobre é usualmente adicionado ao aço devido a sua contribuição em aumentar resistência à corrosão atmosférica. O efeito do Cu na temperabilidade é similar ao do Ni.

Boro pode melhorar consideravelmente a temperabilidade de aços hipoeutetoides: aços carbono e aços de baixa liga. A presença de boro não tem efeito sobre a temperabilidade em aços eutetoides e diminui a temperabilidade em aços hipereutetoides. A adição usualmente utilizada de 10 a 30ppm (0,001 a 0,003%) de B tem um efeito equivalente a 1,0% de Mn, Cr ou Ni e a 0,50% de Mo sobre a temperabilidade [7,8].

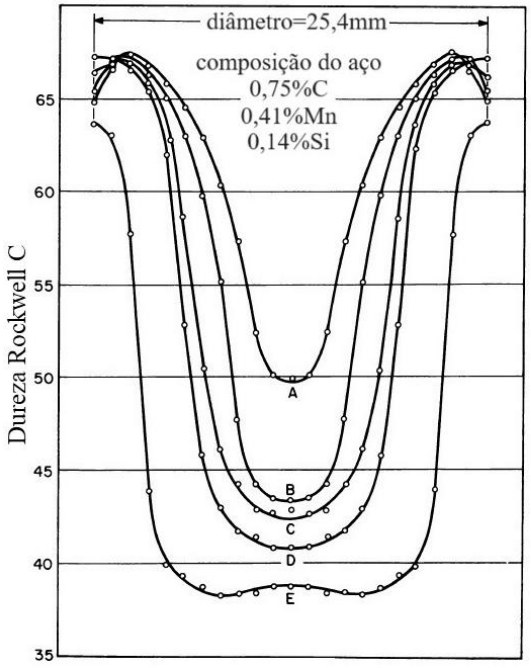
O boro somente afeta a temperabilidade do aço se estiver em solução sólida. É um átomo grande para formação de solução sólida intersticial e muito pequeno para formação de solução sólida substitucional. Os átomos de boro são atraídos para as irregularidades do reticulado que existem nos contornos de grão, segregam e diminuem a energia nessas regiões, reduzindo a taxa de nucleação e retardando a decomposição da austenita nos produtos difusionais [9].

O boro tem grande afinidade pelo nitrogênio e no estado combinado forma BN que não atua na temperabilidade. Torna-se necessário a adição de Ti para fixar o N, formando TiN, deixando o B livre para atuar na temperabilidade. A prática usual é adição de $Ti/N \geq 3,42$

(denominada relação estequiométrica) para precipitar qualquer N disponível antes da adição de B [10]. O excesso de boro, pode levar a formação de boretos de ferro relativamente grosseiros precipitados nos contornos de grão austenítico, aumentando significativamente a possibilidade de formação de trincas intergranulares durante a têmpera e diminuindo a tenacidade do material temperado.

6.5.2 Tamanho de grão austenítico

A temperabilidade aumenta com o aumento do tamanho de grão austenítico. Quanto maior o tamanho de grão da austenita menor é a área superficial por unidade de volume, o que reduz o número de sítios potenciais de nucleação heterogênea dos produtos difusionais da transformação da austenita (perlita, ferrita ou cementita) e favorece a formação da martensita. Um maior tamanho de grão austenítico muda as curvas de início de transformação para tempos mais longos, diminuindo a taxa de resfriamento crítica e aumentando a profundidade de endurecimento devido ao aumento na temperabilidade do aço (Figura 6.11).



	Tamanho de grão austenítico		Temperatura de austenitização
	μm	ASTM	
A	180	2	980ºC
B	127	3	925ºC
C	107	3,5	855ºC
D	90	4	785ºC
E	64	5	745ºC

Figura 6.11- Efeito do tamanho de grão da austenita sobre a temperabilidade de uma barra de aço com 0,75%C; diferentes tamanhos de grãos resultaram de diferentes temperaturas de austenitização. Fonte: adaptada de [5].

O tamanho de grão da austenita é o fator que mais afeta a temperabilidade, mas o aumento no tamanho de grão austenítico reduz a tenacidade e ductilidade do aço. Quando não há perigo de trincas na têmpera e onde considerações de engenharia permitam, pode ser mais prático usar aços com tamanho de grão austenítico maior do que aços ligados (mais caros) para obter maior temperabilidade.

6.5.3 Homogeneidade da austenita

A temperabilidade do aço não depende somente da presença de elementos de liga, mas também depende da distribuição dos elementos de liga e do carbono na austenita. A austenita não homogênea consiste em gradientes composicionais significativos, precipitados (carbonetos e/ou nitretos) não dissolvidos e inclusões.

Em relação aos gradientes composicionais no aço, como por exemplo a existência de zonas de segregação de elementos substitucionais como manganês e cromo, nota-se um aumento da temperabilidade local. Estes elementos quando presentes em maior concentração retardam a cinética de decomposição da austenita em ferrita, perlita e bainita, favorecendo a formação de martensita. Em contrapartida, as inclusões e os carbonetos não dissolvidos podem causar uma diminuição na temperabilidade local, ou seja, quanto mais homogênea é a austenita maior é a temperabilidade do aço.

As interfaces das inclusões e de alguns precipitados são sítios potenciais para a nucleação de microconstituintes difusionais, como a ferrita e a perlita por exemplo, diminuindo a temperabilidade do aço, mesmo que localmente. A Figura 6.12 exemplifica a formação de ferrita acicular a partir de uma inclusão complexa de MnS e Ti-Zr-O em um aço baixo carbono submetido a elevadas taxas de resfriamento. Se for um carboneto, além de existir uma interface, localmente na matriz austenítica há uma depleção de carbono e do elemento de liga formador do carboneto. Essa combinação de fatores diminui significativamente a temperabilidade local.

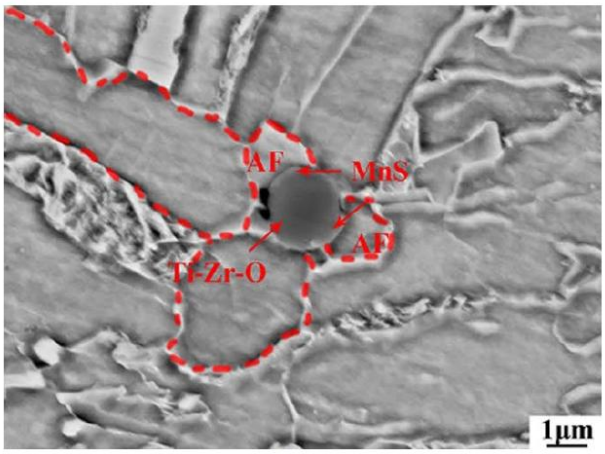


Figura 6.12- Micrografia eletrônica de varredura ilustrando a formação de ferrita acicular ("*acicular ferrite*" - AF) a partir de uma inclusão complexa de MnS e Ti-Zr-O em um aço baixo carbono submetido a elevada taxa de resfriamento. Fonte: [11].

A têmpera quando realizada a partir de uma temperatura de austenitização mais alta, aumenta a temperabilidade do material devido ao coalescimento dos grãos da austenita e à dissolução dos carbonetos. Mesmo após a dissolução total ou parcial dos carbonetos, existe o

problema do gradiente de composição química na austenita, pois a sua completa homogeneização é um processo difusional lento. Se a austenita não é quimicamente homogênea, haverá uma variação na temperabilidade local, tornando mais difícil garantir uma microestrutura uniforme na peça. Por exemplo, a Figura 6.13 exemplifica a ocorrência de ilhas de martensita bandeadas em uma microestrutura majoritariamente perlítica de um aço alto carbono laminado a quente e resfriado ao ar até a temperatura ambiente. Neste caso, a segregação de cromo proveniente dos processos de fabricação, em associação ao tempo insuficiente de homogeneização durante a austenitização, foi a principal causa do aumento local de temperabilidade, levando à formação de martensita mesmo em um resfriamento com uma taxa relativamente baixa.

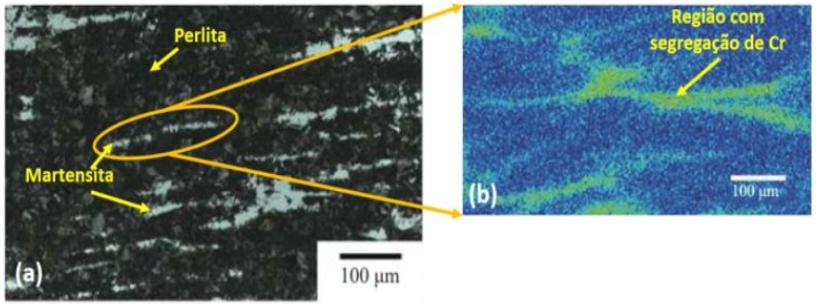


Figura 6.13- (a) Micrografia óptica ilustrando a formação heterogênea de ilhas de martensita em zonas de segregação de Cr em um aço alto carbono laminado a quente e resfriado ao ar; (b) imagem de EPMA ("*electron probe microanalysis*" – microanálise por sonda eletrônica) destacando a segregação de cromo como principal causa da ocorrência das ilhas de martensita. Fonte: adaptada de [12].

6.6 DETERMINAÇÃO DA TEMPERABILIDADE

A alta dureza está relacionada à formação da martensita, que é depende da taxa de resfriamento local, sendo que essa taxa de resfriamento é afetada pelo tamanho da amostra e pela severidade de têmpera. É necessário avaliar a temperabilidade como uma função da composição química do aço e do efeito do grande número de meios de resfriamento sobre a distribuição da dureza.

Enquanto a microestrutura muda com a distância ao longo do diâmetro de uma barra circular de aço temperada, existe uma correspondente mudança na dureza da barra, como mostrado na Figura 6.14. A dureza Rockwell C (Rc) na superfície da barra do aço eutetoide é 65, correspondendo à microestrutura martensítica, e no centro a dureza é Rc≈40. Observa-se que a dureza Rc=54 corresponde à dureza do aço contendo 50% de martensita e 50% de perlita (linha horizontal na Figura 6.14). Essa linha horizontal intercepta a curva de dureza na região onde a variação de dureza com a taxa de resfriamento é maior.

A posição crítica que corresponde a **50% de martensita** pode ser facilmente identificada

por testes de fratura, exame microscópico ou testes de dureza e pode ser usada como um critério para a medição da profundidade que um aço é endurecido em um dado meio de resfriamento.

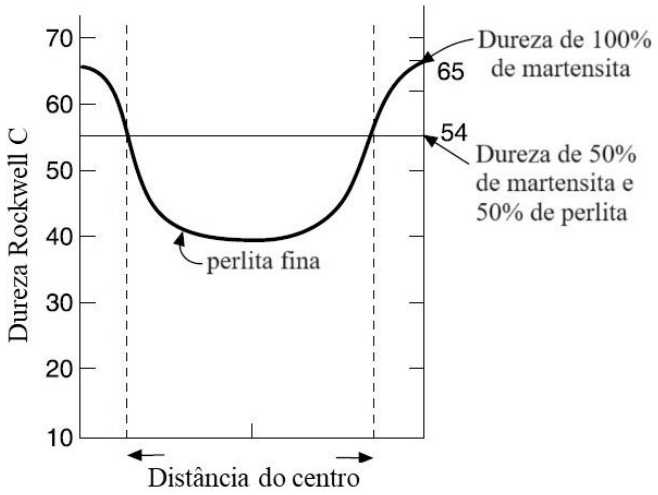


Figura 6.14- Variação da dureza ao longo do diâmetro de uma barra temperada. Fonte: adaptada de [13].

O critério de 50% de martensita não considera os outros microconstituintes não martensíticos, tais como a ferrita proeutetoide, perlita ou bainita. Isso é especialmente problemático com aços de alta temperabilidade, onde a variação de temperabilidade obtida pelo critério de 50% e aquele obtido por 99,9% de martensita pode ser considerável. Assim, alguns autores têm usado um critério de transformação maior, tal como 90% de martensita, nos estudos de aços de médio e alto carbono e aços ao boro [14,15].

6.6.1 Método do diâmetro crítico de Grossmann

O método de Grossmann [3] para avaliar a temperabilidade dos aços é baseado na definição de dois parâmetros: diâmetro crítico (D_C) e diâmetro crítico ideal (D_I). O método usa um número de barras cilíndricas de diferentes diâmetros, endurecidas em um dado meio de têmpera. Após seccionar cada barra na metade do seu comprimento e examiná-la metalograficamente, a barra que tem 50% de martensita (+ outros microconstituintes) em seu centro é selecionada e o diâmetro dessa barra é designado como o diâmetro crítico. O valor da dureza correspondente a 50% de martensita é determinada exatamente no centro da barra de **diâmetro crítico**. As outras barras com diâmetros menores que D_C tem mais de 50% de martensita no centro de sua seção transversal e, por consequência, dureza mais alta. As barras com diâmetros maiores que D_C atingem 50% de martensita somente em uma certa profundidade, como mostrado na Figura 6.15.

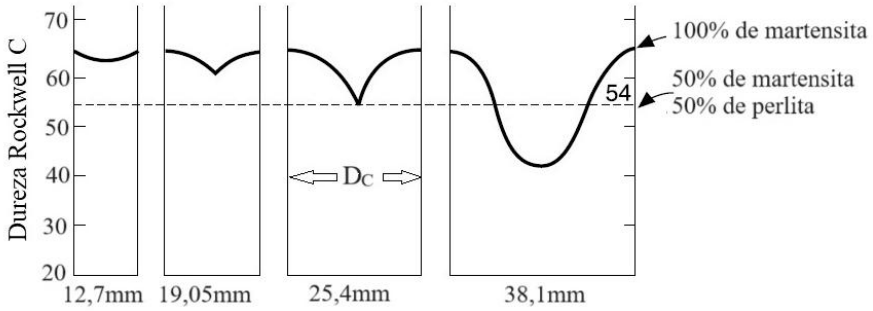


Figura 6.15- Ilustração da metodologia de Grossmann para determinação do diâmetro crítico; barras cilíndricas de diferentes diâmetros endurecidas no mesmo meio de têmpera. Fonte: adaptada de [13].

O diâmetro crítico pode ser definido como o maior diâmetro de uma barra temperada em um dado meio de resfriamento cujo centro (ou núcleo) contém 50% de martensita. O diâmetro crítico depende da composição química do aço, do tamanho de grão austenítico e da severidade do meio de têmpera. Na Figura 6.16 é mostrada a dureza no centro como uma função do diâmetro da barra de um aço SAE 3140 (Cr-Ni) temperado em óleo e água. Cada meio de têmpera produz um diferente diâmetro crítico associado com a rápida mudança na dureza com o diâmetro da barra próximo a Rc=50. Se o meio de têmpera varia, um diâmetro crítico diferente será obtido, ou seja, quanto maior for a severidade do meio de têmpera maior será o diâmetro crítico.

Este tipo de metodologia tem grande aplicação prática. Suponha que um projetista de uma grande empresa precisa fabricar um eixo que, por exigências de projeto, precisa ter uma microestrutura majoritariamente martensítica, com dureza mínima na região central de Rc=50. Se o aço SAE 3140 está em seu estoque e é um dos candidatos a ser utilizado, é necessário verificar se para o diâmetro do eixo a ser fabricado, ele possui temperabilidade elevada o suficiente, ou seja, é preciso verificar se o diâmetro do eixo é menor ou igual ao diâmetro crítico para o meio de resfriamento pretendido. Em outras palavras, ao se observar a Figura 6.16, poder-se-ia dizer que para têmpera em água um eixo com até 46,5mm poderia ser fabricado a partir deste aço. Já para têmpera em óleo, o diâmetro máximo que atenderia ao requisito seria de 31,8mm. Caso o eixo do projeto precisasse ter um diâmetro de 20mm, a têmpera do aço SAE 3140 nos dois meios atenderia à exigência. Neste cenário, deve-se sempre priorizar o meio de menor severidade (o óleo), pois nele as chances de ocorrência de empenamento ou formação de trincas serão menores.

Ao retomar a Figura 6.5, observa-se que um aço com 0,4% de carbono teria uma dureza Rockwell C correspondente a 50% de martensita de Rc≈40 (50% de martensita + ferrita + perlita). Esse valor é diferente do valor indicado na Figura 6.16 (Rc=50) e uma possível

explicação para esta discrepância pode ser a presença de grandes quantidades de bainita em aços ligados que, junto com 50% de martensita, resulta em uma dureza maior.

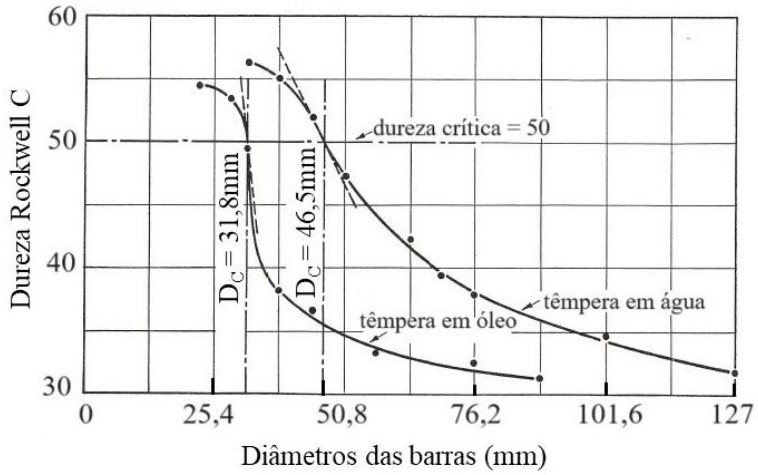


Figura 6.16- Dureza no centro de barras do aço SAE 3140 (Fe-0,41C-0,76Mn-0,017P-0,035S-0,18Si-1,2Ni-0,67Cr; % em peso) de vários diâmetros temperadas em óleo e água. Fonte: adaptada de [3].

Para eliminar a variável severidade do meio de têmpera, Grossmann definiu o **diâmetro crítico ideal** (D_I), que é o diâmetro da barra endurecida com 50% de martensita por uma têmpera teoricamente perfeita, na qual supõe-se que severidade de têmpera é infinita (H=∞) e que a superfície da barra resfria instantaneamente para a temperatura do meio de têmpera. Este conceito representa a verdadeira medida da temperabilidade associada com uma dada composição química e pode ser usado para determinar o diâmetro crítico dos aços temperados em diferentes meios de resfriamento.

Grossmann e coautores (1939, apud LISCIC [16]) construíram um gráfico, mostrado na Figura 6.17, que permite a conversão de qualquer valor do diâmetro crítico para um dado valor de H para o correspondente valor do diâmetro crítico ideal de um dado aço. Observa-se na Figura 6.17 que quando a severidade de têmpera diminui, o diâmetro crítico diminui para um dado valor do diâmetro crítico ideal. O conceito de diâmetro crítico ideal permite uma rápida estimativa do diâmetro da barra que será endurecida pela formação de 50% de martensita em seu centro, para toda a faixa de severidades de têmperas. Similares curvas entre espessura de placa crítica, espessura de placa ideal e severidade de têmpera têm sido desenvolvidas [3].

Considere que após a têmpera em água sem agitação (H=1), uma barra cilíndrica do aço A tem um diâmetro crítico de 28mm, o que corresponde ao diâmetro crítico ideal de 48mm, com mostrado na Figura 6.17. Uma outra barra do aço B após a têmpera em óleo (H=0,4) tem um diâmetro crítico de 20mm, o que corresponde ao diâmetro crítico ideal de 52mm (Figura 6.17). Pode-se concluir que o aço B tem maior temperabilidade que o aço A, pois D_I é uma medida da

temperabilidade do aço e é independente do meio de têmpera. Se o diâmetro crítico ideal (D_I) para um dado aço é conhecido, a Figura 6.17 fornecerá o diâmetro crítico do aço para vários meios de têmpera.

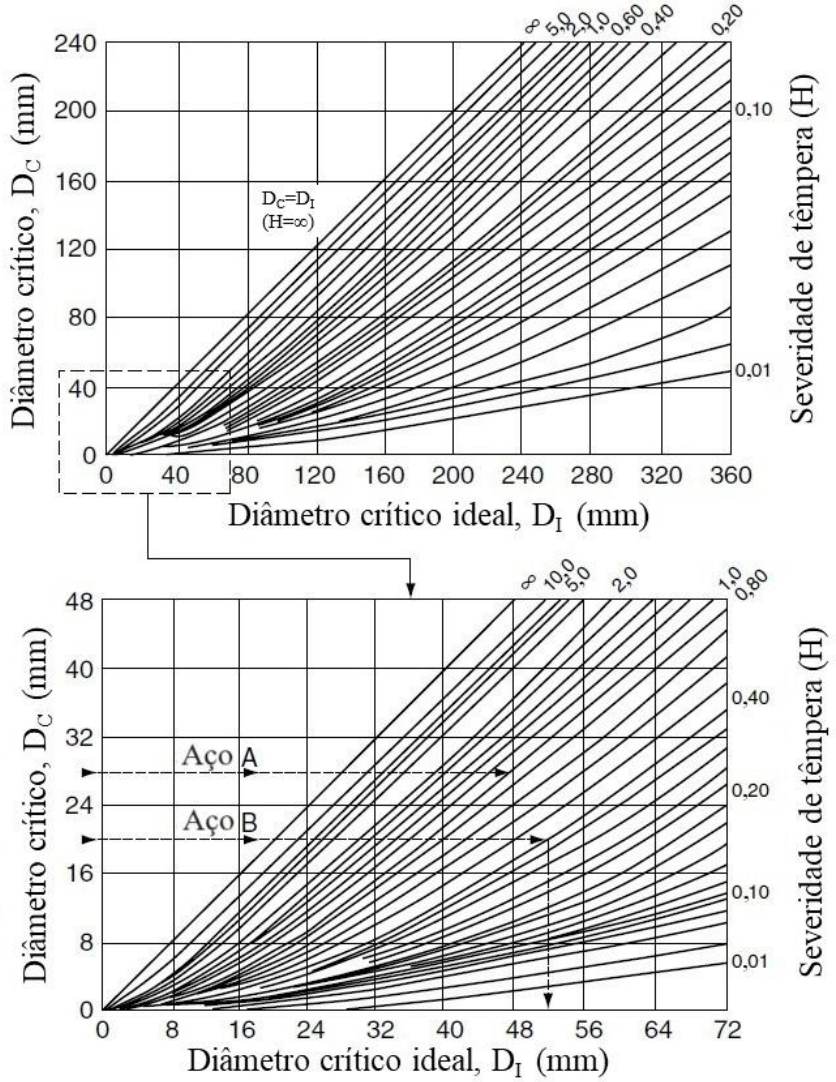


Figura 6.17- Curvas para conversão dos valores do diâmetro crítico, D_C, no diâmetro crítico ideal, D_I, ou vice-versa, para um dado valor da severidade de têmpera, H. Fonte: adaptada de [16].

6.6.2 Estimativa da temperabilidade do aço pela composição química

A temperabilidade do aço é essencialmente uma função da composição química (carbono e elementos de liga) e do tamanho de grão austenítico no momento da têmpera. Se essa relação for determinada quantitativamente, é possível calcular a temperabilidade do aço, correlacionando diâmetro crítico ideal (D_I) com a composição química e o tamanho de grão da austenita. O resultado do cálculo é uma estimativa de D_I como uma medida da temperabilidade inerente do aço.

a) Aços de baixo e médio de carbono

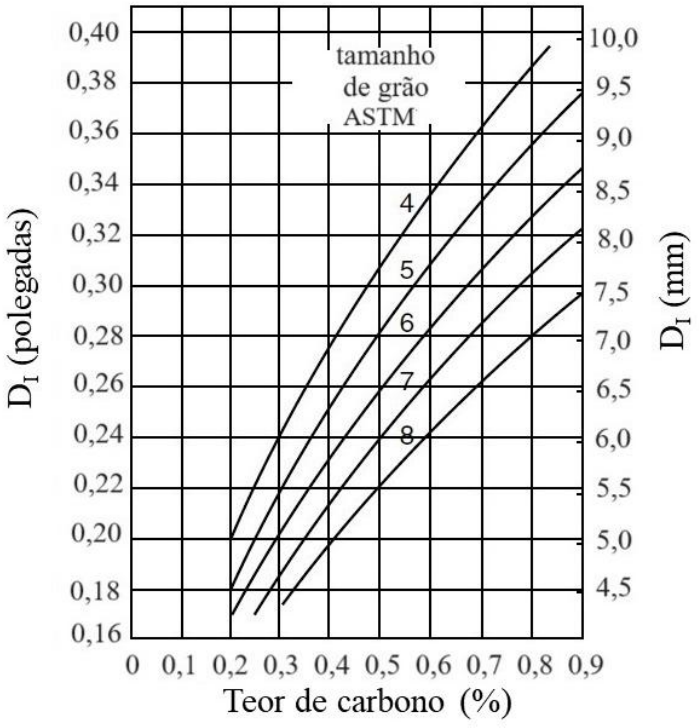
A temperabilidade de aços de baixa e média liga, medida pelo valor de D_I, pode ser expressa como o produto de uma série de fatores de multiplicação relacionados com a composição química:

$$D_I = D_{IB} \times f_{Mn} \times f_{Mo} \times f_{Cr} \times f_{Si} \times f_{Ni} \times f_X \quad (6.1)$$

onde D_{IB} é o diâmetro crítico ideal básico (ou temperabilidade básica), que é uma função do teor de carbono e do tamanho de grão austenítico, e f_X é o fator de multiplicação para um dado elemento de liga.

O efeito do teor de carbono e do tamanho de grão austenítico sobre a temperabilidade básica é mostrado na Figura 6.18. Observa-se que, um maior teor de carbono e um maior tamanho de grão austenítico (menor número do tamanho de grão ASTM) resulta em uma maior temperabilidade do aço (maior valor de D_I).

A Figura 6.18 é aplicável para teores de carbono maiores que 0,8% em peso somente se todos os carbonetos estão em solução durante a austenitização. Ocorre que as temperaturas de austenitização normalmente usadas em aços de alto carbono estão abaixo das temperaturas necessárias para a completa dissolução dos carbonetos. Portanto, uma diminuição na temperabilidade base é esperada para aços contendo mais que 0,8% de carbono, comparada com os valores no diagrama.



tamanho de grão	
ASTM	μm
4	90
5	64
6	45
7	32
8	22

Figura 6.18- Diâmetro crítico ideal básico como uma função do teor de carbono e tamanho de grão austenítico para ligas Fe-C puras. Fonte: adaptada de [3].

O efeito dos elementos de liga substitucionais comuns sobre a temperabilidade dos aços é mostrado na Figura 6.19. O fator de multiplicação representa a razão entre a temperabilidade em um aço com o elemento de liga e a temperabilidade do mesmo aço sem o elemento de liga.

O procedimento geral para calcular a temperabilidade de um aço por meio da composição química inclui os seguintes passos:

- ✓ determinar o tamanho de grão austenítico ASTM;
- ✓ obter a composição química;
- ✓ determinar o D_{IB} do teor de carbono e do tamanho de grão austenítico (Tabela 6.2);
- ✓ determinar os fatores de multiplicação (Tabela 6.2);
- ✓ substituir os valores na Equação 6.1 e calcular o valor de D_I.

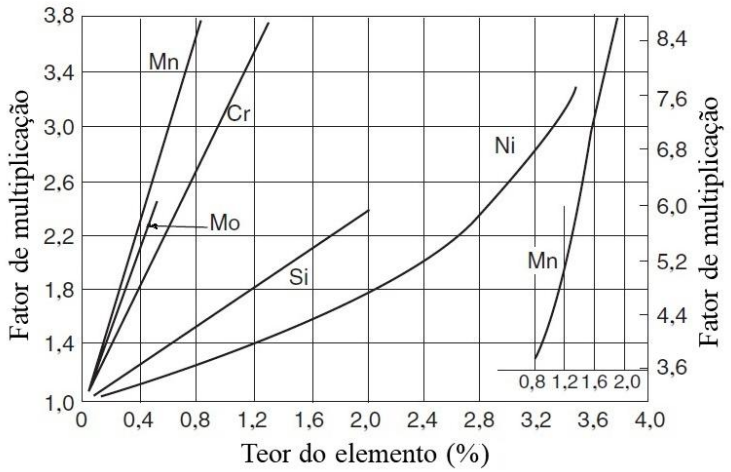


Figura 6.19- Fatores de multiplicação para diferentes elementos de liga para calcular a temperabilidade do aço por meio de D_I. Fonte: adaptada de [17].

Exemplos de cálculo da temperabilidade

***Aço SAE 4340**: 0,40C-0,80Mn-0,20Si-1,80Ni-0,90Cr-0,30Mo. Em uma dada condição de austenitização, o tamanho de grão austenítico médio ASTM é 7. Da Tabela 6.2 tem-se: D_{IB}=0,213"; f_{Mn}=3,667; f_{Si}=1,140; f_{Ni}=1,68; f_{Cr}=2,944; f_{Mo}=1,90. Substituindo na Equação 6.1:*

$$D_I=0,213\times3,667\times1,90\times2,944\times1,140\times1,68=8,37"=212,5mm$$

A adição de 4% em peso de elementos de liga ao aço 4340 produz uma temperabilidade com um diâmetro crítico ideal de 8,37"=212,5mm. A têmpera em água sem agitação (H=1) resulta em um diâmetro crítico de ≈190mm=7,5" (Figura 6.17).

***Aço SAE 1040**: 0,40C-0,80Mn. Em uma dada condição de austenitização, o tamanho de grão austenítico ASTM é 7. Da Tabela 6.2 tem-se: D_{IB}=0,213"; f_{Mn}=3,667. Substituindo na Equação 6.1:*

$$D_I = 0{,}213 \times 3{,}667 = 0{,}78'' = 19{,}84mm$$

A têmpera em água sem agitação (H=1) resulta em um diâmetro crítico de ≈7mm=0,28" (Figura 6.17). O SAE 1040 tem um temperabilidade muito menor do que do aço SAE 4340, devido a presença dos elementos de liga Mo, Cr, Si e Ni.

Tabela 6.2- Fatores de multiplicação para o cálculo do diâmetro crítico ideal em função do teor de carbono, do tamanho de grão ASTM da austenita e dos elementos de liga (EL) - sem boro [4,18].

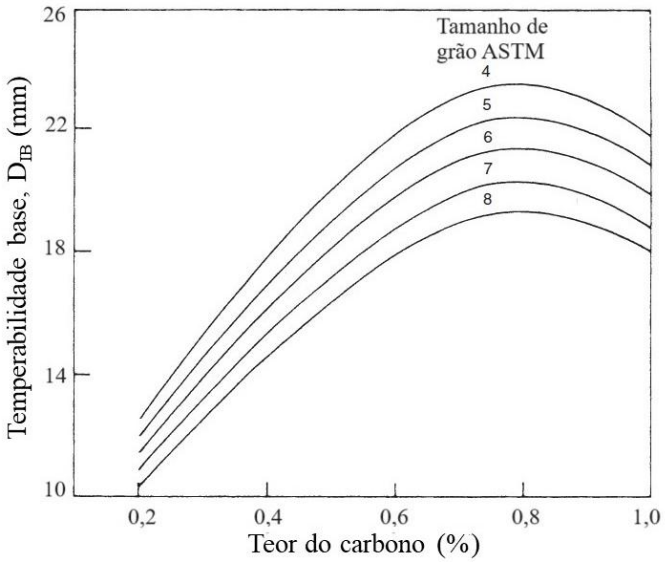
	D_{IB} (") para os seguintes tamanho de grão ASTM			Fator de multiplicação dos elementos de liga				
%C/%EL	6	7	8	Mn	Si	Ni	Cr	Mo
0,05	0,0814	0,075	0,0697	1,167	1,035	1,018	1,1080	1,15
0,1	0,1153	0,1065	0,0995	1,333	1,070	1,036	1,2160	1,30
0,15	0,1413	0,1315	0,1212	1,500	1,105	1,055	1,3240	1,45
0,2	0,1623	0,1509	0,14	1,667	1,140	1,073	1,4320	1,60
0,25	0,182	0,1678	0,156	1,833	1,175	1,091	1,5400	1,75
0,3	0,1991	0,1849	0,17	2,000	1,210	1,109	1,6480	1,90
0,35	0,2154	0,2	0,1842	2,167	1,245	1,128	1,7560	2,05
0,4	0,23	0,213	0,1976	2,333	1,280	1,146	1,8640	2,20
0,45	0,244	0,2259	0,209	2,500	1,315	1,164	1,9720	2,35
0,5	0,258	0,238	0,22	2,667	1,350	1,182	2,0800	2,50
0,55	0,273	0,251	0,231	2,833	1,385	1,201	2,1880	2,65
0,6	0,284	0,262	0,241	3,000	1,420	1,219	2,2960	2,80
0,65	0,295	0,273	0,2551	3,167	1,455	1,237	2,4040	2,95
0,7	0,306	0,283	0,26	3,333	1,490	1,255	2,5120	3,10
0,75	0,316	0,293	0,27	3,500	1,525	1,273	2,6200	3,25
0,8	0,326	0,303	0,278	3,667	1,560	1,291	2,7280	3,40
0,85	0,336	0,312	0,287	3,833	1,595	1,309	2,8360	3,55
0,9	0,346	0,321	0,296	4,000	1,630	1,321	2,9440	3,70
0,95	–	–	–	4,167	1,665	1,345	3,0520	–
1	–	–	–	4,333	1,700	1,364	3,1600	–
1,05	–	–	–	4,500	1,735	1,382	3,268	–
1,10	–	–	–	4,667	1,770	1,400	3,376	–
1,15	–	–	–	4,833	1,805	1,418	3,484	–
1,20	–	–	–	5,000	1,840	1,437	3,592	–
1,25	–	–	–	5,255	1,875	1,454	3,700	–
1,30	–	–	–	5,510	1,910	1,473	3,808	–
1,35	–	–	–	5,765	1,945	1,491	3,916	–
1,40	–	–	–	6,020	1,980	1,509	4,024	–
1,45	–	–	–	6,275	2,015	1,527	4,132	–
1,50	–	–	–	6,530	2,050	1,545	4,239	–
1,55	–	–	–	6,785	2,085	1,574	4,348	–
1,60	–	–	–	7,040	2,120	1,595	4,456	–
1,65	–	–	–	7,295	2,155	1,618	4,564	–
1,70	–	–	–	7,550	2,190	1,640	4,672	–
1,75	–	–	–	7,805	2,225	1,660	4,780	–
1,80	–	–	–	8,060	2,260	1,680	–	–
1,85	–	–	–	8,315	2,295	1,715	–	–
1,90	–	–	–	8,570	2,330	1,750	–	–
1,95	–	–	–	8,825	2,364	1,765	–	–
2,00	–	–	–	–	2,400	1,779	–	–

Embora os valores calculados de D_I, como nos exemplos, são apenas aproximações, eles são úteis para comparar a temperabilidade de duas diferentes classes de aços.

A metodologia proposta por Grossmann para se estimar a temperabilidade dos aços tem limitações:

- ✓ o método para determinar o diâmetro crítico ideal é muito demorado;
- ✓ a aplicação do princípio é complexa;
- ✓ a fator de multiplicação de um dado elemento de liga não é sempre uma função linear da composição;
- ✓ os efeitos de interação entre os elementos de liga não são considerados;
- ✓ a intensidade de têmpera durante todo o processo é descrita por um único valor de H para um dado meio de resfriamento. Na realidade, o coeficiente de transferência de calor na interface entre a superfície do metal e o meio de resfriamento circundante muda drasticamente durante os vários estágios do processo de têmpera.

Os fatores de temperabilidade propostos por Grossmann foram reexaminados por Moser e Legat (1969, apud Thelning [17]) e foi obtida uma relação mais precisa entre a temperabilidade base, o tamanho de grão austenítico e o teor de carbono, como mostrado na Figura 6.20. Os fatores de multiplicação dos elementos de liga revisados pelos autores são mostrados na Figura 6.21.



tamanho de grão	
ASTM	μm
4	90
5	64
6	45
7	32
8	22

Figura 6.20- Relação entre a temperabilidade base, teor de carbono e tamanho de grão austenítico proposto por Moser e Legat (1969, apud Thelning [17]). Fonte: adaptada de [17].

Refazendo os cálculos da temperabilidade para os aços SAE 4340 e 1040, para o tamanho de grão austenítico ASTM 7 e usando os valores propostos por Moser e Legat, tem-se:

- ➢ *Para o aço SAE 4340 (Figuras 6.20 e 6.21): D_{IB}=15,25mm; f_{Mn}=1,862; f_{Si}=1,069; f_{Ni}=2,0; f_{Cr}=1,965; f_{Mo}=1,41. Substituindo na Equação 6.1: D_I≈168,2mm=6,6". Esse valor é mais baixo do que o valor usando os dados de Grossmann*

(D_I=212,5mm=8,37").

- *Para o aço SAE 1040: D_{IB}=15,25mm; f_{Mn}=1,862. Substituindo na Equação 6.1: D_I≈28,4mm=1,12". Esse valor é bem maior do que o valor usando os dados de Grossmann (D_I=19,84mm=0,78").*

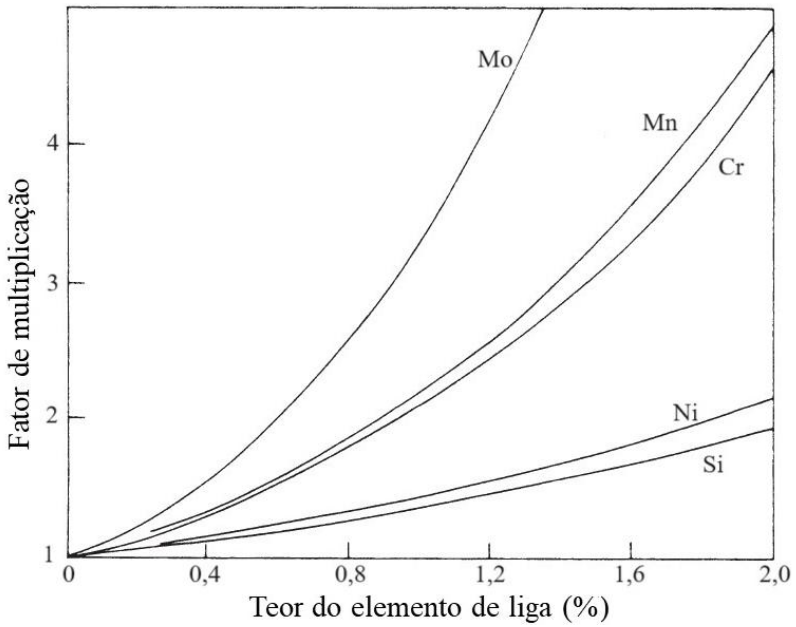


Figura 6.21- Fatores de multiplicação para determinação de temperabilidade na presença de Mn, Si, Cr, Mo e Ni propostos por Moser e Legat (1969, apud Thelning [15]). Fonte: adaptada de [15].

b) Aços de alto carbono

O efeito do carbono e dos elementos de liga em aços de alto carbono sobre a temperabilidade são influenciados pela temperatura de austenitização e pela microestrutura prévia (normalizada ou esferoidizada). Jatczak [19] publicou os fatores de multiplicação para os efeitos de temperabilidade dos elementos Mn, Si, Cr, Ni, Mo, Al e B, para teores de carbono de 0,90 a 1,10% em peso e para temperaturas de austenitização típicas para o endurecimento de aços hipereutetoides, de 800 a 930ºC. Jatczak usou o critério de endurecimento correspondente a 90% de martensita e a temperatura de austenitização deve ser incluída na determinação da temperabilidade. Nas Figuras 6.22 e 6.23 são mostrados gráficos para a determinação dos fatores de multiplicação de elementos de liga em aços hipereutetoides para as temperaturas de austenitização de 830 e 860ºC, respectivamente.

Os aços hipereutetoides, quando temperados, normalmente contém um excesso de carbonetos não dissolvidos (depende da temperatura de austenitização), que significa que a quantidade de carbono e elementos de liga em solução pode variar com a microestrutura prévia e as condições de austenitização. A temperabilidade desses aços é influenciada pelo tamanho, forma e distribuição dos carbonetos na microestrutura prévia e pela temperatura e tempo de

austenitização. A variação do tamanho de grão ASTM de 6 a 8 tem um efeito pequeno sobre a temperabilidade quando excesso de carbonetos estão presentes. Durante a têmpera, os carbonetos não dissolvidos agem como sítios potenciais de nucleação da perlita e reduzem a temperabilidade.

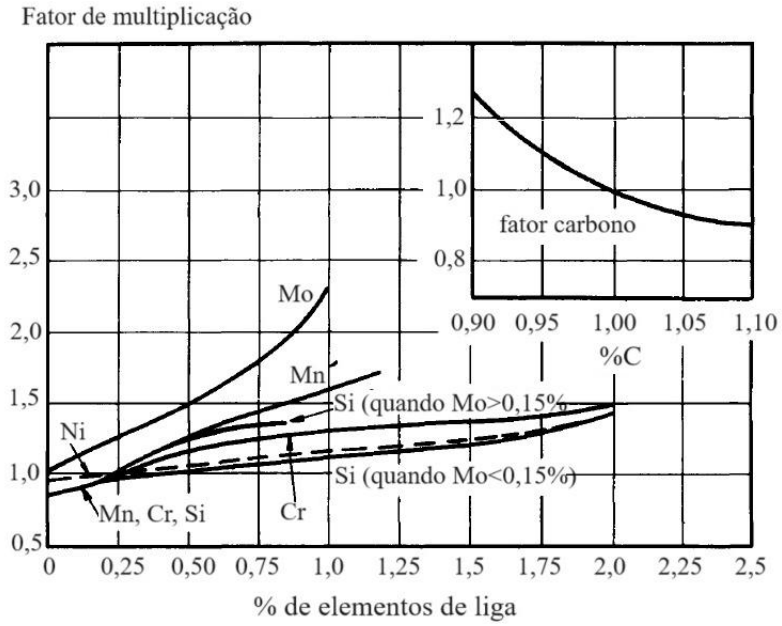


Figura 6.22- Gráfico usado para determinar os fatores de multiplicação em aços de alto carbono austenitizados a 830ºC. D_{IB}=1,13". Fonte: adaptada de [19].

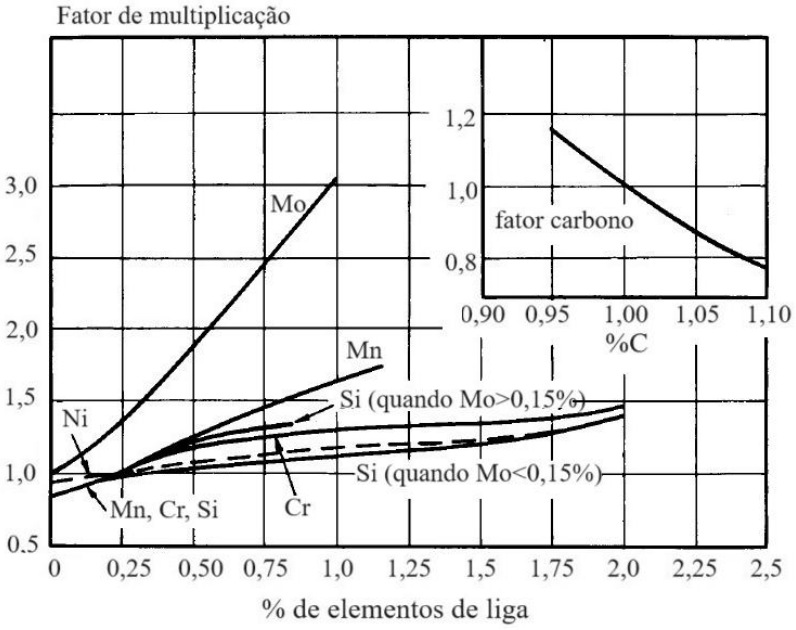


Figura 6.23- Gráfico usado para determinar os fatores de multiplicação em aços de alto carbono austenitizados a 860ºC. D_{IB}=1,35". Fonte: adaptada de [19].

Uma microestrutura prévia esferoidizada contém carbonetos, mas esses estão presentes como grandes esferoides que são mais difíceis de dissolver quando o aço é aquecido. É óbvio

que para uma dada condição de austenitização (temperatura e tempo) a quantidade de carbono e elementos de liga dissolvidos é menor quando a microestrutura prévia é esferoidizada ao invés de normalizada. Tem sido demonstrado, no entanto, que uma microestrutura esferoidizada produz maior temperabilidade do que uma microestrutura prévia normalizada, pelo menos para temperaturas de austenitização de até ≈855ºC. Esse efeito ocorre porque grandes carbonetos, presentes em pequena concentração, não são sítios tão eficientes de nucleação da perlita sob resfriamento quanto os carbonetos finos e lamelares.

Na Tabela 6.3 são listadas as faixas de valore de D_I para vários tipos de aços [3]. A designação SAE-AISI com a letra H indica que os aços são produzidos para uma faixa específica de temperabilidade.

Tabela 6.3- Faixas de valores de D_I em polegadas para alguns aços comerciais [3].

Aço	Faixa de D_I	Aço	Faixa de D_I	Aço	Faixa de D_I
1045	0,9–1,3	4135H	2,5–3,3	8625H	1,6–2,4
1090	1,2–1,6	4140H	3,1–4,7	8627H	1,7–2,7
1320H	1,4–2,5	4317H	1,7–2,4	8630H	2,1–2,8
1330H	1,9–2,7	4320H	1,8–2,6	9632H	2,2–2,9
1335H	2,0–2,8	4340H	4,6–6,0	8635H	2,4–3,4
1340H	2,3–3,2	X4620H	1,4–2,2	8637H	2,6–3,6
2330H	2,3–3,2	4620H	1,5–2,2	8640H	2,7–3,7
2345	2,5–3,2	4621H	1,9–2,6	8641H	2,7–3,7
2512H	1,5–2,5	4640H	2,6–3,4	8642H	2,8–3,9
2515H	1,8–2,9	4812H	1,7–2,7	8645H	3,1–4,1
2517H	2,0–3,0	4815H	1,8–2,8	8647H	3,0–4,1
3120H	1,5–2,3	4817H	2,2–2,9	8650H	3,3–4,5
3130H	2,0–2,8	4820H	2,2–3,2	8720H	1,8–2,4
3135H	2,2–3,1	5120H	1,2–1,9	8735H	2,7–3,6
3140H	2,6–3,4	5130H	2,1–2,9	8740H	2,7–3,7
3340	8,0–10,0	5132H	2,2–2,9	8742H	3,0–4,0
4032H	1,6–2,2	5135H	2,2–2,9	8745H	3,2–4,3
4037H	1,7–2,4	5140H	2,2–3,1	8747H	3,5–4,6
4042H	1,7–2,4	5145H	2,3–3,5	8750H	3,8–4,9
4042H	1,8–2,7	5150H	2,5–3,7	9260H	2,0–3,3
4047H	1,7–2,4	5152H	3,3–4,7	9261H	2,6–3,7
4053H	1,7–2,4	5160H	2,8–4,0	9262H	2,8–4,2
4063H	1,8–2,7	6150H	2,8–3,9	9437H	2,4–3,7
4068H	1,7–2,4	8617H	1,3–2,3	9440H	2,4–3,8
4130H	1,8–2,6	8620H	1,6–2,3	9442H	2,8–4,2
4132H	1,8–2,5	8622H	1,6–2,3	9445H	2,8–4,4

6.6.3 Ensaio Jominy

A temperabilidade do aço é governada pelas taxas de resfriamento em que a austenita se decompõe durante a têmpera em ferrita, perlita, bainita e martensita. Consequentemente, a temperabilidade é mais bem avaliada pela determinação da resposta ao endurecimento em um processo que determina a dureza para uma variedade de taxas de resfriamento. Vários testes têm sido propostos, mas o ensaio Jominy, desenvolvido por Jominy e Boegehold [20], é relativamente simples, de custo de execução relativamente baixo e tornou-se um ensaio de uso universal na avaliação da temperabilidade. Atualmente, ele é o método mais utilizado no segmento industrial para este fim. O ensaio Jominy está padronizado nas normas ASTM A255 [21], SAE J406 [22] e ABNT NBR 6339 [23].

O ensaio Jominy tem as seguintes vantagens: - ele caracteriza a temperabilidade de um aço em um único corpo de prova, permitindo uma ampla faixa de taxas de resfriamento durante o ensaio; - ele é razoavelmente reprodutível; -pode ser executado em um menor intervalo de tempo e com menor custo do que o de Grossmann.

O ensaio Jominy utiliza uma amostra do aço cilíndrica de 101,6mm (4") e diâmetro de 25,4mm (1") (Figura 6.24). A amostra é inicialmente submetida ao tratamento térmico de normalização para eliminar quaisquer diferenças na microestrutura devido à prévia conformação a quente. Após a normalização, a barra é aquecida a uma temperatura de austenitização específica, que depende da composição química do aço. A maioria dos aços carbono e de baixa liga são aquecidos entre 870 e 900ºC. O tempo de permanência na temperatura de austenitização deve ser suficiente para uniformizar a temperatura (para este padrão de corpos de prova, recomenda-se um tempo mínimo de 1h). É importante prevenir a descarbonetação e oxidação superficial durante a austenitização.

Decorrido o tempo de permanência na temperatura de austenitização, a barra de teste é transferida rapidamente para um dispositivo de têmpera (comumente chamado de aparelho ou dispositivo Jominy), onde uma extremidade da barra é resfriada por um jato contínuo de água a 24°C de um tubo com diâmetro de 12,7mm (0,5") sob condições padronizadas (Figura 6.24). Desta forma, uma extremidade da barra de teste é resfriada a uma taxa de resfriamento elevada, típica de água altamente agitada, e a extremidade oposta é resfriada lentamente em ar parado (ar calmo). Em locais intermediários da extremidade temperada são encontradas severidades de têmpera comparáveis à têmpera com água parada, têmpera com óleo e resfriamento com ar forçado, como mostrado na Figura 6.25 por meio das taxas de resfriamento.

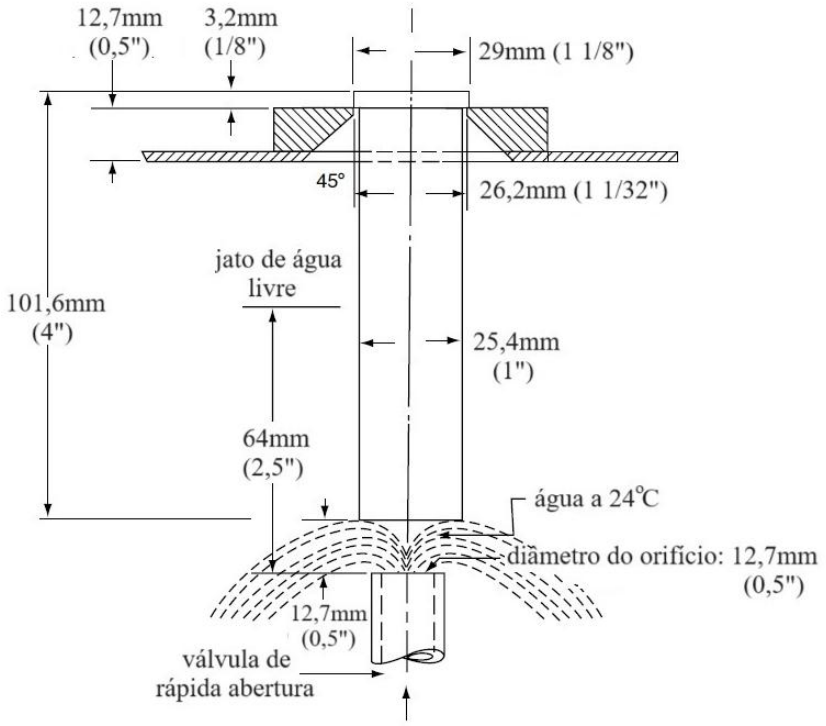


Figura 6.24- Amostra Jominy e suas condições de têmpera para o ensaio de temperabilidade com extremidade temperada. Fonte: adaptada de [16].

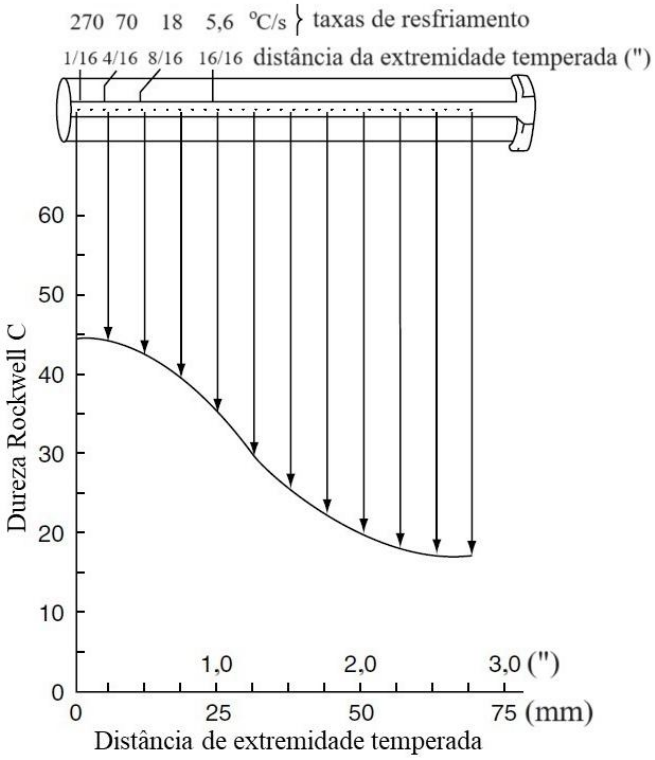


Figura 6.25- Dureza medida na amostra Jominy e gráfico da curva de temperabilidade Jominy. Fonte: adaptada de [2].

Após a têmpera, a barra é retificada ao longo de seu comprimento até uma profundidade de 0,38mm para remover alguma possível descarbonetação. É importante que o aumento de

temperatura durante o processo de retificação seja minimizado para prevenir o revenimento do aço. A dureza Rockwell C é medida em intervalos de 1,6mm (1/16") a partir da extremidade temperada (Figura 6.25). Contudo, para aços carbono de baixa temperabilidade a dureza é medida em intervalos de 0,8mm (1/32").

As variáveis experimentais importantes que podem influenciar os resultados do ensaio Jominy incluem: temperatura e tempo de austenitização, grau de oxidação ou descarbonetação que pode ocorrer durante a austenitização, planicidade da superfície retificada antes da medição da dureza, temperatura da água, altura livre do jato de água (sem o corpo de prova), diâmetro do orifício e tempo de transferência do forno para o dispositivo de têmpera. Todos os testes devem ser conduzidos em acordo com as normas internacionais [21-23].

No ensaio Jominy ocorrem dois efeitos: têmpera por água numa extremidade e resfriamento ao ar pela superfície do corpo de prova. Até 50mm de distância da extremidade temperada o resfriamento predominante é pela água, sendo desprezível o resfriamento pelo ar. Acima de 50mm o resfriamento pelo ar torna-se importante e as medidas de dureza além dessa distância raramente têm qualquer significado.

A taxa de resfriamento equivalente Jominy é a taxa de resfriamento a 705ºC para cada posição Jominy (distância da extremidade temperada). Essa temperatura é usada porque a taxa de resfriamento equivalente Jominy é aproximadamente independente da composição do aço, pois as propriedades termofísicas dos aços carbono e baixa liga são muitos similares a 705ºC, embora não idênticas. As taxas de resfriamento equivalente Jominy são frequentemente mostradas junto com as correlações de dureza e posição Jominy. Alternativamente, se a dureza e posição Jominy são conhecidas, a correspondente taxa de resfriamento equivalente Jominy pode ser determinada da Tabela 6.4.

Tabela 6.4- Taxas de resfriamento típicas a 705ºC em uma amostra Jominy em função da distância da extremidade temperada [4].

Distância da extremidade temperada - 1,6mm (1/16")	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	18	20
Taxa de resfriamento (ºC)	270	170	110	70	43	31	23	18	14	11,9	9,1	6,9	5,6	4,6	3,9

Uma correlação pode ser estabelecida entre a posição ao longo da amostra Jominy e as transformações no resfriamento contínuo (TRC). Na Figura 6.26 é mostrado um diagrama TRC de um aço eutetoide onde são superpostas as curvas de resfriamento para quatro posições Jominy diferentes e as correspondentes microestruturas que se formam. A curva de temperabilidade é também incluída.

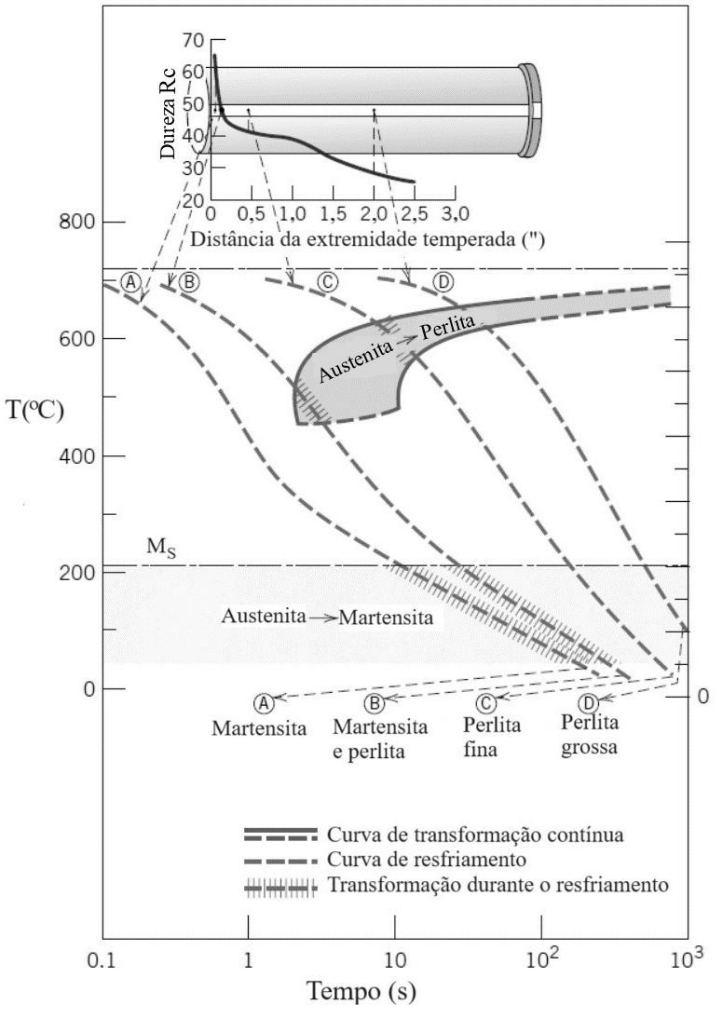


Figura 6.26- Correlação da temperabilidade e diagrama TRC de um aço eutetoide. Fonte: adaptada de [24].

Na Figura 6.27 são mostradas as curvas de temperabilidade de cinco diferentes aços contendo ≈0,40% em peso de C, mas diferentes quantidades de elementos de liga: SAE 1040 (aço carbono), 4140, 4340, 5140 e 8640. Observa-se a influência do teor de carbono sobre a capacidade de se alcançar certo nível de dureza (durezas dos aços na extremidade de têmpera são praticamente idênticas: ≈54Rc) e a influência dos elementos de liga sobre os valores de dureza ao longo do corpo de prova Jominy. As medições de temperabilidade Jominy mostram que aço 1040 tem menor temperabilidade que os aços ligados de similar teor de carbono. A têmpera em água de uma amostra do aço 1040 endureceria apenas uma profundidade rasa abaixo da superfície. Essa disparidade no comportamento da endurecibilidade para as cinco ligas é explicada pela presença de Ni, Cr e Mo nos aços ligados. Esses elementos de liga retardam as transformações da austenita em perlita e/ou bainita, o que permite que mais martensita se forme para uma taxa de resfriamento específica, produzindo uma maior dureza. Das curvas Jominy pode-se determinar a ordem de temperabilidade como: 4340>4140>8640>5140>1040.

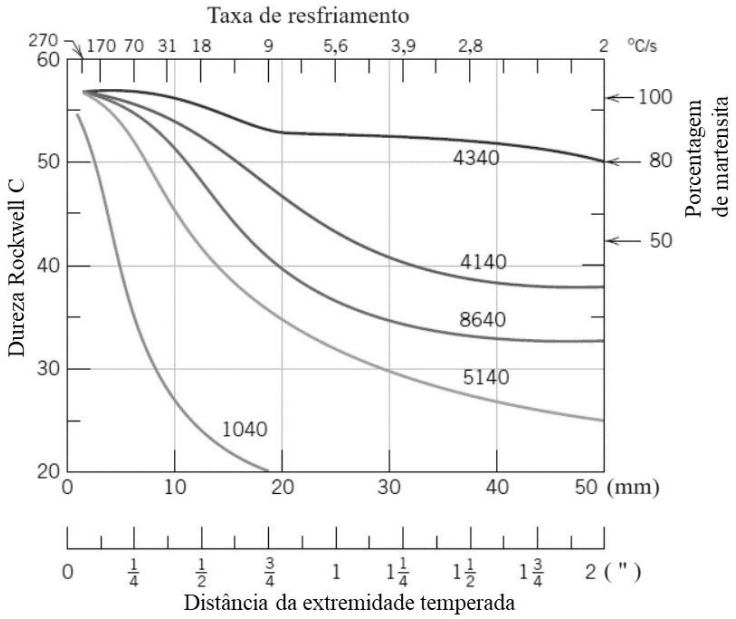


Figura 6.27- Curvas de temperabilidade de 5 diferentes aços, cada um contendo ≈0,4% de C e ≈0,8% de Mn. As composições químicas aproximadas dos aços (% em peso) são: 4340 (1,85Ni-0,80Cr-0,25Mo); 4140 (1,0Cr-0,20Mo); 8640 (0,55Ni-0,50Cr-0,20Mo); 5140 (0,85Cr); 1040 (sem elementos de liga). Fonte: adaptada de [24].

Para exemplificar o uso das curvas Jominy, além de comparar temperabilidades, considere o aço SAE 4140. Suponha que uma peça cilíndrica desse aço é temperada e a dureza medida na superfície foi Rc=50 e no centro Rc=40. Qual é a taxa de resfriamento e a quantidade de martensita na superfície e no centro da peça? Para responder a esta questão, a distância da extremidade da barra Jominy é determinada para ambas as durezas usando a Figura 6.27: x_J(Rc=50)≈16,3mm e x_J(Rc=40)≈32,4mm. As taxas de resfriamento equivalentes Jominy são obtidas da Tabela 6.4 ou da Figura 6.27: txr(Rc=50)≈11,9ºC/s e txr(Rc=40)≈3,9ºC/s. Na Figura 6.27 lê-se a quantidade martensita: na superfície da peça é de 80% e no centro é <50%. A barra do aço 4140 não é endurecida completamente, ou seja, o centro da barra tem menos de 50% de martensita.

As curvas de temperabilidade também dependem do teor de carbono, como ilustrado na Figura 6.28, para uma série de aços em que somente o teor de carbono varia. A dureza em qualquer posição Jominy aumenta com o aumento do teor de carbono.

Para correlacionar a dureza a diferentes distâncias da extremidade temperada no ensaio Jominy e a dureza no centro de barras redondas de diferentes diâmetros, que são temperadas em vários meios de resfriamento sob diferentes condições de têmpera, devem ser usados o diâmetro crítico (D_C), o diâmetro crítico ideal (D_I) e a severidade de têmpera (H). O valor da temperabilidade Jominy pode ser expresso pelo diâmetro crítico ideal (D_I), que é o diâmetro da barra endurecida a 50% de martensita por uma têmpera teoricamente perfeita (H=∞). O

diâmetro crítico D_I é uma medida da taxa de resfriamento requerida no centro de uma barra para encontrar 50% de martensita com o resfriamento ideal na superfície (H=∞). Na Figura 6.29 é mostrado o gráfico que correlaciona o valor de D_I e a distância da extremidade temperada no ensaio Jominy, originalmente proposto por Grossmann e coautores (1939, apud [4]) e posteriormente refinada por Carney (1954, apud [4]).

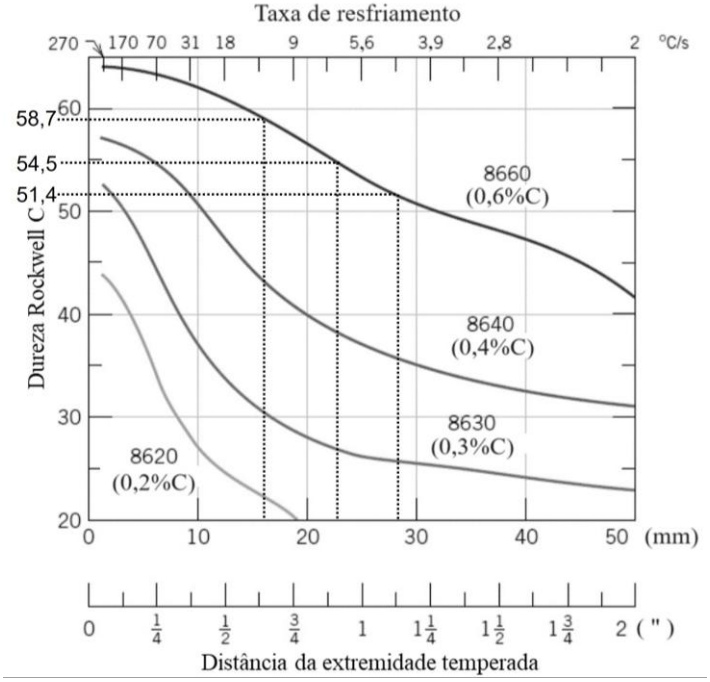
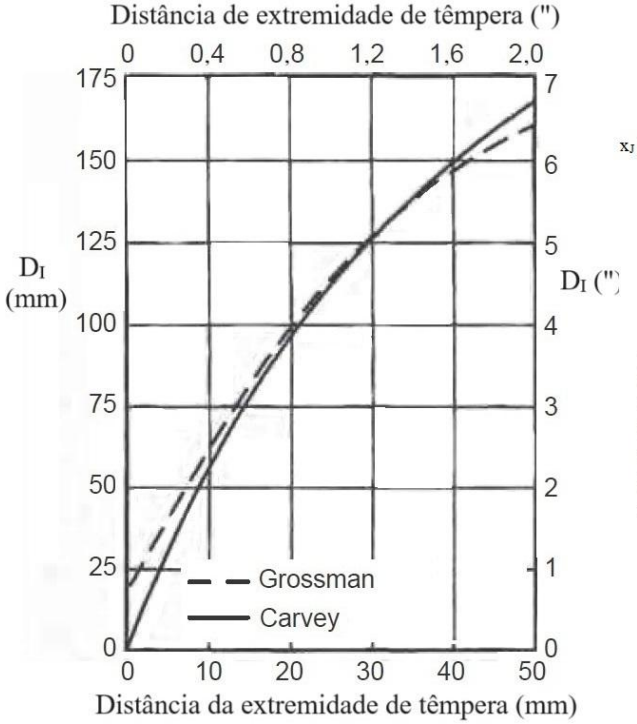


Figura 6.28- Curvas de temperabilidade para quatro aços da série SAE 8600, com diferentes teores de carbono. Fonte: adaptada de [24].



x_J (mm)	D_I (mm)	x_J (mm)	D_I (mm)	x_J (mm)
1	8,4	18	94,2	35
2	15,7	19	97,1	36
3	22,9	20	100,6	37
4	29,7	21	103,7	38
5	36,3	22	106,5	39
6	42,9	23	109,7	40
7	48,2	24	112,2	41
8	54,2	25	114,9	42
9	59,5	26	117,4	43
10	64,2	27	119,9	44
11	68,6	28	122,4	45
12	72,1	29	124,7	46
13	76,4	30	127,1	47
14	80,1	31	129	48
15	84	32	131,4	49
16	87,6	33	133,5	50
17	90,1	34	135,2	

Figura 6.29- Relação entre D_I e a distância da extremidade temperada. Fonte: adaptada de [4].

Quando a distância da extremidade de têmpera para 50% de martensita é determinada para um certo aço, determina-se o valor de D_I na Figura 6.29 e depois pode-se estimar o valor do diâmetro crítico, D_C, para um dado meio de têmpera (valor de H) usando a Figura 6.17.

Exemplo: o aço SAE 4140 (Figura 6.27):

- ✓ *50% de martensita se forma a ≈25mm (≈1,0") da extremidade temperada da barra Jominy, que corresponde a dureza de ≈43Rc;*
- ✓ *na Figura 6.29 lê-se o correspondente valor D_I≈115mm (≈4,5");*
- ✓ *na Figura 6.17, supondo têmpera em água sem agitação (H=1), tem-se o valor de D_C≈78mm (≈3,1"). O aço SAE 4140 terá o centro da barra de 78mm endurecido com 50% de martensita.*

O ensaio Jominy fornece dados válidos para aços com um diâmetro crítico ideal de aproximadamente 25 a 160mm. Se D_I é menor que 25mm, usa-se a medição da dureza Vickers em posições mais próximas da extremidade temperada.

Durante a produção industrial de aço há sempre uma ligeira e inevitável variação na composição química e no tamanho médio de grão de um lote para outro. Essa variação resulta em dispersão nos dados de temperabilidade medidos, que frequentemente são representados graficamente como uma faixa ou banda, que representa os valores máximos e mínimos de temperabilidade que seriam esperados para uma liga específica. As bandas de temperabilidade são curvas Jominy que descrevem a faixa de temperabilidade para muitas classes de aços carbono e ligados (Figura 6.30). Um H após a código de composição para uma liga (por exemplo: 8640H) indica que a composição química e as características da liga são tais que sua curva de temperabilidade fica dentro de uma faixa especificada. Bandas de temperabilidade Jominy de aços-H estão disponíveis em gráficos ou tabelas (Tabela 6.4) na literatura [4,16].

6.7 CURVAS DE CORRELAÇÃO

As curvas Jominy são os métodos preferidos para a caracterização de aços e são utilizadas para comparar a temperabilidade de diferentes lotes de uma mesma classe de aço, sendo um método de controle de qualidade nos processos produtivos, assim como para comparar a temperabilidade de diferentes classes de aço ao selecionar materiais para uma aplicação específica. No último caso, as curvas Jominy são empregadas para prever a profundidade de endurecimento, ou seja, para prever a distribuição esperada de dureza obtida após o endurecimento de peças de diferentes dimensões transversais, submetidas a têmpera em

diversas condições. Tais previsões são geralmente fundamentadas na suposição de que as taxas de resfriamento predominantes em diferentes distâncias da extremidade temperada da amostra Jominy podem ser comparadas com as taxas de resfriamento em diferentes locais nas seções transversais de barras de diferentes diâmetros. Se as taxas de resfriamento forem iguais em duas posições na barra de aço, presume-se que a microestrutura e dureza equivalentes podem ser esperadas após a têmpera.

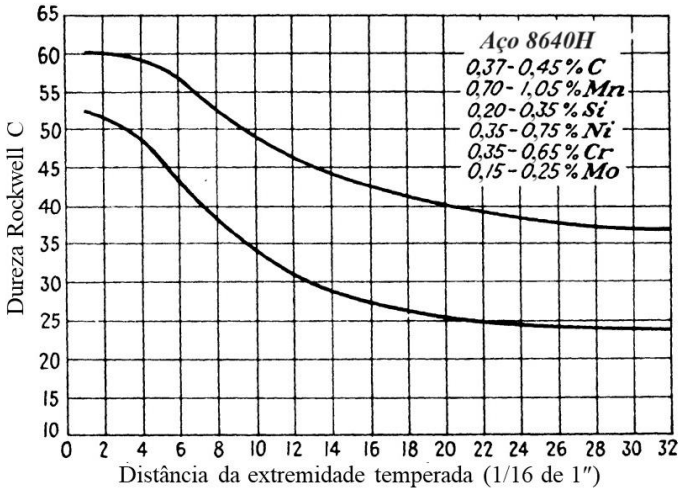


Figura 6.30- Banda de temperabilidade do aço SAE 8640H. Fonte: adaptada de [25].

6.7.1 Método de Lamont

Como o gráfico mostrado na Figura 6.29 permite prever a dureza somente no centro de barras redondas, Lamont [25] desenvolveu diagramas relacionando a taxa de resfriamento a uma dada distância Jominy àquela alcançada a uma dada profundidade fracional em uma barra redonda, que tenha sido submetida a uma têmpera de severidade H.

Lamont desenvolveu diagramas para os seguintes pontos e profundidades fracionais na seção transversal de barras redondas de raio R: r/R=0 (centro), r/R=0,1; r/R=0,2;…; r/R=0,5 (metade do raio); r/R=0,6;...; r/R=1 (superfície). Cada um destes diagramas é usado em conexão com a curva de temperabilidade Jominy para um dado aço. Nas Figuras 6.31, 6.32 e 6.33 são mostrados os diagramas de Lamont para r/R=0 (centro da barra), r/R=0,5 e r/R=0,8, respectivamente.

O método de Lamont pode ser usado para vários propósitos [16]:

1. Determinar o diâmetro máximo da barra que alcançará uma dada dureza em uma localização específica na seção transversal, quando temperada em condições específicas. *Por exemplo: se a curva de temperabilidade Jominy do aço mostra uma dureza Rc=55 a uma distância Jominy de 10mm, então o máximo diâmetro da barra*

que alcançará essa dureza na metade do raio (r/R=0,5) quando temperada em óleo (H=0,35) será de 28mm. O resultado foi obtido da Figura 6.32, traçando a linha vertical para a distância Jominy de 10mm=0,4" e de sua interseção com curva para H=0,35, tem-se o valor do diâmetro da barra, 28mm.

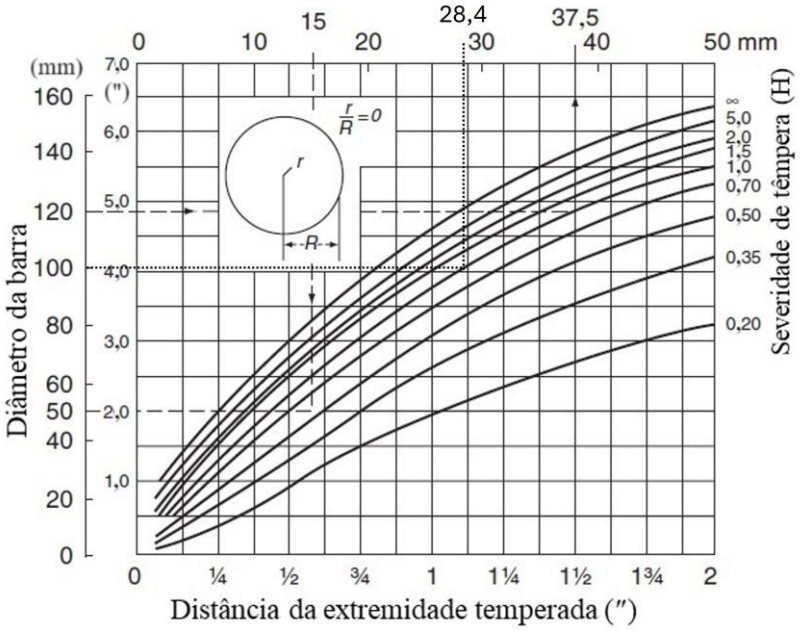


Figura 6.31- Correlação entre a distância da extremidade de têmpera do corpo de prova Jominy e o diâmetro da barra para a razão r/R=0 (no centro da seção transversal), para diferentes intensidades de têmpera (H). Fonte: adaptada de [16].

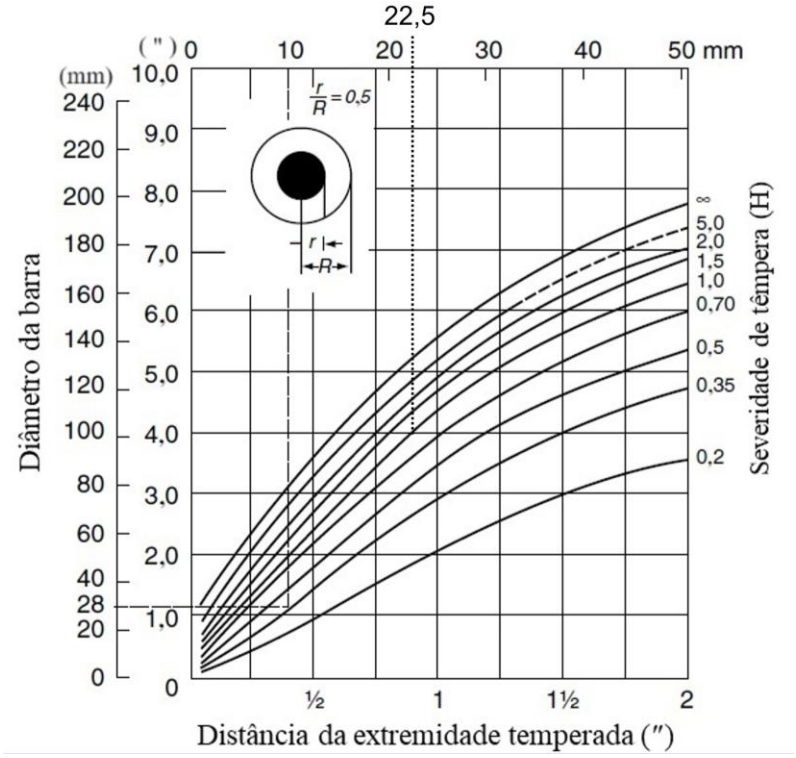


Figura 6.32- Correlação entre a distância da extremidade de têmpera do corpo de prova Jominy e o diâmetro da barra para a razão r/R=0,5 (a 50% do centro da seção transversal), para diferentes intensidades de têmpera (H). Fonte: adaptada de [16].

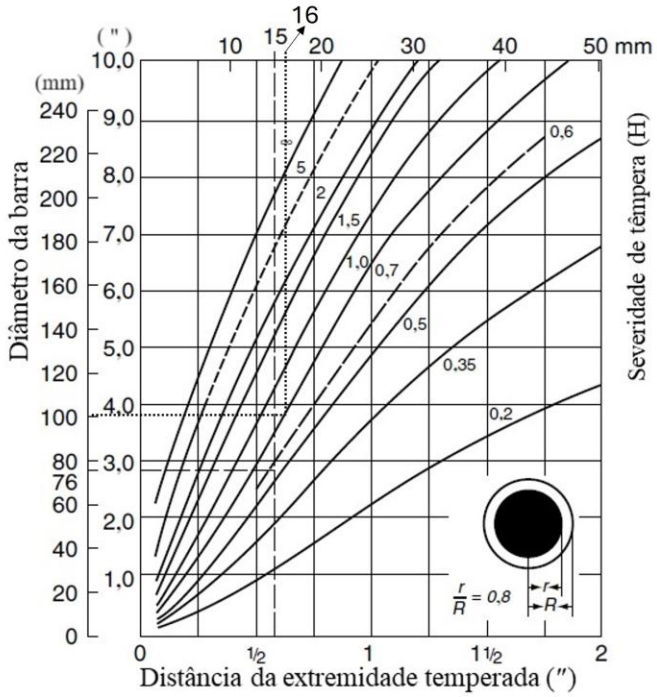


Figura 6.33- Correlação entre a distância da extremidade de têmpera do corpo de prova Jominy e o diâmetro da barra para a razão r/R=0,8 (a 80% do centro da seção transversal), para diferentes intensidades de têmpera (H). Fonte: adaptada de [16].

2. Determinar a dureza em uma localização específica quando são conhecidos o diâmetro da barra, o valor de H e o tipo de aço. *Por exemplo: se uma barra de 120mm de diâmetro é temperada em água sem agitação (H=1), a dureza no centro (r/R=0) será determinada à distância de 37,5mm da extremidade temperada na curva Jominy do referido aço (Figura 6.31).*
3. Selecionar as condições adequadas de têmpera quando são conhecidos o tipo de aço, o diâmetro da barra e a localização na seção transversal onde uma certa dureza será alcançada. *Por exemplo: uma dureza de 50Rc, que corresponde à distância de 15mm da extremidade temperada na curva Jominy do aço, será alcançada no centro da barra de 50mm de diâmetro. O valor de H pode ser encontrado usando a Figura 6.31. Neste exemplo, a linha horizontal para 50mm de diâmetro e a linha vertical de 15mm da extremidade temperada se interceptam no ponto que corresponde a H entre 0,35 e 0,5 (têmpera em óleo com boa agitação – Tabela 6.1).*
4. Para prever a dureza ao longo do raio da barra redonda quando são conhecidos o diâmetro da barra, o tipo de aço, sua curva Jominy e a severidade de têmpera, H. Para esse cálculo, diagramas para várias razões r/R do centro até a superfície seriam usados. *Por exemplo: considere uma barra de 100mm de diâmetro, H=1 (têmpera em água sem*

agitação) e o aço SAE 8660 (curva Jominy da Figura 6.28). Das Figuras 6.31, 6.32 e 6.33, lê-se os valores das distâncias Jominy para D=100mm e H=1: x_1(r/R=0)=28,4mm; x_2(r/R=0,5)=22,5mm; x_3(r/R=0,8)=16,0mm. As durezas ao longo do raio da barra podem ser lidas na Figura 6.28 para as correspondes distâncias Jominy: Rc(x_1)=51,4; Rc(x_2)=54,5; Rc(x_3)=58,7. O gráfico da dureza em função da distância ao longo do raio é mostrado na Figura 6.34.

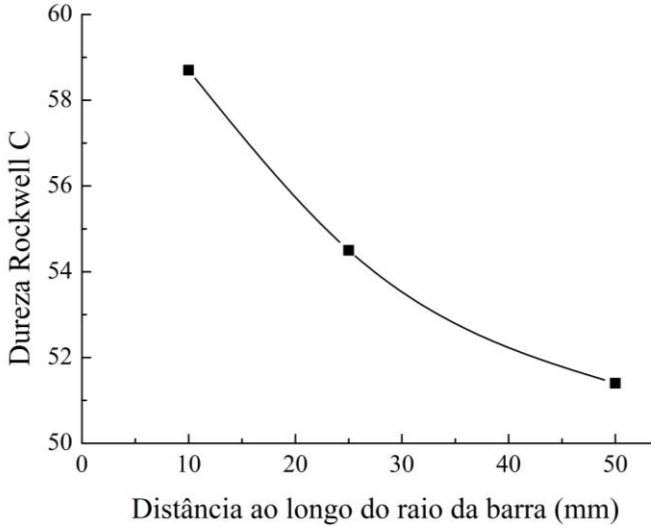


Figura 6.34- Dureza Rockwell C ao longo do raio da barra de diâmetro 100mm do aço SAE 8660 temperada em água sem agitação (H=1). Fonte: o autor.

6.7.2 Taxas de resfriamento equivalentes

Os diagramas mostrados na Figura 6.35 fornecem a correlação das taxas de resfriamento equivalentes a diferentes distâncias da extremidade temperada da amostra Jominy e a diferentes localizações (centro, metade do raio, ¾ do raio e superfície) nas seções transversais de barras redondas de diferentes diâmetros. Eles são válidos somente para as condições de resfriamento especificadas. A Figura 6.35a é válida somente para têmpera em água levemente agitada e a Figura 6.35b é válida somente para têmpera em óleo levemente agitado.

6.8 CÁLCULO DAS CURVAS JOMINY PELA COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Just (1969, apud [16]), usando análise de regressão linear múltipla, estabeleceu equações para calcular a dureza Rockwell C (Rc) em diferentes distâncias da extremidade temperada da barra no ensaio Jominy (curva Jominy), em função do teor de carbono, dos teores de elementos de liga e do tamanho de grão austenítico. Na extremidade da barra (distância Jominy zero), a dureza depende exclusivamente do teor de carbono e a partir de 6mm a dureza dependerá tanto do teor de carbono quanto dos elementos de liga e do tamanho de grão austenítico. Além da

distância de 10mm, a influência dos elementos de liga é essencialmente constante.

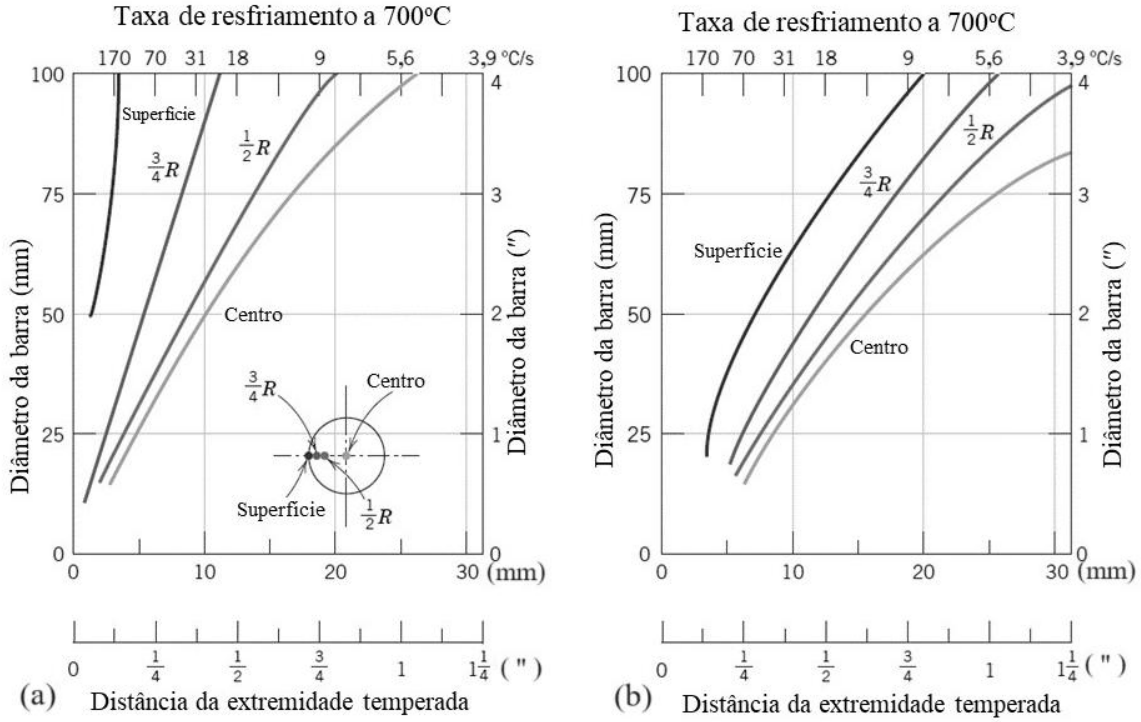


Figura 6.35- Correlação das taxas de resfriamento equivalentes a diferentes distâncias da extremidade temperada da amostra Jominy e a diferentes localizações na seção transversal de barras redondas de diferentes diâmetros, temperadas em meios com agitação moderada: a) água; b) óleo. Fonte: adaptada de [24].

Just propôs uma única equação para toda a amostra de teste, exceto para distâncias menores que 6mm:

$$Rc_{6\text{-}80}=95\sqrt{\%C}-0{,}00276(x_J)^2\sqrt{\%C}+20\times\%Cr+38\times\%Mo+14\times\%Mn+5{,}5\times\%Ni$$
$$+6{,}1\times\%Si+39\times\%V+96\times\%P-0{,}81G-12{,}18\sqrt{x_J}+0{,}898x_J-13 \quad (6.2)$$

onde $Rc_{6\text{-}80}$ é a dureza Rockwell C de 6 a 80mm, x_J é a distância Jominy em mm e G é tamanho de grão ASTM da austenita. Na Equação 6.2 os teores de todos os elementos é % em peso e a equação é válida dentro dos seguintes limites: %C<0,6, %Cr<2, %Mn<2, %Ni<4, %Mo<0,5 e %V<0,2. A Equação 6.2 foi estatisticamente validada até a distância de 80mm da extremidade de têmpera, mas acima de 50mm as medidas de dureza raramente têm qualquer significado. Portanto, novos métodos de cálculo raramente vão além da distância de 40mm.

A equação para o cálculo da dureza na extremidade temperada (x_0=0) é:

$$Rc_0=60\sqrt{\%C}+20 \quad (6.3)$$

Just encontrou que os fatores de multiplicação da temperabilidade para o Cr, Mn e Ni são menores para os aços de endurecimento superficial do que para os aços totalmente endurecíveis (aços estruturais com endurecimento total). Portanto, fórmulas separadas foram propostas por

Just para esses aços:

$$Rc_{6\text{-}40}(\text{endurecimento superficial})=74\sqrt{\%C}+14\times\%Cr+29\times\%Mo+16\times\%Mn +5{,}4\times\%Ni-16{,}8\sqrt{x_J}+1{,}386x_J+7 \quad (6.4)$$

$$Rc_{6\text{-}40}(\text{endurecimento total})=102\sqrt{\%C}+22\times\%Cr+33\times\%Mo+21\times\%Mn +7\times\%Ni-15{,}4\sqrt{x_J}+1{,}102x_J-16 \quad (6.5)$$

As equações propostas por Just não preveem a temperabilidade do aço com precisão. Outras equações, usando análise de regressão linear múltipla para relacionar a dureza com a composição química em diferentes distâncias Jominy, têm sido propostas, como as equações de Brooks (1996, apud [4]) e as de Caspari et al. (1992, apud [16]). Existem outros métodos teóricos com bons resultados: - método das redes neurais artificiais, que avalia o efeito da composição química na temperabilidade; - método da secante hiperbólica, que considera que a forma da curva de temperabilidade Jominy pode ser caracterizada por uma função hiperbólica com quatro parâmetros.

6.9 SELEÇÃO DO AÇO BASEADA NA TEMPERABILIDADE

Quando a resistência mecânica e a tenacidade exigidas em uma peça não podem ser atingidas pelos aços como forjados, recozidos ou normalizados, emprega-se o tratamento térmico de têmpera seguido do revenimento. Além disso, as peças de aços temperados e revenidos são mais leves (devido ao aumento da resistência mecânica impactando na possibilidade de diminuição de suas dimensões) do que se fossem apenas normalizados.

A seleção do tipo de aço para uma peça a ser tratada termicamente depende da temperabilidade que produzirá a dureza requerida em um ponto específico da seção transversal após a têmpera sob condições conhecidas. O método que será descrito neste item se aplica à classe de aços com bandas de temperabilidade ou curvas Jominy conhecidas, porque essas são usadas como base da seleção de aços que serão submetidos ao processo de têmpera e revenido, como os aços estruturais para a construção mecânica.

As informações básicas necessárias para especificar um aço pela sua temperabilidade incluem: - a dureza após a têmpera; - a profundidade a partir da superfície que deve apresentar esta dureza; - o meio de têmpera que deverá ser utilizado no tratamento térmico.

No projeto de peças temperadas, utiliza-se a dureza como um indicador da resistência mecânica (Figura 6.36). A dureza só é necessária como propriedade nos casos em que o fator mais importante no projeto é a resistência ao desgaste. Nesse caso, deve-se escolher aços tratados de modo a atingir 100% de martensita na superfície da peça, ou seja, maior dureza na

superfície.

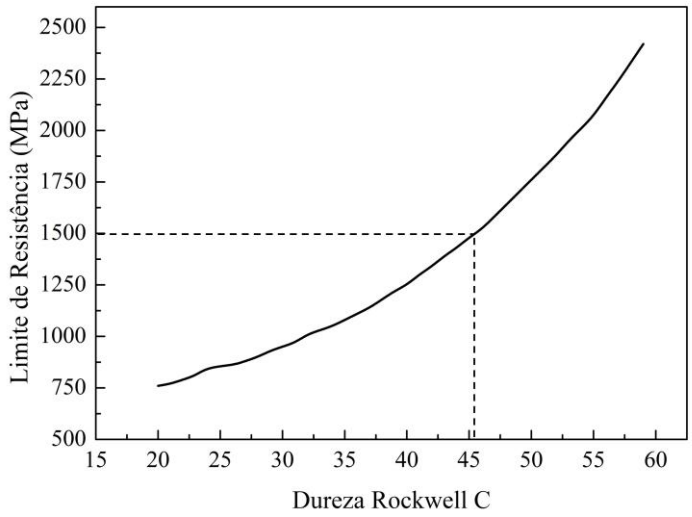


Figura 6.36- Valor aproximado do limite de resistência à tração em função da dureza Rockwell C. Fonte: dados de [26].

Uma outra variável importante é a profundidade de endurecimento. Em geral as solicitações de flexão e tração são máximas nas superfícies das peças e mínimas ou nulas no centro. Assim, sugere-se que em peças com solicitação de flexão moderadas a têmpera para 80% de martensita em uma profundidade de 3/4 do raio ou da espessura da peça seja suficiente, mas em peças com altas solicitações de flexão, a quantidade de martensita deve ser ≥90% a 3/4 do raio [4]. Por outro lado, peças solicitadas em tração ou que tenham uma especificada dureza elevada, como peças que têm ação de mola, devem ser temperadas até o núcleo. Em geral, a têmpera não deve ser mais profunda do que o necessário para fornecer resistência à solicitação em uma dada profundidade. A têmpera plena, até o núcleo da peça, só é justificada em casos excepcionais e em geral introduz tensões residuais de tração na superfície da peça.

Para se realizar a seleção do aço com base na temperabilidade existe uma sequência de passos que podem auxiliar no processo.

1. Deve-se determinar a resistência mecânica em uma posição específica (relacionada ao diâmetro) da peça a ser fabricada. Esta etapa é obtida dos requisitos do projeto.
2. Determinar a dureza correlacionada com as propriedades mecânicas requeridas (usando, por exemplo, a Figura 6.36).
3. Verificar a quantidade de martensita necessária para obter a dureza requerida, que é uma função do tipo de carga (dinâmica/fadiga ou estática). Desde que a dureza da martensita depende do teor de carbono, é importante observar que um teor menor de carbono resulta em uma melhor tenacidade. Na Figura 6.5 é mostrada uma relação entre dureza,

quantidade de martensita e teor de carbono.

4. Deve-se considerar a diminuição da dureza com o tratamento térmico de revenimento após a têmpera. Usando a Figura 6.37 é possível estimar a dureza mínima após a têmpera necessária para atingir a dureza requerida após o revenimento.
5. Selecionar o meio de resfriamento, considerando a complexidade geométrica da peça (potencial de trincas e distorção). Usa-se a Tabela 6.1 para determinar o valor da severidade de têmpera (H).
6. Usar os diagramas de Lamont (Figura 6.31 a 6.33) para determinar qual a posição do ensaio Jominy corresponde a mesma taxa de resfriamento na posição específica (com relação ao diâmetro) da peça. As curvas de Lamont correlacionam diâmetro da barra, distância Jominy, severidade de têmpera e profundidade temperada (fração do raio da barra).
7. Verificar quais aços podem atingir a dureza especificada, usando o valor obtido da distância Jominy (passo 6), a dureza requerida e as curvas Jominy ou bandas de temperabilidade de diferentes aços.
8. Obter os possíveis aços que atendem os requisitos. A escolha final deve ser feita considerando a disponibilidade, preço etc.

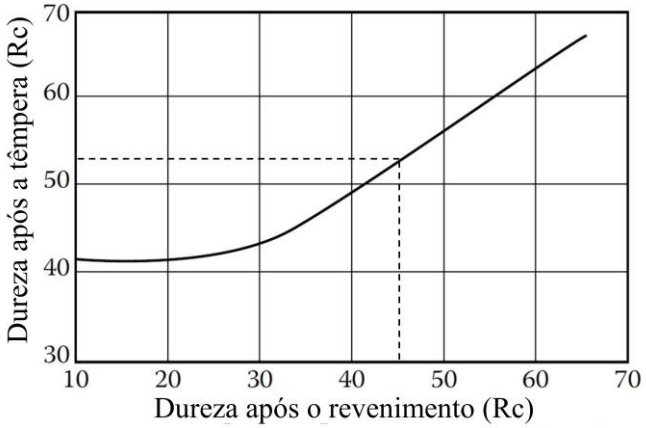


Figura 6.37- Dureza Rockwell C (Rc) após a têmpera em função da dureza requerida após o revenimento. Fonte: adaptada de [27].

Exemplo

Selecionar um aço para eixo de 50,8mm (2") de diâmetro submetido a uma carga axial estática que provoca uma tensão de resistência (limite de resistência) de 1500MPa (já incluído o fator de segurança). Considerar que a peça deve ter pouco empeno no tratamento térmico e que esta tensão corresponda ao limite de resistência do aço [27].

O eixo solicitado à tração deve ter resistência garantida em toda a seção, ou seja, deve-se

garantir a resistência de 1500MPa no centro do eixo. Da Figura 6.36 a dureza corresponde é ≈45Rc (Rockwell C). Na Figura 6.37 verifica-se uma dureza mínima após a têmpera de ≈53Rc para atingir a dureza requerida após o revenimento de ≈45Rc.

Considerando que a solicitação é razoavelmente elevada, é desejável que se forme 90% de martensita no centro da peça. Na Figura 6.5 verifica-se que o teor de carbono correspondente a 90% de martensita e dureza de 53Rc é ≈0,46% em peso.

Como a peça tem 50,4mm de diâmetro e deve-se minimizar o empeno, um meio de têmpera menos severo é recomendado: óleo com agitação - severidade H=0,5. Usando a Figura 6.31 (r/R=0, centro do eixo), D=50,8mm=2" e H=0,5 a correspondente distância Jominy equivalente ao centro do eixo é aproximadamente 0,63"=15,9mm.

Duas classes de aços foram selecionadas neste exemplo com ≈0,46% de carbono, SAE 4047H (Figura 6.38) e SAE 4147 (Figura 6.39), para avaliar se a temperabilidade mínima fornece a dureza requerida após a têmpera de 53Rc no centro do eixo de 50,8mm, a uma distância da extremidade temperada de 0,63"=15,9mm.

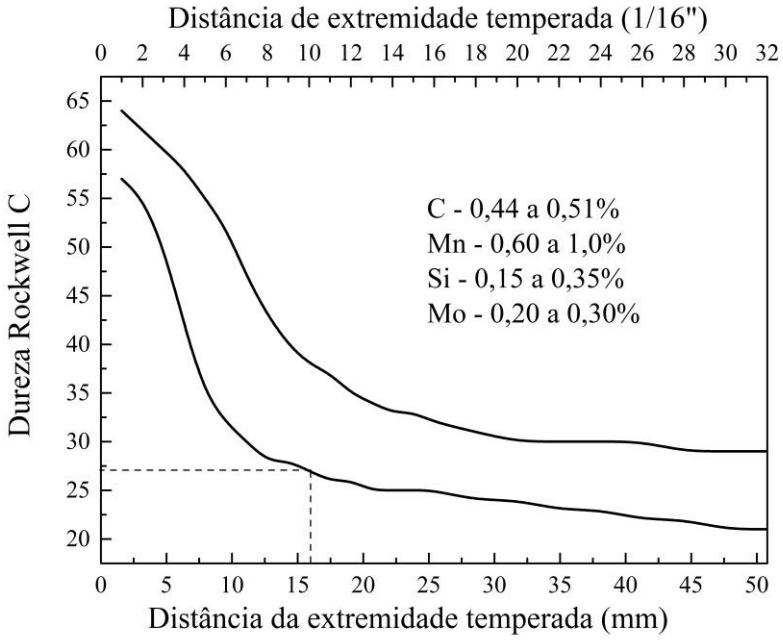


Figura 6.38- Banda de temperabilidade do aço SAE 4047H. Fonte: dados de [4].

Considera-se o mínimo da faixa da banda de temperabilidade para garantir que serão obtidas as propriedades, mesmo com as oscilações permissíveis de composição química e tamanho de grão. Verifica-se que o aço SAE 4047H não atende o requisito da dureza de 53Rc no centro da peça, enquanto o aço SAE 4147H tem temperabilidade para atender ao requisito de 53Rc no centro da peça.

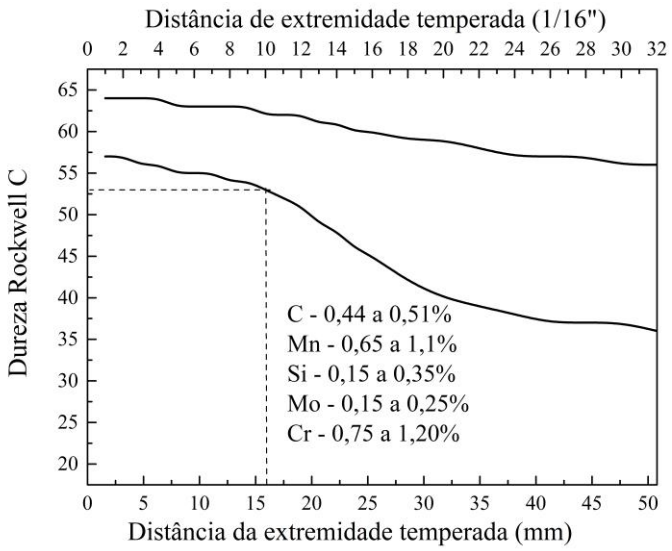


Figura 6.39- Banda de temperabilidade do aço SAE 4147H. Fonte: dados de [4].

REFERÊNCIAS

1. ABBASCHIAN, R.; ABBASCHIAN, L.; REED-HILL, R. E. *Physical Metallurgy Principles*. 4. ed. Cengage Learning, 2009.
2. KRAUSS, G. *Steels: Processing, Structure and Performance*. 2. ed. ASM International, 2015.
3. GROSSMANN, M. A.; BAIN, E. C. *Principles of Heat Treatment*, 5. ed. American Society for Metals, 1964.
4. Metals Handbook. *Steel Heat Treatment: Fundamentals and Processes*. v.4A. Edited by DOSSETT, J. L.; TOTTEN, G. E. ASM International, 2013, p.26-59.
5. BAIN, E. C.; PAXTON, H. W. *Alloying Elements in Steel*. 2. ed. American Society for Metals, 1961.
6. DOSSETT, J. L. *Practical Heat Treating - Basic Principles*. ASM International, 2020.
7. VERMA, A.; GOPINATH, K.; SARKAR, B. Boron Steel: An Alternative for Costlier Nickel and Molybdenum Alloyed Steel for Transmission Gears. *The Journal of Engineering Research*, v.8(1), p.12–18, 2011.
8. LLEWELLYN, D. T.; COOK, W. T. Metallurgy of boron-treated low-alloy steels. *Metals Technology*, v.1(1), p517–529, 1974).
9. HE, X. L.; CHU, Y. Y.; JONAS, J. J. Grain boundary segregation of boron during continuous cooling. *Acta Metallurgica*, p.147-161, 1989.
10. SHEN, Y.; Hansen, S. S. Effect of the Ti/N ratio on the hardenability and mechanical properties of a quenched-and-tempered C-Mn-B steel. *Metallurgical and Materials*

Transactions A, v.28, p.2027–2035, 1997.

11. LIU, F. Inclusion characteristics and acicular ferrite formation in the simulated heat-affected zone of Ti-Zr-Killed low-carbon steel. *Metals and Materials International*. v.29, p.715-729, 2023.
12. WANG, Y; CHEN, Y; YU, W. Effect of Cr/Mn segregation on pearlite-martensite banded structure of high carbon bearing steel. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, v.28(4), p.665-674, 2021.
13. RAJAN, T. V. et al. *Heat Treatment: Principles and Techniques*. PHI Learning Private Limited, 2. ed., 2011.
14. GRANGE, R. A. Estimating the hardenability of carbon steels. *Metallurgical Transactions*, v.4(10), p.2231–2244, 1973.
15. HWANG, B. et al. Austenitizing temperature and hardenability of low-carbon boron steels. *Scripta Materialia*, v.64(12), p1118–1120, 2011.
16. LISCIC, B. *Hardenability*. Steel Heat Treatment Handbook. Edited by TOTTEN, G. E.; 2. ed. Taylor & Francis Group, 2007.
17. THELNING, K. E. *Steel and Its Heat Treatment*. 2. ed. Butterworth-Heinemann, 2000.
18. SINHA, A. K. *Physical Metallurgy Handbook*. McGraw-Hill, 2003.
19. JATCZAK, C. F. Hardenability in high carbon steels. *Metallurgical Transactions*, v.4(10), p.2267-2277, 1973.
20. JOMINY, W. E.; BOEGEHOLD, A. L. A Hardenability Test for Carburizing Steel. *Transactions of American Society for Metals*, v.26, p.575-606, 1938.
21. ASTM A255 - 10, *Standard Test Methods for Determining Hardenability of Steel*. ASTM International, PA 19428-2959 USA.
22. SAE J406 - 2009, *Methods of Determining Hardenability of Steels*. SAE International, 400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA 15096-0001 USA.
23. ABNT NBR 6339, *Aço – Determinação da temperabilidade (ensaio Jominy).* ABNT, 2. ed., 2016.
24. CALLISTER Jr., W. D.; RETHWISCH, D. G. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. John Wiley & Sons, Inc., 9.ed., 2013.
25. CRAFTS, W.; LAMONT, J. L. *Hardenability and Steel Selection.* Pitman Publishing Corporation, 1949.
26. ASTM A370 -19. *Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products*. ASTM International, 2019.
27. SILVA, A. L. V. C.; MEI, P. R. *Aços e Ligas Especiais.* Edgar Blücher, 2006.

EXERCÍCIOS

6.1) Explique a diferença entre dureza e temperabilidade do aço.

6.2) a) Qual é a influência do tamanho de grão austenítico, do teor de carbono e da adição de elementos de liga sobre a temperabilidade dos aços? b) Como a presença de inclusões pode afetar a temperabilidade dos aços?

6.3) Explique o papel do C e do Mn no aço de alta resistência que tem uma microestrutura martensítica temperada e revenida: Fe-2%Mn-0,4%C.

6.4) O que significa taxa de resfriamento crítica no tratamento térmico do aço? Quais são os fatores que controlam a taxa de resfriamento crítica no aço?

6.5) Liste as seguintes composições de aços na ordem de aumento da temperabilidade: aço A (0,45%C); aço B (0,25%C-1,50%Mn); aço C (0,40%C-1,0%Cr); aço D (0,40%C-1,0%Cr-0,05%Mo). Considere o número do tamanho de grão austenítico ASTM 7.

6.6) Um engenheiro está encarregado de projetar uma barra de aço de alta resistência mecânica para ser usada em um eixo de transmissão automotiva. Para garantir que a barra tenha uma dureza adequada em toda a sua seção, ele precisa avaliar a temperabilidade do aço. Como a metodologia de Grossmann pode ser usada para determinar o diâmetro crítico de têmpera do aço, garantindo que a barra mantenha as propriedades mecânicas exigidas? Quais variáveis-chave o engenheiro deve considerar ao aplicar a metodologia de Grossmann para evitar problemas durante o processo de têmpera?

6.7) Um engenheiro está desenvolvendo um componente cilíndrico para uma aplicação que requer alta resistência mecânica em toda a sua seção transversal. Ele precisa escolher entre dois aços: Aço A e Aço B, ambos submetidos a processos de têmpera em diferentes fluidos de resfriamento. A Figura 6.17 mostra as curvas de conversão entre o diâmetro crítico ideal (D_I) e o diâmetro crítico real (D_C) em função da severidade de têmpera (H).

a) Explique como o engenheiro pode utilizar as curvas da Figura 6.17 para determinar os diâmetros críticos reais D_C de ambos os aços, se o diâmetro crítico ideal D_I e a severidade de têmpera (H) forem conhecidos.

b) Sabendo que o diâmetro crítico ideal para o Aço A é de 40 mm e para o Aço B é de 28mm,

qual deles apresentaria maior temperabilidade em um fluido de resfriamento com severidade H=0,35? Justifique sua resposta utilizando a interpretação dos gráficos.
c) Como as diferenças nos valores de D_C para diferentes severidades de têmpera influenciam a seleção do fluido de têmpera e o projeto do componente?

6.8) As composições químicas dos aços comerciais são especificadas em um intervalo, o que significa que a temperabilidade também varia em um intervalo. Para o aço SAE 8640 calcule o intervalo do diâmetro crítico ideal associado com os limites de composição química do aço (C: 0,38-0,43%; Mn: 0,75-1,00%; Si: 0,20-0,35%; Ni: 0,40-0,70%; Cr: 0,40-0,60%; Mo: 0,15-0,25%). Considere o número do tamanho de grão austenítico ASTM 8.

6.9) Um aço contém 0,4C-0,25Si-0,70Mn-1,0Cr (% em peso). Esse aço deverá ser trocado por um outro aço contendo 0,4C-0,25Si-0,80Mn-0,5Cr-XMo (% em peso, onde X é a quantidade de Mo para encontrar a mesma temperabilidade). Determine o valor de X.

6.10) a) Calcule o diâmetro crítico ideal de um aço que contém 0,45C-0,5Mn-0,2Si-0,35Cr (% em peso), se o número do tamanho de grão austenítico ASTM é 6.
b) Determine o diâmetro crítico para o aço se a têmpera é feita em óleo moderadamente agitado (H=0,4).
c) Determine a distância Jominy que corresponde ao diâmetro crítico ideal calculado.

6.11) Um fabricante de componentes de motores está desenvolvendo um virabrequim de aço martensítico e ele quer garantir homogeneidade de dureza ao longo da seção transversal da peça após a têmpera. O engenheiro responsável pelo projeto optou por realizar o ensaio Jominy para verificar a temperabilidade do aço a ser utilizado. Explique como o perfil de dureza obtido no ensaio Jominy pode ser utilizado para garantir a uniformidade da dureza ao longo da seção transversal do virabrequim e como isso pode impactar a resistência mecânica do componente.

6.12) Determine o perfil radial de dureza em uma amostra cilíndrica de um aço SAE 8640 (curva Jominy: Figura 6.27) com 50mm (2") de diâmetro, que foi temperada em óleo sob agitação moderada, nas posições radiais: superfície, meio do raio, ¾ do raio e centro (Figura 6.35b).

6.13) Um eixo de 44,45mm (1,75") de diâmetro e 1050mm de comprimento é necessário em

uma máquina. A análise de esforços indica que os esforços máximos de torção e de flexão serão de 180MPa e 560MPa, respectivamente. Sem levar em conta a fadiga, verifique se o aço SAE 4140H, com 0,37%C, poderá ser utilizado. O aço será temperado em óleo com agitação moderada. Supondo o coeficiente de segurança é igual a 2 e como os esforços de flexão são maiores, a resistência mecânica é de 1120MPa, que é o valor a ser utilizado para se determinar a dureza após o revenimento. Considere a formação de 80% de martensita a ¾ do raio.

6.14) Para analisar a influência do boro na temperabilidade, define-se o fator boro (B_F):

$$B_F = \frac{D_I \text{ medido (dos dados Jominy e \% de carbono)}}{D_I \text{ calculado (da composição com exclusão do boro)}}$$

Determine o fator boro do aço modificado SAE 15B30 com a seguinte composição química: 0,29C-1,25Mn-0,20Si-0,15Ni-0,1Cr-0,05Mo-0,0015B (% em peso) e supondo a dureza correspondente a 50% de martensita. Número do tamanho de grão ASTM é 7. Os resultados do ensaio Jominy são:

Distância Jominy (mm)	3,18	6,35	9,54	12,7	15,9	19,1	22,3	25,4	28,6	31,8	38,2	44,5	50,9
Dureza Rc	50	50	49	48	47	45	41	38	33	28	25	22	20

Capítulo 7. Tratamentos Térmicos de Têmpera e Revenimento

7.1 INTRODUÇÃO

A máxima dureza que pode ser produzida em qualquer aço carbono está associada com uma microestrutura completamente martensítica, que pode ser desenvolvida pelo tratamento térmico de têmpera. A têmpera é usualmente realizada pela imersão da peça em um meio de resfriamento, após a austenitização completa ou parcial. A efetividade da têmpera pode variar em função da composição química do aço e do tipo (severidade), volume, temperatura e agitação do meio de resfriamento. Neste capítulo, os fundamentos da têmpera e a origem das tensões residuais, distorções e trincas de têmpera associadas com o endurecimento do aço, bem como processo de martêmpera serão descritos.

A maioria dos aços que são endurecidos por têmpera (microestrutura martensítica) são, em seguida, submetidos a um tratamento térmico de revenimento, que é um processo térmico subcrítico onde o aço é reaquecido a uma temperatura abaixo da temperatura crítica A_1. O revenimento após a têmpera do aço resulta em uma atrativa combinação de resistência mecânica, tenacidade e ductilidade. Serão discutidos os efeitos do revenimento sobre a evolução estrutural e, consequentemente, sobre as propriedades mecânicas do aço. O papel do carbono e dos elementos de liga no revenimento, o endurecimento secundário e os principais fenômenos de fragilização também serão abordados.

7.2 TÊMPERA

7.2.1 Definição e objetivos

O propósito da têmpera, do ponto de vista metalúrgico, é suprimir a transformação da austenita em constituintes difusionais como ferrita, perlita e bainita, e assegurar que toda a austenita se transforme em martensita. Qual microestrutura se formará dentro da seção da peça de aço depende da temperabilidade dele, da espessura da seção da peça e da severidade de têmpera do meio. O tratamento térmico de têmpera que produz martensita visa desenvolver alta dureza e elevada resistência mecânica, mas sem promover distorção ou trincas na peça. Assim, o principal objetivo do processo de têmpera é desenvolver a microestrutura, dureza e resistência mecânica desejas, minimizando tensões residuais e distorções. Quase toda estrutura martensítica é revenida e, dependendo da temperatura do tratamento térmico de revenimento, pode-se desenvolver pequenas ou grandes transformações na estrutura martensítica e em suas propriedades mecânicas.

A têmpera é um mecanismo de rápida extração de calor da peça e é realizada com a ajuda de um meio fluido de resfriamento, como a água, óleo, ar forçado, gases leves, soluções poliméricas etc. Em geral, a têmpera dos aços implica em rápido resfriamento da temperatura de austenitização até a temperatura ambiente para desenvolver a microestrutura martensítica. Ao se considerar a definição de taxa de resfriamento crítica (v_c) dos aços feita no Capítulo 6, pode-se dizer que em um tratamento térmico de têmpera bem planejado, busca-se, mesmo em regiões mais internas da peça a ser tratada, uma taxa de resfriamento superior a v_c seja aplicada. No entanto, não é recomendado que condições muito severas de têmpera sejam utilizadas, pois, devido ao gradiente térmico entre a superfície e o centro do componente, as chances de trincamento ou empenamento aumentam significativamente. A Figura 7.1 apresenta um diagrama TRC esquemático de um aço hipoeutetoide. Sobre ele, são apresentadas a velocidade crítica de resfriamento e as regiões cujas taxas de resfriamento implicam em transformação completa da austenita em martensita. Um destaque especial é dado à possibilidade de ocorrência de trincas e distorções para o emprego de taxas de resfriamentos exageradamente elevadas.

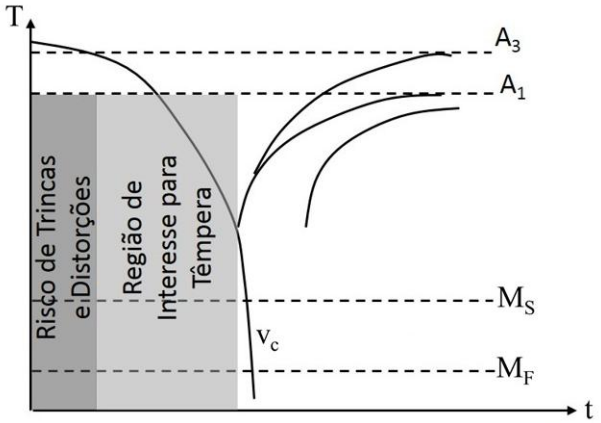


Figura 7.1- Figura esquemática de um diagrama TRC de um aço comum hipoeutetoide destacando a taxa crítica de resfriamento e a janela de taxas de resfriamento aplicáveis ao tratamento térmico de têmpera. Fonte: autor.

Para aços carbono sem elementos de liga, por exemplo, a dureza pode ser aumentada em até 500% pela mudança da taxa de resfriamento de extremamente lenta para extremamente rápida [1]. Contudo, a têmpera a uma alta taxa de resfriamento não somente desenvolve as propriedades mecânicas requeridas, mas tem um importante efeito colateral que é o desenvolvimento de tensões internas, que podem resultar em distorção e trincas que danificam a peça.

7.2.2 Fatores que influenciam o endurecimento na têmpera

A efetividade do processo de têmpera depende das características do resfriamento imposto

pelo meio de têmpera em relação à temperabilidade do aço. Os resultados do processo de têmpera podem ser diferentes, quando se varia a composição química do aço, o meio de resfriamento, a agitação ou temperatura do meio.

As propriedades mecânicas do aço desenvolvidas pelo endurecimento no processo de têmpera dependem de vários fatores, sendo os mais importantes: - composição química; - tamanho e forma da peça; - ciclo térmico de endurecimento (taxa de aquecimento, temperatura de aquecimento, tempo de permanência e taxa de resfriamento); - homogeneidade e tamanho de grão austenítico; - meio de resfriamento de têmpera; - condição da superfície da peça [2,3].

a) Composição química do aço

A composição química do aço (carbono e elementos de liga), conforme explicado no Capítulo 6, influencia a sua temperabilidade, que representa a habilidade do aço em formar martensita na têmpera. O teor de carbono tem uma função importante, não somente com relação à temperabilidade, mas também no controle da resistência mecânica da martensita formada. Além disso, a composição química determina a temperatura de aquecimento (temperatura de austenitização), uma vez que as temperaturas críticas dependem da composição química.

No caso de aços ligados, a temperatura de aquecimento depende da natureza e quantidade dos elementos de liga. Como abordado no Capítulo 3, a adição de elementos α ou γ-gêneos contrai ou expande o campo de estabilidade da austenita, respectivamente. Nesse contexto, as temperaturas A_1 e A_3 serão deslocadas e esse efeito é ainda ampliado ao se aquecer os aços fora do equilíbrio pois, considerando que a austenitização é controlada pelo mecanismo difusional e que evolução da difusão será afetada pela presença dos elementos de liga, espera-se que as temperaturas Ac_1 e Ac_3 variem em função da composição química do aço. Por exemplo, para o caso de aços hipoeutetoides, onde geralmente a austenitização completa é desejada no tratamento térmico de têmpera, uma temperatura maior do que Ac_3 será selecionada. Portanto, ao se comparar condições de austenitização de aços com diferentes teores de Mn, espera-se que quanto maior o teor de Mn menor será Ac_3 e, dessa forma, menor poderá ser a temperatura de austenitização. A Figura 7.2 é mostrado o efeito da concentração de Mn sobre a temperatura Ac_3 de um aço base com 0,2C-0,1Si-0,02P-0,02S (% em peso), sempre aquecido a uma taxa de 0,5°C/s. Observa-se o aumento da temperatura Ac_3 com a diminuição do teor de Mn e, consequentemente, da faixa de temperatura típica para austenitização para posterior têmpera.

Um outro aspecto ainda a ser avaliado na seleção da temperatura de austenitização é o interesse ou não que carbonitretos sejam dissolvidos. Em relação aos aços microligados, onde há ocorrência de carbonitretos na microestrutura inicial com temperaturas relativamente

elevadas de completa dissolução, como por exemplo os de Nb, Ti e V, a correta definição das condições de austenitização é muito importante. Alguns autores relatam que para tratamentos térmicos de têmpera em aços microligados, onde haja mecanismos eficientes de restrição ao crescimento de grão austenítico, austenitizar dissolvendo parcialmente os carbonitretos presentes pode trazer vantagens interessantes [4-6]. Segundo eles, ao se dissolver parcialmente estes constituintes secundários, haverá uma diminuição média do tamanho das partículas não dissolvidas, o que poderá contribuir para a tenacidade do material. Além disso, a austenita será enriquecida em C, N e elementos de liga, que durante a têmpera, não terão tempo hábil para precipitarem. Neste cenário, a martensita formada após a têmpera tenderá a ser ligeiramente mais refinada, devido a um abaixamento de M_S, e com uma componente maior de endurecimento por solução sólida. Durante o posterior revenimento, caso a temperatura e o tempo sejam bem escolhidos, poderá haver uma fina precipitação acompanhada da decomposição parcial da martensita, podendo-se chegar a produtos com relação entre resistência mecânica e tenacidade bem balanceados [4-6].

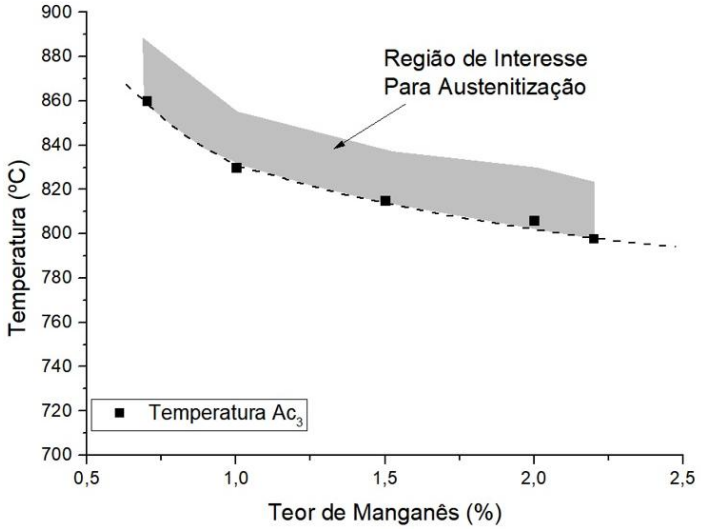


Figura 7.2- Efeito do teor de Mn sobre a temperatura Ac_3 de um aço base com 0,2C-0,1Si-0,02P-0,02S (% em peso) sempre aquecido a uma taxa de 0,5°C/s. Fonte: autor.

A composição química da austenita e, portanto, a temperatura de austenitização também possui um importante efeito sobre a ocorrência de austenita retida em aços temperados. Comparativamente, grandes quantidades de austenita retida estão presentes nos aços endurecidos contendo elementos estabilizadores da austenita, como o carbono (Figura 4.58), que abaixam a temperatura M_S e aumentam a quantidade de austenita retida. A presença de austenita retida reduz a resistência mecânica do aço (Figura 7.3a). Outro aspecto a ser considerado é que em um aço ligado, quanto maior o teor de elementos de liga formadores de carbonetos, a depender da condição de austenitização, maior é a quantidade de carbonetos no

aço temperado, o que resulta em maior resistência ao desgaste, pois os carbonetos formados a partir dos elementos de liga são mais duros que a cementita (Figura 7.3b).

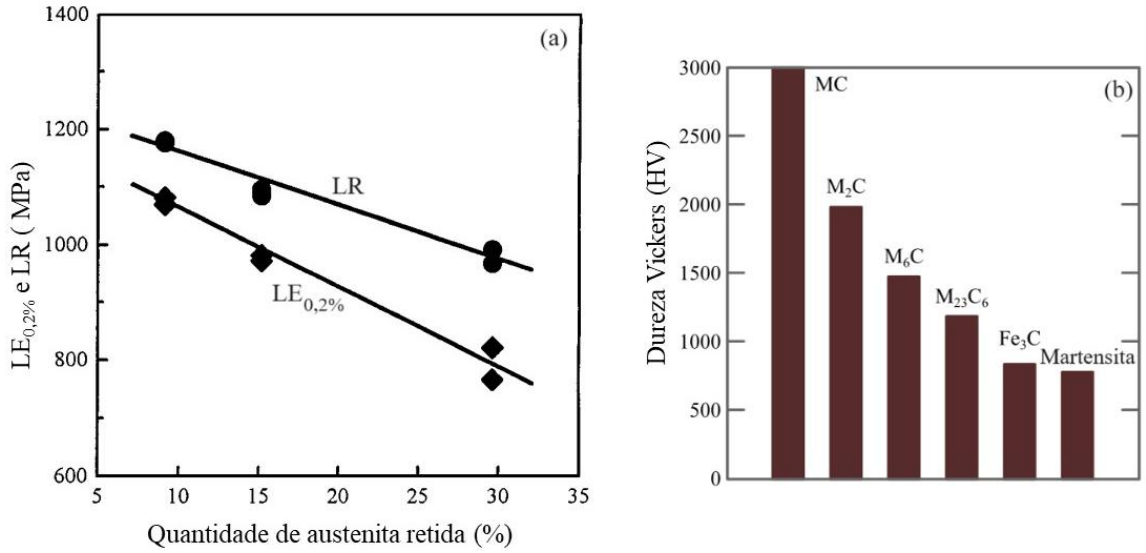


Figura 7.3- a) Efeito da quantidade de austenita retida no limite de resistência (LR) e limite de escoamento ($LE_{0,2\%}$) do aço: Fe-0,008C-1,78Cu-7,29Ni-15,91Cr-1,16Mo-0,08Nb-0,017N (% em peso). Fonte: adaptada de [7]. b) Durezas relativas de carbonetos de elementos de liga, cementita e martensita em aços ferramenta rápidos (MC-rico em V; M_2C e M_6C-ricos em W ou Mo; $M_{23}C$- rico em Cr). Fonte: adaptada de [8].

b) Tamanho e forma da peça de aço

Peças grandes ou peças com seções de espessuras variadas são aquecidas a uma taxa lenta, com o objetivo de evitar gradientes de temperatura entre a superfície e o centro da peça ou entre as seções espessas e finas. Essas peças devem ser mantidas na temperatura de aquecimento por tempo suficiente para uniformizar a temperatura através de seu volume. Taxas de resfriamento devem ser escolhidas para o completo endurecimento (microestrutura martensítica), minimizando os defeitos associados com o processo. Para grandes peças a transformação da austenita em martensita não ocorre simultaneamente em todo o volume da peça, o que resulta em tensões internas associadas com a mudança de volume (transformação da austenita em martensita resulta em um aumento de volume) que ocorre primeiro na camada externa e depois no centro da peça [2]. O risco de trincamento ou empenamento durante a têmpera aumenta com o aumento das dimensões das peças, especialmente quando existem concentradores de tensões geométricos em sua geometria. Este cenário se torna mais crítico quanto maior for a taxa de resfriamento aplicada.

c) Ciclo térmico de endurecimento

A primeira etapa no tratamento térmico de têmpera é o aquecimento do aço da temperatura ambiente até uma temperatura na qual a austenita irá se formar. A peça de aço deve ser aquecida

de maneira uniforme, com um mínimo gradiente de temperatura dentro da peça. Após alcançar a temperatura adequada, a peça deve ser mantida nela por um intervalo de tempo suficiente para que a austenita torne-se uniforme e homogênea (≈1h para cada 25mm de espessura da peça). Após o tempo de permanência, segue-se o resfriamento em um fluido (água, óleo, salmoura, gases, soluções de polímeros etc.) para formar a estrutura martensítica em toda a peça.

A temperatura de austenitização depende da composição química do aço. Os aços hipoeutetoides (aços carbono e de baixa liga) são aquecidos de 30 a 50°C acima da temperatura crítica Ac_3, enquanto os aços eutetoides e hipereutetoides (aços carbono, aços de baixa liga e vários aços ferramenta) são aquecidos de 30 a 50°C acima da temperatura crítica Ac_1 [2,3].

Nos aços hipoeutetoides tem-se a completa austenitização, com a solubilização dos carbonetos e a difusão do carbono na austenita, resultando em uma microestrutura austenítica aproximadamente homogênea. Os aços carbono com grandes carbonetos na microestrutura ou aços ligados requerem uma maior temperatura de austenitização ou um maior tempo de permanência, pois os carbonetos requerem tempos mais longos para se dissolverem e para o carbono ser difundir na austenita [2,3,9].

A temperatura de aquecimento para os aços hipereutetoides está entre a temperatura crítica mais baixa (Ac_1) e a temperatura crítica superior (Ac_{cm}). A vantagem obtida com a temperatura de aquecimento nesta faixa está associada à presença de cementita no aço endurecido. A cementita é mais dura que a martensita e, portanto, a resistência ao desgaste da microestrutura bifásica é melhor do que aquela alcançada apenas pela martensita. Além disso, uma temperatura de aquecimento menor que Ac_{cm} resulta em um menor tamanho de grão da austenita, o que leva a obtenção de martensita fina na estrutura final. O aquecimento do aço hipereutetoide acima da temperatura Ac_{cm} é prejudicial, porque uma temperatura tão alta resultará no crescimento dos grãos austeníticos e na descarbonetação superficial da peça. A austenita com grãos grandes se transformará em martensita acicular grosseira, que possui propriedades mecânicas inferiores. A superfície descarbonetada responde mal ao tratamento de endurecimento. Além desses fatores, a têmpera a uma temperatura tão alta introduzirá tensões internas severas no aço endurecido [1,2,9]. Na Tabela 7.1 são listadas as temperaturas de austenitização recomendadas de aços carbono e aços ligados.

O tratamento térmico de têmpera é extensivamente aplicado aos aços contendo mais que 0,30%C, porque eles apresentam ganho substancial na dureza. Os aços com menos de 0,3%C, em função de sua baixa temperabilidade, apresentam dificuldade para serem endurecidos em grandes seções (são endurecíveis em chapas e placas finas) e, portanto, são tratados termicamente para obtenção de ferrita e perlita [9].

Tabela 7.1- Temperaturas de austenitização recomendadas para aços carbono e aços ligados [3].

Aço AISI/SAE	T (ºC)	Aço AISI/SAE	T (ºC)	Aço AISI/SAE	T (ºC)	Aço AISI/SAE	T (ºC)
Aço carbono				Aço ligados			
1025	860–900	1059	800–845	1330H	830–845	4340H	815–845
1026	860–885	1060	800–845	1335H	815–845	5130H	830–860
1029	845–870	1070	800–845	1340H	815–845	5135H	815–845
1030	845–870	1078	790–815	1345H	815–845	5140H	815–845
1035	830–860	1080	790–815	4027H	830–845	5150H	800–845
1037	830–860	1084	790–815	4028H	830–845	5155H	800–845
1038	830–860	1086	790–815	4032H	815–860	5160H	800–845
1040	830–860	1090	790–815	4037H	815–860	6150H	845–885
1042	800–845	1095	790–815	4042H	845–870	8627H	830–870
1043	800–845	1526	860–900	4047H	845–870	8630H	830–870
1044	800–845	1527	860–900	4130H	845–870	8637H	830–860
1045	800–845	1541	800–845	4135H	845–870	8640H	830–860
1046	800–845	1548	800–845	4137H	845–870	8642H	815–860
1049	800–845	1551	800–845	4140H	845–870	8645H	815–860
1050	800–845	1552	800–845	4142H	845–870	8650H	815–860
1053	800–845	1561	800–845	4145H	815–845	8655H	800–845
1055	800–845	1566	800–845	4147H	815–845	8660H	815–860
				4150H	815–845	8740H	830–860
				4161H	815–845	9260H	860–885

A taxa de resfriamento é uma variável importante, pois é ela que determinará efetivamente a microestrutura que se formará e, em consequência, as propriedades finais da liga metálica. Assim, a têmpera do aço tem que ser eficiente em: - resfriar o aço rápido o bastante para formar a martensita; - proporcionar um resfriamento o mais uniforme possível para garantir uma estrutura mais homogênea sobre uma seção dominante; - não causar distorções ou trincas devido ao emprego de uma taxa excessiva de resfriamento [1].

Estas condições exigem que a taxa de resfriamento na têmpera seja proporcional à temperabilidade do aço e corresponda à taxa de resfriamento crítica (a taxa de resfriamento que garante a formação de martensita), conforme exemplificado de forma esquemática na Figura 7.1. Uma taxa de resfriamento igual ou maior que a taxa de resfriamento crítica resulta em um completo endurecimento. Taxas de resfriamento muito maiores que a taxa de resfriamento crítica resultará no desenvolvimento de tensões internas, sem qualquer outra vantagem.

Na Figura 7.4 é mostrado o uso de um diagrama TRC do aço SAE/AISI 1045 de baixa temperabilidade, cuja taxa crítica de resfriamento é aproximadamente 100°C/s. Nela, foram superpostas as curvas de resfriamento dos meios de têmpera: água, óleo de petróleo e solução aquosa com o polímero PAG – polialquilenoglicol. Os dados mostram que a têmpera em água resulta apenas na formação da martensita. Contudo, a têmpera em óleo produz taxas de resfriamento que são inadequadas para a formação da martensita e a austenita é transformada em ferrita e perlita (o aumento de temperatura observado ocorre devido à liberação do calor

latente durante a transformação de fase). A taxa de resfriamento intermediária obtida com a solução polimérica resulta na formação de ≈85% de martensita, sendo o restante bainita e pequenas quantidades de ferrita e perlita [10].

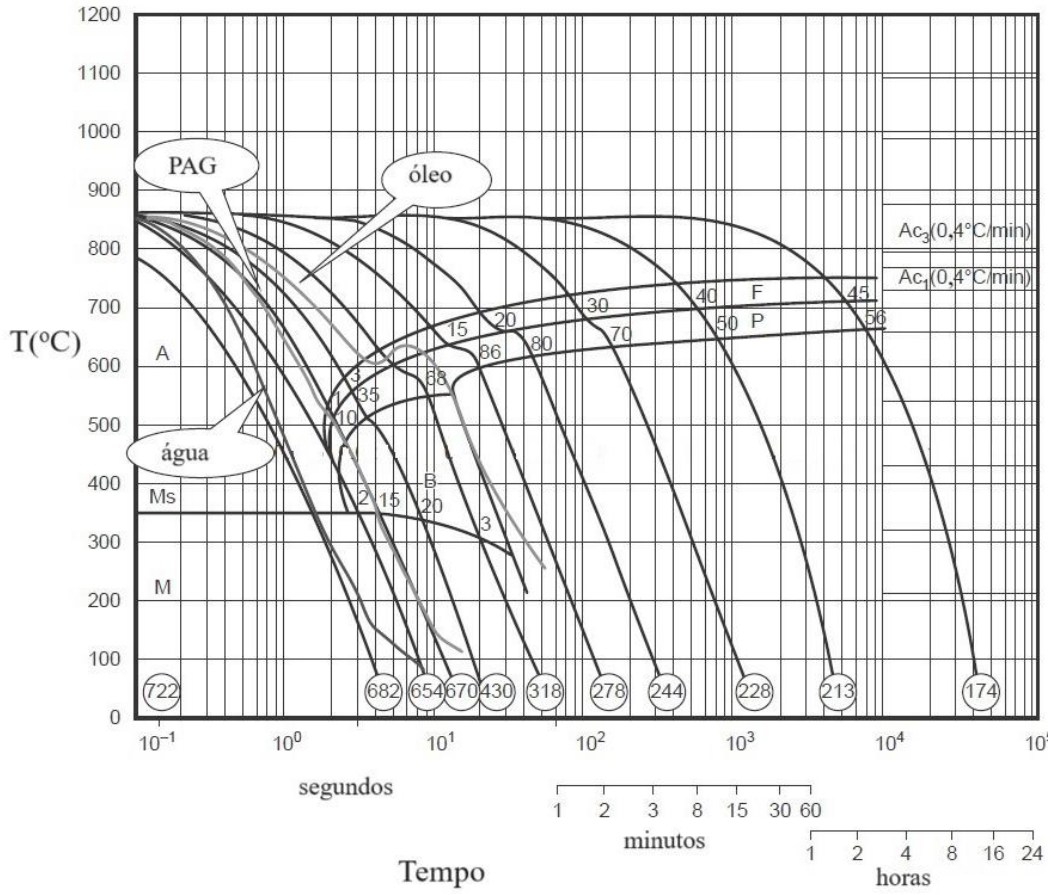


Figura 7.4- Curvas de resfriamento para a água, óleo e PAG (polialquilenoglicol) superpostas ao diagrama TRC para o aço SAE/AISI 1045. F- ferrita; P- perlita; B- bainita; M-martensita. Os números circulados são as durezas Vickers das microestruturas produzidas no resfriamento. Fonte: adaptada de [10].

A Figura 7.5, para o mesmo aço SAE/AISI 1045, apresenta curvas de variação do comprimento relativo ($\Delta L/L_0$) em função da temperatura medidas por dilatometria, para taxas de resfriamento que simularam os resfriamentos em água, solução polimérica e óleo. Nota-se que, em acordo com o diagrama apresentado na Figura 7.4, ao se temperar o referido aço em água, apenas uma expansão acontece, com início em 340°C. Essa expansão indica a total decomposição da austenita em martensita. Já para a têmpera em solução polimérica, nota-se uma primeira expansão que tem início nas proximidades de 520°C (associada à formação de pequenas frações de ferrita, perlita e bainita) e se estende até aproximadamente 330°C. A 330°C tem início uma segunda expansão, indicando a formação de martensita. Para o resfriamento em óleo, nota-se o início da formação de ferrita pela inflexão da curva a aproximadamente 650°C. Uma segunda inflexão a 520°C indica a formação de perlita.

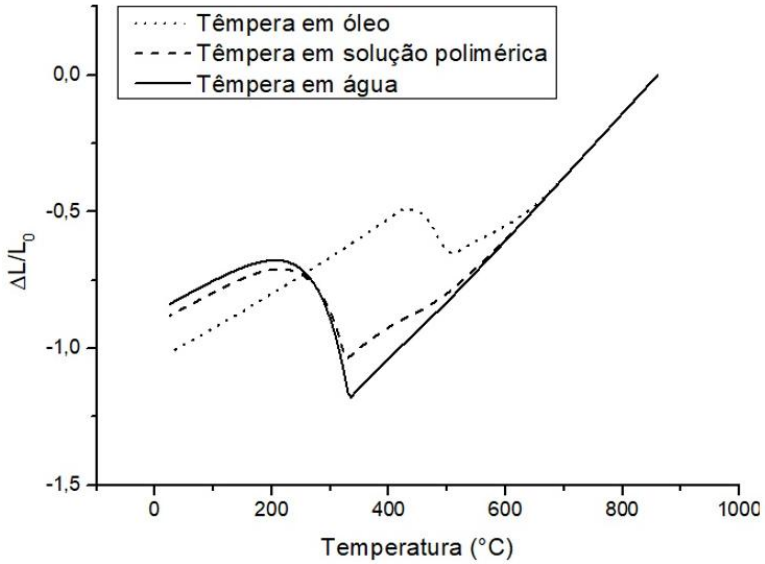


Figura 7.5- Curvas dilatométricas de variação do comprimento relativo versus temperatura medidas para um aço SAE/AISI 1045 temperado em água, solução polimérica e óleo. Fonte: autor.

d) Homogeneidade e tamanho de grão da austenita

As propriedades do aço endurecido dependem em grande parte da natureza da austenita, pois a martensita no aço temperado é formada pela transformação direta da austenita. A homogeneidade e o tamanho do grão da austenita desempenham um papel importante no que diz respeito às propriedades finais do aço após a têmpera.

Para se obter a transformação total em austenita e sua homogeneidade em composição, o aço deve ser aquecido até uma temperatura de austenitização adequada, por um tempo de permanência suficiente. Se a austenita não é homogênea em composição, as áreas ricas em carbono se transformam em martensita, enquanto as áreas com menor concentração de carbono se transformam em bainita, o que resulta em uma microestrutura não completamente martensítica após a têmpera. Mas, tempos de permanência muito longos causam crescimento de grão austenítico e descarbonetação do aço [11].

Uma maior temperatura de austenitização resulta em um maior tamanho de grão austenítico, que muda as curvas de início de transformação nos diagramas TRC para tempos mais longos, diminuindo a taxa de resfriamento crítica e aumentando a profundidade de endurecimento devido ao aumento na temperabilidade do aço (Figura 6.11).

e) Meio de resfriamento de têmpera

Um meio de resfriamento de têmpera (meio de têmpera) adequado é aquele que fornece uma taxa de resfriamento maior que a taxa de resfriamento crítica. A taxa de resfriamento de um meio depende de suas características, tais como: temperatura, calor específico,

condutividade térmica e calor latente de vaporização [1,2]. Os efeitos dessas características e o mecanismo de remoção de calor do meio de têmpera será discutido no item 7.2.3.

f) Condição da superfície da peça

A condição da superfície da peça de aço (presença de óleo, graxa, carepa ou outras partículas) também afeta as características de endurecimento na têmpera. Óleo e graxa queimam durante o aquecimento e deixam resíduos que são maus condutores de calor. Nas regiões onde existem resíduos a taxa de resfriamento é menor que no resto da superfície, o que resulta em um endurecimento incompleto. Similarmente, a presença de carepa também resulta em taxas de resfriamento variáveis dentro da peça [2].

7.2.3 Processos, mecanismos e meios de resfriamento de têmpera

a) Processos de têmpera [2,10,12]

Os processos de têmpera requerem a seleção de taxas de resfriamento que são rápidas o bastante para permitirem a formação da martensita, mas lentas o bastante para minimizar as tensões residuais, trincas e distorções. A taxa de extração de calor associada ao meio de têmpera é fortemente modificada pela maneira ou condição nas quais o meio de resfriamento é utilizado. As modificações resultam na atribuição de nomes específicos aos vários processos de têmpera, tais como: têmpera direta, têmpera em tempo variável, têmpera por jatos, têmpera utilizando gases, têmpera seletiva, têmpera criogênica, têmpera com pressão e martêmpera (martêmpera será discutida no item 7.2.5).

A **têmpera direta por imersão** é o método de endurecimento mais simples, econômico e amplamente usado no tratamento térmico de têmpera. O método consiste em temperar a peça de aço da temperatura de aquecimento para a temperatura do meio de resfriamento, por imersão no banho de resfriamento. Para minimizar as tensões residuais, distorção e trincas inerentes ao método, a taxa de resfriamento pode ser controlada adotando meios de têmpera menos severos (menor valor da severidade de têmpera, H), como óleo e solução aquosa de polímeros no lugar de água.

Para algumas aplicações, como molas helicoidais, esferas laminadas, vigas de eixo, peças de direção e suspensão e sapatas de esteira, a têmpera direta após forjamento a quente (ou de alta temperatura de austenitização) proporciona uma redução no custo do tratamento térmico, removendo o reaquecimento para endurecimento [12].

O método da **têmpera em tempo variável** é utilizado quando a taxa de resfriamento deve ser repentinamente mudada durante o ciclo de resfriamento. Esse método pode significar

aumento ou diminuição na taxa de resfriamento, em função dos resultados desejados. O que se faz frequentemente é resfriar rapidamente até que a temperatura da peça ultrapasse o "nariz" do diagrama TRC do aço e, em seguida, transferir a peça para outro meio de resfriamento, óleo, ar ou gás inerte, de modo a promover o resfriamento mais lento através da faixa de formação da martensita, o que diminui a tendência a distorção e formação de trincas.

No método de **têmpera por jatos** (têmpera por "*spray*"), fluxos do líquido de resfriamento (água ou solução aquosa de polímeros) são direcionados a alta pressão para a superfície da peça, permitindo um resfriamento localizado. O processo produz altas taxas de resfriamento, uma vez que as gotas do líquido impactam na superfície e proporcionam altas taxas de transferência de calor. As taxas de extração de calor podem variar em uma grande faixa de acordo com a quantidade de líquido no jato ou utilizando uma mistura de ar e água no jato. Comparado com a têmpera por imersão, o processo utilizando jatos permite um melhor controle do resfriamento da peça.

Na **têmpera utilizando gases** a remoção de calor é obtida pelo sopro de gás na superfície da peça. Algumas vezes, após a austenitização do aço em um forno a vácuo ou com aquecimento por indução eletromagnética, a têmpera é desenvolvida pressurizando com gás o forno desligado. A taxa de resfriamento é controlada pela pressão, velocidade e tipo do gás de resfriamento. Gases inertes como hélio, argônio e nitrogênio são mais comumente utilizados. Por exemplo, em fornos de indução eletromagnética, ao se resfriar uma peça austenitizada entre 850°C e 950°C com o gás hélio pode-se alcançar taxas de resfriamento de até 200°C/s até a temperatura ambiente.

A **têmpera seletiva** consiste em temperar apenas determinadas áreas selecionadas da peça. Isso pode ser conseguido isolando as áreas que não serão temperadas ou permitindo que o fluido entre em contato apenas com as áreas da peça que serão temperadas. Este assunto será mais bem detalhado no Capítulo 10, onde os tratamentos superficiais sem alteração de composição química serão abordados.

A **têmpera criogênica** refere-se à temperatura subzero (< -40ºC) do meio de resfriamento (nitrogênio líquido, dióxido de carbono sólido etc.), cujo propósito é eliminar a austenita retida após o tratamento de têmpera. A austenita retida é frequentemente associada com a transformação martensítica ou bainítica e a têmpera criogênica é empregada quando a sua presença é considerada uma heterogeneidade microestrutural e pode resultar na redução da resistência mecânica e tenacidade do aço. Aços de alta liga contendo Mn, Cr, Ni ou Mo são mais susceptíveis à formação de austenita retida. No entanto, não se pode deixar de mencionar que nem sempre este constituinte é deletério. Quando presente em fração adequada,

homogeneamente distribuída pela microestrutura e com morfologia favorável, geralmente como filmes finos entre os cristais de ferrita bainítica ou entre as ripas de martensita, a austenita retida, por meio da ocorrência do efeito TRIP ("*transformation-induced plasticity*" – plasticidade induzida por transformação), é capaz de melhorar a ductilidade do aço. Nesse cenário, a utilização de têmpera criogênica não é recomendável. Assim, a têmpera criogênica não é aplicada em alguns aços da classe TRIP, em aços temperados e particionados e em alguns aços de fases complexas.

Destaca-se ainda que nem sempre a têmpera criogênica é feita de forma direta. Em alguns casos, a peça austenitizada não é imersa em um meio que se encontra em temperaturas subzero. Efeitos como a vaporização do meio em curtos intervalos de tempo e a formação de uma cortina de gases entre a superfície da amostra e o meio líquido podem prejudicar a têmpera. Uma solução adotada para resolver esta questão implica em uma combinação de têmpera por gases e têmpera criogênica, ou seja, um gás pressurizado passa por um solenoide de cobre imerso no meio criogênico. Uma vez refrigerado, o gás é imediatamente soprado na peça. Para esse fim, o gás a ser utilizado deve ser inerte e possuir temperatura de solidificação inferior à temperatura do meio criogênico.

A **têmpera com pressão** foi desenvolvida como um processo mecânico para minimizar distorção em peças, tais como: engrenagens de precisão e anéis de aço. Durante a têmpera a distorção é minimizada pela restrição física da peça, por meio de gabaritos, durante seu rápido resfriamento a partir da condição austenítica. Após o aquecimento, a peça é presa no gabarito e colocada em uma prensa hidráulica. O gabarito é pré-aquecido para evitar o rápido resfriamento da superfície da peça que fica em contato com ele. Junto com o fechamento da prensa, o óleo de resfriamento escorre sobre a peça e como resultado a forma plana é mantida durante a operação de têmpera [12]. Este tipo de têmpera é aplicado com maior sucesso em aços que possuam boa temperabilidade, pois os intervalos de tempo associados a cada etapa do processo podem ser significativos o bastante para propiciar a formação de outros constituintes em aços de baixa ou média temperabilidade.

b) Mecanismos de remoção de calor durante a têmpera

O processo de têmpera envolve dois processos diferentes como mútua interação entre eles: - cinética das transformações de fases (descrita pela composição química do aço e pelo seu respectivo diagrama TRC); - taxa de extração de calor (constante mudança do fluxo de calor dentro da peça e da transferência de calor da superfície da peça para o meio de resfriamento) [1].

Uma das funções mais importantes de um meio de resfriamento é a facilidade de molhamento da superfície da peça pelo meio. O molhamento está intimamente relacionado com a viscosidade do meio, pois a diminuição da viscosidade diminui a tensão superficial, o que resulta em uma maior molhabilidade e em um aumento da taxa de resfriamento [1].

Durante a têmpera em um meio líquido, com temperatura de ebulição bem abaixo da temperatura inicial da peça, ocorrem três estágios de remoção de calor [1,9,11,12]: - primeiro estágio (estágio I), formação do filme ou camada de vapor; - segundo estágio (estágio II), nucleação de bolhas de vapor; - terceiro estágio (estágio III), convectivo (Figura 7.6).

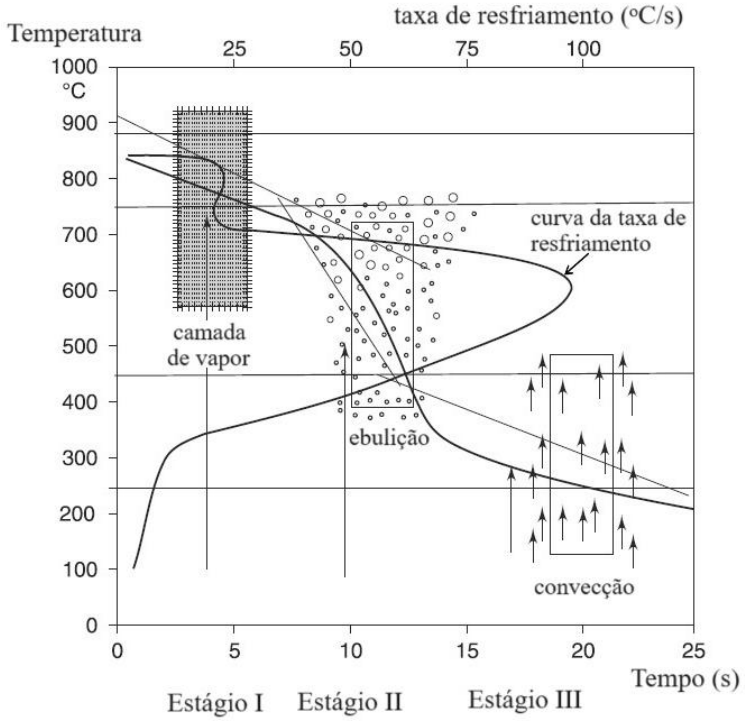


Figura 7.6- Gráfico ilustrativo mostrando os três estágios da curva de resfriamento em um líquido, bem como a correspondente curva da taxa de resfriamento. Fonte: adaptada de [11].

No **primeiro estágio (I)** ocorre a formação de um filme de vapor contínuo na superfície da peça. O filme de vapor se forma quando o fornecimento de calor da superfície da peça de aço excede a quantidade de calor que o líquido pode transportar. Consequentemente, o líquido vaporiza em contato com o aço quente, formando o filme de vapor ao redor da superfície da peça. A remoção de calor no estágio I é uma função da condução de calor através do filme de vapor e, como a camada de vapor age como um isolante térmico, a taxa de resfriamento durante o primeiro estágio é baixa.

O **segundo estágio (II)** é conhecido como o estágio de nucleação de bolhas de vapor sobre a superfície da peça. No primeiro estágio a temperatura da peça diminui, embora lentamente, e o filme de vapor torna-se instável abaixo de uma determinada temperatura (temperatura de

Leidenfrost – temperatura de transição da fase vapor para a fase de nucleação de bolhas). Esse é o início do segundo estágio e, assim que o filme de vapor é quebrado, o líquido entra em contato com a superfície da peça e é imediatamente afastado dela na forma de bolhas. Com o início do segundo estágio de resfriamento o líquido parece estar em ebulição, o que resulta em uma alta de taxa de resfriamento, em grande parte devido ao calor de vaporização. Esta parte do ciclo de resfriamento produz a maior taxa de transferência de calor da peça, ou seja, maior taxa de resfriamento.

O **terceiro estágio (III)** é chamado de resfriamento por convecção. Esse estágio inicia quando a temperatura da superfície da peça diminui até o nível da temperatura ebulição do líquido. Uma temperatura mais baixa cessa a ebulição do líquido e ocorre o resfriamento mais lento por convecção e condução. Os fatores que regulam o resfriamento neste estágio são a viscosidade do líquido e a diferença entre a temperatura ebulição do líquido e a temperatura do líquido. Neste estágio de resfriamento, o óleo tem uma vantagem em relação à água. Como o óleo tem maior viscosidade e maior temperatura de ebulição do que a água, no estágio III a taxa de resfriamento no óleo é menor do que na água.

Com relação ao diagrama TRC do aço, a condição de têmpera para um determinado aço deve idealmente ser controlada de modo a proporcionar um resfriamento mais rápido durante os estágios I e II, e um resfriamento mais lento no estágio III quando a temperatura do aço está próxima ou abaixo da temperatura M_S. O resfriamento mais rápido através dos estágios I e II garante que a curva de resfriamento não cruze a curva C do diagrama TRC do aço (não ocorre a formação de ferrita, perlita ou bainita), permitindo que o aço resfrie até a zona de formação de martensita sem invadir as zonas de formação dos outros microconstituintes. O resfriamento mais lento posteriormente no estágio III reduzirá as tensões térmicas e as chances de ocorrência de trincamento ou empenamento da peça [11].

Na boa prática de execução de tratamento térmico de têmpera, há consenso de que na têmpera em água, caso se busque alcançar o máximo desempenho em termos de taxa de resfriamento, é desejável que o estágio I aconteça pelo menor intervalo de tempo possível. Para isso, é usual que durante a têmpera a peça não seja mantida em repouso em relação à água. É prática comum que a peça seja agitada neste meio. Desta forma, o filme de vapor se dispersa em bolhas mais rapidamente, aumentando a capacidade da água molhar a superfície da peça. Como consequência, haverá um encurtamento do estágio I e maior eficiência térmica na têmpera. Caso a peça possua grandes dimensões e não seja possível movimentá-la com facilidade, o fluido pode ser colocado em regime turbulento, ou seja, componente tratado permanece em repouso, mas algum sistema mecânico presente no tanque de água (geralmente

hélices) a agita. Uma terceira opção para este fim é não executar a têmpera por imersão, mas sim com a utilização de aspersores de água de alta pressão. Nesse caso, bombas direcionam o fluxo de água em diversos pontos da superfície da peça por meio de um sistema semelhante a chuveiros. Devido a elevada pressão do fluxo de água, o filme de vapor não é estável na superfície da peça e, portanto, também haverá uma redução da região I.

c) Meios de resfriamento de têmpera

A escolha do meio de resfriamento de têmpera depende inicialmente da dureza final desejada, da geometria e dimensões da peça e da temperabilidade do aço. Em princípio, quanto maior a capacidade de resfriamento do meio, maior a dureza final do aço. No entanto, maior o risco de ocorrência de trincas e distorções.

A capacidade de resfriamento do meio ou fluido depende de suas características, que são controladas por alguns fatores físicos do fluido: temperatura, calor latente de vaporização, calor específico, condutividade térmica, viscosidade e pelo grau de agitação [2,3].

A **temperatura do meio** de têmpera afeta o estágio III de resfriamento. Uma maior temperatura do banho de resfriamento resulta em um menor tempo requerido para atingir o equilíbrio entre o meio e a peça e em uma redução da taxa de resfriamento. Portanto, temperaturas mais altas do banho são empregadas onde se tem problemas acentuados de distorção ou formação de trincas na peça. A água é usada na faixa de temperatura entre 20 e 40ºC e, se a temperatura da água é maior que 60ºC, ocorre uma perda da sua capacidade de resfriamento (Figura 7.7) [1,2].

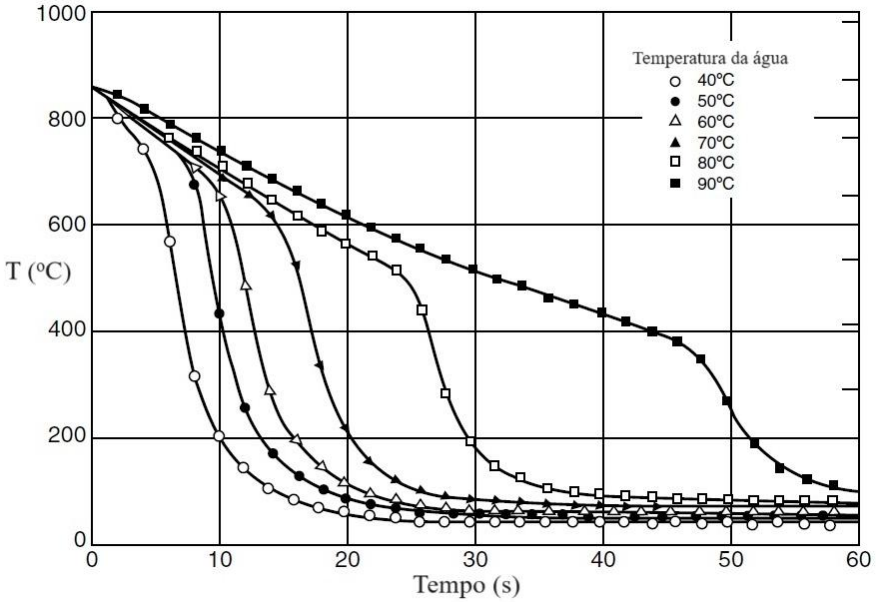


Figura 7.7- Efeito da temperatura da água nas curvas de resfriamento medidas no centro de uma amostra de Inconel 600 (12,5mm de diâmetro x 60mm) temperada (fluxo da água: 0,25m/s). Fonte: adaptada de [1].

Um meio de têmpera com baixo **calor de vaporização** será convertido em vapor facilmente, o que resulta em uma maior duração do estágio I de resfriamento e em um maior consumo do fluido [2].

Um meio de têmpera com baixo **calor específico** será aquecido a uma taxa maior do que um meio de alto calor específico. Portanto, um meio de têmpera com baixo calor específico não deve ser usado em uma produção em massa (produção seriada), devido à variação significativa de temperatura do meio, exceto se houver um sistema de resfriamento do meio ou de troca contínua dele.

Quanto maior a **condutividade térmica** de um meio de têmpera, mais rápida será a transferência de calor dele para o ambiente, o que resultará na redução da temperatura do meio e, consequentemente, no resfriamento mais rápido da peça.

Quanto maior a **viscosidade** do meio de têmpera, mais lenta será a taxa de resfriamento, uma vez que a transferência de calor da peça para o meio, bem como dentro da massa do meio, será menor. Um meio de têmpera com viscosidade mais baixa (maior molhabilidade) é empregado onde é necessária uma taxa de resfriamento maior e a baixa viscosidade do meio também restringe a duração do primeiro estágio de resfriamento [1].

Um maior o **grau de agitação** do meio resulta em uma melhor uniformidade nas propriedades mecânicas da peça, pois a agitação do meio leva à eliminação completa do filme de vapor em torno da peça ou a redução da duração da existência desse filme (eliminação ou diminuição da extensão do estágio I). A agitação do meio também ajuda a manter a sua temperatura uniforme e remove mais rapidamente o calor do meio para o ambiente. Na Figura 7.8 é mostrado o efeito da velocidade do meio sobre as curvas de resfriamento de uma amostra de aço inoxidável temperado em água a 60ºC [1,10].

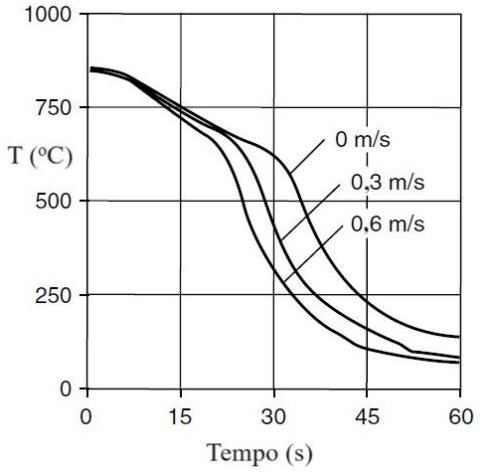


Figura 7.8- Efeito da velocidade do meio nas curvas de resfriamento medidas no centro de uma amostra de aço inoxidável austenítico temperada em água a 60ºC. Fonte: adaptada de [1].

Diferentes meios de têmpera são utilizados para o controle da taxa de resfriamento, com diferentes capacidades de extração de calor. Quanto maior a taxa de resfriamento associada ao meio, menor poderá ser a temperabilidade do aço. Entretanto, altas taxas de resfriamento estão associadas a severos choques térmicos na peça, que podem resultar em distorções e trincas.

Os meios de têmpera mais utilizados são água, soluções aquosas (salmoura e cáustica), óleos de diferentes tipos, sais fundidos, ar, soluções de polímeros e gases [1,2,3,12]. Os estágios de resfriamento, como descritos no item 7.2.3b, são igualmente aplicáveis aos meios de resfriamento líquidos, com durações e efetividades diferentes, dependendo do tipo do meio de têmpera.

Água [1,2,3,12]

A água é o mais popular meio de têmpera, devido ao seu baixo custo, disponibilidade em abundância e facilidade de manuseio, além da água ser não tóxica e não inflamável. A água atinge uma taxa de resfriamento alta, menor apenas do que a das soluções aquosas (salmoura ou cáustica). A capacidade de resfriamento da água é fortemente dependente de sua temperatura e da presença de contaminantes, tais como: gases e sais solúveis. A água é um meio eficaz para quebrar a camada de óxido (carepa) formada na superfície da peça quando ela é temperada de fornos operando em atmosferas não protetivas. A aplicabilidade da água como meio de têmpera é restrita aos aços de baixa temperabilidade: aços carbono, alguns aços de baixa liga e aços de baixa liga para cementação.

Uma desvantagem da água é que seu rápido resfriamento é altamente dependente da temperatura da água. Se a temperatura da água é muito baixa, distorção e trincas na peça podem ocorrer. Portanto, a água geralmente é limitada à têmpera de peças simples e simétricas, sem concentradores de tensões. Uma outra desvantagem do uso da água é que o filme de vapor formado no primeiro estágio de resfriamento é estável por períodos mais longos, que a torna não recomendável para peças de geometria complexa; pode-se minimizar esse problema pela agitação da água ou utilização de spray. A água tem natureza corrosiva e oxidante, necessitando de inibidores para proteger o tanque de têmpera e o equipamento. Bons resultados são obtidos utilizando água na faixa de temperatura de 20 a 40ºC. O aumento da temperatura da água resulta na redução de sua da capacidade de resfriamento (Figura 7.7).

Soluções aquosas [1,2,12]

O termo salmoura refere-se à solução aquosa contendo diferentes quantidades de NaCl ou CaCl, enquanto a solução de NaOH é referida como solução cáustica. Geralmente, as

concentrações de NaCl ou CaCl variam de 5 a 10%, mas a concentração das soluções varia com a prática comercial. A adição de sais à água diminui a viscosidade do meio e reduz a duração do primeiro estágio de resfriamento, o que resulta em um maior poder de resfriamento. A taxa de resfriamento das soluções aquosas é maior do que a da água para uma mesma intensidade de agitação. Durante os primeiros instantes da têmpera, a água evapora em contato com a superfície da peça e pequenos cristais de sais depositam-se na superfície. Com o aumento da temperatura ocorre a fragmentação desses cristais, gerando turbulência e destruindo o filme de vapor. Devido à alta taxa de resfriamento, as soluções aquosas são recomendadas para aços com baixa temperabilidade e de geometria simples.

A temperatura das soluções aquosas na têmpera é menos crítica comparada com a da água e, em geral, elas podem operar até 50ºC sem significante perda da capacidade de resfriamento. Uma das desvantagens da salmoura é a sua natureza corrosiva, exigindo o uso de revestimento protetor ou metais resistentes à corrosão, como aços contendo cobre ou aço inoxidável, para tanque de resfriamento, sistema de bombeamento etc. As soluções cáusticas não corroem a maioria dos metais usados nos equipamentos de têmpera, mas respingos podem causar irritação severa na pele dos operadores.

Óleos [2,12]

Os óleos são provavelmente os meios de têmpera mais utilizados e encontram aplicações em uma ampla gama de aços de baixa, média e alta liga, e para peças de diferentes tamanhos. A têmpera em óleo fornece taxas de resfriamento menores quando comparadas com aquelas encontradas na têmpera em água e em soluções aquosas. A principal vantagem do óleo sobre a água é sua maior temperatura de vaporização (230 a 480ºC) do que a da água (100ºC). Devido à alta temperatura de vaporização dos óleos e à maior viscosidade, o resfriamento no estágio III por convecção pode iniciar acima da temperatura M_S, o que reduz a taxa de resfriamento e minimiza as distorções. Assim, a têmpera em óleo é preferível para aços com alta temperabilidade e formas complexas que são propensos às distorções.

Todos os óleos de têmpera modernos são baseados principalmente em óleos minerais, particularmente óleos parafínicos altamente refinados e de alta estabilidade térmica, com aditivos para melhorar o seu desempenho e aumentar a vida útil do tanque de têmpera. Estes aditivos são uma combinação de ingredientes especialmente selecionados, compatíveis com o óleo base, e antioxidantes cuidadosamente escolhidos e testados, que minimizam o processo de envelhecimento.

Os óleos de têmpera são geralmente classificados pela taxa de resfriamento e temperatura

de uso. Os três principais tipos de óleos de têmpera são: - óleos convencionais ou óleos frios; - óleos rápidos; - óleos quentes ou óleos de martêmpera.

Os **óleos convencionais** têm valores de viscosidade de aproximadamente 100SUS≈20mPa.s ("*Saybolt Universal Seconds*" – unidade de viscosidade do óleo lubrificante a 40ºC usada na indústria do petróleo), podendo alcançar 200SUS≈40mPa.s. A duração do primeiro estágio de resfriamento para esses óleos é maior do que o valor encontrado para têmpera em água e, além disso, a taxa de resfriamento no segundo estágio de resfriamento é consideravelmente menor comparado com a água. Os óleos convencionais têm baixa severidade de têmpera e são usados em temperaturas variando da ambiente até 65ºC.

Os **óleos rápidos** têm valores de viscosidade tão baixos quanto 50SUS≈7,4mPa.s, o que resulta em taxas de resfriamento mais altas. Os óleos rápidos são misturados a partir de óleos minerais parafínicos refinados com solvente, aceleradores e antioxidantes. A duração do primeiro estágio de resfriamento é consideravelmente menor para esses óleos do que para os óleos convencionais. A taxa de resfriamento inicial associadas aos óleos rápidos é próxima dos valores desenvolvidos pela têmpera em água, com a manutenção de uma taxa mais lenta em temperaturas mais baixas (especialmente através da região de transformação martensítica), o que reduz a distorção e trincas na peça.

Os **óleos quentes ou óleos de martêmpera** geralmente possuem valores de viscosidade maiores que 2000SUS≈430mPa.s e são usados em temperaturas entre 95 e 230ºC. Como esses óleos são usados em temperaturas mais elevadas por períodos muito longos, eles contêm aditivos, conhecidos como inibidores, que diminuem a taxa de oxidação e a degradação térmica, estendendo desse modo seu tempo de vida útil. Os óleos quentes geralmente são utilizados para temperar peças de geometria complexa que apresentam grande tendência ao desenvolvimento de distorções e trincas.

As propriedades dos óleos, como viscosidade e temperaturas de ebulição e combustão, são muito importantes para a definição das condições de têmpera. Nesse contexto, todos os fabricantes as apresentam em seus catálogos de forma que o usuário possa escolher o produto mais adequado às suas necessidades. Além disso, alguns fabricantes apresentam também as curvas de resfriamento características dos óleos. A norma ASTM D6200 padroniza condições experimentais para a determinação delas. Segundo a referida norma, um corpo de prova padrão de liga de níquel UNS N0606600 usinado com geometria cilíndrica (diâmetro de 12,5mm e comprimento de 60mm) deve ser introduzido em um forno tubular horizontal e ser encharcado a 850°C. Um termopar do tipo K deve estar soldado em seu centro geométrico. Após o encharque, com um tempo máximo permitido de 3s, o corpo de prova deve ser transferido para

um reservatório cilíndrico com 2 litros do óleo a ser avaliado. O sinal do termopar deve, durante todo o experimento, ser coletado por um sistema de aquisição acoplado a um computador para que as curvas de resfriamento características possam ser traçadas, evidenciando as regiões I, II e III [13].

A Figura 7.9 ilustra uma comparação entre curvas de resfriamento características medidas para um óleo comercial em duas condições distintas: novo e usado durante 3 anos em uma linha comercial de têmpera. A Figura 7.9a ilustra a evolução da temperatura em função do tempo, assim como a Figura 7.9b destaca a taxa instantânea de resfriamento [14]. Nesta comparação, percebe-se que o óleo usado perdeu sua eficiência térmica, ficando claro que nele a extensão do regime I de resfriamento é maior do que no óleo novo. Nesse contexto, é importante destacar que com a contínua utilização, os óleos têm suas características modificadas. Caso isso não seja levado em consideração, desvios significativos de tratamentos térmicos podem acontecer. Recomenda-se que as recomendações de validade dos óleos sejam observadas e que, periodicamente, se meça a curva característica de resfriamento visando garantir a substituição do óleo sempre que necessário.

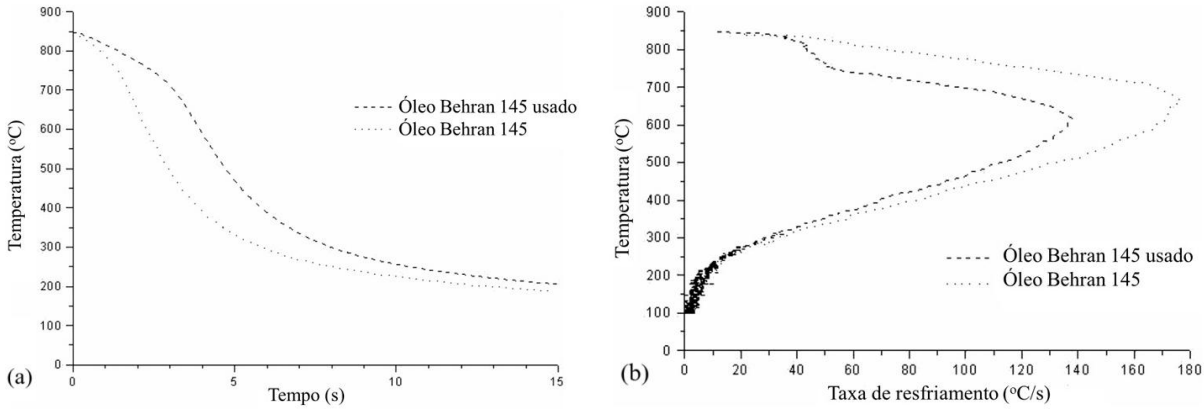


Figura 7.9- (a) Curvas de resfriamento características de um óleo para têmpera novo e usado durante 3 anos; (b) taxas de resfriamento instantâneas dos mesmos óleos. Fonte: adaptada de [14].

Ar [2,12]

O ar é um meio de têmpera de baixo custo e abundante. Aços de alta temperabilidade, como alguns aços ferramenta e alguns inoxidáveis, são endurecidos pelo resfriamento ao ar calmo ou forçado. Esses aços são denominados de aços endurecidos ao ar e são praticamente livres de distorção. A capacidade de resfriamento do ar depende de sua vazão. Pode ocorrer oxidação durante o resfriamento da peça.

Têmpera em solução de polímeros [2,12,15,16]

As soluções de polímeros usadas como meios de resfriamento de têmpera são soluções

diluídas de polímeros orgânicos e vários aditivos. Dentre os polímeros utilizados estão os formulados com PAG (polialquilenoglicol – são copolímeros de óxido de etileno, C_2H_4O, e óxido de propileno, C_3H_6O), PVP (polivinilpirrolidona), ACR (poliacrilato de sódio) e PEOX (polietiloxazolina), sendo o polialquilenoglicol o mais utilizado. Os aditivos são principalmente inibidores de corrosão, como $NaNO_2$, misturas de ácidos carboxílicos aromáticos e sais de amina de ácidos carboxílicos alifáticos.

Variando a concentração de polímeros na solução, pode-se produzir meios de têmpera com características amplamente diferentes (Figura 7.10). Taxas de resfriamento menores podem ser alcançadas aumentando a concentração de PAG.

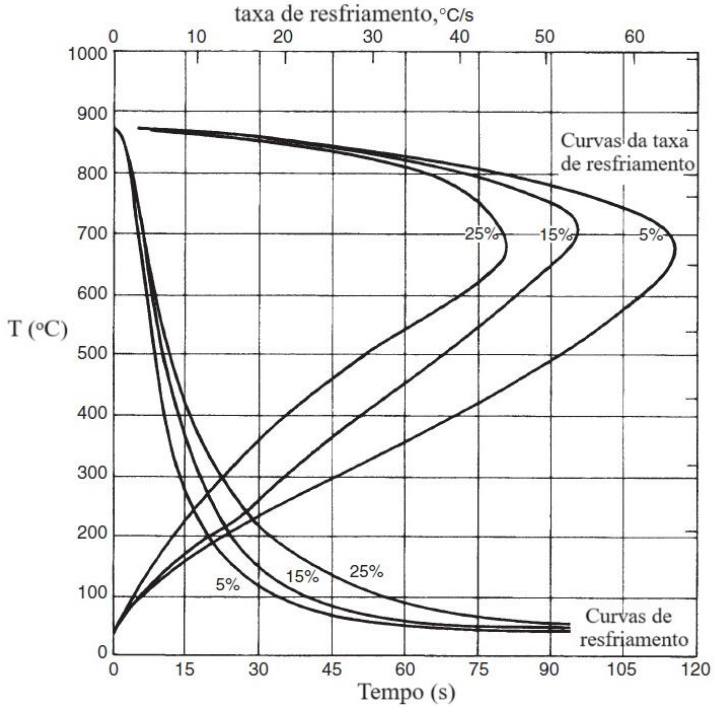


Figura 7.10- Curvas de resfriamento e curvas de taxas de resfriamento para um corpo de prova de aço inoxidável com 25mm de diâmetro, temperado solução com 5, 15 e 25% de PAG (polialquilenoglicol) a 45°C. Fonte: adaptada de [12].

Uma característica única das soluções poliméricas é que elas permitem que um filme fino de glicol molhe a peça de aço quente durante a têmpera, o que leva à supressão da formação do filme de vapor ao redor da peça. Conforme a temperatura da peça diminui, o filme fino de glicol se dissolve e, portanto, permite a remoção rápida de calor da peça.

A utilização de soluções de polímeros é uma alternativa tecnológica com inúmeras vantagens, quando comparada aos meios convencionais de resfriamento. Entre as vantagens podem ser destacadas a não inflamabilidade, biodegradabilidade, baixa toxidade e diversidade de severidade de resfriamento. As soluções de polímeros são usadas em temperatura ambiente e são adequadas para produção em massa, uma vez que o aumento da temperatura do banho é

muito menor do que no banho de óleo, devido ao alto calor específico das soluções de polímeros.

A severidade de têmpera (valor H de Grossmann) das soluções aquosas de polímeros (0,2 a 1,2) é menor do que a da água destilada à temperatura ambiente (0,9 a 2,0) e comparável ao dos óleos convencionais e rápidos (0,25 a 0,8). As soluções de polímeros são usadas na têmpera de aços carbono com menos de 0,6%C, aços para molas, aços ao boro, aços inoxidáveis endurecíveis, peças de aços cementadas e nos tratamentos de endurecimento com aquecimento da peça por indução eletromagnética.

Gases [2,12]

O uso de gases como meio de resfriamento resulta em taxas de resfriamento intermediárias, que são maiores do que as associadas com o ar calmo e menores do que aquelas desenvolvidas pela têmpera em óleo. Os gases mais comumente utilizados como meio de têmpera são: argônio, nitrogênio, hélio e hidrogênio. O hidrogênio possui máxima eficiência de resfriamento, seguido pelo hélio, nitrogênio e argônio, em ordem decrescente da capacidade de resfriamento. Em geral, o nitrogênio é o gás mais utilizado como meio de têmpera, porque o hidrogênio é inflamável e não é seguro usar, o hélio é muito caro e o argônio possui baixa capacidade de resfriamento. A eficiência de resfriamento do meio de têmpera pode ser aumentada significativamente usando um fluxo rápido de gás misturado com gotículas de água (fornecem uma fonte adicional para a extração de calor da superfície da peça).

Sais fundidos [2,12,17]

Os sais fundidos têm sido usados como meios de têmpera em aços de boa temperabilidade, como os aços ferramenta, e usualmente são escolhidos para têmpera em alta temperatura, principalmente em operações de martêmpera (150 a 550ºC). Os banhos de sais proporcionam excelente homogeneidade de temperatura e reprodutibilidade de resultados, pois neles a transferência de calor entre o meio e a superfície da peça ocorre principalmente por condução térmica, sem a formação do filme de vapor na superfície da peça, como ilustra a Figura 7.11. Na têmpera em sais fundidos, a transferência de calor uniforme minimiza a distorção da peça. O sal age como uma atmosfera protetora oferecendo uma boa proteção superficial para as peças, mesmo em temperaturas elevadas. Os sais fundidos mais usados são: $NaNO_3$, $NaNO_2$, 50% $NaNO_3$+50% KNO_3, 50% $NaNO_3$+50% KNO_2 e 20% NaOH+80% KOH. A Figura 7.12 compara o efeito das concentrações de $NaNO_2$ e de HCL em água destilada à temperatura ambiente (25°C), sem agitação (0 rpm), sobre a evolução da taxa de resfriamento durante a

têmpera de uma amostra padrão de aço com meia polegada de diâmetro austenitizada a 850°C.

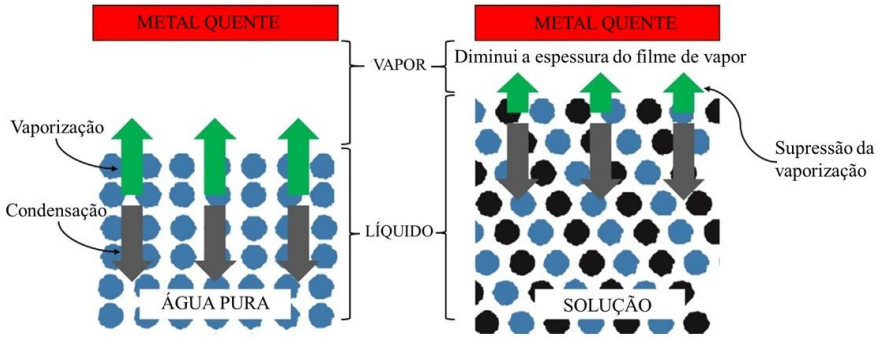


Figura 7.11- Figura esquemática comparando os mecanismos de resfriamento ativos em têmpera em água e em banho de sais fundidos. Fonte: adaptada de [18].

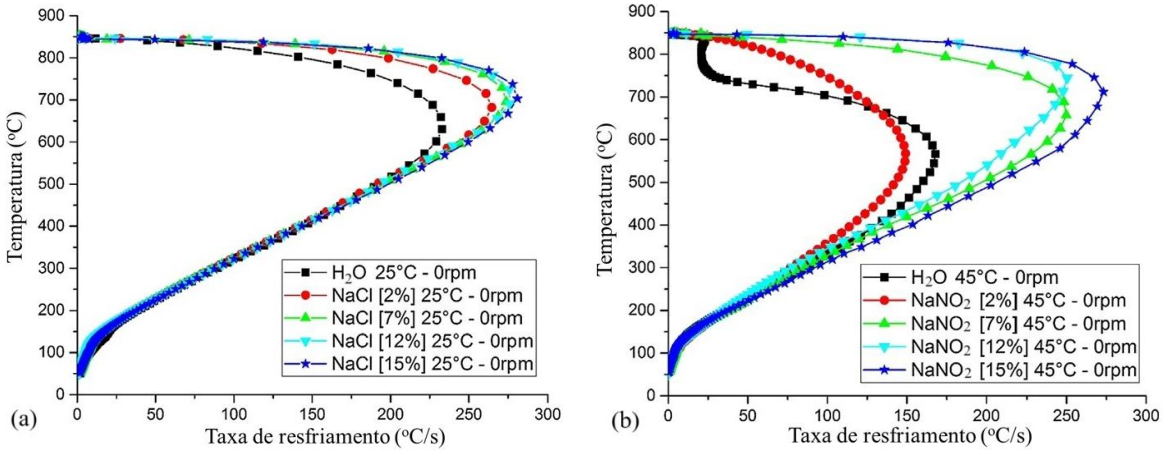


Figura 7.12- Efeito da concentração de (a) NaCl e (b) $NaNO_2$ sobre a evolução da taxa de resfriamento durante a têmpera de uma peça de aço com meia polegada de diâmetro austenitizada a 850°C. Fonte: adaptada de [18].

Seleção do meio de têmpera

A classificação de um meio de têmpera, baseada na sua capacidade relativa de remoção de calor da peça de aço durante o processo de resfriamento, é crítica para determinar sua aplicabilidade para uma particular operação de endurecimento. Vários métodos têm sido usados para caracterizar eficiência de remoção de calor do meio de têmpera: - valor de H de Grossmann (Tabela 6.1); - análise da curva de resfriamento; - ensaio Jominy. Desses, o valor H de Grossmann continua sendo uma dos mais utilizados para quantificar a capacidade ou poder de resfriamento do meio (habilidade do meio de têmpera para extrair calor da peça de aço quente) [10,12].

A Figura 7.13 resume o uso de diferentes meios de têmpera, em termos da severidade da têmpera (H), para tipos de aços de temperabilidade de baixa a alta, incluindo a influência da sensibilidade do tamanho da seção da peça. A faixa de sensibilidade para diferentes meios de têmpera fornece um guia de seleção preliminar com base na severidade da têmpera, no tipo de aço e no tamanho da seção. Enquanto as soluções de sais em água proporcionam a mais alta

severidade de têmpera, o óleo quente proporciona uma menor taxa de resfriamento. Os diferentes meios mencionados na Figura 7.13 devem ser usados com critério, de acordo com a temperabilidade do aço e o tamanho da seção da peça a ser tratada [10,12].

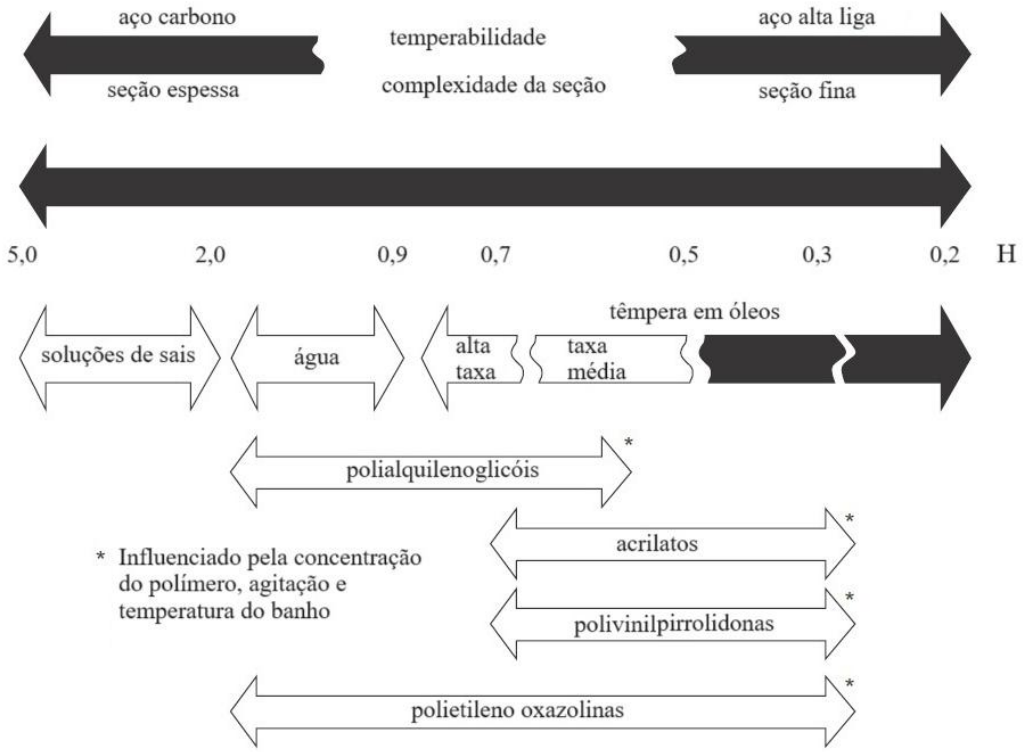


Figura 7.13- Correlações indicativas dos meios de têmpera, valores de H e temperabilidade do aço. Fonte: adaptada de [10].

7.2.4 Tensões residuais, distorção e trincas de têmpera

As tensões residuais, distorção e trincas que surgem em peças de aço durante a têmpera estão associadas ao gradiente de temperatura (diferença de temperatura entre a superfície e o centro da peça – Figura 6.4) e à expansão de volume devido à transformação da austenita em martensita. Algumas tensões residuais são benéficas, como as tensões superficiais de compressão produzidas no processo de cementação, enquanto outras são prejudiciais, como as tensões residuais de tração introduzidas no processo de têmpera, que reduzem a resistência à fratura e fadiga do aço [9].

Tensões residuais, distorção e trincas podem ser reduzidas por qualquer mudança no processo de têmpera que reduza a diferença nas taxas de resfriamento entre a superfície e o centro da peça, tais como: tipo do meio de resfriamento, temperatura do banho, método de têmpera (por exemplo: martêmpera) e agitação do meio. As tensões residuais após a têmpera podem ser eliminadas ou reduzidas por meio do tratamento térmico de revenimento [9,10].

a) Tensões residuais

As tensões residuais são tensões existentes em um corpo sem a presença de forças externas e/ou gradientes de temperatura, após ele atingir a sua temperatura final. A tensão residual durante a têmpera surge devido à variação espacial de temperatura na peça (gradiente térmico) e à mudança de volume associada com a transformação da austenita em martensita. As tensões térmicas resultam da contração não uniforme da peça e as tensões de transformação resultam da expansão de volume na transformação da austenita em martensita na têmpera. Tensões residuais são geradas pela deformação plástica não uniforme que ocorre quando tensões internas, associadas com as tensões térmica e de transformação, excedem a tensão de escoamento da peça (tensão de escoamento diminui com o aumento da temperatura) [3,9].

Durante a têmpera os efeitos da tensão térmica e da tensão associada à mudança de volume podem se superpor e causar o desenvolvimento de alta tensão de tração durante a transformação martensítica, resultando em distorção e/ou trincas na peça endurecida. A expansão de volume devido à transformação da austenita em martensita é o fator principal para os defeitos de têmpera [19].

Tensões residuais devido à contração térmica

A tensão térmica durante têmpera é diretamente proporcional ao gradiente de temperatura na peça de aço, ou seja, quanto maior o gradiente de temperatura maior é a tensão térmica gerada. Considerando uma amostra cilíndrica livre de transformações de fases, a tensão residual surge devido à variação espacial na taxa de resfriamento. O princípio para a criação de tensões residuais no resfriamento é mostrado na Figura 7.14 para uma barra cilíndrica de aço com 100mm de diâmetro, que foi temperada em água a partir da temperatura de austenitização de 850ºC. No início não existem tensões, mas ao iniciar o resfriamento a temperatura na superfície (S) diminui mais rápido do que a temperatura no centro da barra (C) e a superfície contrai mais rápido do que o centro da barra. A contração da superfície é impedida pelo volume do centro e a superfície é colocada sob tensão de tração à medida que tenta contrair enquanto o centro é comprimido, como mostrado para o tempo t_1. Eventualmente, o centro resfria e contrai, e o perfil de tensões residuais inverte (tempo t_2), quando o centro da barra é colocado em tração e a contração do centro coloca a superfície sob compressão, no resfriamento até a temperatura ambiente (tempo t_3).

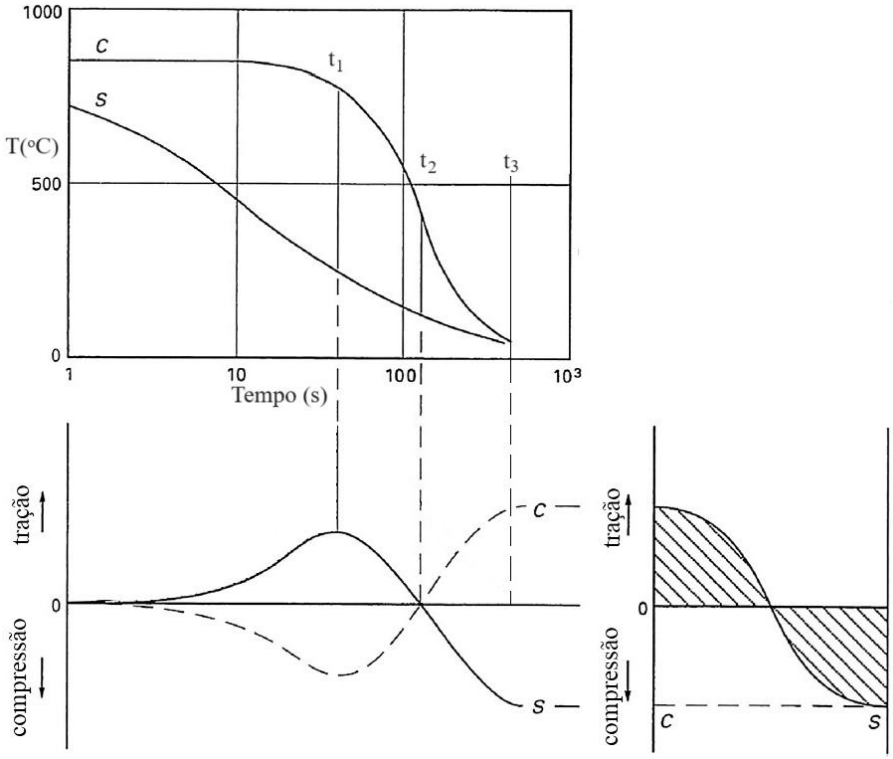


Figura 7.14- Formação das tensões térmicas no resfriamento de uma amostra de aço cilíndrica de diâmetro 100mm. C – centro; S – superfície; t_1 – instante de máxima diferença de temperatura; t_2 – instante em que o perfil de tensão inverte; t_3 – instante em que a amostra está à temperatura ambiente. Fonte: adaptada de [20].

Tensões residuais devido à transformação martensítica

A transformação de fase da austenita em martensita resulta em um aumento de volume, pois a austenita tem uma estrutura cristalina compacta (CFC) e a martensita tem uma estrutura cristalina mais aberta (TCC). A expansão de volume associada com a transformação martensítica, expressa em porcentagem, é igual a 4,64-0,53x%C para aços carbono [9]. Por exemplo, quando a austenita se transforma em martensita em um aço com 1% de C existe um aumento em volume de ≈4%.

Na Figura 7.15 é mostrado esquematicamente evolução da tensão residual de uma amostra cilíndrica que resfria do campo austenítico a taxas diferentes na superfície e no interior. Durante a têmpera, a superfície do cilindro, que é a primeira a resfriar, se transforma em martensita e desenvolve-se tensões de compressão nessa região. O centro não transformado equilibra as tensões de compressão desenvolvendo tensões de tração ao ser lentamente resfriado e contrair. Com o progresso do resfriamento, o centro se transforma em martensita, mas a expansão que acompanha a formação da martensita é restringida pelas camadas externas de martensita previamente formadas, pois a martensita é frágil para fluir plasticamente. Ocorre a geração de tensões de tração na superfície, mantendo o centro sob tensão de compressão.

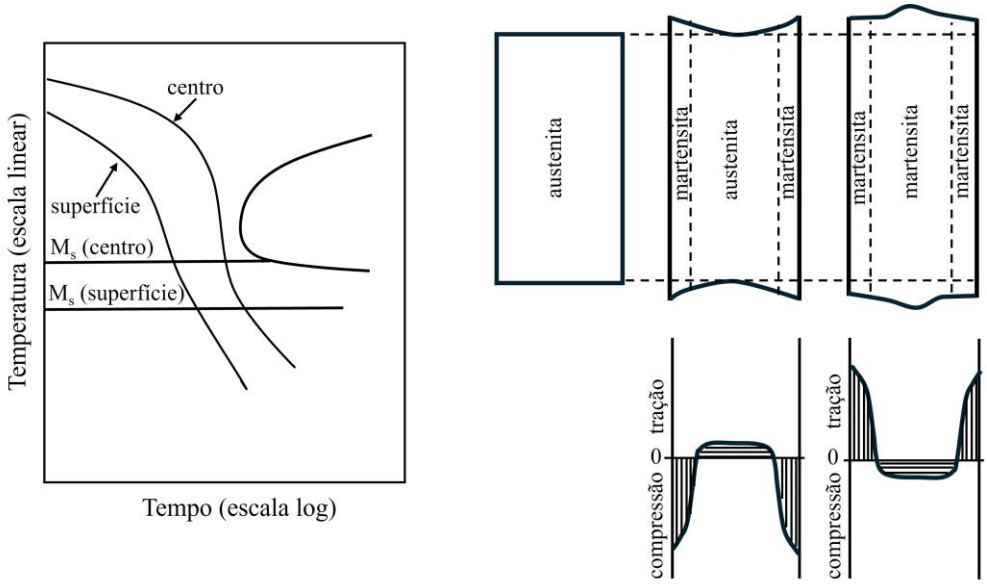


Figura 7.15- Diagrama TRC esquemático mostrando as taxas de resfriamento na superfície e no centro da peça. Diagramas esquemáticos mostrando a evolução de tensões residuais associadas à transformação de fase, onde a superfície se transforma em martensita antes do que o centro da peça. Fonte: adaptada de [20].

As tensões residuais surgem devido à diferença nas taxas de resfriamento na superfície e no centro da peça. Para o resfriamento lento, como usado nos aços de alta temperabilidade, existirá somente um pequeno gradiente na taxa de resfriamento e a transformação ocorrerá aproximadamente ao mesmo tempo através da seção transversal da peça, resultando em tensões residuais pequenas geradas no processo de têmpera.

b) Distorção

A distorção ocorre devido aos efeitos combinados das tensões térmica e de transformação. Ela se refere às variações dimensionais da peça após o endurecimento que ocorrem como um resultado da mudança de volume durante o processo térmico. O grau de distorção depende da magnitude das tensões residuais. Existem dois tipos principais de distorção: - distorção em tamanho, que se refere às mudanças de volume (causada pela expansão térmica ou contração da microestrutura durante o aquecimento e resfriamento); - distorção de forma, que se relaciona com mudanças na forma geométrica (empeno ou flexão) da peça de aço [2,9,12].

Na Figura 7.16 é mostrada a evolução durante a têmpera da distorção em uma barra cilíndrica de aço temperada em água a 30ºC. Mesmo quando uma peça de forma simples (barra) é imersa em água, a extremidade que entra primeiro na água resfriará mais rapidamente que a extremidade oposta.

A distorção na têmpera pode ser controlada, mas não eliminada. A distorção deve ser minimizada nos processos de produção de peças de engenharia para manter tolerâncias e

preservar a forma projetada da peça. Existem procedimentos associados ao tratamento térmico de têmpera que permitem minimizar a distorção da peça e os principais fatores que devem ser considerados são: alívio de tensões, taxa de aquecimento, pré-aquecimento e meio de resfriamento [19].

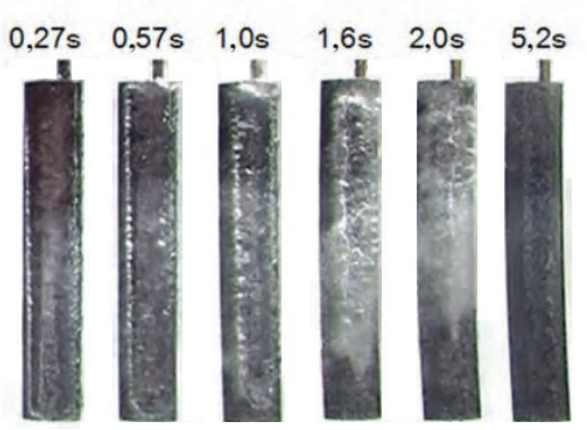


Figura 7.16- Evolução temporal da distorção de uma peça de aço (0,45%C) temperada em água a 30ºC. Fonte: adaptada de [21].

Alívio de tensões

A presença de tensões residuais devido a operações anteriores, como a usinagem ou forjamento, aumenta a tendência à distorção, especialmente no caso de peças com geometria complexa. As tensões residuais dessa natureza. podem ser minimizadas pelo tratamento de recozimento para alívio de tensões ou normalização, antes do tratamento de têmpera [2].

Taxa de aquecimento e pré-aquecimento

A taxa de aquecimento da peça não deve ser alta, caso contrário a peça pode trincar ou empenar, uma vez que secções com dimensões diferentes aquecem a taxas diferentes. Estas diferenças de temperatura podem ser controladas pré-aquecendo a peça. O pré-aquecimento reduz a distorção, reduzindo as tensões térmicas produzidas devido ao gradiente de temperatura predominante entre a superfície e a parte interna da peça. Além disso, o pré-aquecimento resulta em tratamento de alívio de tensões nas peças usinadas. O pré-aquecimento pode ser realizado entre 400°C e 800°C. Para peças de seção transversal grande e de formato complexo, assim como para aços de alta liga é preferível realizar o pré-aquecimento em dois estágios [2,12].

Meio de resfriamento

A escolha do meio de têmpera depende da temperabilidade, tamanho e geometria da peça. As distorções podem ser reduzidas realizando uma têmpera mais suave (menor valor de H) em

soluções aquosas de polímeros, óleo ou ar, por exemplo, que resultam em um resfriamento mais uniforme da peça [2,12].

c) Trincas de têmpera

Algumas vezes, trincas são formadas em aços após a têmpera, como um resultado das tensões de compressão produzidas durante a transformação da austenita em martensita. A formação de trincas de têmpera é um defeito importante, pois a peça de aço não poderá ser utilizada.

A propensão a formação de trincas de têmpera aumenta com o teor de carbono no aço. Em aços de mais alto carbono ocorre o fenômeno da explosão na nucleação das placas de martensita, no qual uma placa de martensita nucleia uma sequência de outras placas (efeito autocatalítico). A arranjo em zigue-zague das placas resulta no desenvolvimento de microtrincas naquelas maiores, que se formam quando as placas se tocam (Figura 4.61). As temperaturas de início e fim de formação da martensita diminuem com o aumento no teor de carbono e a expansão que ocorre durante a transformação da austenita em martensita acontece a uma temperatura mais baixa, onde a formação de trincas no aço é mais provável do que a distorção. Altas temperaturas de austenitização resultam no crescimento dos grãos austeníticos e as estruturas temperadas de grãos austeníticos grandes exibem baixa tenacidade e são sensíveis a trincas, aumentando a possibilidade de ocorrência de fratura intergranular [2,3].

Na Figura 7.17 são mostradas as imagens da microestrutura após a têmpera em salmoura de um aço com 1,1%C, obtidas por microscopia eletrônica de varredura. A microestrutura consiste em martensita com trincas dispersas. A amostra foi austenitizada a 1000^{o}C e o tamanho de grão austenítico é de 71μm.

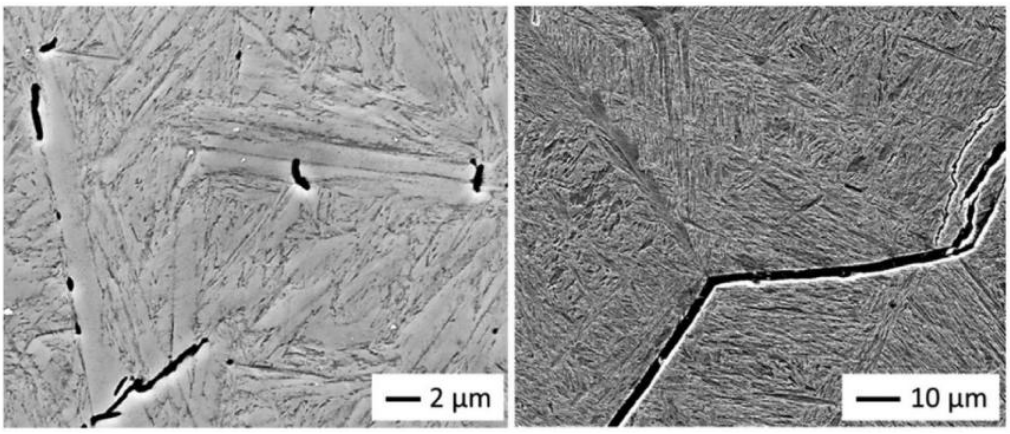


Figura 7.17- Imagens da microestrutura do aço com 1,1%C após a têmpera, com trincas dispersas. Microscopia eletrônica de varredura. Fonte: [22].

Em aços temperados em meios de alta severidade de têmpera, a tensão de tração na superfície pode ser suficientemente alta para exceder o limite de resistência à tração da martensita após a têmpera, o que resulta em trincas superficiais (Figuras 7.18).

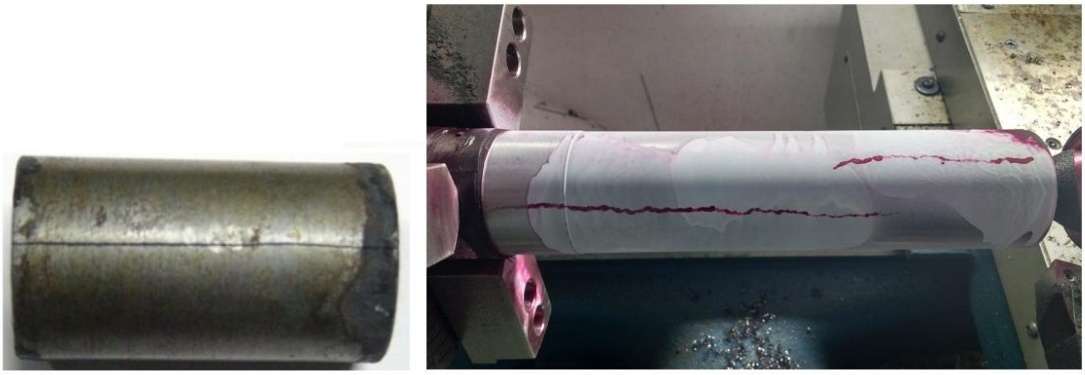


Figura 7.18- a) Trinca superficial no aço EN31 (Fe-0,95C-1,07Cr-0,463Mn-0,047Cu-0,3Si-0,075S-0,042P-0,033Mo; % em peso) temperado em água. Fonte: [23]. b) Trincas superficiais reveladas pela técnica de líquido penetrante em um eixo de aço AISI 4340 austenitizado a 860°C e temperado em água. Fonte: autor.

7.2.5 Martêmpera

A martêmpera é um tratamento térmico de têmpera interrompido, cuja finalidade é minimizar a distorção e formação de trincas nas peças. Quando a temperabilidade do aço é adequada, a martêmpera fornece um melhor controle dimensional da peça do que a têmpera convencional. Um requisito importante para a martêmpera é que nenhum produto de transformação além da martensita se forme durante o ciclo térmico. Portanto, os aços adequados para martêmpera devem ter temperabilidade suficiente não apenas em relação a produtos de transformação em temperaturas mais altas, como ferrita e perlita, mas também em relação à bainita que pode se formar logo acima do M_S. A martêmpera é um tratamento térmico usado em aços de alto carbono e aços ferramenta que possuem elevada temperabilidade e são fortemente susceptíveis à distorção e à formação de trincas [2,12,24].

A martêmpera do aço consiste no aquecimento da peça até a temperatura de austenitização, seguido de têmpera em um banho (óleo quente ou sal fundido) mantido à temperatura constante acima da temperatura de início de formação da martensita (M_S). A temperatura usual do banho está entre 180 e 250ºC. A peça é mantida no banho até que a temperatura ao longo da peça torne-se uniforme e igual à temperatura do banho. O tempo de permanência da peça na temperatura do banho tem que ser menor que o tempo de incubação para a formação da bainita. Assim que essa temperatura é atingida pela peça de forma homogênea, ela é retirada do banho e resfriada a uma taxa lenta, normalmente em ar, para prevenir qualquer diferença de temperatura entre as várias seções da peça. A taxa de resfriamento inicial (entre a austenitização

e o tratamento isotérmico no banho de óleo ou sal fundido) deve ser suficientemente alta e o tempo de permanência da peça no banho precisa ser elevado o suficiente para garantir homogeneidade térmica na peça, porém curto o bastante para inibir a transformação da austenita em perlita ou bainita [2,3,24].

A martêmpera resulta em mínimas tensões residuais, o que reduz a tendência a distorção e trincas na peça quando comparada ao tratamento de têmpera convencional, porque as maiores variações térmicas ocorrem enquanto o aço é ainda austenítico e em uma condição relativamente plástica. Além disso, a martensita é formada durante o resfriamento ao ar a uma taxa razoavelmente uniforme em toda a peça, ou seja, a transformação martensítica e as mudanças térmicas ocorrem através da peça aproximadamente ao mesmo tempo, minimizando os campos de tensões ilustrados na Figura 7.15.

Na Figura 7.19 são mostradas esquematicamente as sequências de resfriamento e o diagrama TRC de um aço na têmpera convencional (Figura 7.19a) e na martêmpera (Figura 7.19b). Destaca-se que, após têmpera convencional e martêmpera, o tratamento térmico de revenimento deve ser realizado.

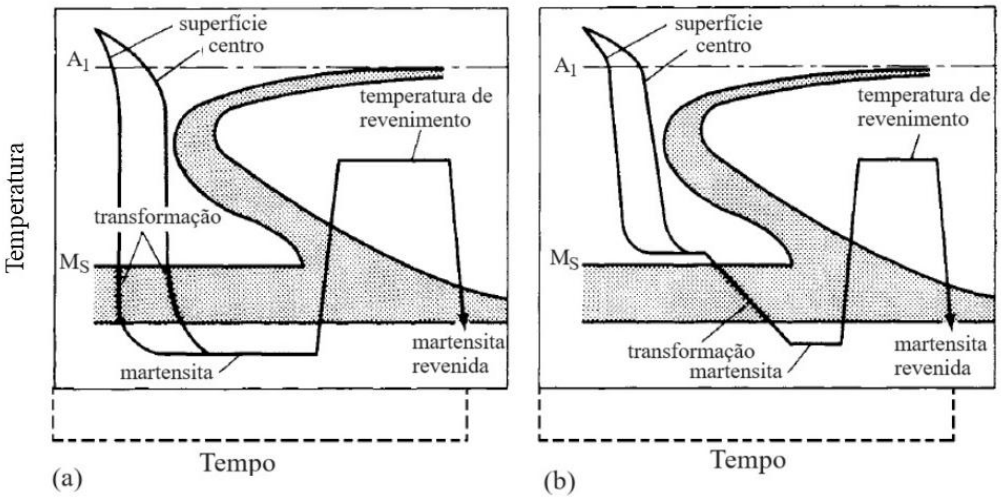


Figura 7.19- Diagrama TRC com curvas de resfriamento superpostas mostrando os processos de têmpera e revenimento: a) convencional; b) martêmpera. Fonte: adaptada de [24].

A **martêmpera modificada** difere da martêmpera padrão apenas porque a temperatura do banho está abaixo da temperatura M_S (Figura 7.20). A temperatura mais baixa aumenta a severidade da têmpera, o que é importante para aços de baixa temperabilidade, que requerem resfriamento mais rápido para alcançar uma profundidade de endurecimento maior ou quando a temperatura M_S é alta e a formação de bainita é prejudicial à peça. A martêmpera modificada é aplicável a uma gama maior de composições de aço do que o martêmpera padrão [2,18]. No entanto, a depender da composição química do aço, durante o patamar isotérmico entre M_S e

M_F, onde coexistirá martensita e austenita, poderá haver partição de carbono da martensita formada para a austenita. Neste cenário, a martensita formada no primeiro resfriamento será parcialmente revenida e, no resfriamento final, uma pequena fração de austenita enriquecida em carbono poderá ficar retida. Estas questões devem ser consideradas ao se planejar os ciclos térmicos de martêmpera modificada para algumas composições químicas específicas de aços, principalmente aços de médio carbono com maiores adições de Mn e Si.

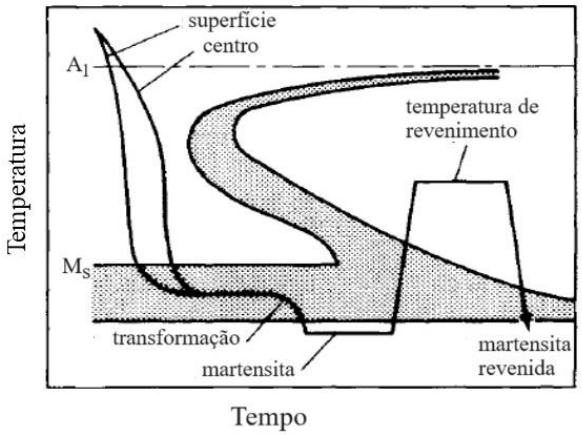


Figura 7.20- Diagrama TRC com curvas de resfriamento superpostas mostrando o processo martêmpera modificado. Fonte: adaptada de [24].

7.2.6 Múltiplas Têmperas

Nas últimas décadas, como já argumentado no Capítulo 5, pesquisadores e indústria têm buscado incessantemente alternativas para se fabricar aços com elevada resistência mecânica e boa tenacidade, porém utilizando composições químicas relativamente simples. A ideia principal é investir em otimização de processos para se utilizar o mínimo possível de elementos de liga, alcançando assim benefícios tanto sob o ponto de vista econômico quanto ambiental. Nesse contexto, o interesse pela possibilidade de refinar a microestrutura de aços por meio do refino de grão austenítico, sem a utilização de processos como laminação termomecânica, vem ganhando espaço no cenário dos tratamentos térmicos. O refino microestrutural é um eficiente mecanismo de endurecimento, que é capaz também de melhorar a ductilidade e a tenacidade. Desta forma, pesquisas relacionadas à utilização de múltiplas austenitizações estão se tornando cada vez mais comuns, seja para a realização de ciclos térmicos de múltiplas normalizações (Figura 5.35) ou, também, múltiplas têmperas.

As múltiplas têmperas consistem em temperar sucessivas vezes a mesma peça. No que tange ao refino microestrutural a partir da diminuição do tamanho de grãos austenítico, o mecanismo é semelhante ao das múltiplas normalizações. No entanto, há evidências de que o potencial de refino é maior na têmpera. Segundo a literatura, a primeira têmpera leva a formação

de uma microestrutura martensítica inicial. Ao ser reaquecida para a segunda austenitização, enquanto ainda em temperatura abaixo de Ac_1, esta martensita passaria por um processo de revenimento que, a depender da taxa de aquecimento utilizada, poderia dar origem a uma estrutura formada por martensita, pequenos cristais de ferrita e carbonetos precipitados. Esses carbonetos e os contornos de alto ângulo da estrutura seriam sítios preferenciais para a nucleação da austenita. Assim, considerando a elevada densidade destes sítios em uma estrutura martensítica revenida, haveria potencial para refino de grão austenítico ao final da austenitização. Caso o aço tenha mecanismos para restringir o crescimento de grão austenítico na etapa de encharque, verificar-se-ia após a segunda têmpera um refino microestrutural adicional.

Alguns autores [25-27], para diferentes tipos de aços, têm mostrado que ciclos de dupla ou tripla têmperas melhoram significativamente as propriedades mecânicas destes materiais. Especialmente em aços microligados, como já apresentado no item 7.2.2, a seleção das temperaturas de austenitização é muito importante. Trabalhos recentes [27] mostram que, nesta classe de aços, pode ser promissor que em múltiplas têmperas a primeira austenitização seja feita em temperatura elevada o suficiente para promover a parcial dissolução de carbonetos de Nb e Ti. Desta forma, durante as sucessivas têmperas, com menor temperatura de austenitização, haverá uma tendência de refino do grão austenítico e de diminuição da temperatura M_S, levando ao refino da estrutura martensítica, assim como uma redistribuição de tamanho dos precipitados, que tenderão a formar redes mais refinadas e homogêneas. Alguns resultados também sinalizam que aços susceptíveis à formação de austenita retida, têm sua homogeneidade química melhorada após múltiplas têmperas, de forma que há uma tendência de diminuição da fração de austenita retida com o aumento do número de ciclos de têmpera aplicados. A Figura 7.21 apresenta micrografias que destacam grãos austeníticos prévios de um aço ao cromo submetido a ciclos térmicos de têmpera único e duplo, destacando o potencial de refino microestrutural. A Figura 7.22 apresenta difratogramas de Raios-X de um aço AISI M50, onde é possível observar a diminuição da intensidade do pico γ (200) e γ (311) com a aplicação de seguidos ciclos de têmpera; quando o número de ciclos de têmpera aumenta de 1 para 4, a fração volumétrica de austenita retida diminui de 21% para 5%.

7.3 REVENIMENTO

7.3.1 Introdução

A martensita é uma fase que nos aços é relativamente dura (alta resistência mecânica), muito frágil (baixa tenacidade) e tem altas tensões residuais após a têmpera. Além disso, em

muitos aços a microestrutura resultante após a têmpera consiste em martensita e austenita retida. Essas fases metaestáveis se transformarão em fases estáveis com o tempo, resultando em mudanças nas dimensões e propriedades mecânicas do aço em serviço.

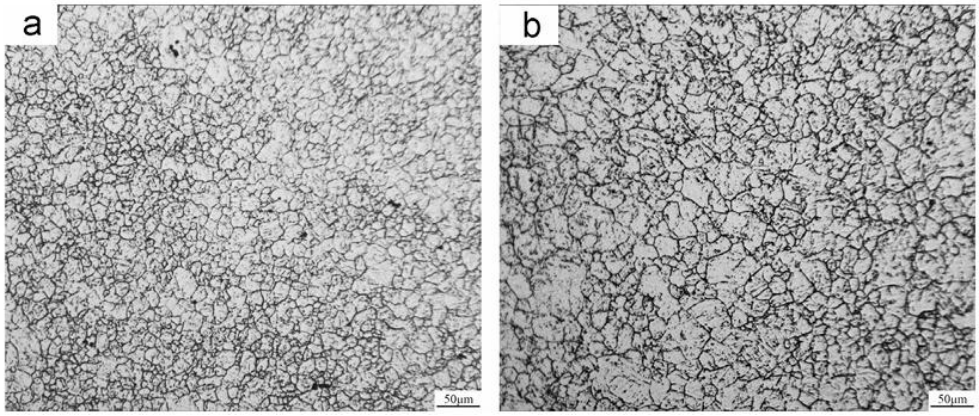


Figura 7.21- Micrografias ópticas destacando grãos austeníticos prévios de um aço ao cromo submetido a ciclos térmicos de têmpera: a) duplo; b) único. Fonte: [27].

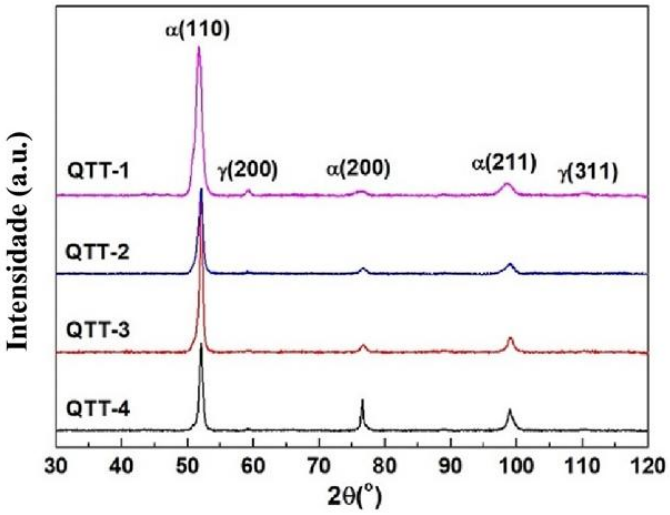


Figura 7.22- Difratogramas de Raios-X de um aço AISI M50 submetido a 1 (QTT-1), 2 (QTT-2), 3 (QTT-3) e 4 (QTT-4) ciclos de têmpera. Fonte: adaptada de [25].

A baixa tenacidade das microestruturas martensíticas é devido a vários fatores, que incluem a distorção do retículo cristalino causada pelos átomos de carbono aprisionados em sítios octaédricos na martensita, segregação de átomos de impurezas nos contornos de grãos da austenita, formação de carbonetos e tensões residuais produzidas durante a têmpera [9,12].

Uma combinação atrativa de resistência mecânica, tenacidade e ductilidade para uma dada aplicação pode ser produzida no aço, quando a martensita após a têmpera é reaquecida a uma adequada temperatura abaixo da temperatura crítica Ac_1. Esse tratamento térmico, seguindo o endurecimento por têmpera, é denominado de **revenimento** (Figura 7.19a). O revenimento envolve: - a redistribuição dos átomos de carbono; - precipitação de carbonetos finos e

coerentes; - decomposição da austenita retida; - coalescimento e esferoidização da cementita; - precipitação de carbonetos de elementos de liga; - recuperação e recristalização da matriz [2,3,9,12].

As propriedades do aço após o revenimento são principalmente determinadas pelo tamanho, forma, composição química e distribuição dos carbonetos que se formam, com uma contribuição relativamente pequena do endurecimento por solução sólida da ferrita. Essas mudanças microestruturais comumente diminuem a dureza, os limites de resistência e escoamento à tração, mas aumentam a ductilidade e a tenacidade do aço. Na Figura 7.23 é ilustrada a influência da temperatura de revenimento sobre a dureza, tenacidade e tensões residuais em um aço previamente endurecido por têmpera.

As variáveis associadas com o tratamento térmico de revenimento que afetam a microestrutura e as propriedades mecânicas incluem: temperatura de revenimento, tempo na temperatura de revenimento, composição química do aço (carbono, elementos de liga e elementos residuais) e taxa de resfriamento.

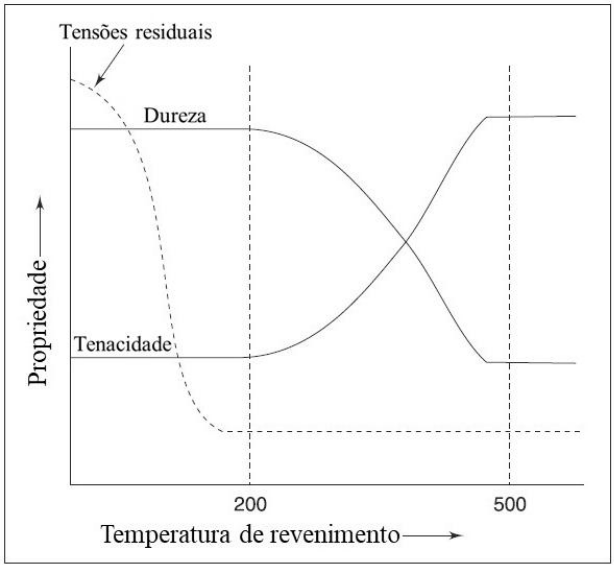


Figura 7.23- Figura esquemática ilustrando a queda de dureza, a tendência no melhoramento da tenacidade e o alívio de tensões residuais com o aumento da temperatura de revenimento. Fonte: adaptada de [11].

Temperatura e tempo são variáveis interdependentes no processo de revenimento. Dentro dos limites, abaixar a temperatura e aumentar o tempo pode usualmente produzir o mesmo resultado, assim como aumentar a temperatura e abaixar o tempo de revenimento. Contudo, mudanças pequenas de temperatura tem um efeito muito maior do que pequenas mudanças no tempo nas operações típicas de revenimento. A temperatura de revenimento é uma variável mais importante do que o tempo de revenimento [3].

O revenimento a alta temperatura resulta em uma microestrutura que consiste em uma matriz ferrítica com finos carbonetos dispersos e é frequentemente denominada de **martensita revenida**, embora as microestruturas dos aços revenidos nessa condição não contenham martensita.

Estudos sobre os efeitos de ciclos térmicos de revenimento podem ser feitos por meio de medições de propriedades mecânicas, mudanças microestruturais (por meio da microscopia óptica, eletrônica de varredura, eletrônica de transmissão e difração de raios X) e dilatometria.

7.3.2 Mudanças estruturais no revenimento

Em princípio, vários processos físicos que levam ao revenimento da martensita iniciam tão logo a martensita é aquecida acima da temperatura ambiente. Esses processos físicos são associados com diferentes faixas de temperaturas, ou seja, a diferentes estágios. Os mecanismos de transformações nesses estágios são **modos reconstrutivos** com transporte de átomos de curto e longo alcance.

Os aços de baixo carbono (<0,3%) na condição como temperados à temperatura ambiente sofrem o processo de precipitação durante a têmpera, devido a sua alta temperatura M_S e a alta mobilidade dos átomos intersticiais. Como a transformação martensítica acontece em temperaturas relativamente elevadas e neste estágio do resfriamento as taxas já são baixas até que o material alcance a temperatura ambiente, haverá condições favoráveis para a difusão de elementos intersticiais e, portanto, para a precipitação. Esse fenômeno evidenciado pela precipitação de carbonetos na têmpera é denominado de **autorrevenimento** (Figura 7.24).

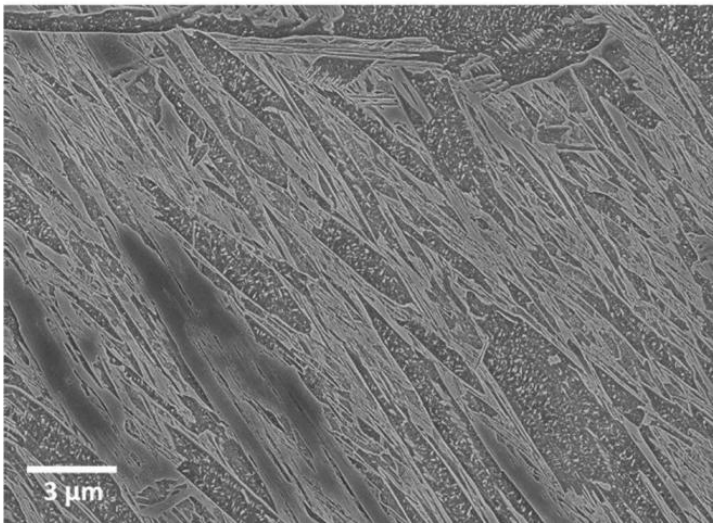


Figura 7.24- Micrografia do aço (Fe-0,126C-0,72Si-1,66Mn-0,27Cr-0,038Ni-0,027Ti-0,047V-0,054Al; % em peso) após a têmpera mostrando as ripas de martensita e carbonetos como resultado do autorrevenimento. Microscopia eletrônica de varredura. Fonte: [28].

A estrutura martensítica (mistura de martensita e austenita retida) é metaestável e sua instabilidade se deve [9]:

- ✓ a supersaturação de átomos de carbono no retículo cristalino da martensita, que é força motriz para a formação de carbonetos;
- ✓ a energia de deformação associada com a estrutura de discordâncias ou maclas da martensita, que é a força motriz para o processo de recuperação e recristalização;
- ✓ a energia interfacial associada com a alta densidade de contornos de ripas ou placas, que é a força motriz para o crescimento dos grãos da matriz ferrítica;
- ✓ a austenita residual, que é força motriz para a transformação da austenita na mistura ferrita + carbonetos no revenimento.

No aquecimento da estrutura martensítica, o revenimento ocorre em quatro estágios, cujas faixas de temperaturas se superpõem, dependendo do tempo de revenimento [2,3,9,12].

1º Estágio - 25ºC a 250ºC

No primeiro estágio do revenimento o teor de carbono na matriz martensítica é reduzido pela precipitação de carbonetos de transição, que incluem o carboneto ε (com uma estrutura cristalina hexagonal, cuja composição aproximada é $Fe_{2,4}C$) com morfologia de placas finas (Figura 7.25) [20] e/ou o carboneto η (Fe_2C com estrutura cristalina ortorrômbica) [30,31]. As estruturas dos carbonetos de transição ε e η são muitos similares e eles têm teores de carbono mais altos do que na cementita. Em aços de baixo carbono (<0,2%) é improvável a formação desses carbonetos, ocorrendo a difusão e segregação de carbono nas discordâncias e contornos das ripas.

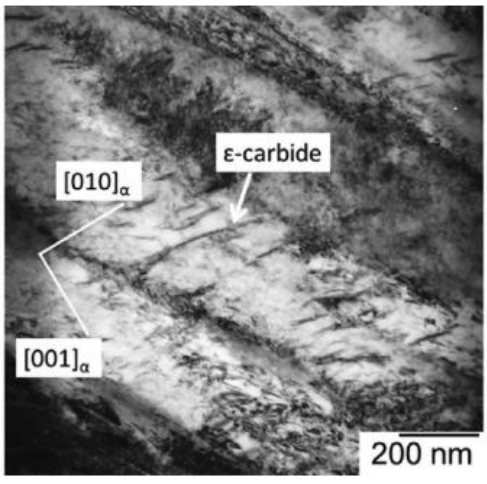


Figura 7.25- Carboneto ε em um aço temperado e revenido de composição Fe-0,3C-1,6Si-3,5Mn (% em peso). Microscopia eletrônica de transmissão. Fonte: [29].

No primeiro estágio do revenimento a martensita em aços de alto carbono se decompõe na mistura de duas fases: carbonetos de transição e martensita de baixo carbono, que resulta em uma diminuição simultânea da sua tetragonalidade. O teor de carbono nessa martensita de baixo carbono é de aproximadamente 0,25% e é independente do conteúdo de carbono da martensita original [3,9].

Em aços de mais alto carbono, um pequeno aumento na dureza tem sido observado no revenimento na faixa de 50 a 100ºC, que é atribuída ao endurecimento por precipitação da martensita pelo carboneto de transição (Figura 7.26). Esse efeito pode não ser permanente, porque com o passar do tempo a martensita torna-se mais macia, de modo que a dureza medida se torna menor, compensando assim qualquer efeito de endurecimento devido à precipitação.

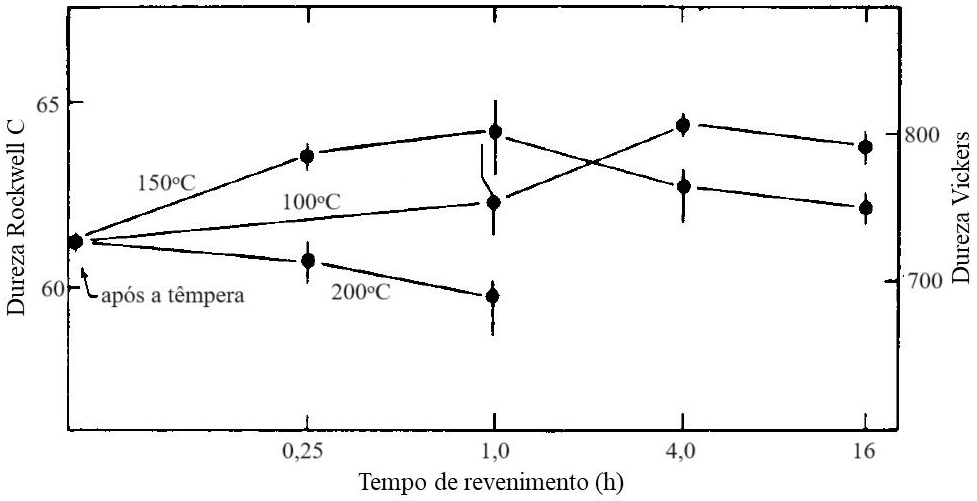


Figura 7.26- Dureza em função do tempo em três temperaturas de revenimento em um aço Fe-1,22C (%em peso). Fonte: adaptada de [30].

2º Estágio - 200 a 300ºC

No segundo estágio do revenimento, a austenita retida após a têmpera tende a se decompor em ferrita e cementita (Figura 7.27). O carbono difunde da austenita e forma o carboneto de ferro. Essa etapa ocorre apenas quando há a presença de austenita retida e por isso é muito importante em aços com teores elevados de carbono e elementos de liga, que têm uma quantidade de austenita retida muito alta. Por exemplo, em aços carbono martensíticos com menos de 0,5%C (% em peso) a quantidade de austenita retida é frequentemente inferior a 2%, aumentando para ≈6% a 0,8%C e acima de 30% a 1,25%C.

A transformação da austenita retida durante o segundo estágio de revenimento é um processo dependente do tempo, de modo que a completa transformação só ocorre se o aço é mantido na temperatura de transformação por um intervalo de tempo suficiente (Figura 7.28).

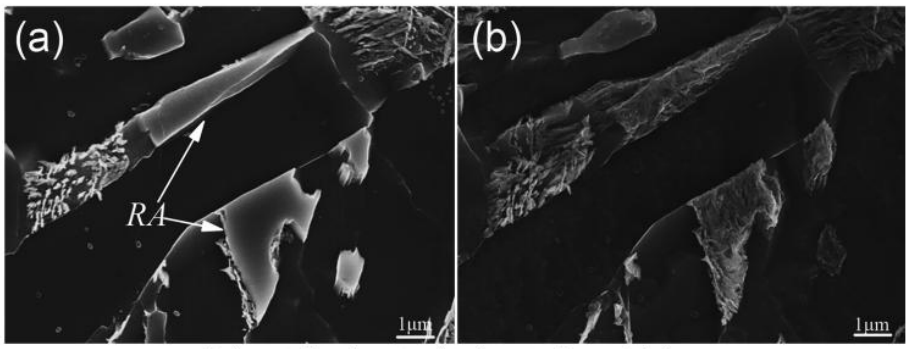


Figura 7.27- Evolução microestrutural na amostra revenida a 230ºC por 5h: a) após a têmpera; b) após o revenimento. Aço: Fe-0,25C-0,19Si-1,45Mn-0,18Cr-0,53Mo (% em peso). Fonte: [32].

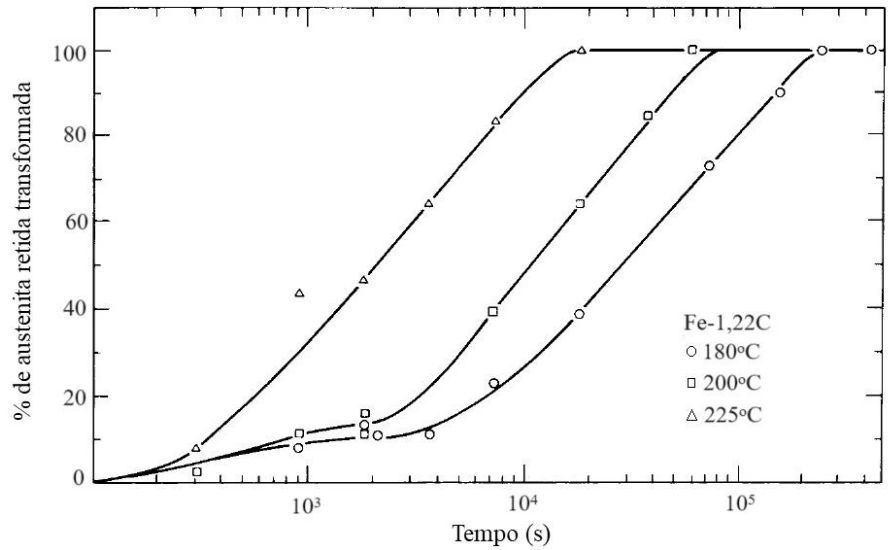


Figura 7.28- Transformação da austenita retida em um aço (Fe-1,22C; % em peso) em função do tempo para três temperaturas de revenimento. Fonte: adaptada de [33].

3º Estágio - 250 a 350ºC

No terceiro estágio ocorrem as transformações dos carbonetos de transição para cementita e da martensita para ferrita. Nesta faixa de temperatura, a cementita primeiro aparece na microestrutura como uma distribuição de placas, a matriz perde sua tetragonalidade e torna-se ferrita. Durante o revenimento os sítios mais prováveis para a nucleação da cementita são as interfaces dos carbonetos ε com a matriz e quando a cementita cresce as partículas de carbonetos ε gradualmente desaparecem. Outros sítios para a nucleação da cementita são as maclas que ocorrem em martensitas de alto carbono e a cementita tende a crescer ao longo dos contornos das maclas. Os contornos das ripas de martensita e os contornos de grãos prévios da austenita também são sítios potenciais para a nucleação da cementita [12]. Na Figura 7.29 é mostrada a cementita que se forma no revenimento dentro das ripas e entre as ripas de martensita.

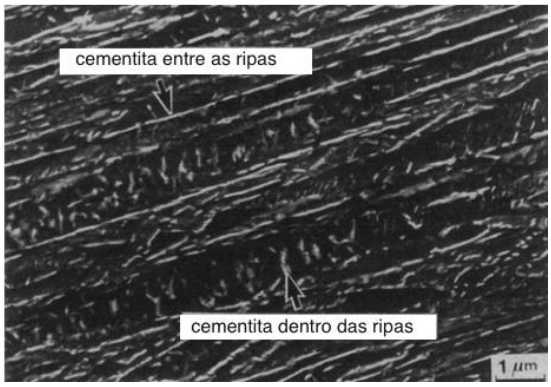


Figura 7.29- Micrografia obtida por microscopia eletrônica, ilustrando cementita precipitada dentro e entre as ripas no aço temperado e revenido a 350ºC por 1h: Fe-0,38C-0,8Mn-0,5Si-1,7Ni-0,8Cr-0,2Mo (% em peso). Fonte: adaptada de [34].

4º Estágio - T>350ºC

No quarto estágio do revenimento as partículas de cementita sofrem um processo de coalescimento, tornando-se esferoidizadas. O coalescimento inicia entre 300 e 400ºC, enquanto a esferoidização ocorre cada vez mais com o aumento da temperatura até 700ºC [3].

Entre 350 e 600ºC existe um considerável rearranjo de discordâncias dentro e nos contornos das ripas, reduzindo a densidade de discordâncias (fenômeno de recuperação). Entre 600 e 700ºC ocorre a recristalização, que resulta na formação de grãos equiaxiais de ferrita com partículas de cementita esferoidizada nos contornos e dentro dos grãos [3,9].

Nas Figuras 7.30a, 7.30b, 7.30c e 7.30d são mostradas as microestruturas produzidas pelo revenimento de um aço com 0,2%C nas temperaturas de 400, 500, 600 e 700ºC, respectivamente. Observa-se que a morfologia de pacotes de ripas de martensita de baixo carbono persiste por tempos longos em altas temperaturas. Na Figura 7.30a é mostrado que o revenimento a 400ºC por 200h produziu pouca mudança na aparência da martensita em ripas em relação àquela obtida após a têmpera, na escala de resolução com a microscopia óptica. Alguns grãos equiaxiais de ferrita são visíveis na Figura 7.30d, da amostra revenida 700ºC por 12h, e que alguns dos contornos presentes na martensita após a têmpera desaparecem. Observa-se a presença de partículas de cementita nos contornos de grãos prévios da austenita e na matriz martensítica.

7.3.3 Mudanças nas propriedades mecânicas no revenimento

As mudanças estruturais durante o revenimento exercem uma forte influência sobre as propriedades mecânicas dos aços. As variações de propriedades mecânicas são dependentes do tempo e da temperatura de revenimento. Como a difusão do carbono está ligada à formação de martensita revenida, o aumento da temperatura irá acelerar a difusidade do carbono, a taxa de

crescimento das partículas de cementita e, por consequência, a taxa de amaciamento da estrutura.

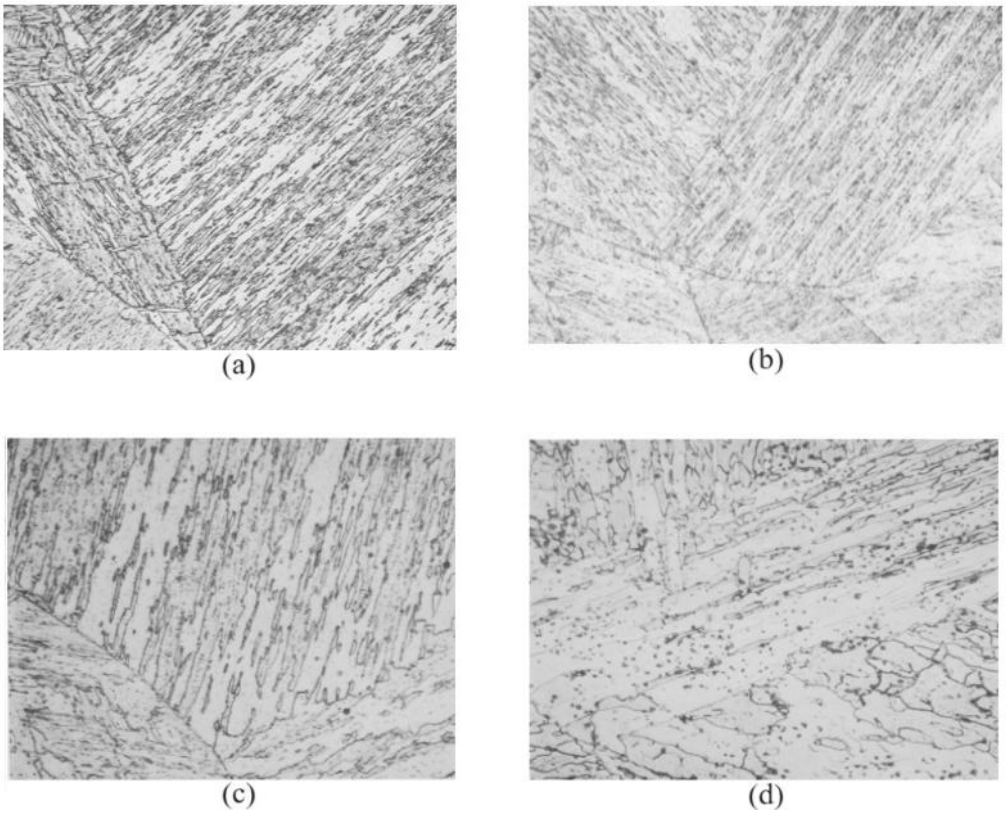


Figura 7.30- Evolução do revenimento das ripas de martensita a: a) 400ºC/200h; b) 500ºC/12h; c) 600ºC/12h; d) 700ºC/12h. Microscopia óptica (500X). Aço: Fe-0,2C (% em peso). Fonte: [35].

Na Figura 7.31 (Speich, apud [12]) é mostrado o efeito da temperatura de revenimento (por 1h em cada temperatura) sobre a dureza de aços carbono, bem como um sumário das mudanças estruturais durante o revenimento. O revenimento da martensita com teor de carbono ≤0,2% produz apenas uma pequena variação nos valores da dureza até temperaturas da ordem de 200°C e acima de 200ºC. Para temperaturas de revenimento entre 200°C e 700°C a dureza diminui gradualmente.

As variações na resistência mecânica e ductilidade com a temperatura de revenimento (por 1h) são mostradas nas Figuras 7.32a e 7.32b, respectivamente, onde os dados para condição após a têmpera, mostrados para temperatura de revenimento zero, são incluídos para efeito de comparação. Observa-se na Figura 7.32a que os limites de resistência e de escoamento à tração diminuem quando a temperatura de revenimento é aumentada e seus valores tendem a se aproximar para altas temperaturas de revenimento. Além disso, na Figura 7.32b é mostrado que a redução de área e alongamento total aumentam levemente com o aumento da temperatura de revenimento.

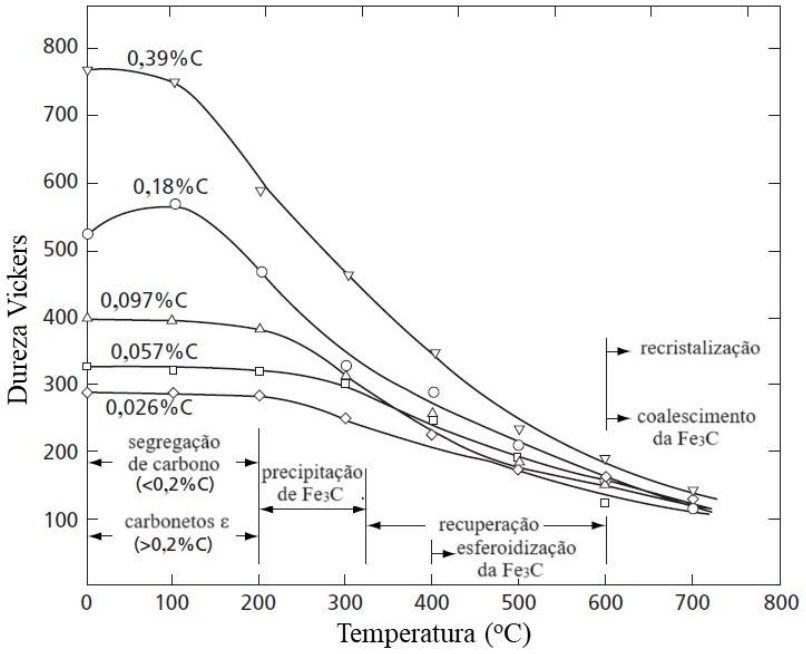


Figura 7.31- Dureza da martensita em aços carbono revenida por 1h de 100 a 700ºC. Fonte: adaptada de [12].

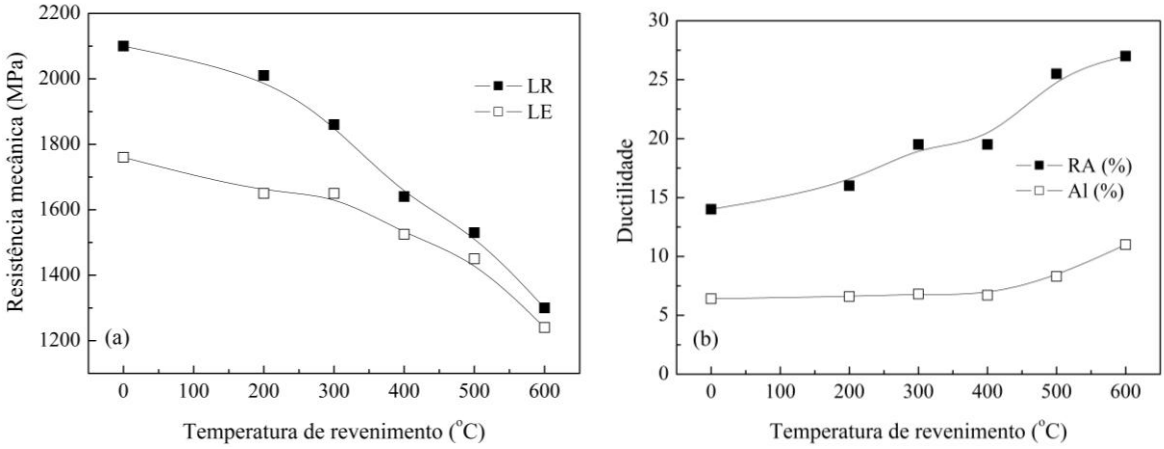


Figura 7.32- Efeito da temperatura de revenimento (por 1h) sobre as propriedades mecânicas do aço: Fe-0,34C-0,26Mn-0,28Si-2,53Ni-1,29Cr-0,57Mo-0,15V-0,012P (% em peso). LR- limite de resistência; LE – limite de escoamento; RA (%)- redução de área; Al (%) – alongamento. Fonte: dados de [32].

Na Figura 7.33 é mostrada a tenacidade ao impacto como uma função da temperatura de revenimento para aços com 0,4 e 0,5% de C. Existem duas faixas de temperaturas que produzem um melhoramento significativo na tenacidade comparado com o estado após a têmpera. O revenimento na faixa de 150 a 200ºC produz um aumento modesto na tenacidade, o que é adequado para aplicações que requerem alta dureza e alta resistência à fadiga (aços de médio carbono) ou onde a carga é principalmente compressiva, como nos rolamentos e engrenagens (aços de alto carbono) [9]. Acima de 425ºC é outra faixa importante de temperatura de revenimento, onde observa-se um aumento significativo da tenacidade, mas com uma redução significativa na dureza e na resistência mecânica. Geralmente, o revenimento acima de 425ºC

é utilizado quando a tenacidade é a propriedade mais importante. Observa-se também na Figura 7.33 que a tenacidade pode diminuir se aços são revenidos na faixa de 260 a 370ºC. Essa diminuição na tenacidade é denominada de fragilização da martensita revenida ou fragilização a 350ºC, que será discutida no item 7.3.6.

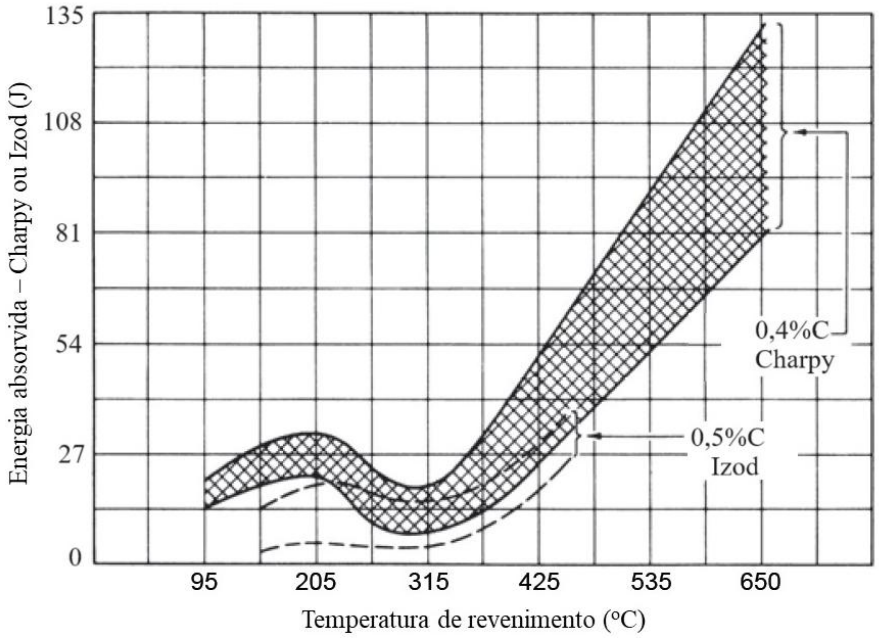


Figura 7.33- Tenacidade (energia absorvida) à temperatura ambiente de aços de médio carbono e de baixa liga revenidos em várias temperaturas. Ensaios de impacto Charpy e Izod. Fonte: adaptada de [37].

O efeito do tempo e da temperatura de revenimento sobre o alívio de tensões residuais em um aço com 0,27% de C é mostrado na Figura 7.34. Quanto maior a temperatura de revenimento maior é a quantidade de tensão que pode ser removida e a redução da tensão residual a um nível constante é completado após 2h de revenimento.

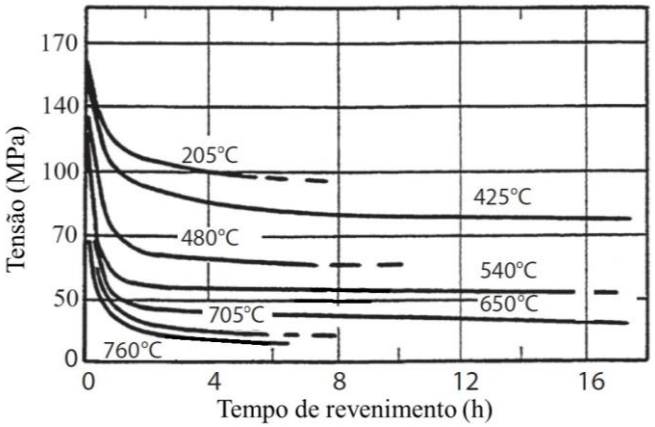


Figura 7.34- Influência da temperatura e do tempo na temperatura de revenimento sobre o alívio de tensão em um aço com 0,27% de C. Fonte: adaptada de [3].

7.3.4 Relação entre tempo e temperatura no revenimento

As mudanças estruturais responsáveis pelas alterações nas propriedades mecânicas dos aços no revenimento são termicamente ativadas e, portanto, dependem da temperatura e do tempo de revenimento. Por exemplo, se um único mecanismo de mudança estrutural que opera em um estágio do revenimento é o coalescimento da cementita, uma dada dureza pode ser obtida tanto pelo revenimento a alta temperatura com um pequeno intervalo de tempo, quanto pelo revenimento a uma baixa temperatura para um tempo mais longo.

A correlação do tempo e da temperatura de revenimento é obtida pelo uso do parâmetro de revenimento P, que foi proposto por Hollomon e Jaffe (1944, apud [12]) para predizer a dureza de aços carbono e para alguns aços ligados após o revenimento:

$$\text{Dureza}=f(P) \quad \text{e} \quad P=T(C+\log t)\times 10^{-3} \tag{7.1}$$

onde t é o tempo em horas, T é a temperatura absoluta e C é uma constante cujo valor é usualmente 20. Contudo, Grange e outros [38] recomendaram o valor de C=18 para todos os aços carbono e de baixa liga.

Os gráficos da dureza em função do tempo de revenimento a várias temperaturas de revenimento e da dureza em função do parâmetro de revenimento são mostrados na Figura 7.35a e 7.35b, respectivamente.

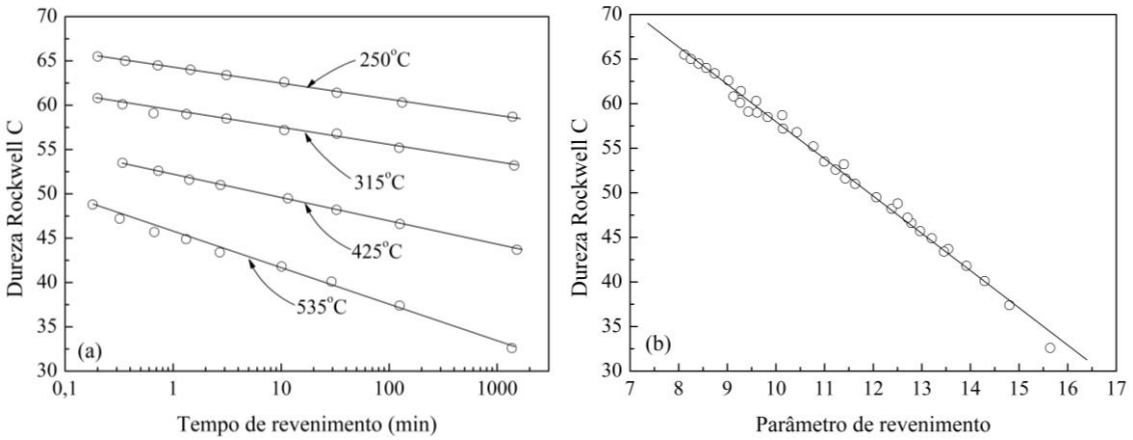


Figura 7.35- Dureza do aço com 0,82% de C e 0,75% de Mn em função: a) do tempo e da temperatura de revenimento; b) do parâmetro de revenimento $\{T(18+\log t)\}x10^{-3}$. Fonte: dados de [39].

7.3.5 Efeito da composição química no revenimento

a) Aço carbono

Em aços carbono, a dureza após a têmpera diminui gradualmente quando a temperatura de revenimento aumenta. As relações entre o teor de carbono no aço, dureza e temperatura de revenimento são mostradas na Figura 7.36. Todas as amostras foram austenitizadas a 927ºC por 10min e temperadas em salmoura. Em seguida, elas foram revenidas nas temperaturas indicadas

por 1h. A têmpera produziu estruturas com 100% de martensita em todas as amostras, exceto para aquelas com teores mais altos de carbono. A quantidade de austenita retida nas amostras contendo 0,5%C, 0,72%C e 0,98%C foram de 3, 7 e 13%, respectivamente. O forte efeito do carbono sobre a dureza dos aços temperados pode ser observado na Figura 7.36 e esse efeito diminui nitidamente quando a temperatura de revenimento é aumentada.

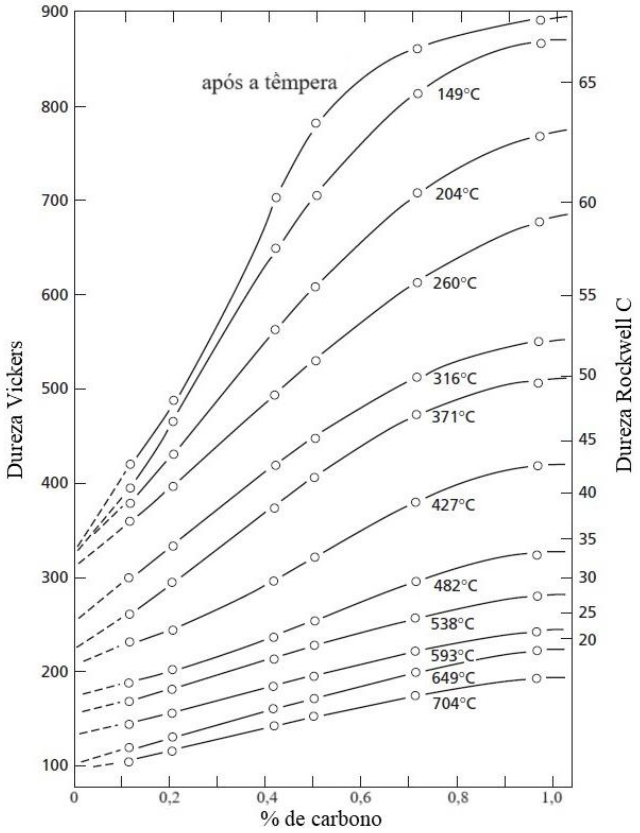


Figura 7.36- Dureza da martensita revenida em aços Fe-C. Fonte: adaptada de [38].

b) Elementos de liga

A influência dos elementos de liga sobre as transformações durante o revenimento depende se eles dissolvem na ferrita e cementita ou se formam carbonetos especiais. O principal propósito de adicionar elementos de liga ao aço é para aumentar a temperabilidade, isto é, para aumentar a profundidade de formação da martensita na têmpera. Os elementos de liga retardam a taxa de amaciamento, especialmente a altas temperaturas de revenimento. Assim, para alcançar uma dada dureza em um dado tempo de revenimento, os aços ligados requerem temperaturas de revenimento mais altas que os aços carbono (Figura 7.37).

O efeito dos elementos de liga sobre as mudanças produzidas na dureza pelo revenimento de aços carbono e de baixa liga martensíticos foi estudado por Grange et al. [38]. Nos gráficos da Figura 7.38 são mostradas as diferenças de dureza (ΔH_V) de aços ligados em relação à liga

Fe-C como uma função do teor dos elementos de liga para um tempo de revenimento de 1h, nas temperaturas de revenimento de 204ºC e 538ºC.

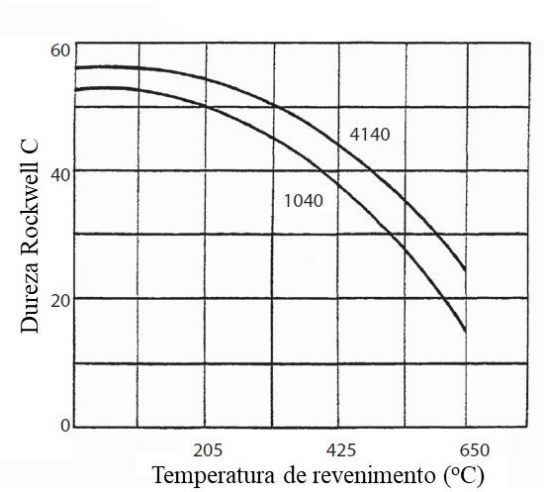


Figura 7.37- Efeito da temperatura de revenimento sobre a dureza do aço AISI 1040 e do aço ligado AISI 4140, com mesmo teor de carbono. O aço AISI 1040 foi temperado em água de 845ºC e o aço AISI 4140 foi temperado em óleo de 855ºC. Fonte: adaptada de [3].

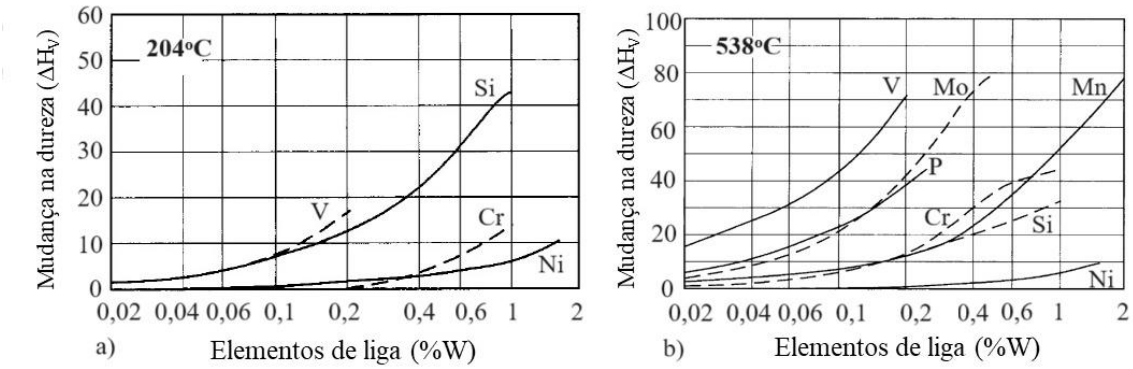


Figura 7.38- Efeito dos elementos de liga sobre o retardo do amaciamento durante o revenimento a: a) 204ºC; b) 538ºC, relativo a ligas Fe-C. Fonte: adaptada de [38].

O Ni tem um efeito pequeno sobre a dureza da estrutura revenida em todas as temperaturas, pois ele não forma carbonetos e sua influência é devido ao endurecimento por solução sólida. O Si pode estabilizar o carboneto ε a tal ponto que ele ainda esteja presente na microestrutura após o revenimento a 400ºC em aços com 1 a 2%Si, atrasando a formação da cementita e retardando o amaciamento. O Mn a baixas temperaturas de revenimento tem um efeito pequeno sobre a dureza da estrutura revenida, mas a temperaturas maiores o Mn tem um efeito mais forte sobre a dureza, devido à sua incorporação à cementita a altas temperaturas, inibindo o coalescimento da cementita [9].

Os elementos de liga (Cr, Mo, V, W e Ti) nos aços formam carbonetos que são termodinamicamente mais estáveis do que a cementita e espera-se que seus carbonetos sejam formados em preferência à cementita. Os carbonetos dos elementos de liga se formam na faixa

de 500 a 600°C, porque abaixo disso os elementos de liga não podem se difundir suficientemente rápido para permitir a nucleação dos carbonetos. A habilidade de certos elementos de liga de formarem finos carbonetos dispersos na microestrutura na faixa de temperatura de revenimento de 500 a 600ºC, que permanecem finos após um revenimento prolongado, permite o desenvolvimento de aços de alta resistência em muitos aços ligados. Além disso, a formação de finos carbonetos de elementos de liga no revenimento entre 500 e 600ºC resulta em um aumento na dureza, cujo fenômeno é frequentemente denominado de **endurecimento secundário** [9,12,39].

O endurecimento secundário é um processo em que as partículas de cementita coalescidas são trocadas por uma dispersão de finos carbonetos de elementos de liga, tais como: V_4C_3, Mo_2C e W_2C, que se formam em discordâncias. A dispersão de carbonetos causa um pico na dureza e resistência mecânica do aço ligado. Com o aumento do tempo de revenimento a uma dada temperatura ocorre um coalescimento lento da dispersão de carbonetos e a dureza diminui. O endurecimento secundário é observado em aços contendo Mo, V, W, Nb, Ti e em aços com altas concentrações de Cr [12].

Nas Figuras 7.39a e 7.39b é mostrado o endurecimento secundário em duas séries de aços contendo Mo e Cr, respectivamente. Observa-se que quanto maior é o teor do elemento de liga maior é a dureza associada com o pico do endurecimento secundário e, mesmo para o aço com mais baixo teor de elemento de liga, quando nenhum pico de dureza é observado, um significante retardo no amaciamento é visível. Aços com até 9% de Cr não mostram picos de endurecimento secundário nas curvas de revenimento (Figura 7.39b). Os picos de endurecimento secundário se desenvolvem somente a altas temperaturas de revenimento, pois a formação dos carbonetos dos elementos de liga depende da difusão dos elementos que formam os carbonetos. A Figura 7.40 ilustra os finos precipitados de Mo_2C que se formam em um aço Fe-0,20-4,25Mo (% em peso), revenido a 600ºC por 1h.

7.3.6 Fragilização durante o revenimento

O foco deste item é descrever a fragilização devido às mudanças estruturais durante o revenimento, sendo os dois principais: fragilização ao revenido e fragilização da martensita revenida. As propriedades de impacto são indicadores confiáveis de fragilização. Muitas vezes, o aço fragilizado apresenta uma perda completa de tenacidade à temperatura ambiente ou um aumento muito significativo na temperatura de transição dúctil-frágil quando comparado ao mesmo aço que não é fragilizado.

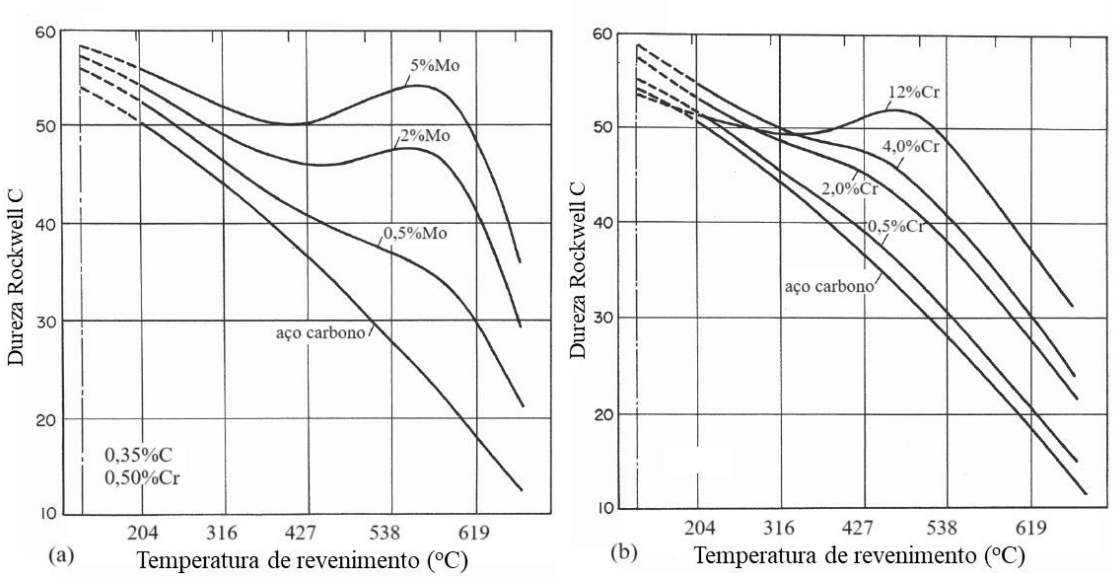


Figura 7.39- Retardo no amaciamento e endurecimento secundário durante o revenimento por 1h de aços: a) com teor de Mo variando (Fe-0,35C-0,50Cr-xMo; % em peso); b) com teor de Cr variando (Fe-0,35C-xCr; % em peso). Fonte: adaptada de [39].

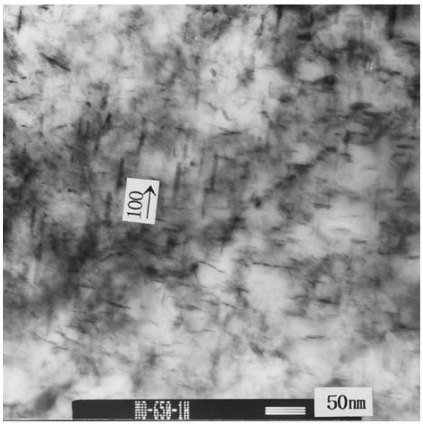


Figura 7.40- Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão do aço Fe-0,20-4,25Mo (% em peso), revenido a 600ºC por 1h, mostrando os finos precipitados de Mo_2C. Fonte: [40].

a) Fragilização ao revenido (FR)

A fragilização ao revenido ("*temper embrittlement*") é uma condição de fragilização que se desenvolve em aços após o revenimento por tempos relativamente longos, na faixa de temperatura entre 375 e 575ºC. A fragilização também pode ocorrer se o aço é resfriado lentamente nessa faixa de temperatura durante o processo de revenimento. Assim, na maioria dos casos, um curto tempo de revenimento ou um resfriamento rápido na faixa de temperatura entre 375 e 575ºC minimizará a FR. Entretanto, no tratamento térmico de peças com seções espessas, este procedimento pode não ser possível e pode ocorrer a fragilização.

A fragilização ao revenido é reversível e pode ser completamente eliminada pelo aquecimento do aço por um curto intervalo de tempo acima de 600ºC, seguido de um

resfriamento rápido até uma temperatura menor do que 300ºC.

A fragilização ao revenido manifesta-se principalmente por um aumento da temperatura de transição dúctil-frágil, como mostrado na Figura 7.41 para o aço SAE 3140, contendo 1,15%Ni e 0,65%Cr, fragilizado pelo revenimento isotérmico e pelo resfriamento lento na faixa de temperatura entre 375°C e 575ºC.

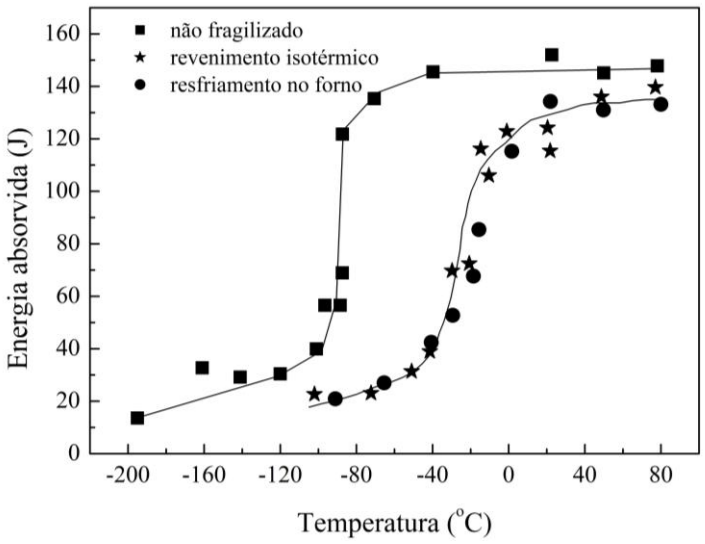


Figura 7.41- Deslocamento da curva, energia absorvida em função da temperatura do ensaio de impacto, para altas temperaturas devido à fragilização ao revenido produzida no aço SAE 3140 por meio do revenimento isotérmico e resfriamento no forno na faixa de temperatura entre 375 e 575ºC. Fonte: dados de [37].

A causa da fragilização ao revenido está associada à presença de impurezas no aço, sendo as mais prejudiciais: Sb, P, Sn e As. Quantidades relativamente pequenas desses elementos, (da ordem de 0,01% ou menos) juntamente com os elementos de liga mais utilizados: Ni, Mn, Si e Cr, produzem a fragilização ao revenido. Logo, a combinação de um elemento de liga e uma impureza é requerida para produzir a FR. Aços carbono em geral, mas com menos de 0,5% de Mn, não são considerados como susceptíveis à fragilização ao revenido, bem como os aços de alta pureza. Os aços ligados são mais susceptíveis à fragilização ao revenido, especialmente os aços Cr-Ni.

As características da fragilização ao revenido podem ser explicadas pelo conceito de cossegregação [41]. A cossegregação de elementos de liga (Ni, Cr, Mn, Si) e impurezas (Sb, P, Sn, As) é baseada na premissa de que existe uma interação atrativa preferencial entre o elemento de liga e a impureza. A cossegregação da impureza e do elemento de liga nos contornos de grãos prévios da austenita ou nas interfaces Fe_3C/martensita ocorre durante o revenimento e resulta na decoesão dos contornos de grãos e no aumento na susceptibilidade à fratura intergranular, reduzindo a tenacidade ao impacto.

Pequenas adições de Mo (0,2 a 0,3%) reduzem a susceptibilidade à fragilização ao revenido associada com o P. A forte interação entre o Mo e o P resulta na formação de $(Mo,Fe)_3P$ ou nuvens de átomos Mo-P, que previnem a segregação de P nos contornos de grãos. Além disso, pode-se minimizar a FR mantendo os teores de P abaixo de 0,005% e de S menores que 0,01% nos aços.

b) Fragilização da martensita revenida (FMR)

A fragilidade da martensita revenida ("*Tempered martensite embrittlement*") ou fragilização a 350ºC ocorre quando aços ligados de alta resistência mecânica são revenidos na faixa de temperatura de 200°C a 370ºC. A FRM é avaliada por meio da medição do efeito da temperatura de revenimento sobre a energia absorvida no ensaio de impacto à temperatura ambiente. Na Figura 7.42 é mostrada a energia absorvida no ensaio de impacto Charpy como uma função da temperatura de revenimento (tempo de revenimento: 1h) para três aços de médio carbono Cr-Mo, com vários teores de C e P. Existe uma perda na tenacidade ao impacto para os aços revenidos na faixa de temperatura de 250°C a 300ºC. Observa-se na Figura 7.42 o forte efeito do teor de carbono no aço sobre a tenacidade ao impacto em todas a condições de revenimento. O aço SAE 4130 com menor teor de carbono e temperado tem, após o revenimento, uma maior tenacidade que os outros aços com maiores teores de carbono, mesmo em condições de não fragilizados. Aços com menor teor de P tem maior tenacidade do que aqueles com nível mais alto do referido elemento.

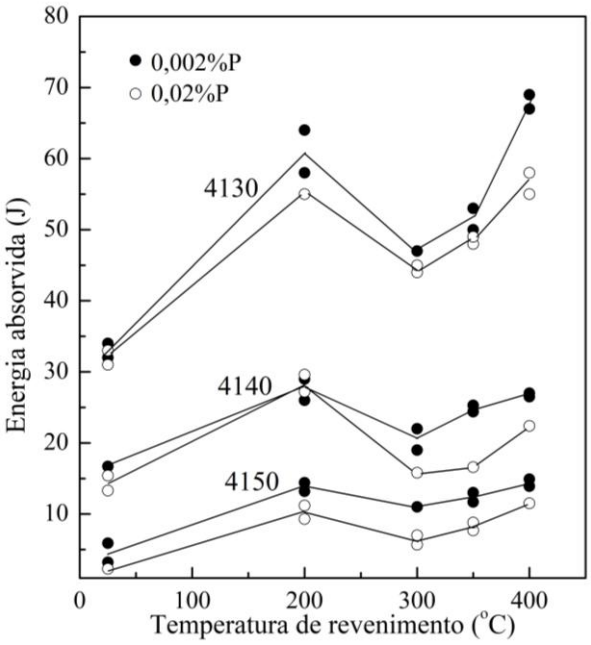


Figura 7.42- Energia absorvida no ensaio Charpy à temperatura ambiente em função da temperatura ambiente para os aços AISI 4130, 4140 e 4150, com 1%Cr-0,2%Mo-0,58%Mn-0,25%Si (% em peso), austenitizados a 900ºC e revenidos por 1h nas temperaturas indicadas. Fonte: dados de [42].

A fragilização da martensita revenida é diferenciada da fragilização ao revenido em vários aspectos, além da faixa de temperatura. A FR é reversível, enquanto a FMR é irreversível, ou seja, uma vez que a FMR aparece, não existe tratamento térmico para reverter o efeito, a não ser reaustenitizar e temperar o aço, seguido pelo revenimento em uma faixa de temperatura onde não ocorre a FMR. O mecanismo da FMR é mais rápido do que a FR (FR necessita de várias horas para se manifestar na faixa crítica de fragilização). A FMR se desenvolve durante a primeira hora do período de revenimento e é independente do tamanho da peça e/ou taxa de resfriamento após o revenimento.

Todos os aços, incluindo os aços carbono, são propensos à fragilização da martensita revenida em alguma extensão. Portanto, o revenimento na faixa de temperatura de 200 a 370ºC deve ser evitado em todos os aços. A FMR está associada aos efeitos da precipitação de impurezas (P, Sb, Sn e As) e cementita nos contornos de grãos prévios da austenita. O uso de aços com baixos teores de impurezas, particularmente fósforo, pode prevenir a contribuição da segregação de impurezas à fragilização. A cementita se forma entre as ripas de martensita quando a austenita retida se transforma, e especificamente dentro dos cristais de martensita quando os carbonetos de transição se transformam em cementita, além de nos contornos de grãos prévios da austenita. A adição de Si ao aço inibe a formação da cementita no segundo e início do terceiro estágio de revenimento (na faixa crítica de temperatura), pois o Si dissolvido no carboneto ε aumenta sua estabilidade e inibe a ocorrência da fragilização [43,44].

Na Figura 7.43 é mostrada a energia absorvida no ensaio Charpy em função da temperatura de revenimento de dois aços SAE 4340 de mesma composição, exceto para o teor de P. A tenacidade ao impacto do aço com maior teor de P (0,03%) é inferior ao do aço com menor teor de P (0,003%) após o revenimento na faixa de temperatura até 500ºC. Ambos os aços mostram uma redução na energia absorvida após o revenimento entre 200°C a 400ºC, associado à fragilização da martensita revenida.

O modo de fratura intergranular associado com a FMR é comum e está relacionado à segregação de fósforo nos contornos de grãos da austenita durante a austenitização, mas somente após o revenimento em temperaturas onde a cementita se forma é que a fratura intergranular se desenvolve completamente. Na Figura 7.44a é mostrada a fratura intergranular ao longo dos contornos de grãos prévios da austenita do aço SAE 4340 com 0,03%P, quebrado por impacto à temperatura ambiente, após o revenimento a 400ºC. O aço SAE 4340 com 0,003%P apresenta uma maior tenacidade ao impacto e nenhuma fratura intergranular em todas as condições de revenimento (Figura 7.44b). Observa-se na Figura 7.44b que as facetas planas de clivagem transgranular intercaladas entre regiões de fratura dúctil foram associadas à

diminuição da tenacidade ao impacto após o revenimento na faixa de temperatura onde ocorre a FMR.

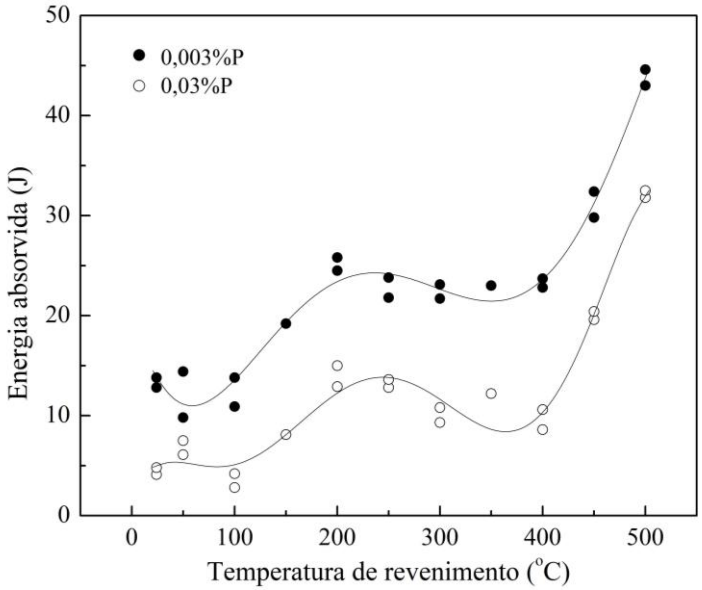


Figura 7.43- Energia absorvida no ensaio Charpy à temperatura ambiente em função da temperatura de revenimento para o aço SAE 4340 (Fe-0,4C-0,75Cr-0,25Mo-0,73Mn-0,27Si-1,8Ni-0,04Al; % em peso), contendo 0,03 ou 0,003%P, austenitizado a 870ºC, temperado em óleo e revenido por 1h nas temperaturas indicadas. Fonte: dados de [45].

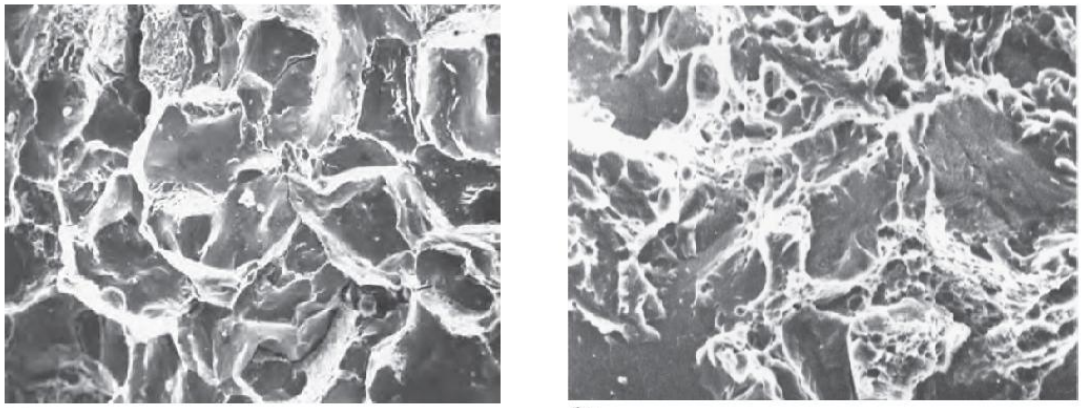


Figura 7.44- a) Fratura intergranular do aço SAE 4340 com 0,03%P e revenido a 400ºC. b) Facetas planas de clivagem e microvazios na superfície de fratura do aço SAE 4340 com 0,003%P e revenido a 350ºC. As amostras foram quebradas por impacto à temperatura ambiente. Fonte: [45].

7.3.7 Revenimento múltiplo

O revenimento múltiplo é principalmente usado em aços de alta temperabilidade, como os aços ferramenta, e tem por objetivo a estabilização dimensional das peças. Durante o revenimento ocorre um alívio nas tensões residuais, revenimento da martensita e precipitação de carbonetos, bem como a transformação da austenita retida. Em aços de alta liga a austenita retida está presente em uma quantidade apreciável e essa austenita retida é relativamente estável

e difícil de se transformar. Assim, a precipitação de carbonetos durante o revenimento reduz o teor de carbono e elementos de liga na austenita, aumentando a temperatura M_S e promovendo a transformação da austenita em martensita no resfriamento após o revenimento. Essa nova martensita é não revenida e pode reduzir a tenacidade do aço. Portanto, um segundo revenimento torna-se necessário para revenir a nova martensita. O tratamento de duplo revenimento é muito eficiente na estabilização dimensional de ferramentas, calibradores etc., que podem ser revenidos até mais de duas vezes.

REFERÊNCIAS

1. TENSI, H. M.; STICH, A., TOTTEN, G. E. *Quenching and Quenching Technology*. Steel Heat Treatment Handbook. Edited by TOTTEN, G. E.; 2. ed. Taylor & Francis Group, 2007, p.540-605.
2. RAJAN, T. V. et al. *Heat Treatment: Principles and Techniques*. PHI Learning Private Limited, 2. ed., 2011.
3. DOSSETT, J. L. *Practical Heat Treating - Basic Principles*. ASM International, 2020.
4. WEI, S.; LU, S. Effects of multiple normalizing processes on the microstructure and mechanical properties of low carbon steel weld metal with and without Nb. *Materials & Design*, v.35, p.43-54,2012.
5. Xiong, X. et al. Effect of twice quenching and tempering on the mechanical properties and microstructures of SCRAM steel for fusion application. *Journal of Nuclear Materials*, v.430(1-2), p.114-118, 2012.
6. NACHAZELOVA, D. et al. Aspects of austenitization for the bearing steel induction quenching design. *Materials*, v.16(9):3523, 2023.
7. NAKAGAWA, H.; MIYAZAKI T. Effect of retained austenite on the microstructure and mechanical properties of martensitic precipitation hardening stainless steel. *Journal of Materials Science,* v.34, p.3901–3908, 1999.
8. ROBERTS. G; KRAUSS, G.; KENNEDY, R. *Tool Steels*. 5. ed. ASM International, 1998.
9. KRAUSS, G. *Steels: Processing, Structure and Performance*. 2. ed. ASM International, 2015.
10. TOTTEN, G. E.; DOSSETT, J .L.; KOBASKO, N. I. *Quenching of Steel.* ASM Handbook, v.4A, Steel Heat Treating Fundamentals and Processes, 2013, p.91-151.
11. MANDAL, S. K. *Heat Treatment of Steels*. McGraw Hill Education (India) Private Limited, 2016.

12. SINHA, A. K. *Physical Metallurgy Handbook*. McGraw-Hill, 2003.
13. ASTM D6200-2 - *Standard Test Method for Determination of Cooling Characteristics of Quench Oils by Cooling Curve Analysis*. ASTM 2022.
14. HOSSEINI, R.; ZABETT, A.; LI, Z. Cooling curve analysis of heat treating oils and correlation with hardness and microstructure of low carbon steel. *Materials Performance and Characterization*, v.3(4), p.427-445, 2014.
15. VIEIRA, E. R. et al., Efeitos da variação da concentração de solução polimérica aquosa a base de PVP na têmpera de aço AISI 4140. *Matéria* (Rio de Janeiro), v.24(3), p.1-11, 2019.
16. KOUDIL, Z.; IKKENE, R.; MOUZALI, M. Cooling Capacity Optimization: Calculation of Hardening Power of Aqueous Solution Based on Poly(N-Vinyl-2-Pyrrolidone). *Journal of Materials Engineering and Performance*, v.23(2), p.551–559, 2014.
17. COBURN, M. *Salt Quench Hardening: An Overview*. In: Proceedings of the 31st ASM Heat Treating Society Conference. September 2021. Doi: 10.31399/asm.cp.ht2021exabp0030.
18. ZORDÃO, L. H. P. et al. Quenching power of aqueous salt solution. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v.140, p.807-818, 2019.
19. SAMUEL, A.; PRABHU, K. N. Residual Stress and Distortion during Quench Hardening of Steels: A Review. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v.31(7), p. 5161-5188, 2022.
20. EBERT, L. J. The Role of Residual Stresses in the Mechanical Performance of Case Carburized Steels. *Metallurgical Transactions A*, v.9A, p.1537-1551, 1978.
21. NARAZAKI, M. et al. *Experimental and Simulation Studies on Asymmetrical Quench Distortion of Long Thin Steel Parts*. In: Proceedings from the 6th International Quenching and Control of Distortion Conference, September 9–13, 2012, Chicago, Illinois, USA.
22. PINSON, M. et al. The effect of quench cracks and retained austenite on the hydrogen trapping capacity of high carbon martensitic steels. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.46, p.16141-16152, 2021.
23. MATHEWS, N. G. et al. Comparison of Cooling Behaviour of Carbon Steels in Polymer, Oil and Carbonated Quench Media. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2019. Doi: 10.1007/s12666-018-1542-2.
24. CANALE. L. C. F. *Martempering of Steel*. ASM Handbook, v.4A, Steel Heat Treating Fundamentals and Processes, 2013, p.362-381.
25. CUI, Y. et al. Influence of multiple quenching treatment on microstructure and tensile property of AISI M50 steel. *Materials Letters*, v.340:134175, 2023.

26. SANIJ, M. H. K. et al. The effect of single and double quenching and tempering heat treatments on the microstructure and mechanical properties of AISI 4140 steel. *Materials & Design*. v.42, p.339-346, 2012.
27. LIU, J. et al. Effect of double quenching and tempering heat treatment on the microstructure and mechanical properties of a novel 5Cr steel processed by electro-slag casting. *Materials Science and Engineering A*, v.619, p:212-220, 2014.
28. POUS-ROMERO, H.; BHADESHIA, H. Coalesced Martensite in Pressure Vessel Steels. *Journal of Pressure Vessel Technology*, 136(3), 031402, p.1-6, 2014.
29. HAJYAKBARY, F. et al. 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.
30. WILLIAMSON, D. L.; NAKAZAWA, K.; KRAUSS, G. A study of the early stages of tempering in an Fe-1.2 Pct alloy. *Metallurgical Transactions A*, v.10(9), p.1351-1363, 1979.
31. HIROTSU, Y; NAGAKURA, S. Crystal Structure and Morphology of the Carbide Precipitated from Martensitic High Carbon Steel During the First Stage of Tempering. *Acta Metallurgica*, v.20, p.645-655, 1972.
32. YAN, G. et al. Characteristic of retained austenite decomposition during tempering and its effect on impact toughness in SA508 Gr.3 steel. *Journal of Nuclear Materials*, v.483, p.167-175, 2017.
33. BALLIETT, T. A.; KRAUSS, G. The effect of the first and second stages of tempering on microcracking in martensite of an Fe-1.22 C alloy. *Metallurgical Transactions A*, v.7(1), p.81-86, 1976.
34. KIM, B. C. et al. In situ fracture observations on tempered martensite embrittlement in an AISI 4340 steel. *Metallurgical Transactions A*, 22A, p.1889-1892, 1991.
35. CARON, R. N.; KRAUSS G. The Tempering of Fe-C Lath Martensite. *Metallurgical Transactions*, v.3, p.2381-2389, 1972.
36. SALEMI, A.; ABDOLLAH-ZADEH, A. The effect of tempering temperature on the mechanical properties and fracture morphology of a NiCrMoV steel. *Materials Characterization*, v.59, p.484-487, 2008.
37. GROSSMANN, M. A. *Principles of Heat Treatment*. 4. ed. American Society for Metals, 1955.
38. GRANGE, R. A.; HRIBAL, C. R.; PORTER, L. F. Hardness of Tempered Martensite in Carbon and Low-Alloy Steels. *Metallurgical Transactions A*, v.8A, p.1775-1785, 1977.
39. BAIN, E. C.; PAXTON, H. W. *Alloying Elements in Steel*. 2. ed. American Society for

Metals, 1961.
40. KWON, H. et al. Secondary Hardening and Fracture Behavior in Alloy Steels Containing Mo, W, and Cr. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.28A, p.775-784, 1997.
41. GUTTMANN, M. The link between equilibrium segregation and precipitation in ternary solutions exhibiting temper embrittlement. *Metal Science*, v.10(10), p.337–341, 1976.
42. ZIA-EBRAHIMI, F.; KRAUSS, G. Mechanisms of tempered martensite embrittlement in medium-carbon steels. *Acta Metallurgica*, v.32(10), p.1767-1777, 1984.
43. HORN, R. M.; RITCHIE, R. O. Mechanisms of Tempered Martensite Embrittlement in Low Alloy Steels. *Metallurgical Transactions A*, v.9A, p.1039-1053, 1978.
44. BANDYOPADHYAY, N.; MCMAHON, C. J. The micro-mechanisms of tempered martensite embrittlement in 4340-type steels. *Metallurgical Transactions A*, v.14(7), p.1313–1325, 1983.
45. MATERKOWSKI, J. P.; KRAUSS, G. Tempered Martensite Embrittlement in SAE 4340 Steel. *Metallurgical Transactions A*, v.10A, p.1643-1651, 1979.

EXERCÍCIOS

7.1) a) Uma amostra de aço com 1,2% carbono é temperada em água à temperatura ambiente de seu estado completamente austenítico. Qual é a microestrutura que se formará nesta amostra?
b) Quais são as formas de eliminar ou reduzir o teor de austenita retida em um aço que será submetido ao tratamento térmico de têmpera?
c) Explique por que a martensita da liga Fe-30%Ni tem menor resistência mecânica do que a martensita da liga Fe-0,2%C.

7.2) Qual dos dois aços requerem uma taxa de resfriamento mais severa para se obter uma estrutura completamente endurecida, se austenitizados à mesma temperatura de 800ºC? a) aço A: Fe-0,8%C; b) aço B: Fe-1,0%C.

7.3) Explique a origem da elevada dureza e fragilidade da martensita. Quais são os fatores metalúrgicos que influenciam as propriedades desse microconstituinte?

7.4) a) A taxa de resfriamento no centro de uma barra de aço temperada em óleo da temperatura de 850ºC é dada por: $1{,}4x10^4x(d^{-1{,}9})$ºC/s, onde d é o diâmetro em mm. Qual dos seguintes aços teria 100% de martensita em seu centro, se seu diâmetro é de 50mm? A taxa de resfriamento crítica (txr_c em ºC/s) de um aço para se obter 100% de martensita é uma função da composição

química: $\log(txr_c)=4,3-3,3x\%C+(\%Mn+\%Ni+\%Cr+\%Mo)/1,6$. a) AISI 4340: 0,4%C-0,7%Mn-1,8%Ni-0,8%Cr-0,25%Mo; AISI 3130: 0,3%C-0,7%Mn-1,3%Ni-0,6%Cr.
b) Determine os diâmetros dos aços AISI 4340 e AISI 3130 que teriam 100% de martensita em seu centro na têmpera em um mesmo meio.

7.5) a) Explique os mecanismos atuantes na remoção de calor de uma peça de aço durante a têmpera.
b) Explique quais seriam as condições de resfriamento ideais nos diferentes estágios de resfriamento para o efetivo endurecimento com mínima distorção das peças.
c) Faça uma tabela comparando o comportamento de resfriamento em água e em óleo, com relação à condição de resfriamento ideal requerido para o tratamento térmico de têmpera.

7.6) Qual é o principal parâmetro das soluções de polímeros que controla a taxa de resfriamento? Compare com outros meios de resfriamento.

7.7) Explique por que seções mais espessas são mais susceptíveis para trincar no tratamento térmico de têmpera.

7.8) Em que consiste as microestruturas dos aços submetidos ao tratamento térmico de martêmpera? Quais são as limitações do processo de martêmpera?

7.9) Por que na fabricação de peças temperadas e revenidas, geralmente o bloco de aço é inicialmente pré-usinado até uma geometria intermediária, em seguida é temperado e revenido e, só então é feita a usinagem final de acabamento superficial e ajuste fino dimensional?

7.10) Por que no projeto de uma peça de aço, ao se considerar a etapa de seleção de materiais para a aplicação de um tratamento térmico de martêmpera, há uma tendência de que quanto maior o dimensional da peça, maior deve ser a temperabilidade do aço aplicado como matéria prima para a sua fabricação?

7.11) Explique por que o endurecimento pela têmpera é seguido pelo tratamento térmico de revenimento. Como variam as propriedades mecânicas com a temperatura de revenimento?

7.12) Descreva as mudanças estruturais que ocorrem durante o revenimento. Que tipos de aços

exibem endurecimento secundário e por quê?

7.13) a) O diâmetro de uma barra cilíndrica de aço com 1,0%C temperada em água aumentou quando submetida ao tratamento térmico de revenimento. Que fenômeno seria responsável por esse efeito ou resultado experimental?
b) Um aço endurecido tornou-se fragilizado após o tratamento térmico de revenimento a 500ºC. É possível reverter esta fragilização?
c) Proponha um método experimental simples para determinar M_S de um aço se você tem apenas facilidades para tratamentos térmicos e examine metalográfico.

Capítulo 8. Austêmpera e Endurecimento por Precipitação

8.1 INTRODUÇÃO

O processo térmico denominado de austêmpera é projetado para transformar isotermicamente a austenita em bainita inferior. Para a maioria dos aços, a tenacidade após o processo de austêmpera é maior do que a do aço temperado e revenido de similar nível de resistência mecânica [1,2].

Modificações no processo de austêmpera que resultam em uma estrutura mista de perlita e bainita são muito comuns na prática industrial. O patenteamento é um processo de austêmpera modificado em que o aço austenitizado é transformado com o objetivo de se obter uma microestrutura majoritariamente constituída por perlita fina. Este tipo de tratamento térmico é usualmente empregado em fios ou arames de aço médio e alto carbono para aplicações diversas, como arames para pneus automotivos, cordoalhas de aço para construção civil entre outros. Em alguns casos, de forma adaptada, pode ser aplicado até a boletos (parte superior do trilho sobre a qual deslizam as rodas dos trens).

Nos processos de endurecimento descritos até agora, os princípios estão relacionados ao refino microestrutural e à transformação da austenita em martensita e subsequentemente revenimento. Neste contexto, de forma geral, pode-se afirmar que máxima dureza que pode ser alcançada depende do teor de carbono no aço; um baixo teor de carbono implica em uma baixa dureza (implicações relacionadas às contribuições dos mecanismos de solução sólida e transformações de fases). Contudo, aços com baixos teores de carbono podem ser endurecidos pelo mecanismo de endurecimento por precipitação, como ocorre nos aços maraging, nos aços inoxidáveis endurecidos por precipitação e até mesmo em alguns aços ARBL termomecanicamente processados. O endurecimento por precipitação é um tratamento térmico importante em ligas não ferrosas, como as ligas de alumínio.

8.2 AUSTÊMPERA

O tratamento térmico de austêmpera tem como objetivo promover uma transformação isotérmica da austenita em bainita inferior em uma liga ferrosa, o que ocorre a uma temperatura que está abaixo da temperatura de formação da perlita e acima da temperatura de início de formação da martensita (M_S). A austêmpera de aços oferece duas principais vantagens: - aumento da ductilidade e tenacidade, especialmente na faixa de altas durezas (valores entre 45 e 55 Rockwell C); - redução da distorção e menor possibilidade de formação de trincas

quando comparado ao tratamento térmico de têmpera [1,2].

No tratamento isotérmico de austêmpera, em função da existência de uma etapa isotérmica, observa-se uma tendência de convergência das curvas de resfriamento do centro e da superfície da peça de aço (Figura 8.1), o que, como discutido no Capítulo 7, não acontece em uma têmpera convencional. Após a austêmpera não existe a necessidade de se aplicar um tratamento térmico de revenimento. O processo de austêmpera de uma peça de aço é executado em um ciclo integrado, envolvendo [1,2,3]:

- ✓ aquecimento acima da temperatura Ac_3 (usualmente entre 790 e 927ºC) para a completa austenitização;
- ✓ resfriamento rápido o suficiente para evitar a formação de ferrita ou perlita até uma temperatura acima de M_S, no intervalo de temperatura de 205 a 400ºC, dependendo da composição química do aço; isso geralmente é realizado em banhos de sais fundidos ($NaNO_3$ + KNO_3) ou óleo aquecido;
- ✓ permanência da peça no banho por um período suficiente para a transformação completa da austenita em bainita inferior;
- ✓ resfriamento até a temperatura ambiente.

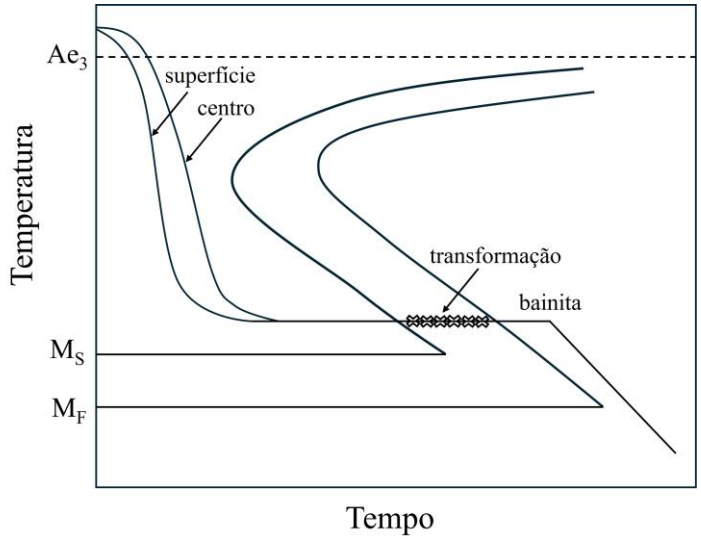


Figura 8.1- Esquema de um ciclo térmico característico de austêmpera sobreposto a um diagrama TTT de um aço eutetoide. Fonte: o autor.

Na prática comercial, o intervalo de temperatura de transformação da austenita em bainita (205 a 400ºC) não é fixa e irá variar um pouco, dependendo das características de transformação do aço que está sendo processado e das propriedades desejadas. A bainita formada é a bainita inferior e sua dureza se aproxima da máxima dureza da martensita, porém conferindo maior ductilidade ao material [1,2].

No processo de austêmpera as tensões térmicas associadas ao gradiente de temperatura entre a superfície e centro da peça são reduzidas, pois a diferença entre a temperatura de austenitização e a temperatura do banho é muito menor do que no processo de têmpera. Além disso, na austêmpera a transformação da austenita em bainita ocorre de forma gradual e quase que simultaneamente na superfície e no centro da peça. Ambos os efeitos contribuem para um menor risco de trincas e distorção da peça. Principalmente para aços de alta temperabilidade, com diagramas TTT muito deslocados para a direita, durante o ciclo isotérmico há uma tendência de que as temperaturas da superfície e do centro das peças se aproximem antes que as variações volumétricas associadas à decomposição da austenita em bainita aconteçam. Isso diminui drasticamente a susceptibilidade a empenamentos e trincas, o que para este tipo de aço em tratamentos térmicos de têmpera convencional pode ser crítico.

O sal fundido ou óleo no intervalo de temperatura de 205 a 400ºC tem uma baixa taxa de extração de calor quando comparado com a água ou salmoura. Isso significa que a composição química do aço e o tamanho da seção da peça devem permitir um resfriamento mais lento até o intervalo de formação da bainita, sem que ocorra a formação de ferrita ou perlita. Portanto, o tratamento térmico de austêmpera é limitado a peças menores e a aços de alta temperabilidade [1,2].

Na prática industrial, por questões relacionadas a custos, ao se realizar tratamentos térmicos de austêmpera em aços com temperaturas M_S relativamente baixas, de forma que a isoterma de tratamento seja inferior a 200°C, é usual o emprego de óleos aquecidos. No entanto, é muito importante especificar adequadamente o tipo de fluido utilizado, uma vez que algumas composições de óleos apresentam temperatura de combustão da ordem de 250°C, porém, outras da ordem de apenas 160°C. Para temperaturas superiores a 200°C, os sais fundidos passam a ser os materiais mais utilizados. Uma importante característica dos sais fundidos à base de $NaNO_3$ e KNO_3 é o elevado calor específico. Esta característica é muito importante em tratamentos térmicos de austêmpera, pois, ao se considerar que a peça entrará no banho de sal fundido em temperaturas variando entre 860 e 950°C a depender do aço, quanto maior o calor específico do meio, mais estável será a sua temperatura. O sal não poderá ter sua temperatura significativamente alterada com a introdução da peça, uma vez que o desejável é que ela seja resfriada o mais rapidamente possível até a temperatura do banho.

A seleção do aço para a fabricação de uma peça a ser austemperada deve ser baseada na geometria da peça, nas características do equipamento de tratamento térmico usado, na temperabilidade do aço e nas características de transformação do aço, como indicadas pelo diagrama de transformação-tempo-temperatura (TTT). Algumas considerações importantes

são: - localização do "nariz" da perlita da curva TTT, indicando a temperabilidade do aço; - o tempo requerido para a completa transformação da austenita em bainita na temperatura de austêmpera; - a temperatura M_S do aço [1].

Na Figura 8.2 são mostrados os diagramas TTT de dois aços com diferentes composições químicas: AISI 1080 e AISI 5140. Como indicado na Figura 8.2a, o aço carbono AISI 1080 possui características de transformações de fases que limitam sua aplicabilidade no processo de austêmpera. O resfriamento da temperatura de austenitização até temperatura do banho de austêmpera deve ocorrer em menos de 1s para evitar a formação da perlita, o que limita a peças de seções com aproximadamente 5mm [1]. Dependendo da temperatura de austêmpera, a transformação isotérmica é completada em um intervalo de poucos minutos a aproximadamente 1h. Já o aço AISI 5140 (Figura 8.2b) é mais adequado para a austêmpera de peças com seções mais espessas. Aproximadamente 2s são permitidos para contornar o "nariz" da curva TTT do aço AISI 5140 e a transformação da austenita em bainita é completada dentro de 1 a 10min no intervalo de temperatura de 340 a 400°C.

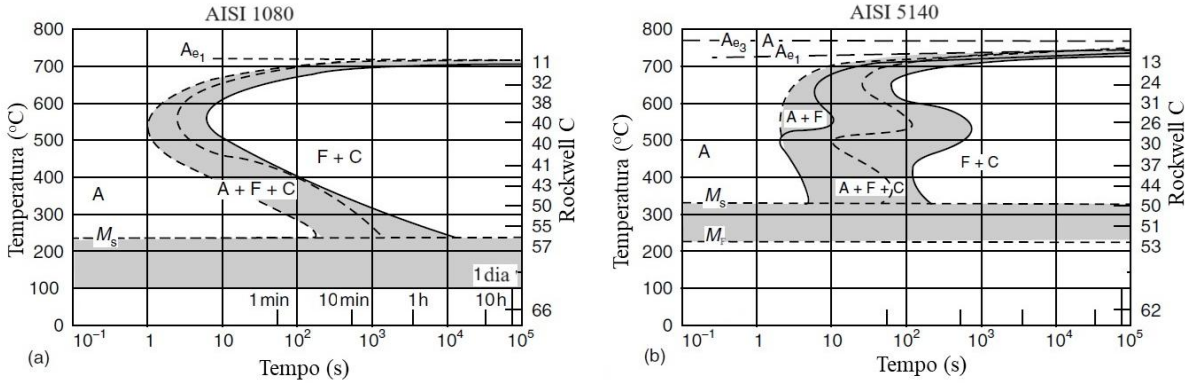


Figura 8.2- Características de transformações dos aços em relação a sua adequação para austêmpera: a) AISI 1080; b) AISI 5140. A- austenita; F-ferrita; C- cementita. Fonte: adaptada de [1].

Os aços adequados para a austêmpera incluem: - os aços carbono contendo de 0,5 a 1,0% de C e um mínimo de 0,6% de Mn; - aços de baixa liga, como a série AISI 5100, contendo mais que 0,3% de C; - aços carbono com teor de carbono inferior a 0,50%, manganês superior a 0,60% e microligado com boro para maior temperabilidade; - aços Cr-Mo-Ni, como o AISI 4340 e 4350, que têm alta temperabilidade e permitem que peças com seções excedendo 50mm sejam austemperadas, embora o tempo de transformação seja alto [1].

De um modo geral, pode-se especificar que a máxima seção de peças recomendável para o tratamento de austêmpera é de 5mm para aços de alto carbono e de 25mm para aços ligados para se obter uma microestrutura completamente bainítica [1].

O efeito da temperatura de transformação sobre as propriedades mecânicas do aço AISI

1080 é mostrado na Tabela 8.1. Observa-se que uma menor temperatura de transformação resulta em maior dureza e maior limite de resistência do aço com microestrutura bainítica.

Tabela 8.1- Efeito da temperatura de transformação sobre a dureza e limite de resistência do aço austemperado com 0,8% de C; valores aproximados [2].

Temperatura de transformação (ºC)	Dureza Rockwell C	Limite de resistência (MPa)
400	40	1240
343	45	1450
316	50	1655
271	55	1930
260	58	2070

As propriedades mecânicas típicas do aço carbono AISI 1090 após a austêmpera e após a têmpera em óleo e revenimento são listadas na Tabela 8.2. Além de ter uma resistência mecânica e dureza um pouco superiores às amostras temperadas e revenidas, as amostras austemperadas têm notadamente maiores alongamento, redução de área e vida em fadiga. O processo de austêmpera tem sido usado para o endurecimento de molas e produtos similares que requerem alta tenacidade a durezas moderadas.

Tabela 8.2- Comparação de algumas propriedades mecânicas do aço AISI 1090 austemperado e temperado em óleo e revenido [3].

Propriedades[a]	Austemperado a 400ºC[b]	Temperado e revenido[c]
Limite de resistência (MPa)	1415	1380
Limite de escoamento (MPa)	1020	895
Alongamento (%)	11,5	6,0
Redução de área (%)	30	10,2
Dureza (Brinell)	415	388
Resistência à fadiga (ciclos)[d]	105000[e]	58600[f]

[a] valores médios [b] 6 testes [c] 2 testes [d] amostras de fadiga: 25mm diâmetro
[e] 7 testes: intervalo de 69050-137000 [f] 8 testes: intervalo de 43120-95220

Alguns autores [4] mostraram recentemente que a aplicação de ciclos térmicos de austêmpera bem planejados aplicados à superfície de boletos de trilhos ferroviários melhoraram significativamente as suas propriedades mecânicas quanto comparado à microestrutura perlítica. Eles mostraram que um tratamento térmico de austêmpera, realizado a 400°C a partir de uma austenitização feita a 900°C, foi capaz de aumentar o limite de resistência à tração de 1154MPa (perlita) para 1303MPa (bainita), assim com incrementar o alongamento total de 16% (perlita) para 20% (bainita). Além disso, foi possível observar uma importante melhoria do desempenho em fadiga do aço. Por exemplo, após a realização do tratamento térmico de austêmpera, para um nível de carregamento de 400MPa e uma frequência de 30Hz, verificou-

se um aumento da vida em fadiga de aproximadamente 10 vezes comparado à estrutura perlítica. A Figura 8.3 compara as microestruturas perlítica e bainítica estudadas por estes autores.

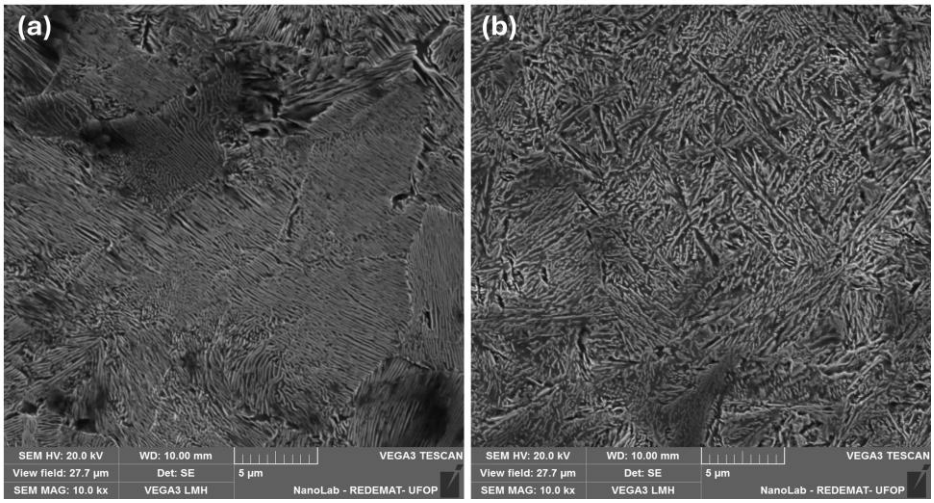


Figura 8.3- Micrografias eletrônicas de varredura de um boleto de trilho ferroviário eutetoide com microestrutura (a) perlítica e (b) bainítica. Fonte: [4].

Mais recentemente, tratamentos térmicos de austêmpera na região bainítica têm sido aplicados em aços de médio carbono e ligados com Si. O Si (≈1,5%) tem uma solubilidade muita baixa na cementita e retarda o seu crescimento da austenita, ou seja, suprime a precipitação de cementita. O carbono que é rejeitado da ferrita bainítica enriquece a austenita residual, estabilizando-a até a temperatura ambiente. A microestrutura resultante consiste em ripas de ferrita bainítica separadas por filmes de austenita retida. Os aços com esta constituição têm alta resistência à fratura por clivagem e à formação de vazios (microcavidades por carregamento mecânico) devido à ausência de carbonetos. Assim, existe a possibilidade de melhorar simultaneamente a resistência mecânica, devido a pequena espessura das placas de ferrita bainítica, e a tenacidade pelo efeito da plasticidade induzida por transformação da austenita em martensita (efeito TRIP). O aço Fe-0,2C-2Si-3Mn (% em peso) exibe excelente tenacidade à fratura (K_{Ic}=160MPa.m$^{1/2}$), limite de resistência à tração de 1440MPa e alongamento total de 10,9%, quando austemperado a 250ºC [5,6].

8.2.1 Aços bainíticos nanoestruturados

Por meio do tratamento térmico de austêmpera é possível projetar aços que se transformam em bainita nanoestruturada livre de carbonetos. Esse tipo de aço tem tenacidade de ≈30MPa.m$^{1/2}$, limite de escoamento de 1300 a 1600MPa, limite de resistência maior do que 2500MPa e dureza de ≈700 Vickers. As propriedades mecânicas resultam de uma

microestrutura produzida a baixa temperatura de transformação, consistindo em placas de ferrita bainítica (20 a 40nm de espessura) separadas por filmes de austenita retida rica em carbono. Os aços bainíticos nanoestruturados têm aplicações potenciais em blindagens de veículos, rolamentos etc. [7-9].

Os aços bainíticos nanoestruturados são aços de baixa liga e de alto carbono, cuja faixa de composição química típica é: C=0,6 a 1,0; Si≥1,5; Mn=0,7 a 2,0; Cr=0,4 a 1,7; Mo=0 a 0,3 (% em peso) [10]. O aço contém Mn e Cr para aumentar a temperabilidade e Si para inibir a precipitação de cementita (partículas de cementita são prejudiciais à ductilidade e tenacidade do aço), de modo que o carbono que é particionado na austenita residual permaneça lá para ser retido até a temperatura ambiente. O Mo é adicionado para prevenir a fragilização ao revenido devido ao fósforo.

A temperatura de transformação deve ser menor do que B_S (temperatura de início de formação da bainita) e maior que M_S (temperatura de início de formação da martensita). Para o aço com composição química: 0,98C-1,46Si-1,89Mn-0,26Mo-1,26Cr (% em peso), a transformação bainítica demandará um tempo >60 dias a 125ºC [11]. O tempo de transformação bainítica pode ser reduzido para dezenas de horas pela adição de quantidade suficiente de elementos de liga, como Al e/ou Co, que aceleram a transformação sem afetar a resistência mecânica [11,12].

Na Figura 8.4 são mostradas as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) do aço (0,78C-1,60Si-2,02Mn-1,01Cr-0,24Mo-3,87Co-1,37Al; % em peso), cujas amostras foram austemperadas a 200ºC por 72h, 250ºC por 11h e 300ºC por 4h. As microestruturas consistem essencialmente em uma mistura de duas fases: finas placas de ferrita bainítica e regiões austenita retida enriquecidas de carbono com morfologias de filmes e micro blocos. As baixas temperaturas de transformação resultam na bainita nanoestruturada com a espessura das placas de ferrita variando de 40 a 71nm. A diminuição da espessura da placa de ferrita é esperada quando a temperatura de transformação isotérmica diminui. O efeito da temperatura de transformação sobre a dureza Vickers, espessura das placas de ferrita e fração volumétrica de austenita retida é mostrado na Figura 8.5. Uma menor temperatura de transformação isotérmica resulta em uma menor espessura das placas de ferrita, menor quantidade de austenita retida e maior dureza.

8.2.2 Patenteamento

O patenteamento é um processo de austêmpera modificado, onde a transformação da austenita metaestável ocorre próximo ao "nariz" do diagrama TTT do aço, visando melhorar a

resistência mecânica dos aços devido à obtenção de estruturas majoritariamente constituídas por perlita fina (Figura 8.6). Este tipo de tratamento térmico é usualmente empregado em fios (arames). O patenteamento de aço de alto carbono (0,65 a 1,1%C) consiste em inicialmente aquecê-lo bem acima da temperatura de austenitização (pode alcançar até 1000ºC) para assegurar a formação de uma estrutura austenítica homogênea. Após o tempo de permanência, o aço é resfriado rapidamente para um banho líquido (sal ou chumbo fundidos) mantido entre 450 e 550ºC por um intervalo de tempo que pode variar de 10 a 90s, a depender da composição química do aço, para que a austenita se transforme completamente em finos agregados de ferrita e carbonetos, ou seja, perlita fina (espaçamento interlamelar menor que 100nm) ou uma mistura de perlita fina + bainita superior [1,2].

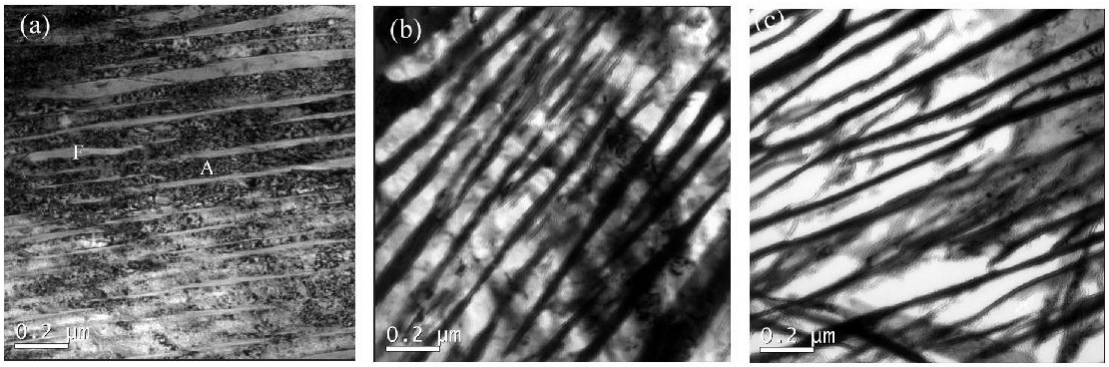


Figura 8.4- Imagem de MET (campo claro) de amostras do aço (0,78C-1,60Si-2,02Mn-1,01Cr-0,24Mo-3,87Co-1,37Al; % em peso) transformadas a: a) 200ºC/72h; b) 250ºC/11h; c) 300ºC/4h. A- austenita (fase mais escura); F-ferrita (fase mais clara). Fonte: [13].

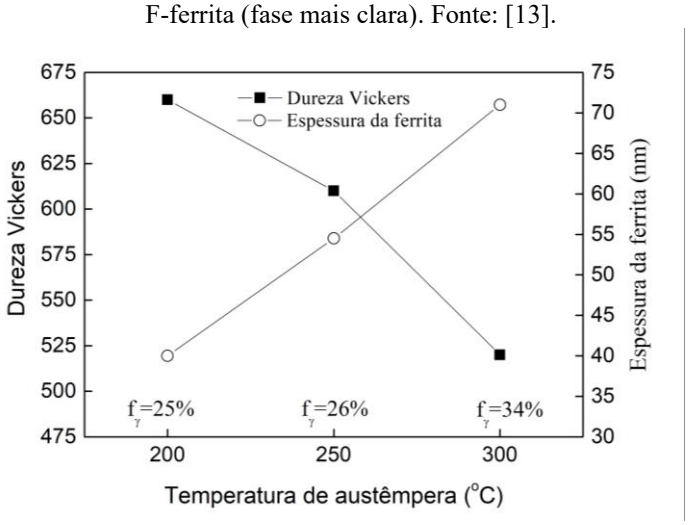


Figura 8.5- Efeito da temperatura de transformação sobre a dureza Vickers, espessura das placas de ferrita e fração volumétrica de austenita retida em amostras do aço (Fe-0,78C-1,60Si-2,02Mn-1,01Cr-0,24Mo-3,87Co-1,37Al; % em peso). Fonte: dados de [13].

O patenteamento fornece ao aço uma combinação moderadamente elevada de resistência mecânica e ductilidade, o que permite que ele sofra as operações severas de trefilação que se

segue e apresente as características mecânicas finais desejadas, ou seja, alta resistência mecânica à tração e elevada tenacidade. No patenteamento em banho de chumbo, a melhora da resistência mecânica é tanto maior quanto menor for a temperatura do banho de chumbo.

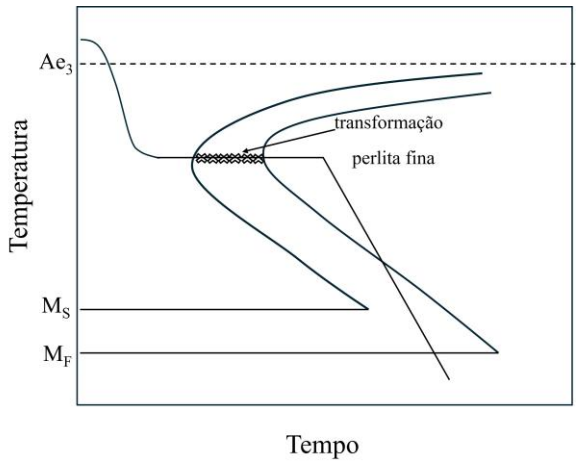


Figura 8.6- Esquema de um ciclo térmico característico de patenteamento sobreposto a um diagrama TTT de um aço eutetoide. Fonte: o autor.

Resumindo, o patenteamento seguido de trefilação permite obter fios de alta qualidade com limite de resistência à tração da ordem de 2GPa. Os fios patenteados têm amplas aplicações industriais, incluindo cabos para pontes suspensas, fios para pneus automotivos e molas [2,14].

De acordo com Zhang et al. [14], os três mecanismos que contribuem para o aumento da resistência dos fios trefilados a frio são: - diminuição da espessura das lamelas de ferrita e cementita (a espessura dessas lamelas pode ser tão fina quanto 10 a 20nm para a ferrita e 1 a 2nm para a cementita) (Figura 8.7); - aumento da densidade de discordâncias nas lamelas de ferrita; - endurecimento por solução sólida, que aumenta com o enriquecimento de carbono na lamela de ferrita. Aços perlíticos nanoestruturados podem atingir até 7GPa de resistência à tração, como ocorre em fios de aços de alto carbono submetidos a uma alta deformação de trefilação a frio (deformação verdadeira >6,0) [15].

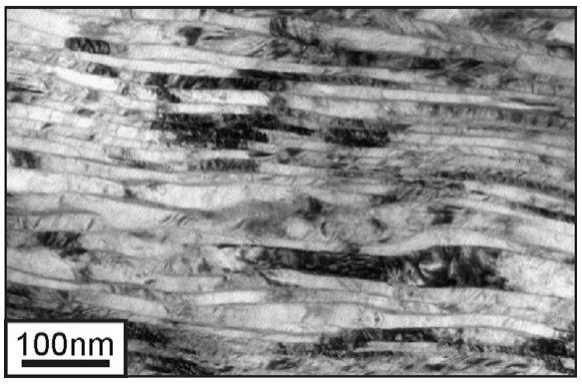


Figura 8.7- Imagem da perlita nanoestruturada (espaçamento interlamelar: ≈20nm) obtida por microscopia eletrônica de transmissão de um aço com Fe-0,76C-1,0Mn-0,35Si (% em peso). Fonte: [16].

8.3 ENDURECIMENTO POR PRECIPITAÇÃO

A precipitação é uma transformação de fase no estado sólido caracterizada pela formação, por nucleação e crescimento difusional, de uma fase com composição diferente da fase matriz em todo o seu estágio de desenvolvimento. As propriedades mecânicas resultantes das ligas após a precipitação dependem do tipo, tamanho, forma e distribuição dos precipitados. O endurecimento por precipitação é usado extensivamente para aumentar a resistência mecânica de algumas ligas ferrosas, como os aços maraging, ligas de Al (serão descritas no capítulo: tratamento térmico de metais e ligas não ferrosas), aço inoxidável endurecido por precipitação (será descrita no capítulo: tratamento térmico de aços de alta liga) e outras ligas não ferrosas. O endurecimento por precipitação é também conhecido como envelhecimento, para indicar que o aumento de resistência mecânica resultante se desenvolve com o tempo.

Para introduzir o processo, considere o diagrama de fases eutético binário A-B (Figura 8.8), em que a máxima solubilidade de B na fase α é c_B^m (% em peso) e o limite de solubilidade de B na fase α diminui com a redução da temperatura (linha *solvus*). A composição química das ligas endurecíveis por precipitação deve ser menor que a solubilidade máxima, ou seja, $c_B^0 < c_B^m$.

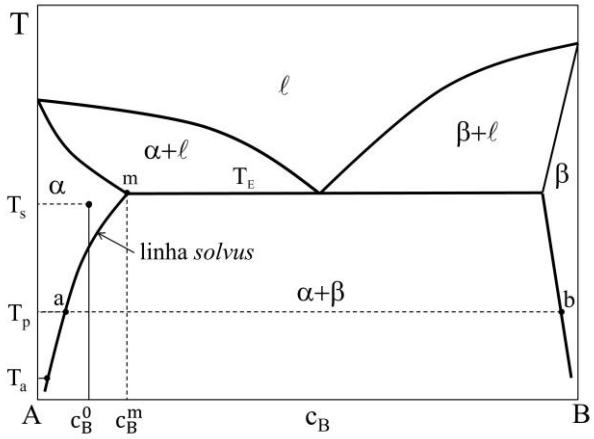


Figura 8.8- Diagrama de fases ilustrativo do sistema binário A-B. Fonte: autor.

O tratamento térmico que leva a formação de precipitados dispersos na matriz é dividido em duas etapas: solubilização e precipitação. A solubilização consiste em aquecer a liga até temperatura T_s, logo acima da linha solvus (Figura 8.8), mantendo-a por um intervalo de tempo suficiente para se ter uma solução homogênea (fase α). Em seguida, a fase α é submetida a um resfriamento rápido até a temperatura T_a (Figura 8.8), usualmente a temperatura ambiente. Assim, a fase α é supersaturada de átomos de B e é metaestável.

A segunda etapa do tratamento térmico é o de precipitação, que visa a formação da segunda fase na forma de finas partículas dispersas no interior dos grãos da fase α. A solução sólida α

supersaturada é aquecida a uma temperatura T_p (temperatura de precipitação), sendo $T_p<T_s$. A morfologia das partículas da fase β e a subsequente resistência mecânica do material dependem tanto da temperatura de precipitação quanto do tempo de envelhecimento nessa temperatura. Após um apropriado tempo de envelhecimento à temperatura T_p, a liga é resfriada até a temperatura ambiente. Para algumas ligas, a precipitação pode ocorrer espontaneamente à temperatura ambiente durante um longo período.

8.3.1 Aços maraging

O tratamento térmico de endurecimento por precipitação é aplicado aos aços maraging ("*martensite+aging*") baseados no sistema Fe-Ni, contendo entre 18 e 25% de Ni, e adições de outros elementos de liga, tais como: Ti, Al, Mo e Co. Nos aços maraging, o teor de carbono é muito baixo (<0,03%) [17].

Enquanto nos aços convencionais o endurecimento é obtido principalmente por transformação de fases primárias, nos aços maraging o endurecimento é obtido pela precipitação de compostos intermetálicos em uma matriz martensítica de baixo carbono, em temperaturas da ordem de 480ºC. Os aços maraging têm diversas aplicações industriais devido à capacidade de serem facilmente conformados e posteriormente endurecidos por precipitação mediante tratamento térmico de envelhecimento adequado [2,17,18].

Na Figura 8.9 é mostrado o diagrama de fases Fe-Ni, a transformação austenita-martensita e a transformação reversa martensita-austenita. A transformação da austenita em martensita independe da taxa de resfriamento, mesmo se outros elementos de liga estiverem presentes. Geralmente, a temperatura de início de formação da martensita varia de 200 a 300ºC para teores de Ni acima de 18% (composições mais usadas). Portanto, à temperatura ambiente a microestrutura é completamente martensítica e a martensita do sistema Fe-Ni é dúctil, tenaz, macia (dureza de ≈30 Rockwell C) e possui uma estrutura cúbica de corpo centrado. A maciez permite o aço maraging ser usinado nos componentes estruturais antes do processo de envelhecimento [17,18].

O aço maraging é produzido pelo aquecimento do aço para a região da fase austenita (≈850ºC), seguido de um resfriamento ao ar para formar a microestrutura martensítica. Após o resfriamento, o aço maraging sofre o estágio final de endurecimento envolvendo o envelhecimento térmico por meio do aquecimento entre 480 e 500ºC por várias horas, quando ocorre a formação de uma dispersão de finos precipitados duros dentro da matriz martensítica macia. Os principais tipos de precipitados são: Ni_3Mo, Ni_3Ti, Ni_3Al e Fe_2Mo [17]. A precipitação de carbonetos é praticamente eliminada devido ao baixo teor de carbono no aço.

O Co é usado para reduzir a solubilidade do Mo e, portanto, aumentar a fração volumétrica de precipitados ricos em Mo, além de acelerar o processo de precipitação (diminui o tempo de envelhecimento para alcançar a dureza máxima).

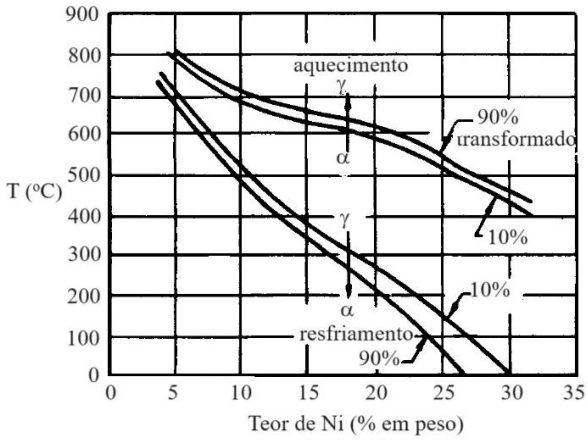


Figura 8.9- Diagrama de fases Fe-Ni (diagrama de não equilíbrio). Fonte: [18].

Na Figura 8.10 são mostradas as curvas de envelhecimento para o aço maraging Fe-13Ni-15Co-10,1Mo-0,2Ti (% em peso). Observa-se que o tratamento térmico desenvolvido a 480ºC por 4h atinge a maior dureza Vickers (acima de 800 Vickers ou 65 Rockwell C). Tempos mais longos de envelhecimento resultam na diminuição da dureza, devido ao coalescimento dos precipitados.

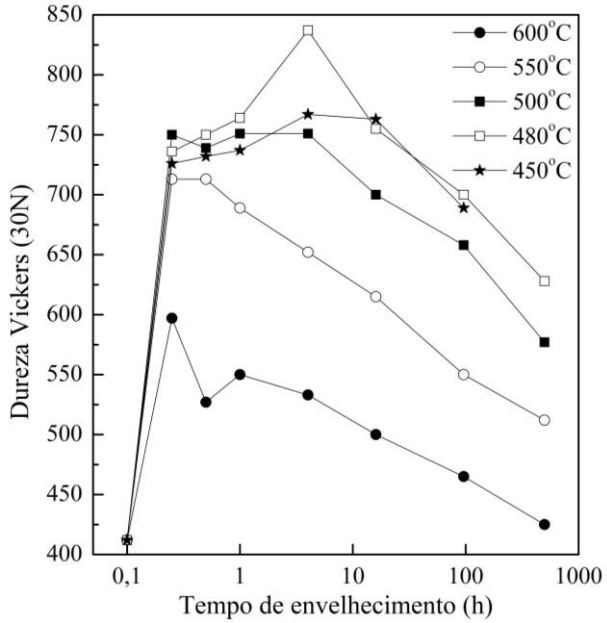


Figura 8.10- Variação da dureza Vickers em função do tempo de envelhecimento, a diferentes temperaturas, para o aço Fe-13Ni-15Co-10,1Mo-0,2Ti (% em peso). Fonte: dados de [17].

Os aços maraging após o endurecimento podem atingir valores de limite de escoamento variando de 1400 a 3000MPa [17,19]. Eles são considerados aços de alta resistência mecânica

e têm aplicações nas indústrias aeroespacial e militar, na fabricação de matrizes etc. As composições químicas básicas dos aços maraging comerciais são (% em peso):

- ✓ Fe-18Ni-Co-Mo: Ni=18; Co=8,5 a 12,5; Mo=3,3 a 5,0; Ti<1,6; Al=0,1; Si + Mn<0,2;
- ✓ Fe-13Ni-Co-Mo-Ti: Ni=13; Co=15; Mo=10; Ti<0,2; Al=0,2; Si + Mn<0,2.

REFERÊNCIAS

1. KEOUGH, J. R. *Austempering of Steel.* ASM Handbook, v.4A, Steel Heat Treating Fundamentals and Processes, 2013, p.352-361.
2. SINHA, A. K. *Physical Metallurgy Handbook*. McGraw-Hill, 2003.
3. KEOUGH, J. R.; LAIRD, W. J.; GODDING, A. D. *Austempering of Steel.* Metals Handbook. Steel Heat Treatment: Fundamentals and Processes. v.4. ASM International, 1991 p.152-163.
4. MOREIRA, L. P. et al. Influência de tratamentos térmicos na microestrutura e no comportamento mecânico de um aço alto carbono microligado ao Nb e ao V para uso em trilhos ferroviários. *75° Congresso Anual da ABM*. 6thABMWeek. 2022.
5. MIIHKINEN, V. T. T.; EDMONDS, D. V. Tensile deformation of two experimental high-strength bainitic low-alloy steels containing silicon. *Materials Science and Technology*, v.3(6), p.432–440, 1987.
6. MIIHKINEN, V. T. T.; EDMONDS, D. V. Fracture toughness of two experimental high-strength bainitic low-alloy steels containing silicon. *Materials Science and Technology*, v.3(6), p.441–449, 1987.
7. GARCIA-MATEO, C.; CABALLERO, F. G.; BHADESHIA; H. K. D. H. Mechanical Properties of Low-Temperature Bainite. *Materials Science Forum*, v.500-501, p.495-502, 2005.
8. GARCIA-MATEO, C. et al. Industrialized nanocrystalline bainitic steels. Design approach. *International Journal of Materials Research*, v.105, p.725-734, 2014.
9. KUMAR, A.; SINGH, A. Mechanical properties of nanostructured bainitic steels. *Materialia*, v.15, 2021. Doi: 10.1016/j.mtla.2021.101034
10. BHADESHIA, H. K. D. H. *Bainite in Steels*. 3. ed., Maney Publishing, 2017.
11. GARCIA-MATEO, C.; CABALLERO, F. G.; BHADESHIA; H. K. D. H. Acceleration of Low-temperature Bainite. *ISIJ International*, v.43(11), p.1821-1825, 2003.
12. BEHZADIFAR, J.; BOUTORABI, S. M. A.; LARIJANI, H. S. Effects of austempering on the microstructure and mechanical properties of high-strength nanostructured bainitic steel

containing 3.5 wt% aluminum. *Journal of Materials Research and Technology*, v.29, p.344–352, 2024.
13. COTA, A. B. et al. Infusion of hydrogen into nanostructured bainitic steel. *Materials Characterization*, v.134, p.96-102, 2017.
14. ZHANG, X. et al. Microstructure and strengthening mechanisms in cold-drawn pearlitic steel wire. *Acta Materialia*, v.59, p.3422-3430, 2011.
15. LI, Y. et al. Segregation Stabilizes Nanocrystalline Bulk Steel with Near Theoretical Strength. *Physical Review Letters*, 2014, Doi: 10.1103/PhysRevLett.113.106104.
16. KAMMERHOFER, C. et al. Influence of morphology and structural size on the fracture behavior of a nanostructured pearlitic steel. *Materials Science and Engineering A*, v.585, p.190–196, 2013.
17. FONSECA, D. P. M. et al. A Short Review on Ultra-High-Strength Maraging Steels and Future Perspectives. *Materials Research*, v.24(1), 2021, Doi: 10.1590/1980-5373-MR-2020-0470
18. THELNING, K. E. *Steel and Its Heat Treatment*. 2. ed. Butterworth-Heinemann, 2000.
19. SHA, W.; GUO, Z. *Maraging steels: Modelling of microstructure, properties and applications*. Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, 2009.

EXERCÍCIOS

8.1) Quais são os objetivos de se obter uma microestrutura bainítica ao final da austêmpera? Quais são as limitações do processo de austêmpera?

8.2) Por que a temperatura de patamar isotérmico da austêmpera tem influência direta na escolha do meio (fluido) de tratamento?

8.3) Por que o elevado calor específico de sais fundidos para austêmpera é desejado?

8.4) Discuta a respeito da seguinte afirmação “aços com temperabilidade muito baixa não são recomendados para tratamentos térmicos de austêmpera, principalmente se o componente a ser tratado for grande”.

8.5) Discuta os aços maraging nas seguintes características:
a) composições químicas de importância comercial;

b) papel dos elementos de liga;

c) tratamentos térmicos;

d) propriedades e aplicações.

8.6) Na Figura 8.11 são mostrados os diagramas TTT de dois aços com diferentes composições químicas: AISI 1034 e AISI 9261. Avalie, por meio das características de transformação, a aplicabilidade de cada aço no processo de austêmpera.

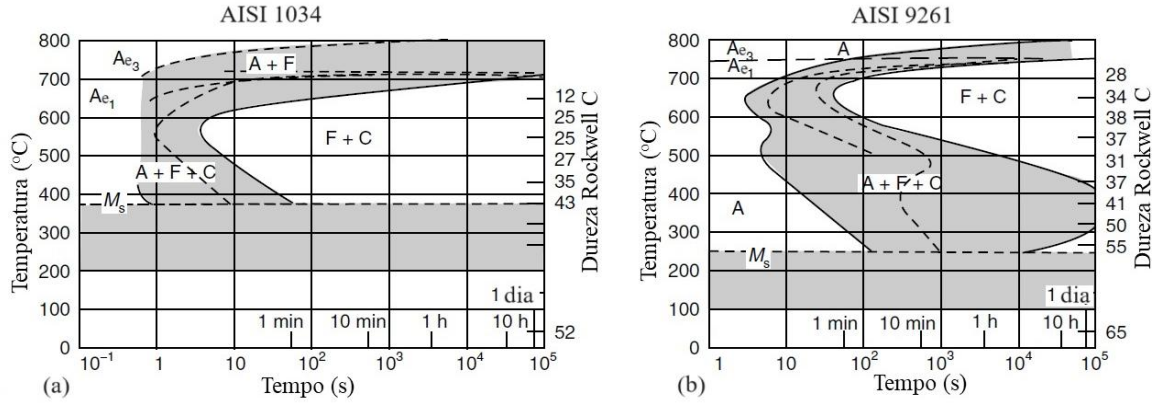


Figura 8.11- Características de transformações dos aços em relação a sua adequação para austêmpera: a) AISI 1034; b) AISI 9261. A- austenita; F-ferrita; C- cementita. Fonte: adaptada de [1].

Capítulo 9. Tratamentos Termomecânicos

9.1 INTRODUÇÃO

Os tratamentos termomecânicos (TTM) são os processos mais efetivos para melhorar as propriedades mecânicas por meio do controle microestrutural em vários metais e ligas, tais como: aços, ligas de Al e ligas de Ti. Os TTM tornaram-se parte integral da produção de muitos tipos de aços, desde os aços carbono aos aços ligados. A laminação termomecânica controlada é um exemplo de TTM que foi pioneira na produção de aço em placas e é intrinsicamente associada à introdução dos aços microligados, que são aços com adições de Nb, Ti e/ou V em quantidades usualmente menores que 0,1% em peso.

Os TTM dos aços envolvem a aplicação simultânea de tratamento térmico (ciclos de aquecimento e/ou resfriamento, associados com transformações de fases) e deformação plástica. A deformação plástica é aplicada a altas temperaturas, o que leva às mudanças de geometria e dimensões desejadas e induz alterações metalúrgicas estruturais e subestruturais ativadas termicamente. Os processos industriais de conformação a quente comuns são a laminação de planos e de não planos, o forjamento e a extrusão. É importante destacar que existem processos de conformação simples que não são termomecânicos, não são controlados com o viés de controle microestrutural durante a conformação. Por exemplo, a laminação de tubos sem costura não é um TMM, pois os parâmetros de conformação são definidos apenas com o objetivo de ajustar geometria e dimensões com a melhor relação custo-benefício possível. O ajuste microestrutural é feito depois da conformação, na linha de tratamentos térmicos.

O processo de TMM mais comum atualmente é a laminação a quente controlada, ou também denominada laminação termomecânica, porque esse processo é capaz de lidar com grandes quantidades de aço (elevada produtividade) e ainda pode ser submetido a controle preciso e automação. Atualmente, simuladores computacionais on-line também são acoplados aos sistemas de controle da laminação, possibilitando que para cada composição química laminada, seja possível que correções em parâmetros como grau de deformação, temperatura de passe de deformação, taxa de resfriamento entre outros, sejam ajustados automaticamente de forma a evitar desvios de qualidade dos produtos pretendidos.

Um dos objetivos do TTM é refinar a microestrutura para produzir um aço com alta resistência mecânica, com melhor ductilidade e maior tenacidade, por meio do controle da estrutura, morfologia e tamanho de grão da fase matriz (austenita), e subsequente estrutura e subestrutura de grãos nas fases produtos da transformação (ferrita, bainita e/ou martensita).

Neste capítulo descreve-se os tratamentos termomecânicos, bem como suas aplicações aos aços microligados, aços bifásicos ("*dual phase*"), TRIP ("*transformation-induced plasticity*" – plasticidade induzida por transformação), TWIP ("*twinning induced plasticity*" – plasticidade induzida por maclação).

Conforme comentado anteriormente, os TMM foram desenvolvidos principalmente com o objetivo de desenvolver aços avançados, com pequena adição de elementos de liga, elevada resistência mecânica, boas ductilidade e tenacidade por meio de processos com elevada produtividade. Estes tratamentos experimentaram um grande impulso de desenvolvimento a partir da década de 1960, se tornando processos bem consolidados para a fabricação de muitas famílias de aços. No entanto, considerando a contínua busca por produtos com resistência mecânica ainda mais elevadas e dúcteis, em 2003, nasce o conceito do tratamento térmico de têmpera e partição (T&P) ou "*quenching and partitioning (Q&P)"*. Este tratamento térmico tem sido informalmente chamado de tratamento térmico do século XXI.

A T&P tem por objetivo geral produzir microestruturas complexas, multifásicas, muito refinadas a partir de ligas com composições químicas relativamente simples (C-Mn-Si). A princípio, a têmpera e partição foi desenvolvida para ser um tratamento térmico e não um tratamento termomecânico. Em sua gênese, a aplicação de ciclos térmicos bem controlados em peças semiacabadas era o objetivo. No entanto, devido ao sucesso do tratamento nas duas últimas décadas, atualmente, pesquisadores e empresas em todo o mundo têm se esforçado para possibilitar a implementação dele em linhas de laminação de tiras à quente. Desta forma, poder-se-ia combinar laminação controlada e T&P com o objetivo de se produzir bobinas de aço de alto desempenho. Neste contexto, onde o objetivo atual pretendido de T&P também é obter produtos de elevada resistência mecânica e boa ductilidade a partir de aços com composições químicas relativamente simples e, preferencialmente, em série e associado a linhas industriais de conformação mecânica é que se justifica que neste capítulo o tratamento de têmpera e partição também seja abordado.

9.2 TRATAMENTOS TERMOMECÂNICOS DOS AÇOS

9.2.1 Classificação dos tratamentos termomecânicos

Com base na classificação dos processos termomecânicos proposta por Gréday [1], destacam-se duas principais classes, que estão associadas à ocorrência do processo de deformação antes ou durante a transformação de fase.

Classe I: a deformação plástica é completada antes da transformação da austenita e inclui o tratamento termomecânico a alta temperatura (TTMAT), processo termomecânico controlado

(PTMC) e o ausforming (tratamento termomecânico a baixa temperatura) (Figura 9.1). O TTMAT e o ausforming são aplicados aos aços martensíticos (aços com alta temperabilidade). O processo termomecânico controlado (laminação controlada + resfriamento acelerado) tem sido desenvolvido para aços de baixo carbono e microligados, com microestrutura: ferrita + perlita, ferrita + bainita, bainita ou bainita + martensita.

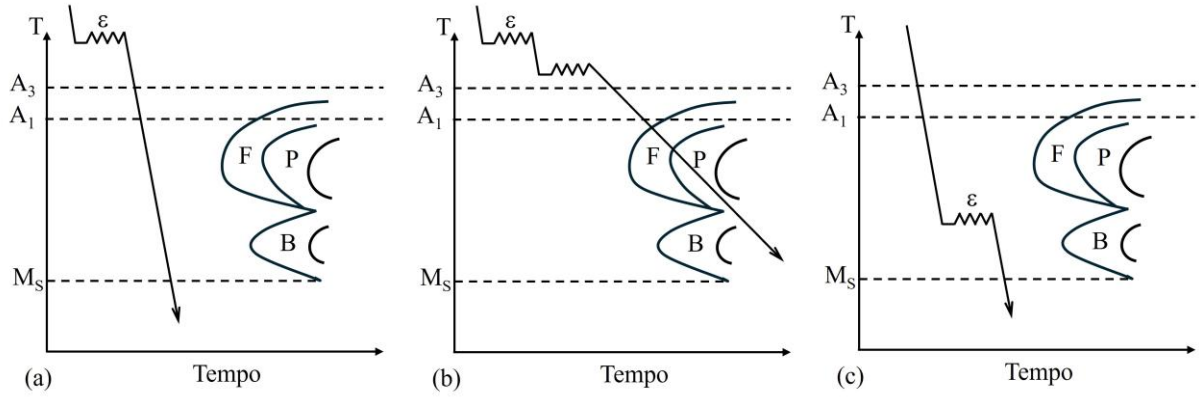


Figura 9.1- Ilustração do a) tratamento termomecânicos a alta temperatura (TTMAT); b) processo termomecânico controlado (PTMC); c) ausforming. F-ferrita; P-perlita; B-bainita; ε-deformação plástica. Fonte: adaptada de [1].

Classe II: a deformação plástica ocorre durante a transformação da austenita e inclui o processo de isoforming (Figura 9.2), onde carbonetos esferoidais dentro da matriz ferrítica se formam durante a deformação da austenita metaestável.

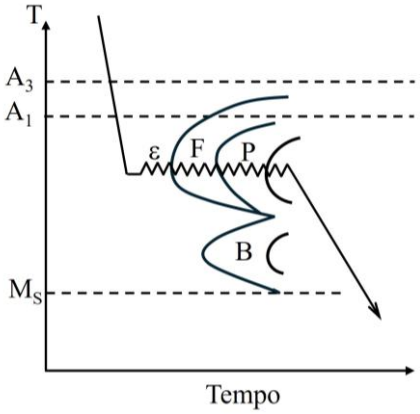


Figura 9.2- Ilustração do tratamento termomecânico isoforming. F-ferrita; P-perlita; B-bainita; ε-deformação plástica. Fonte: adaptada de [1].

9.2.2 Processo termomecânico controlado

Processo termomecânico controlado (PTMC) é o nome dado à tecnologia que combina laminação controlada e resfriamento acelerado. A laminação controlada vem sendo empregada na fabricação de placas de aços de alta resistência e baixa liga (ARBL; "HSLA - *high-strength low-alloy*"). O objetivo da laminação controlada é obter uma estrutura uniforme e com grãos

refinados (grãos ferríticos muitos finos, na faixa de 3 a 10μm) na condição de como laminado e, portanto, produzir um aço com alta resistência mecânica, boa tenacidade a baixas temperaturas de transição dúctil-frágil e boas características de soldabilidade [2-4].

Uma importante diferença entre a laminação a quente convencional e a laminação controlada está relacionada às etapas de desbaste e de acabamento das placas. Na laminação a quente convencional, as etapas de desbaste e acabamento são contínuas e geralmente acontecem em maiores temperaturas para diminuir os esforços mecânicos de laminação. Neste caso, sempre há completa recristalização dos grãos austeníticos durante e/ou entre os passes de deformação. Portanto, durante o resfriamento, a nucleação da ferrita ocorre principalmente nos contornos de grãos da austenita recristalizada. Na laminação controlada existe um atraso entre as etapas de desbaste e acabamento. O acabamento, geralmente, será executado em menores temperaturas, não havendo energia suficiente para a recristalização dos grãos austeníticos. Neste caso, a austenita é encruada e a nucleação da ferrita ocorre nos contornos de grãos e também nos interiores dos grãos da austenita (contornos de maclas, bandas de deformação, contornos de subgrão), resultando em uma microestrutura mas refinada (Figura 9.3). O refinamento do grão ferrítico é um mecanismo que aumenta simultaneamente a resistência mecânica e a tenacidade [5].

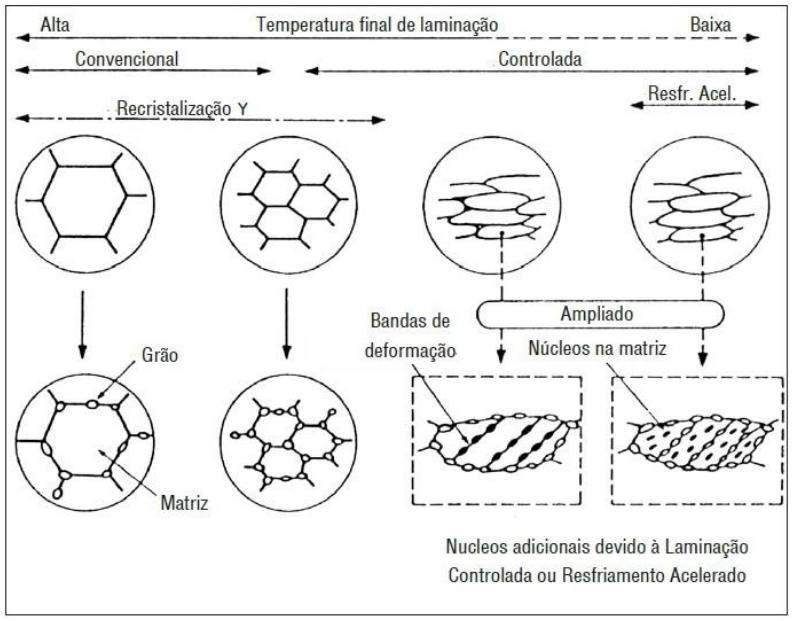


Figura 9.3- Tamanho de grão da austenita obtido em função das condições de processo e da temperatura final de laminação, e a resultante nucleação de grãos ferríticos no início de sua formação. Fonte: adaptada de [6].

O resfriamento acelerado, após a laminação controlada de placas de aços ARBL de baixo carbono, vem sendo correntemente realizado com o objetivo de se obter um maior refinamento

do grão ferrítico e a formação de produtos de baixa temperatura de transformação, como a bainita, em substituição à perlita.

Na laminação controlada os parâmetros de laminação (temperatura, deformação, taxa de deformação, número de passes de laminação, temperatura de fim de laminação etc.) são predeterminados e precisamente definidos para cada composição química de aço. Os aços ARBL têm grande aplicação na indústria automobilística, fabricação de tubulações para transporte de gás e óleo a temperaturas subzero, placas para construção naval etc. [3,5].

a) Aços de alta resistência e baixa liga

Antes da 2ª Guerra Mundial, ou seja, antes do surgimento dos aços microligados e da laminação controlada, a técnica mais utilizada para aumentar a resistência mecânica dos aços era o aumento do teor de carbono e de manganês. Para se conseguir resultados na ordem de 350 a 400MPa no limite de escoamento, eram feitas adições de até 0,4% de C e 1,5% de Mn nos aços [6]. A microestrutura desses aços é constituída de agregados de ferrita e perlita, que não tem adequada tenacidade, pois ela quando avaliada pela temperatura de transição dúctil-frágil piora drasticamente com o aumento do teor de carbono (aumento da quantidade de perlita) (Figura 9.4). Além disso, um alto teor de carbono leva a sérios problemas de trincas nos processos de soldagem, que só podem ser eliminadas pelo uso de aços de mais baixo carbono.

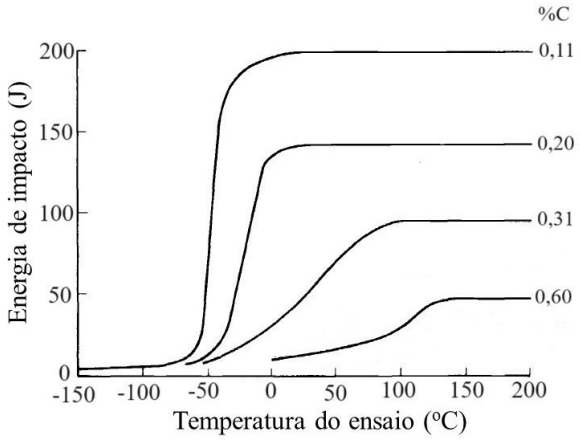


Figura 9.4- Efeito da temperatura do ensaio Charpy sobre a energia de impacto para aços normalizados contendo vários teores de carbono. Fonte: adaptada de [7].

O processo de laminação controlada foi desenvolvido com o objetivo de se produzir placas de aços com baixa adição de elementos liga e com bons resultados de resistência mecânica, ductilidade, tenacidade e soldabilidade. Os ARBL se caracterizam pelo baixo teor de carbono e pela presença de elementos microligantes, tais como: Nb, V e/ou Ti, em quantidades usualmente menores que 0,1% em peso. A adição de tais elementos de liga aos aços com 0,03

a 0,08% de C e até 1,5% de Mn permite produzir um aço de grão ferrítico refinado com limite de escoamento entre 450 e 550MPa (Figura 9.5) e temperaturas de transição dúctil-frágil tão baixas quanto -70ºC [6,8].

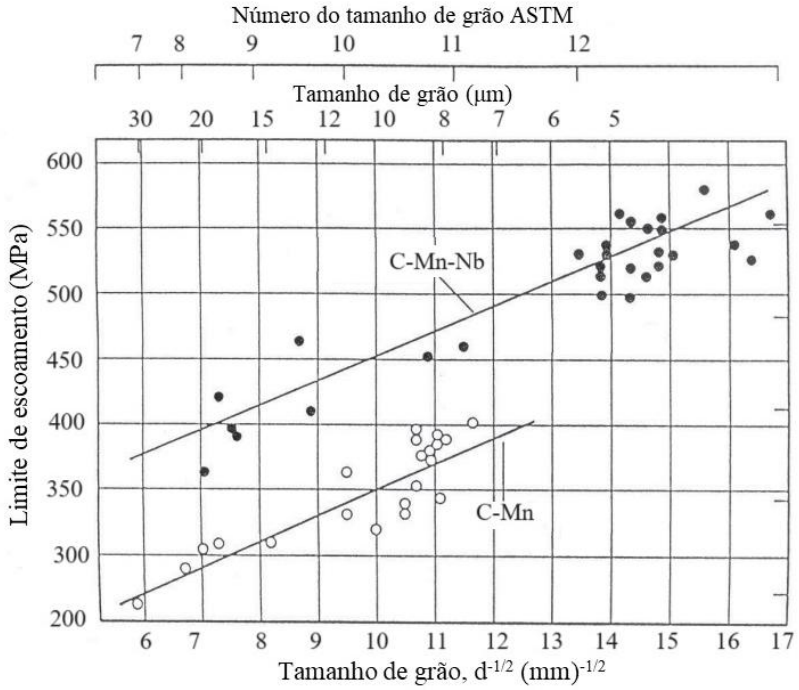


Figura 9.5- Limite de escoamento em função do tamanho de grão ferrítico dos aços C-Mn e C-Mn-Nb. Fonte: adaptada de [8].

Os elementos de liga, Nb, V e Ti, têm grande afinidade com o carbono e o nitrogênio formando nitretos, carbonetos e/ou carbonitretos (NbC, VC, TiC, NbN, VN, TiN, NbCN), que precipitados na matriz durante a laminação interferem na microestrutura do aço. Inclui-se também o Al que forma apenas AlN. Esses elementos de liga promovem: - a inibição do crescimento de grão austenítico; - o retardo da recristalização; - o refinamento do grão austenítico durante a laminação e do tamanho do grão ferrítico após a transformação; - o endurecimento por precipitação na ferrita; - o abaixamento da temperatura de transformação da austenita; - a formação da bainita, dependendo da taxa de resfriamento [2,4,5].

A alta resistência mecânica dos aços ARBL está relacionada a vários mecanismos de endurecimento, tais como: refinamento de grão ferrítico, endurecimento por precipitação, endurecimento por solução sólida e aumento da quantidade de bainita na microestrutura.

Resumindo, as funções dos elementos de liga (% em peso) normalmente usados nos aços ARBL são [9]:

- ✓ Mn (0,3-3,0): atrasa a decomposição da austenita, endurecedor por solução sólida;
- ✓ Al (<0,02): desoxidante, limita o crescimento de grão (AlN);

- ✓ Si (0,1-0,5): desoxidante, endurecedor por solução sólida;
- ✓ Nb (0,02-0,10): fortemente atrasa a recristalização da austenita, atrasa a decomposição da austenita, endurecedor por precipitação na ferrita;
- ✓ Ti (0-0,15): controla o tamanho de grão da austenita;
- ✓ V (0-0,10): endurecedor por precipitação na ferrita;
- ✓ Mo (0-0,6): promove a formação da bainita;
- ✓ B (<0,001): promove a formação da bainita;
- ✓ N (<0,012): forma TiN, AlN, VN e Nb(C,N);
- ✓ Cr (0-1,25): atrasa a decomposição da austenita, melhora a resistência à corrosão;
- ✓ Cu (0-1,5): endurecimento por precipitação, melhora a resistência à corrosão;
- ✓ Ni (0-0,5): melhora a tenacidade, melhora a resistência à corrosão.

b) Etapas do processo termomecânico controlado

A prática do processo termomecânico controlado (PTMC) de placas de aços de adequada composição química consiste em três etapas (Figura 9.6) [9-12]:

b.1. reaquecimento das placas para a temperatura de austenitização;

b.2. laminação controlada – etapa de condicionamento da austenita;

b.3. resfriamento acelerado.

b.1) Reaquecimento

Na etapa de reaquecimento das placas, a temperatura deve ser cuidadosamente selecionada com o objetivo de potencializar os efeitos dos elementos microligantes no aço. A dissolução destes elementos é importante porque além de ajudar no controle do tamanho de grão austenítico prévio, define a quantidade de elementos microligantes que passarão para a condição de solução sólida e estarão disponíveis para posterior precipitação. Neste contexto, o primeiro requisito a ser atendido é que a temperatura de encharque das placas dos aços microligados seja maior do que a mínima necessária para a solubilização dos elementos microligantes desejados. Essa temperatura depende da composição química do aço e da temperatura de solubilização dos precipitados. Em uma determinada temperatura, os elementos microligantes podem estar distribuídos tanto em solução sólida na matriz austenítica quanto na forma de precipitados. No equilíbrio, essa partição de elementos microligantes entre matriz e precipitado é regida pela termodinâmica. Uma forma simplificada de análise termodinâmica consiste em se estimar a temperatura na qual um dado elemento irá solubilizar completamente por meio da utilização das equações de produto de solubilidade (Equações 9.1 a 9.4, [13]).

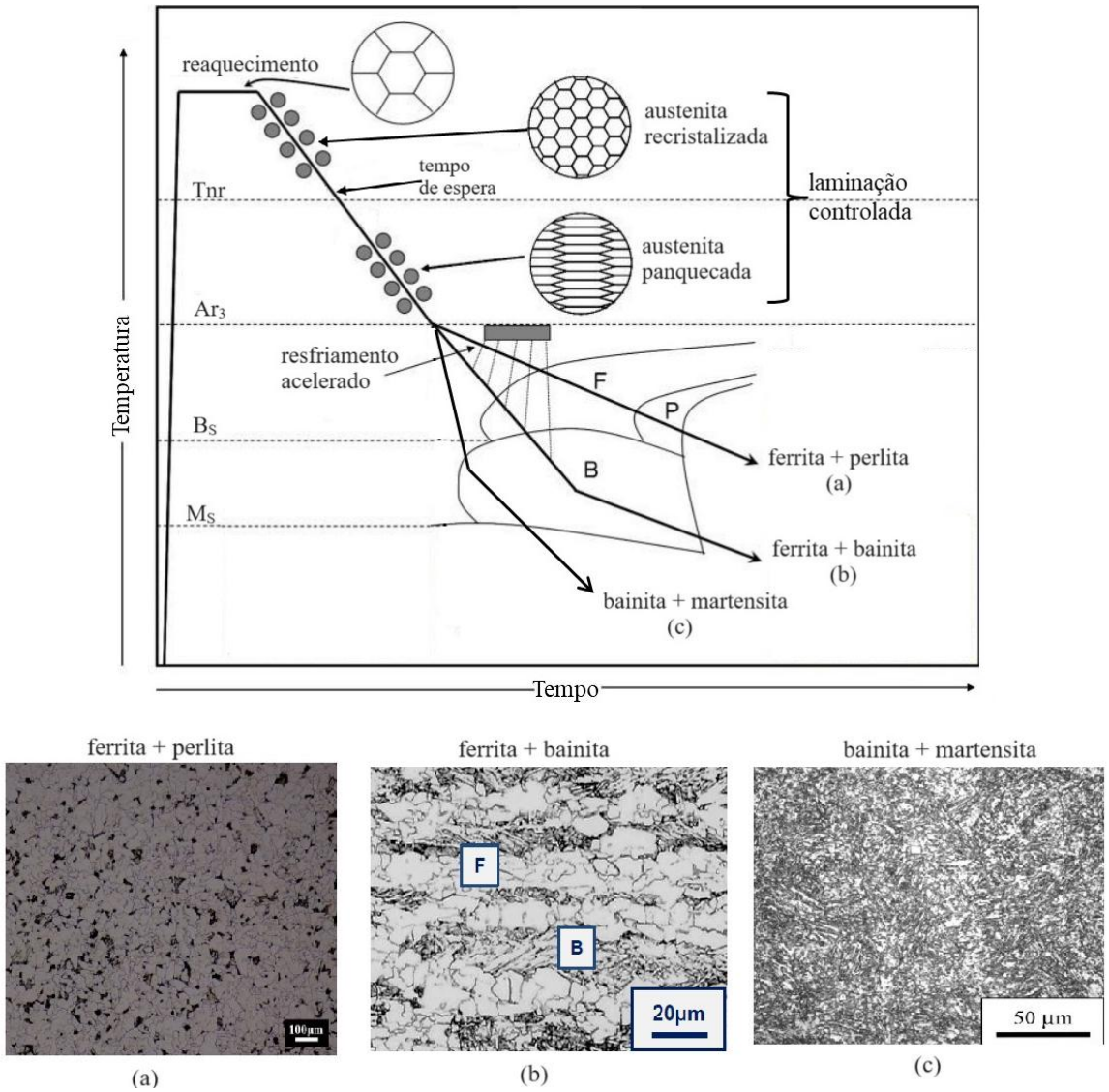


Figura 9.6- Ilustração das etapas do processo termomecânico controlado. Fonte: adaptada de [9]. a) Microestrutura ferrita + perlita. Fonte: [10]. b) Microestrutura ferrita + bainita. Fonte: adaptada de [11]; c) Microestrutura bainita (contraste mais escuro) + martensita (contraste mais claro). Fonte: [12].

$$\log\{[\%Al][\%N]\} = -\frac{7400}{T} + 1{,}95 \qquad \log\{[\%Ti][\%N]\} = -\frac{15790}{T} + 5{,}40 \tag{9.1}$$

$$\log\{[\%Nb][\%N]\} = -\frac{10150}{T} + 3{,}79 \qquad \log\{[\%Nb][\%C]^{0,87}\} = -\frac{7020}{T} + 2{,}81 \tag{9.2}$$

$$\log\{[\%V][\%N]\} = -\frac{7700}{T} + 2{,}86 \qquad \log\{[\%V][\%C]^{0,75}\} = -\frac{6560}{T} + 4{,}45 \tag{9.3}$$

$$\log\{[\%Ti][\%C]\} = -\frac{7000}{T} + 2{,}75 \qquad \log\{[\%Nb][\%C]^{0,7}[\%N]^{0,2}\} = -\frac{9450}{T} + 4{,}12 \tag{9.4}$$

A solubilidade das partículas de carbonetos na austenita aumenta na ordem: NbC, TiC, VC, enquanto a solubilidade das partículas de nitretos na austenita, normalmente mais baixa, aumenta na ordem: TiN, NbN, AlN, VN. A mesma ordem segue para a solubilidade na ferrita,

onde a solubilidade é aproximadamente duas ordens de magnitude menor do que na austenita. O NbC e o TiN têm a mais baixa solubilidade na austenita, são as partículas mais estáveis e as mais efetivas em inibir o crescimento do grão austenítico. Como os precipitados de TiN são os mais estáveis, baixa solubilidade é esperada para as temperaturas normais de reaquecimento (1150 a 1250^{o}C), sendo os finos precipitados de TiN (diâmetro inferior a 100nm) os mais efetivos para se controlar o tamanho de grão austenítico durante a austenitização [14,15].

A presença de Nb em solução na austenita no processo de laminação controlada é essencial, pois a precipitação induzida por deformação de carbonitretos de Nb tem um efeito de retardo ou mesmo de supressão da recristalização da austenita a baixas temperaturas (região de não recristalização). No caso específico do Nb, para carregamentos de placas a frio em fornos de reaquecimento, o elemento pode se encontrar inicialmente sob a forma de precipitados NbC, NbN ou Nb(C,N). A ocorrência de precipitação de carbonetos ou carbonitretos de Nb está relacionada à quantidade de nitrogênio efetivo (ou livre) (%N_{ef}) (Equação 9.5) disponível para a formação do Nb(C,N) ou NbN no aço [16]. Usualmente são empregadas adições de titânio visando a precipitação do TiN, quando a formação de Nb(C,N) é indesejada.

$$\%N_{ef} = \%N - \frac{\%Ti}{3,4} \tag{9.5}$$

Em processos de fabricação atuais, a determinação da temperatura para solubilização do Nb na austenita (T_s), em Kelvin, tem sido calculada por meio da utilização de softwares termodinâmicos como o Thermo-Calc ou MatCalc e, também, por meio da utilização dos modelos matemáticos propostos por Irvine, Hudd e Nordberg, [16,17,18]. O modelo de Irvine [16], Equação 9.6, foi proposto com boa representatividade para se calcular a temperatura de solubilização do Nb em aços com concentração de Ti menor do que 0,001% e cuja composição química global respeite a relação %C/%N_{ef} > 10, ou seja, quando a concentração de carbono do aço é, pelo menos, dez vezes maior do que o seu nitrogênio efetivo. Hudd [17], Equações 9.7 e 9.8, propôs modelos para aços baixo carbono e com %Ti < 0,001, existindo, portanto, condições para a pré-existência simultânea de NbC e NbN. Finalmente, Nordberg [18], Equação 9.9, propôs uma equação que considera a adição de titânio ao aço, ou seja, %Ti ≥ 0,001, porém com um nitrogênio efetivo igual a 0 (%N_{ef}=0), ou seja, um cenário em que não há nitrogênio disponível para a formação de nitretos de nióbio, mas apenas de carbonetos. Na Figura 9.7 é mostrada uma representação esquemática de um algoritmo de decisão para a escolha do modelo de solubilização mais adequado para o aço a ser processado. A Tabela 9.1 apresenta algumas temperaturas de solubilização de carbonitretos de nióbio calculados por alguns autores para diferentes composições químicas de aços microligados ao nióbio.

$$\log\left\{[\%Nb]\left[\%C+\frac{12}{14}\%N_{ef}\right]\right\} = -\frac{6770}{T_s}+2{,}26 \tag{9.6}$$

$$\log\{[\%Nb][\%C]\} = -\frac{10960}{T_s}+5{,}43 \tag{9.7}$$

$$\log\{[\%Nb][\%N_{ef}]\} = -\frac{12230}{T_s}+4{,}96 \tag{9.8}$$

$$\log\{[\%Nb][\%C]\} = \left(-\frac{7520}{T_s}+3{,}11\right)\pm 0{,}1 \tag{9.9}$$

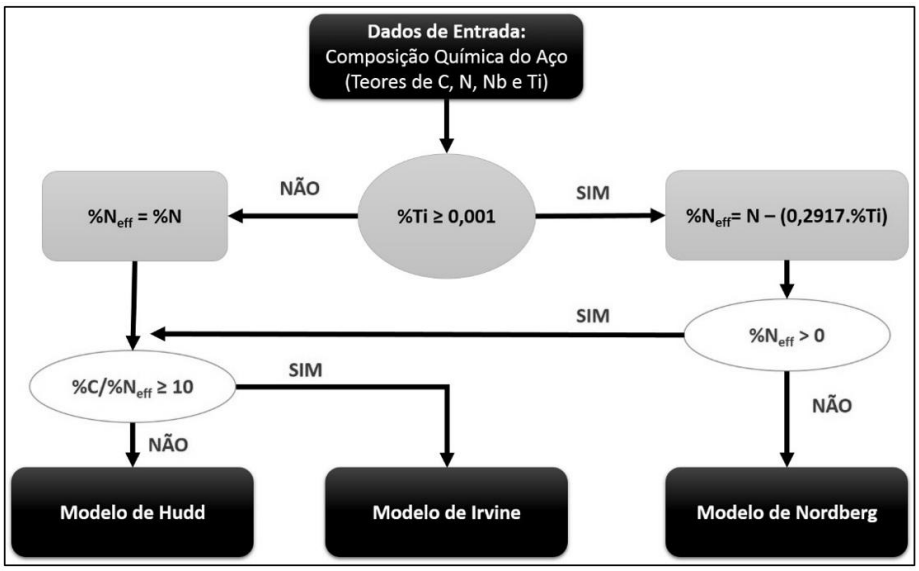


Figura 9.7 - Representação esquemática de um algoritmo de decisão para a escolha do modelo de solubilização mais adequado. Fonte: adaptada [19].

Tabela 9.1- Temperaturas de solubilização de carbonitretos de nióbio calculadas por alguns autores para diferentes aços microligados ao nióbio [20].

C (%)	Mn (%)	Nb (%)	Si (%)	T_s (°C)
0,10	0,60	0,03	0,30	1098
0,06	1,20	0,035	0,07	926
0,05	0,42	0,035	0,25	1026
0,05	1,25	0,035	0,27	996
0,06	1,90	0,035	0,26	990
0,06	0,01	0,035	0,01	1045
0,06	1,00	0,035	0,35	1072

A temperatura de reaquecimento da placa apresenta forte influência na microestrutura e nas propriedades mecânicas do aço microligado. Uma menor temperatura de reaquecimento da placa dificulta o crescimento do grão austenítico, resultando em uma microestrutura final mais

refinada e de maior tenacidade. Entretanto, a resistência mecânica do aço produzido nessas condições é reduzida em função da menor quantidade de microligantes dissolvidos (Nb e/ou V) na austenita, o que diminui o potencial de endurecimento por precipitação durante a laminação e transformação de fase [21].

A precipitação de carbonetos de Nb, Ti e V normalmente ocorre entre 850 e 650ºC e esses precipitados extremamente finos contribuem para o endurecimento por dispersão. Como o carboneto de V tem uma alta solubilidade na austenita, o efeito de endurecimento por dispersão na ferrita será mais pronunciado na presença desse elemento. Se a taxa de resfriamento durante a transformação é alta, ocorre a formação de placas de ferrita supersaturadas e os carbonetos tendem a precipitar dentro dos grãos, usualmente nas discordâncias que são numerosas neste tipo de ferrita [22].

b.2) Laminação controlada

Na etapa de condicionamento da austenita existem três estágios para a laminação controlada de placas, que correspondem a três faixas diferentes de temperaturas [2,6]:

I. na faixa de altas temperaturas, onde a deformação ocorre na região de recristalização da austenita, o grão austenítico é refinado pela repetida recristalização entre os passes;

II. na faixa intermediária de temperaturas, onde a deformação ocorre na região de não recristalização da austenita, os grãos austeníticos são panquecados e bandas de deformação são produzidas no interior dos grãos austeníticos alongados. A densidade das bandas de deformação depende principalmente da redução, que deve estar acima de 30%, e não é fortemente afetada pela temperatura de deformação e nem pelo tamanho de grão inicial. A deformação neste estágio aumenta substancialmente o número de sítios preferenciais para nucleação da ferrita nos contornos e no interior dos grãos austeníticos, o que resulta no refinamento do grão ferrítico e no aumento da temperatura de transformação da austenita em ferrita, Ar_3 [23-25];

III. na faixa intercrítica, onde a deformação ocorre na região bifásica (austenita + ferrita), uma dada fração de ferrita é deformada junto com a austenita não recristalizada que está presente. A austenita sofre um efeito de encruamento maior e forma-se uma subestrutura de discordâncias na ferrita. Nesta região, o refino do grão ferrítico é máximo, porém a depender da composição química e da espessura

da chapa, a deformação na faixa intercrítica pode ser fonte de heterogeneidade microestrutural e deterioração da tenacidade.

A temperatura de não recristalização, Tnr, separa as regiões (I) e (II) e a temperatura de início de transformação da austenita em ferrita, Ar_3, separa as regiões (II) e (III). A precisa determinação das temperaturas críticas (Tnr e Ar_3) é essencial para o projeto de esquemas de laminação controlada e para a previsão das cargas de laminação [26-28].

Existe uma etapa no processo de laminação controlada que é denominada de **tempo de espera**, que é a fase na qual a placa de aço (esboço) é resfriada sem deformação para uma temperatura abaixo da temperatura de não recristalização da austenita (Tnr) (Figura 9.6). Desse modo, evita-se a laminação da placa ao longo da faixa de temperaturas onde recristalização entre passes é incompleta, o que tende a gerar microestrutura com tamanhos de grãos heterogêneos, comprometendo a tenacidade do material.

Na Figura 9.8 são ilustradas esquematicamente os três estágios do processo de laminação controlada e as mudanças microestruturais que acompanham a deformação em cada estágio. No estágio I, a austenita grosseira (a) é refinada pela repetida deformação e recristalização (b), mas ainda se transforma em ferrita relativamente grosseira (b'). No estágio II, bandas de deformação e maclas são formadas na austenita panquecada (grão alongados) (c) e a ferrita nucleia nos contornos de grãos da austenita, assim como nas bandas de deformação e contornos de maclas, formando uma ferrita mais refinada (c'). No estágio (III), a deformação na região bifásica, ferrita+austenita ($\alpha + \gamma$) resulta na deformação da ferrita, produzindo uma estrutura de subgrãos (d). Durante o resfriamento, após a deformação, a austenita não recristalizada se transforma em finos grãos ferríticos equiaxiais, enquanto a ferrita deformada (encruada) tem uma estrutura de subgrãos (d') refinada.

Estágio I da laminação controlada

O estágio I da laminação controlada (laminação de desbaste) envolve ciclos de deformação e recristalização da austenita, cujo objetivo principal é o refinamento da microestrutura da austenita. As reduções ou deformações da austenita ocorrem acima da temperatura de não recristalização e após cada passe de laminação ocorre a recristalização, que deve levar ao sucessivo refinamento da microestrutura austenítica inicial. Se a recristalização é muito rápida ou alternativamente o intervalo de tempo entre os passes é muito grande, o crescimento de grão entre os passes deve permitir somente um pequeno refinamento no tamanho de grão da austenita.

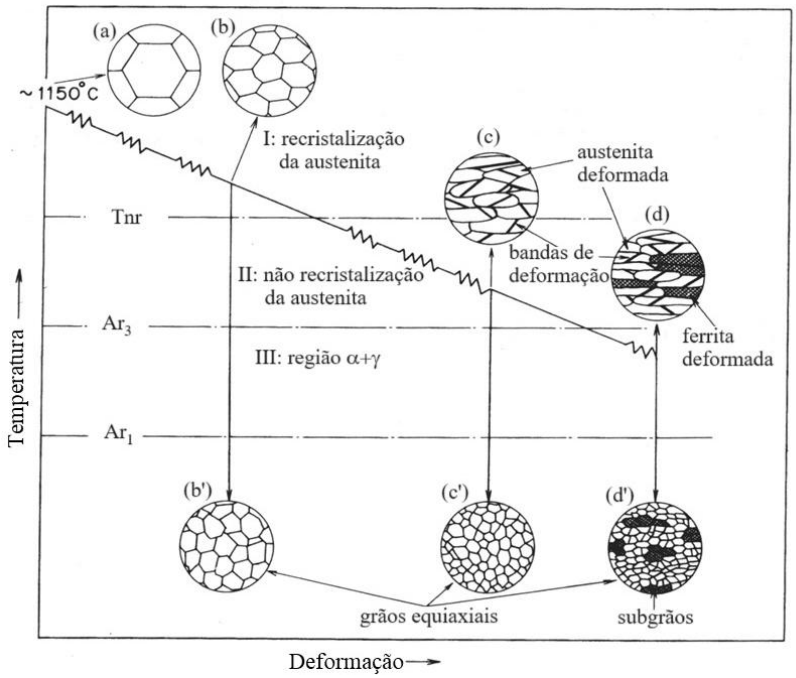


Figura 9.8- Ilustração esquemática dos três estágios do processo de laminação controlada e mudanças na microestrutura com a deformação em cada estágio. Tnr – temperatura de não recristalização; Ar_3 – temperatura de início de formação da ferrita; Ar_1 – temperatura de início de formação da perlita. Fonte: adaptada de [2].

Uma quantidade crítica de deformação (redução) é requerida para completar a recristalização estática após cada passe de laminação e essa quantidade aumenta com a diminuição da temperatura de deformação e com o aumento do tamanho de grão inicial da austenita [2]. Em aços contendo Nb, o efeito do tamanho de grão inicial sobre a redução crítica é extremamente grande e a redução crítica aumenta rapidamente com a diminuição da temperatura de deformação (Figura 9.9). A recristalização é virtualmente suprimida abaixo de 950ºC.

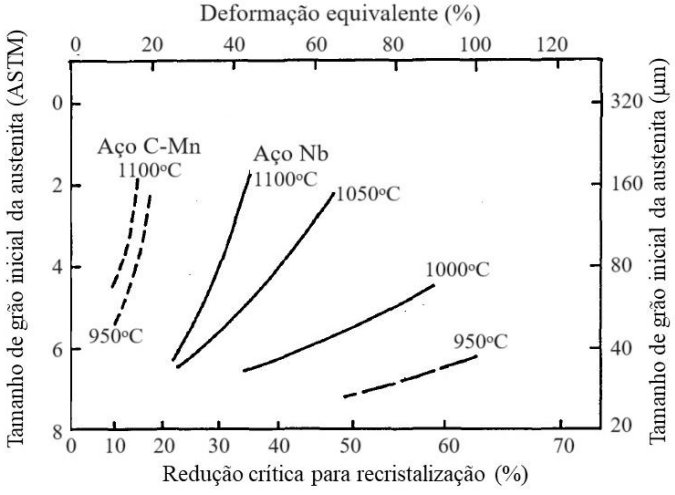


Figura 9.9- Efeitos da temperatura de deformação e do tamanho de grão da austenita inicial sobre a quantidade de deformação crítica requerida para completar a recristalização em aços carbono e aços contendo Nb. Fonte: adaptada de [2].

O tamanho de grão austenítico recristalizado depende de variáveis metalúrgicas e de laminação, tais como: tamanho de grão inicial, quantidade de redução, temperatura de deformação e taxa de deformação. O tamanho de grão recristalizado diminui com a diminuição do tamanho de grão inicial e com o aumento da quantidade de deformação em cada passe de laminação [2,29,30]. Foi observado que a repetida recristalização da estrutura da austenita leva a uma diminuição do tamanho de grão, mas existe um limite que é difícil de superar [29]. Uma alternativa é a deformação a temperaturas onde não ocorre recristalização, cujas bandas de deformação formadas no interior dos grãos austeníticos fornecem uma alta densidade de sítios de nucleação para os produtos da transformação da austenita.

Com a adição de Nb ao aço, finos precipitados de Nb(C,N) induzidos por deformação podem se formar durante deformação da austenita e eles retardam ou suprimem o processo de recristalização. Tem sido proposto [2,31,32] que a adição de Nb à austenita retarda a recristalização de duas maneiras distintas: - existe um significativo atraso devido ao efeito de arraste do Nb em solução; - recristalização é retardada ou suprimida pela precipitação induzida por deformação de Nb(C,N).

Temperatura Tnr

Quando a austenita é deformada em uma temperatura onde ocorre sua recristalização parcial, ou seja, onde a recristalização é incompleta entre os passes de laminação, finos grãos recristalizados tendem se formar nos contornos de grãos da austenita, deixando uma região não recristalizada no interior do grão. Neste cenário, a microestrutura final terá tamanhos de grãos heterogêneos, o que compromete a tenacidade do material (Figura 9.10). Assim, para evitar a deformação na faixa de temperatura de recristalização parcial deve-se determinar para cada aço a temperatura de não recristalização (Tnr), que é a temperatura abaixo da qual não ocorre a recristalização da austenita no intervalo entre os passes de laminação ou durante o resfriamento.

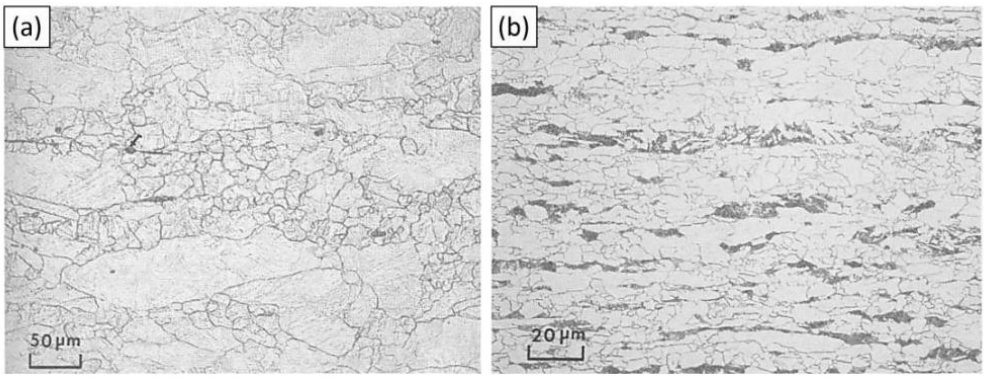


Figura 9.10- a) Microestrutura duplex da austenita após deformação na região de recristalização parcial. b) A correspondente microestrutura da ferrita transformada. Fonte: [33].

A temperatura Tnr é um conceito que é influenciado pela interação entre diferentes mecanismos: recristalização, arraste de soluto e precipitação. Esses mecanismos dependem da composição química e dos parâmetros da deformação: temperatura de deformação, grau (quantidade) de deformação e taxa de deformação [34,35].

A influência de alguns elementos de liga presentes em aços microligados sobre a temperatura de não recristalização é mostrada na Figura 9.11, para condições típicas de laminação. Embora todos as adições de elementos de liga aumentem a temperatura Tnr, a influência do Nb é notadamente pronunciada. O aço microligado com Nb abre uma larga janela para a laminação na região de não recristalização. Por exemplo: para 0,05% de Nb (% em peso), a recristalização não se completa para condições típicas de laminação abaixo de 1000ºC.

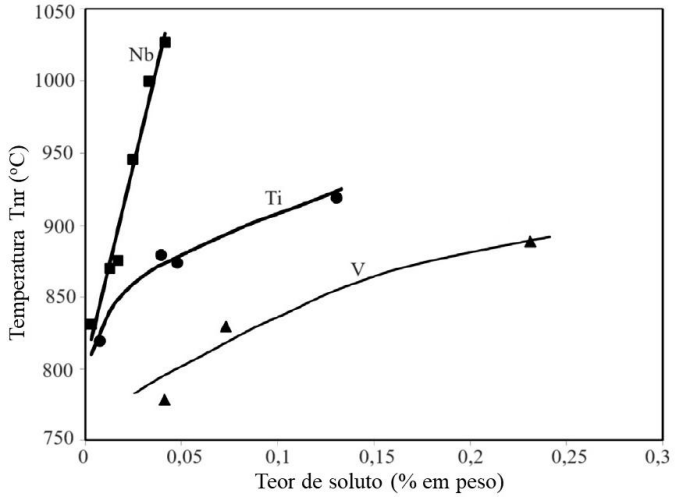


Figura 9.11- Influência da adição de elemento de liga na temperatura de não recristalização (Tnr) do aço com: Fe-0,07C-1,4Mn-0,25Si (% em peso). Fonte: adaptada de [34].

A temperatura Tnr pode ser determinada por meio de ensaio de torção à quente, baseado na análise da dependência da tensão de fluxo média equivalente com a temperatura, sob condições de história termomecânica próximas à da laminação industrial (Figura 9.12).

Boratto et al. [35] mediram a temperatura Tnr para 17 diferentes composições químicas de aços na faixa: 0,04-0,17C; 0,15-0,50Si; 0,016-0,052Al; 0,41-1,9Mn; 0,0-0,06Nb; 0,0-0,12V; 0,0-0,06Ti; 0,0-0,31Mo; 0,0-0,67Cr; 0,0-0,45Ni (% em peso). As amostras foram submetidas a 17 passes, cada um com 30% de deformação equivalente, à taxa de deformação de $2s^{-1}$ e intervalo de tempo médio entre os passes de 32s. Como resultado da regressão linear múltipla foi obtido a Equação 9.10 relacionando Tnr com a composição química.

$$Tnr\ (°C)=887+467C+\left[6445Nb-644(Nb)^{1/2}\right]+\left[432V-230(V)^{1/2}\right]+890Ti+363Al-357Si \quad (9.10)$$

Observa-se na Equação 9.10 que a recristalização é retardada, em ordem de efetividade, pelo Nb, Ti, Al e V. Nenhum efeito significativo sobre a recristalização foi encontrado para o

Mo, Cr, Mn e Ni. O B também influencia a temperatura Tnr e isso se deve à segregação de B nos contornos de grãos austeníticos, que interfere na migração dos contornos pelo efeito de arraste de soluto, levando a um aumento em Tnr [36]. A Equação 9.10 deve ser usada apenas para se estimar o valor de Tnr, pois esse parâmetro depende de outras variáveis além da composição química.

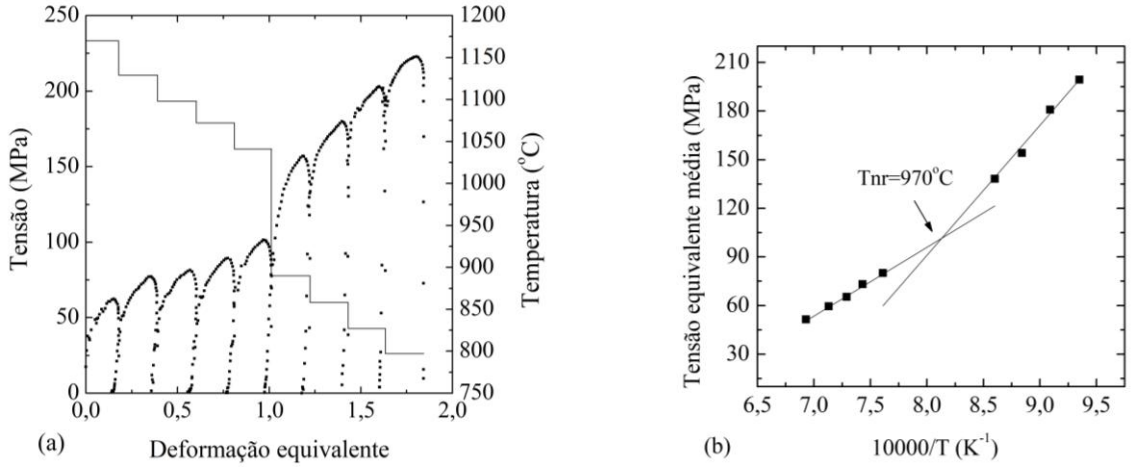


Figura 9.12- a) Curva da tensão equivalente como uma função da deformação equivalente (barras horizontais indicam as temperaturas dos passes de deformação). b) Dependência da tensão equivalente média com o inverso da temperatura absoluta, para amostra deformada em um esquema de 9 passes. Aço: Fe-0,08C-1,7Mn-0,25Si-0,029Al-0,033Nb-0,058V-0,026Ti-0,0024B-0,0048N-0,021P-0,002S (% em peso). Fonte: [37].

Altas deformações e, portanto, altas densidades de discordâncias, fornecem mais núcleos para a recristalização e, dessa maneira, aceleram a recristalização. Isso corresponde a uma redução na temperatura Tnr [27,38]. Na faixa de temperatura onde a precipitação induzida por deformação provavelmente ocorre, ambas a recristalização e precipitação são aceleradas quando a deformação é executada a altas taxas de deformação. Como a cinética de recristalização é mais sensível à taxa de deformação do que à cinética de precipitação, a temperatura Tnr diminui quando a taxa de deformação aumenta [27].

Estágio II da laminação controlada

No estágio II da laminação controlada (laminação de acabamento) a deformação ocorre abaixo da temperatura Tnr e acima da temperatura Ar_3, na faixa de temperatura onde não ocorre a recristalização da austenita. A deformação a temperaturas mais baixas leva a um contínuo encruamento da austenita, que é acompanhado pela formação de grãos panquecados (alongados) e de bandas de deformação, com consequente aumento do número de sítios potenciais de nucleação dos produtos da transformação da austenita, como a ferrita. Isso promove a formação de uma microestrutura de granulação fina, que são requisitos para se

produzir aço com alta resistência mecânica e elevada tenacidade [5].

O parâmetro S_V, área superficial efetiva por unidade de volume da austenita, foi introduzido na década de 70 e inclui os contornos de grãos recristalizados e não recristalizados e as heterogeneidades intragranulares planares, como bandas de deformação e maclas [6,23,25]. O parâmetro S_V para grãos equiaxiais é inversamente proporcional ao tamanho de grão. Para grãos não recristalizados o parâmetro S_V é influenciado pelo tamanho do grão austenítico antes do panquecamento e pela deformação acumulada abaixo de Tnr. O valor S_V aumenta com o refinamento do grão austenítico recristalizado ou com o aumento da deformação na região de não recristalização, ocorrendo um refinamento do grão ferrítico resultante da transformação da austenita em ferrita (Figura 9.13a). O aumento de S_V para a austenita recristalizada é devido apenas ao aumento da área de contorno de grão por unidade de volume, enquanto o aumento de S_V da austenita encruada é devido ao aumento na área de contorno de grão por unidade de volume resultante de uma mudança na forma do grão e da adição de bandas de deformação [2].

A temperatura de acabamento, ou seja, a temperatura após o último passe de laminação é uma importante medida do grau de deformação da austenita. Quanto menor for a temperatura final de laminação, menor deverá ser o tamanho de grão da ferrita, como consequência do maior encruamento (grãos mais alongados) da austenita (Figura 9.13b).

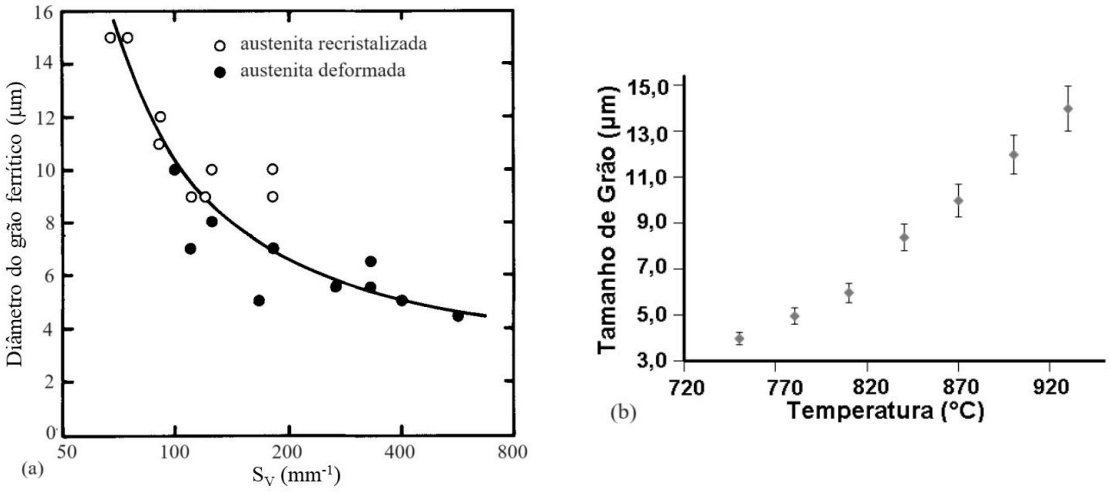


Figura 9.13- a) Diminuição do tamanho de grão ferrítico com o aumento da área de contorno de grão por unidade de volume. Fonte: adaptada de [34]. b) Efeito da temperatura final de laminação sobre o tamanho de grão ferrítico. Fonte: [39].

O menor tamanho de grão ferrítico que pode ser obtido comercialmente usando processo termomecânico é limitado a valores maiores que 1μm. Isso se deve ao fenômeno da recalescência, que é a elevação da temperatura do aço causada pela liberação do calor latente de transformação a uma taxa que é tão alta que não pode ser dissipada por difusão [22].

Apesar da inquestionável vantagem em deformar a austenita até temperaturas relativamente baixas, mas ainda acima de Ar_3, para obter elevados níveis de refino microestrutural em aços com microestruturas ferrítica, ou ferrita-perlita, isso pode se tornar um problema ao se visar aços com microestruturas majoritariamente bainíticas. Quando o resfriamento acelerado é aplicado em algumas ligas avançadas após a laminação de acabamento, com o objetivo de se obter microestruturas bainíticas, o acúmulo exagerado de deformação na austenita em baixa temperatura pode levar à redução da temperabilidade bainítica. Neste contexto, mesmo utilizando o sistema de resfriamento acelerado em sua capacidade máxima, poderá haver formação de grãos de ferrita poligonal ou quase poligonal. Esses grãos são indesejados, pois configuram regiões de heterogeneidade na microestrutura bainítica, levando a uma importante perda de tenacidade. Este problema se torna mais crítico em laminação de chapas grossas bainíticas. A Figura 9.14 apresenta um exemplo de micrografia óptica, onde é possível observar grãos de ferrita poligonal indesejáveis em uma microestrutura que deveria ser majoritariamente constituída por bainita granular (chapa grossa de um aço API 5L X80 processada com excesso de deformação nos estágios finais da laminação de acabamento) [40].

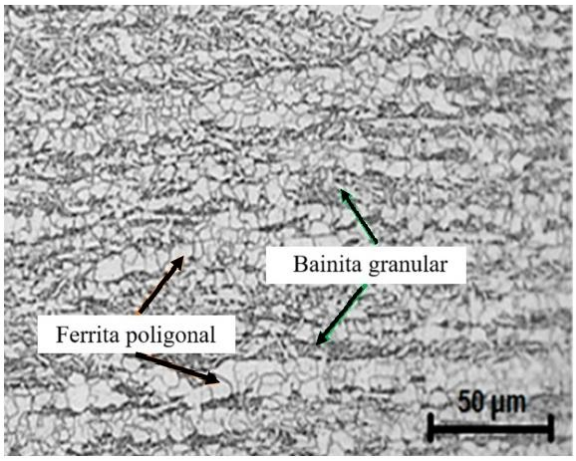


Figura 9.14- Micrografia óptica ilustrando a formação indesejada de ferrita poligonal em uma chapa grossa de aço API 5L X80. Os grãos de ferrita se formaram em decorrência de elevados graus de deformação aplicados na austenita em temperaturas relativamente baixas. Fonte: adaptada de [40].

Temperatura Ar_3

A temperatura Ar_3 (temperatura de início de transformação da austenita em ferrita no resfriamento) é crítica para a definição do processo termomecânico controlado e o seu valor é influenciado pela composição química do aço, quantidade de deformação e pela taxa de resfriamento. A temperatura Ar_3 pode ser determinada por dilatometria com célula de deformação, ensaios de compressão e de torção a quente.

O efeito da composição química sobre a temperatura Ar_3 foi estudado por Ouchi et al. [23]

analisando, após a laminação controlada, 173 qualidades de aços. A Equação 9.11 proposta pelos autores permite estimar a temperatura Ar_3 considerando reduções acima de 50% na região de não recristalização da austenita e observa-se que a adição dos elementos C, Mn, Mo, Ni, Cu e Cr diminuem Ar_3.

$$Ar_3\ (^oC)=910-310C-80Mn-20Cu-15Cr-55Ni-80Mo+0,35(h_f-8) \quad (9.11)$$

Na Equação 9.11, os elementos são dados em % em peso e h_f é a espessura da placa em mm. A Equação 9.11 não considera o efeito da taxa de resfriamento e da deformação sobre Ar_3. Além disso, a temperatura Ar_3 pode ser abaixada por elementos de liga como o Nb, Ti e V, quando eles estão em solução sólida na austenita. Contudo, se eles precipitam durante o condicionamento da austenita, Ar_3 aumenta [23,41].

A deformação na região de não recristalização também influencia a temperatura Ar_3, acelerando o início da transformação da austenita em ferrita, resultando em um aumento na temperatura Ar_3. A efetiva área superficial por unidade de volume da austenita e a taxa de nucleação são aumentadas pelo refinamento do grão da austenita e pela deformação abaixo da temperatura Tnr. Assim, espera-se que o grau de deformação acelere o início da transformação da austenita em ferrita e aumente a temperatura Ar_3 [23,41].

A temperatura Ar_3 é também influenciada pela taxa de resfriamento. O aumento na taxa de resfriamento abaixa a temperatura Ar_3 de amostras não deformadas e de amostras deformadas. Além disso, o tempo de transformação diminui quando a taxa de resfriamento aumenta, ou seja, o progresso da transformação torna-se mais rápido quando a taxa de resfriamento aumenta [41,42]. A temperatura Ar_3 reflete a força motriz termodinâmica requerida para iniciar a transformação difusional da austenita em ferrita e um aumento da taxa de resfriamento implica na necessidade do aumento dessa força motriz, o que implica em uma diminuição da temperatura Ar_3.

Estágio III da laminação controlada

A deformação da região bifásica ($\alpha + \gamma$) promove refinamento de grão, mudanças na microestrutura e propriedades mecânicas do aço. As alterações microestruturais estão associadas à deformação simultânea da austenita e ferrita, sendo que no resfriamento a austenita se transforma em ferrita poligonal e a ferrita deformada mantém a sua estrutura de subgrãos, pois a recristalização da ferrita é muito lenta devido a precipitação induzida por deformação de Nb(C,N) na ferrita. Observa-se um aumento do limite de escoamento devido à maior densidade de discordâncias e à estrutura de subgrãos da ferrita. Apesar do ganho de resistência mecânica,

a temperatura de transição dúctil-frágil aumenta com a diminuição da temperatura de deformação na região bifásica (perda de tenacidade) [2]. A laminação no campo bifásico não é adotada quando há resfriamento acelerado após a laminação, pois neste caso, toda a deformação deve ser aplicada no campo austenítico visando obter homogeneidade microestrutural e produtos com um bom balanço entre resistência mecânica e tenacidade.

b.3) Resfriamento acelerado

O resfriamento acelerado, após a laminação controlada de placas de aços ARBL de baixo carbono, vem sendo correntemente realizado com o objetivo de se obter um maior refinamento do grão ferrítico e a formação de produtos de baixa temperatura de transformação, como a bainita e a martensita, em substituição à perlita. Ao contrário da laminação controlada, em que o efeito benéfico sobre as propriedades mecânicas é obtido principalmente pelo refinamento do grão ferrítico por meio do controle da microestrutura austenítica, o resfriamento acelerado pode aumentar a resistência mecânica do aço, sem deterioração da tenacidade, por meio do controle da morfologia dos microconstituintes: ferrita, bainita, martensita e/ou constituinte MA (martensita e austenita retida) [43,44].

O princípio de refinamento de grão pelo resfriamento acelerado pode ser explicado considerando-se o efeito da temperatura Ar_3 sobre o tamanho de grão dos microconstituintes formados. Com o aumento da taxa de resfriamento ocorre uma diminuição na temperatura Ar_3, aumentando-se a força motriz para a nucleação e a taxa de nucleação, o que resulta no refinamento do grão ferrítico. Logo, a laminação controlada aumenta o número de sítios para a nucleação da ferrita e o resfriamento acelerado aumenta a taxa de nucleação da ferrita e, neste sentido, os dois processos se complementam [24,41,43]. Apesar dos fatores que controlam o tamanho de grão ferrítico serem muitos e variados, eles podem ser resumidos a: composição química, processo termomecânico e taxa de resfriamento.

Como mostrado na Figura 9.15, para um aço de baixo carbono e microligado com Nb, o aumento da taxa de resfriamento leva a um refinamento da microestrutura e a um aumento da fração volumétrica de bainita. Para baixas taxas de resfriamento (0,5 e 1,0^{o}C/s) forma-se uma quantidade grande de ferrita poligonal, enquanto um aumento da taxa de resfriamento para 10^{o}C/s resulta em uma microestrutura essencialmente bainítica, com uma pequena quantidade de ferrita poligonal.

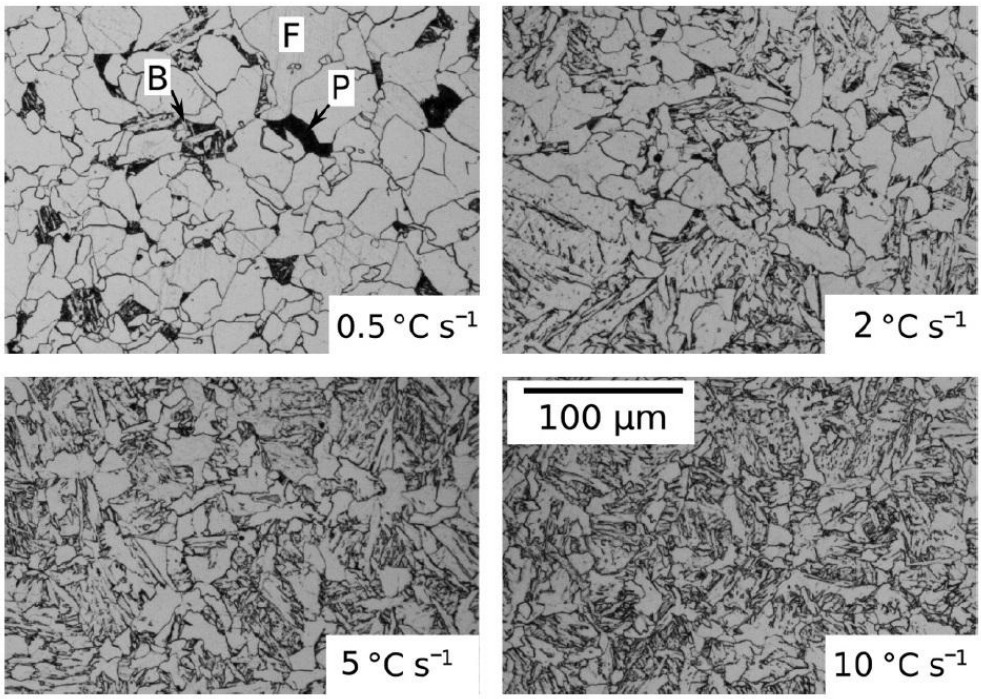


Figura 9.15- Efeito da taxa de resfriamento sobre a microestrutura do aço: Fe-0,06C-1,49Mn-0,047Nb (% em peso), com tamanho de grão austenítico de 40µm. F – ferrita; P- perlita; B – bainita. Fonte: [45].

A adição de pequenas quantidades de elementos de liga aos aços microligados, como o B, Cr e Mo, inibe a formação da ferrita poligonal, aumentando a temperabilidade bainítica, ou seja, favorece a formação da bainita em taxas de resfriamento mais lentas. Além disso, a taxa de resfriamento e a quantidade de deformação na região de não recristalização influenciam o valor da temperatura B_S (temperatura de início de formação da bainita) e a morfologia da bainita. Um aumento na taxa de resfriamento acarreta uma diminuição na temperatura B_S e um aumento no grau de deformação implica um aumento na temperatura B_S [46,47]. O aumento da taxa de resfriamento muda a morfologia de bainita granular para ferrita bainítica, como mostrado na Figura 9.16.

Uma das variantes do processo de resfriamento acelerado é o **resfriamento acelerado interrompido**. Nesse processo, a taxa de resfriamento e as temperaturas de início e de fim de resfriamento determinam a natureza e a quantidade dos microconstituintes a serem formados. Quando na faixa das transformações bainíticas, a temperatura final de resfriamento tem efeito marcante na morfologia da bainita e, consequentemente, sobre as propriedades mecânicas. O resfriamento acelerado inicia-se logo após o término da laminação e termina em uma temperatura acima da temperatura M_S (evitar a formação da martensita), seguindo-se resfriamento ao ar.

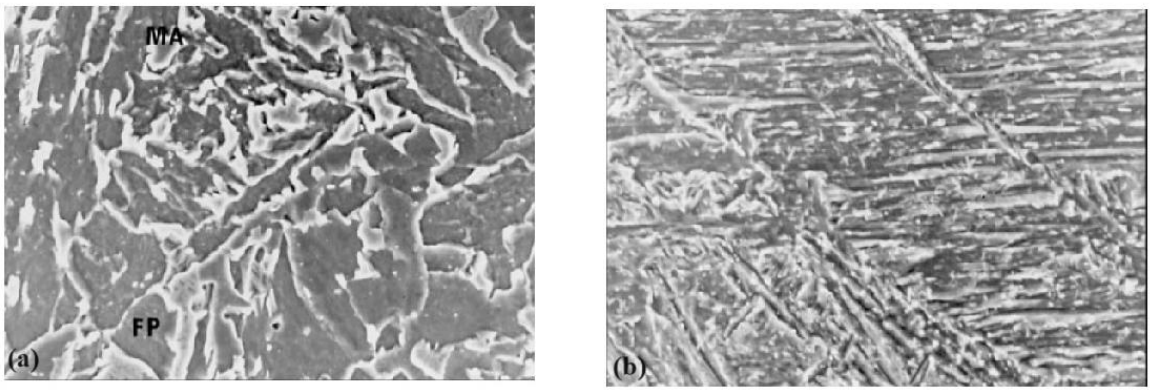


Figura 9.16- Efeito da taxa de resfriamento sobre a microestrutura bainítica do aço: Fe-0,08C-1,7Mn-0,25Si-0,029Al-0,033Nb-0,058V-0,026Ti-0,0024B-0,0048N-0,021P-0,002S (% em peso): a) bainita granular com 4,5% de MA (martensita e/ou austenita retida) e 12% de FP (ferrita poligonal); b) ferrita bainítica. Fonte: [46]

No resfriamento acelerado interrompido tem-se observado que o aumento da taxa de resfriamento ou a diminuição da temperatura final de resfriamento acarreta uma diminuição nas quantidades de ferrita poligonal e do constituinte MA, bem como nos seus correspondentes tamanhos médios. Observa-se uma tendência de aumento dos limites de resistência e de escoamento quando a taxa de resfriamento aumenta ou quando a temperatura final de resfriamento diminui [48,49].

Na Figura 9.17 é mostrada a evolução do limite de escoamento de placas usadas na fabricação de tubos de grandes diâmetros nos últimos 40 anos. Um alto limite de escoamento, em associação com alta tenacidade a baixa temperatura, depende dos elementos de liga adicionados ao aço e do processo termomecânico controlado. Observa-se que o uso de laminação controlada e resfriamento acelerado permitiu uma progressiva redução do teor de C no aço, ao mesmo tempo em que a resistência mecânica do material foi aumentada. O aumento da resistência mecânica do material permite reduzir a espessura das paredes dos tubos, tornando-os mais leves, facilitando o seu transporte, diminuindo os custos associados à sua fabricação e aplicação e, também, diminuindo as dimensões das obras para assentamento dos mesmos.

b.4) Laminação controlada de recristalização

O objetivo da laminação controlada de recristalização (LCR) seguida pelo resfriamento acelerado é produzir placas de aço com alta resistência mecânica, alta tenacidade e boa soldabilidade. Esse processo é adequado para condições de produção em que as temperaturas de acabamento devem ter altas, como em laminadores de baixa potência.

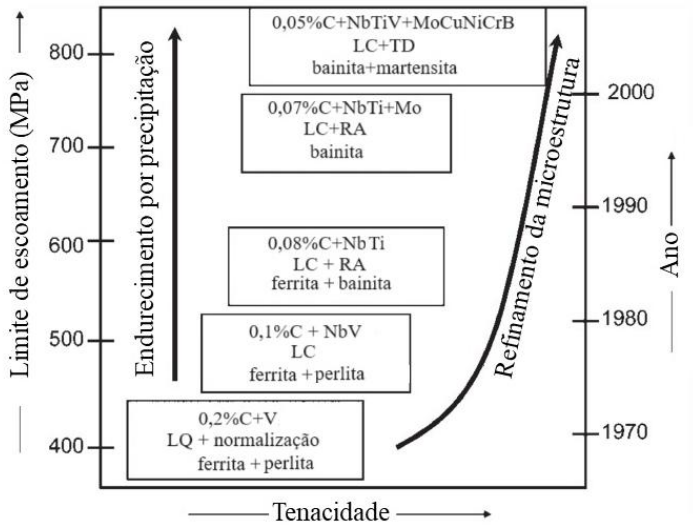


Figura 9.17- Evolução das propriedades mecânicas de aços de ARBL em 40 anos. LC – laminação controlada; RA – resfriamento acelerado; TD – têmpera direta; LQ – laminação a quente. Fonte: adaptada de [9].

Na laminação controlada de recristalização de placas, o refinamento da microestrutura é produzido pela repetida recristalização da austenita a temperaturas usualmente acima de 950ºC. Após o último passe de laminação a austenita com grãos recristalizados finos se transforma em finos grãos ferríticos [21]. As vantagens do processo LCR são a sua alta produtividade, rápido processamento, menor carga de laminação, economia de energia e fácil implementação nas plantas existentes, em comparação com a laminação controlada convencional.

Devido à alta temperatura de fim de laminação, a laminação controlada de recristalização é atraente para aços microligados Ti-V-N, devido aos precipitados estáveis de TiN que podem impedir o crescimento dos grãos recristalizados e aos precipitados VN que podem endurecer a ferrita, eliminando assim a etapa de normalização durante a produção de placas de aço para especificações de tenacidade moderada a alta. Para o sucesso do processo LCR a recristalização deve ser rápida (recristalização completa dentro do tempo disponível entre os passes de laminação), condição que é encontrada pelo emprego de aços microligados com V ao invés de Nb, e o crescimento de grão recristalizado deve ser inibido durante os intervalos de tempo entre os passes de laminação, condição que é encontrada pela adição de Ti [21].

O resfriamento acelerado após a laminação controlada de recristalização de placas de aços microligados com Ti, V e N altera a microestrutura de ferrita + perlita para uma microestrutura refinada de ferrita + bainita, com aumento na resistência mecânica sem perda na tenacidade a baixas temperaturas.

É importante destacar que em ligas com teores de Ti e N elevados, o controle da qualidade do produto tem início ainda no lingotamento. Nitretos de titânio iniciam sua formação neste

estágio do processo, quando o aço ainda está no estado líquido. Como as temperaturas associadas à nucleação e crescimento do TiN são relativamente elevadas, eles podem se formar de forma grosseira. Como esses nitretos possuem morfologia facetada, quando grosseiros, eles podem atuar como severos concentradores de tensão, impactando negativamente a tenacidade dos aços processados por LCR. Neste contexto, entende-se atualmente que o controle do tamanho das partículas de TiN dever ser cuidadosamente feito neste tipo de processo.

9.2.3 Tratamento termomecânico a alta temperatura

O tratamento termomecânico a alta temperatura (TTMAT) consiste em deformar plasticamente o aço na fase austenítica (temperatura maiores que Ac_3) e, em seguida, têmpera direta para formar martensita, que deve ser posteriormente submetida ao tratamento térmico de revenimento. Nesse processo não ocorre a recristalização da austenita.

No TTMAT, desde que a temperatura de deformação esteja acima da temperatura Ac_3, as melhores combinações de resistência mecânica, ductilidade e tenacidade dependem da habilidade de transmitir características da subestrutura da austenita submetida a grandes deformações para a martensita. As elevadas taxas de resfriamento empregadas na têmpera devem impedir processos de recuperação e recristalização. A deformação a quente da austenita no processo TTMAT produz uma subestrutura com alta densidade de discordâncias, que é completamente herdada pela martensita formada na têmpera. Assim, após o revenimento do aço, espera-se obter, com a aplicação de TTMAT, propriedades mecânicas superiores para o aço em comparação ao tratamento convencional de têmpera e revenimento, como foi mostrado por Tomita [50] para os aços AISI 4340. O TTMAT pode ser aplicado a aços de alta liga e é especialmente adequado para os aços que recristalizam lentamente, como aços contendo silício.

9.2.4 Ausforming

Ausforming ou tratamento termomecânico a baixa temperatura consiste no resfriamento rápido do aço do campo austenítico para uma temperatura na baia metaestável entre as curvas de formação da perlita e da bainita, usualmente na faixa de 450ºC a 600ºC (<Tnr), onde é deformado antes de sua transformação. Em seguida, o aço é temperado para formar martensita, que é posteriormente revenida (Figura 9.1c).

Para que o processo ausforming possa ser eficientemente aplicado, o aço deve ter alta temperabilidade e o seu diagrama TTT deve ter uma descontinuidade entre as curvas C das transformações perlítica e bainítica. Portanto, o aço deve ter um teor de carbono de 0,3 a 0,4% e uma alta concentração de elementos de liga, tais como: Cr, Mo, Ni e Mn, que aumentam a sua

temperabilidade. A austenita retida, comum neste tipo de aço ligado após a etapa de têmpera, pode ser eliminada com duplo revenimento.

As variáveis do processo de ausforming que afetam as propriedades mecânicas são: temperatura de austenitização, grau de deformação e temperatura de deformação. O aumento da deformação produz uma austenita mais encruada e panquecada, o que resulta no refinamento dos pacotes de martensita com uma alta densidade de discordâncias, implicando na obtenção de um material com alta resistência mecânica e boa tenacidade. No processo de ausforming, a resistência mecânica usualmente independe do tamanho de grão da austenita após o reaquecimento e do teor de carbono [5].

Além disso, o endurecimento por precipitação pode ocorrer nos aços submetidos ao processo de ausforming, quando elementos de liga como Cr e Mo são adicionados. A faixa de temperatura entre 450ºC e 600ºC favorece a cinética de precipitação dos carbonetos de Cr e Mo e, como a austenita estará deformada, com elevada densidade de descontinuidades estruturais, essas regiões servirão como sítios para a precipitação de finos carbonetos.

O ausforming não é uma prática industrial amplamente aceita, pois requer o uso de adições de elementos de liga caros ao aço (Cr, Ni, Mo etc.) e altas cargas no laminador ou equipamento de conformação para produzir grandes deformações. O ausforming pode ser aplicado a aços de alta temperabilidade (aços de alta liga), tais como: aços ferramenta rápidos e aço inoxidável endurecido por precipitação [5].

O processo de ausforming fornece alta resistência mecânica sem afetar a ductilidade e tenacidade do aço. Usualmente, um aço contendo Fe-4,7Cr-1,5Mo-0,4V-0,34C (% em peso) tem um limite de resistência de 2000MPa após o tratamento convencional de têmpera e revenimento, enquanto após ausforming o limite de resistência aumenta até 3000MPa.

9.2.5 Isoforming

Isoforming é um tratamento termomecânico em que o aço é deformado plasticamente durante a transformação isotérmica da austenita. O processo envolve a austenitização do aço, resfriamento rápido para uma temperatura intermediária na região do "nariz" da curva de início de formação da perlita, deformação da austenita metaestável durante a transformação em perlita, seguido pelo resfriamento ao ar (Figura 9.2). O processo pode ser aplicado a aços de baixa liga com diagramas TTT adequados [5].

O isoforming envolve alta deformação (>60% de redução) durante a transformação da austenita em perlita entre 600 e 700ºC e gera um alta densidade de discordâncias. A estrutura final do aço é caracterizada pela formação de subgrãos muito finos de ferrita (<1μm), junto com

finas partículas esferoidais de carbonetos (diâmetro de ≈100Å) dentro dos subgrãos de ferrita. Como consequência, as propriedades mecânicas do aço submetido ao processo de isoforming são maiores do que as do aço com estrutura perlítica lamelar, especialmente a tenacidade e a ductilidade [5].

9.3 AÇOS BIFÁSICOS

Os aços bifásicos ("*dual phase steels*") foram desenvolvidos em função do rápido crescimento da indústria automobilística, com o objetivo de reduzir o peso dos veículos e, por consequência, diminuir o consumo de energia e a resultante poluição do ar. Os aços bifásicos fazem parte da família dos aços avançados de alta resistência mecânica ("*Advanced High Strength Steels*" – AHSS) com alta conformabilidade e soldabilidade, que inclui os aços de fases complexas, TRIP ("*transformation induced plasticity*" - plasticidade induzida por transformação), martensítico, TWIP ("*twinning induced plasticity*" – plasticidade induzida por maclação) e os aços submetidos ao tratamento térmico de têmpera e partição (Q&P – "*Quenching and Partitioning"*). Uma das vantagens dos aços avançados de alta resistência é a possibilidade de fabricação de chapas de elevada resistência mecânica cada vez menos espessas e, portanto, com peso reduzido [51].

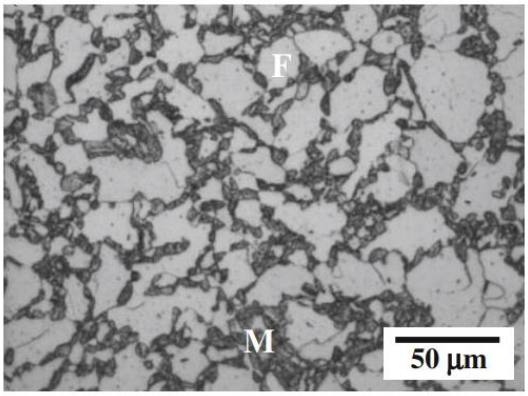
Os aços bifásicos são caracterizados pela combinação de alta resistência mecânica e conformabilidade. Essas características são controladas pelos diferentes parâmetros (fração volumétrica, tamanho de grão, morfologia etc.) das fases principais: ferrita e martensita.

Os aços bifásicos são aços de baixo carbono consistindo em uma matriz ferrítica macia com ilhas de martensita dura. Eles são produzidos por processamento termomecânico ou recozimento intercrítico. A composição química típica dos aços bifásicos mais simples contém 0,08-0,2%C; 0,5-1,5%Mn, mas podem ser microligados com V, Cr (0,5%) e Mo (0,2-0,4%) [22].

9.3.1 Microestrutura e propriedades mecânicas dos aços bifásicos

A microestrutura do aço bifásico ou aço DP (DP – "*dual phase*") é constituída por uma matriz com 80 a 85% de ferrita poligonal e 15 a 20% de pequenas ilhas martensita (Figura 9.18). Esse arranjo particular de ilhas duras dispersas numa matriz macia apresenta uma série de características mecânicas que asseguram ao aço bifásico boa conformabilidade: - escoamento contínuo (ou seja, ausência do patamar de escoamento típico dos aços ferríticos-perlíticos, mesmo microligados); - limite de escoamento a 0,2% de deformação (LE) entre 300 e 380 MPa; - alto coeficiente de encruamento (n) entre 0,2 e 0,3; - limite de resistência (LR) entre 620 e

655 MPa; - baixa razão elástica (LE/LR) entre 0,5 e 0,6; - alongamento total superior a 27%. Essa é a definição clássica dos aços bifásicos, mas é importante destacar que a evolução tem sido continuada com o desenvolvimento de novos produtos. Hoje já existem no mercado os aços: - DP780 com limite de resistência entre 750MPa e 900MPa, limite de escoamento entre 420 e 580MPa e alongamento total mínimo de 14%; - DP980 com limite de resistência mínimo de 980MPa, limite de escoamento entre 550 e 780MPa e alongamento total mínimo de 10%) [51,52].



F - ferrita M - martensita

Figura 9.18- Microestrutura de um aço bifásico (Fe-0,12C-1,59Mn-0,58Si-0,014S-0,021P-0,13Al-0,60Cr-0,11V; % em peso). Fonte: [53].

Na Figura 9.19 compara-se as curvas tensão-deformação de engenharia para um aço carbono, um aço ARBL e um aço bifásico. Os aços ARBL e bifásico têm composições químicas idênticas (0,1C-1,5Mn-0,5Si-0,1V; % em peso). O aço bifásico tem um limite de escoamento mais baixo do que o aço ARBL e, devido à sua mais alta capacidade de encruamento, ele alcança o mesmo limite de resistência do aço ARBL. O aço bifásico tem uma curva tensão-deformação contínua (sem patamar de escoamento), encrua rapidamente a baixas deformações, tem baixo limite de escoamento, alto limite de resistência e baixa razão elástica. Portanto, o aço bifásico tem melhor conformabilidade do que o aço ARBL e o aço carbono.

O encruamento e a alta resistência mecânica dos aços bifásicos são um resultado da formação da martensita. As ilhas de martensita duras na matriz ferrítica fornecem o endurecimento por dispersão de acordo com a regra das misturas, ou seja, quanto maior a fração volumétrica de martensita, maior é a resistência mecânica (maior a dureza). A decomposição da austenita em martensita é acompanhada de uma expansão volumétrica local, induzindo campos compressivos na ferrita adjacente. Como uma consequência, a formação de martensita em um aço inicialmente constituído por ferrita+austenita introduz altas densidades de discordâncias livres na ferrita adjacente à martensita recém formada (Figura 9.20). Essas

discordâncias se movem sob baixas tensões, resultando em baixos limites de escoamento, assim como interagem entre si para produzir altas taxas de encruamento, suprimindo a ocorrência do patamar de escoamento.

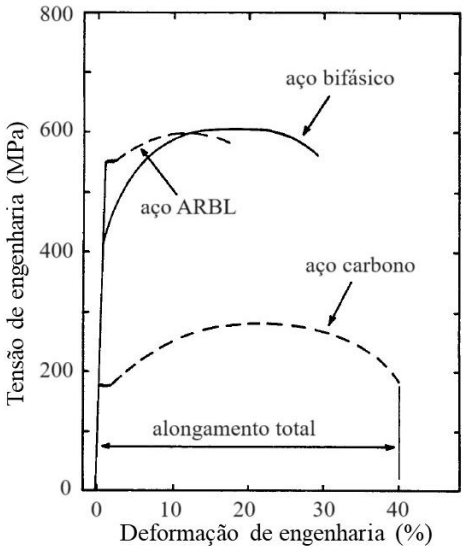


Figura 9.19- Curvas tensão-deformação de engenharia comparando aço carbono, aço ARBL e aço bifásico. Fonte: adaptada de [54].

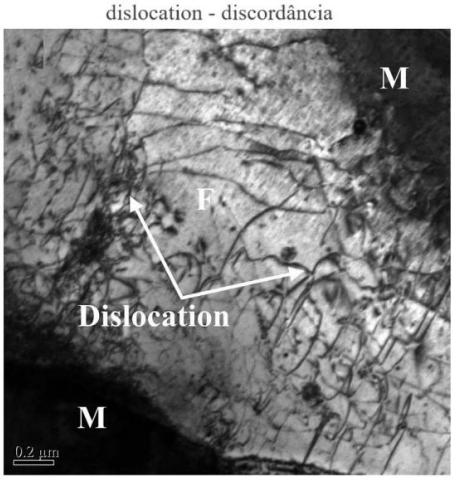


Figura 9.20- Subestrutura de discordâncias no aço bifásico: Fe-0,16C-0,3Si-0,81Mn-0,03Ti (% em peso) recozido intercriticamente a 740ºC . Microscopia eletrônica de transmissão. Fonte: [55].

Em geral, a tenacidade dos aços bifásicos depende de três características da martensita: sua fração volumétrica, morfologia (tamanho, forma e distribuição) e tenacidade, que é determinada pelo teor de carbono na martensita, juntamente com as propriedades da ferrita.

Uma variante do aço bifásico ferrita-martensita é a substituição da martensita pela bainita como segunda fase na matriz ferrítica. A microestrutura ferrita-bainita apresenta melhores características de ductilidade e tenacidade, fato de grande importância em aplicações como a fabricação de rodas automotivas, devido à maior capacidade de expansão de orifício (método para determinação das características de ductilidade de bordas de chapas metálicas, ou seja,

para determinação da sensibilidade de rompimento das bordas) desse material. Um aço ferrítico-bainítico ideal para esta aplicação deve apresentar microestrutura ferrítica com 10 a 20% de bainita, a qual proporciona limite de escoamento entre 450 e 550MPa, limite de resistência entre 550 e 650MPa, razão elástica menor ou igual a 85% e alongamento total mínimo de 25%. Um exemplo de um aço bifásico ferrita-bainita apresenta a seguinte composição química: 0,05C-1,60Mn-0,49Si-0,033Al-0,025Nb (% em peso) [56,57].

9.3.2 Obtenção da microestrutura bifásica

A microestrutura bifásica pode ser obtida por meio de dois processos: - recozimento intercrítico (transformação parcial da estrutura prévia em austenita usando aquecimento controlado na região intercrítica); - processo termomecânico (transformações da austenita deformada por resfriamento controlado).

a) Recozimento intercrítico

O processo mais simples para produzir a microestrutura bifásica (ferrita + martensita) é o recozimento intercrítico, no qual o aço é aquecido para a região bifásica ($\alpha + \gamma$), entre as temperaturas Ac_1 e Ac_3, por um certo intervalo de tempo para que regiões ou ilhas de austenita se formem na matriz ferrítica (Figura 9.21). Para que as regiões de austenita se transformem em martensita, o resfriamento até a temperatura ambiente deve ser rápido o suficiente para evitar a sua transformação em uma nova ferrita (por crescimento epitaxial: a nova ferrita assume a orientação cristalográfica da ferrita retida adjacente; o novo grão de ferrita não precisa ser nucleado), perlita ou bainita. A temperabilidade da austenita por ser aumentada pela adição de 0,2 a 0,4% de Mo ao aço já contendo 1,5% de Mn, o que permite obter a microestrutura bifásica com resfriamento ao ar até a temperatura ambiente [22,51].

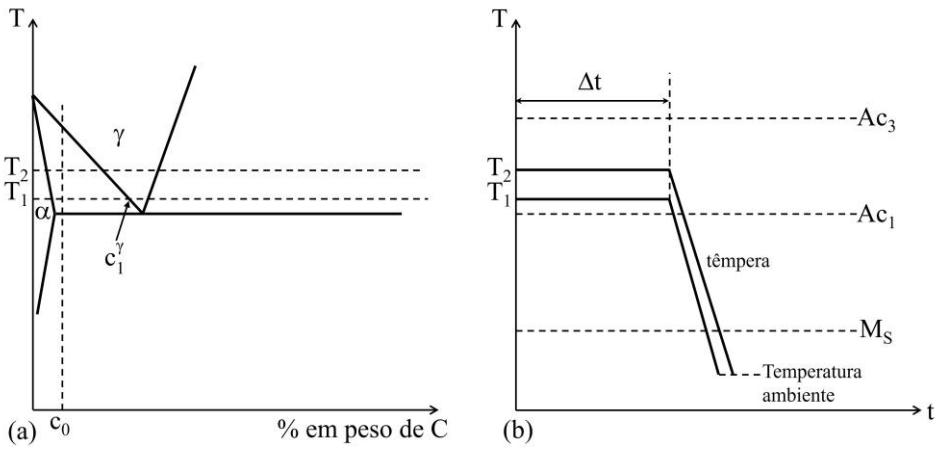


Figura 9.21- a) Diagrama de fases Fe-Fe_3C esquemático; b) ilustração esquemática do ciclo de recozimento intercrítico. c_0 – concentração de C no aço. Fonte: autor.

A formação da austenita durante o aquecimento para a temperatura intercrítica, no intervalo entre Ac_1 e Ac_3, controla as principais características dos aços bifásicos, tais como: fração volumétrica e teor de carbono na martensita. A concentração de carbono na martensita determina a expansão da mesma durante a transformação e, assim, as tensões residuais e a densidade de discordâncias na ferrita. A taxa de resfriamento também determina a presença de austenita residual e uma possível quantidade de bainita.

O enriquecimento da austenita com carbono durante o aquecimento na região intercrítica (concentração de carbono: c_1^{γ}) aumenta a estabilidade da austenita, comparada com a austenita do mesmo aço (teor de carbono: c_0) resfriada a partir de uma temperatura acima de Ac_3 (Figura 9.21). Isso permite que a austenita de um aço de baixo carbono sofra transformações que são típicas de aços de médio e alto carbono.

A Figura 9.22a apresenta um diagrama de fases de equilíbrio calculado para uma liga com 0,22C-1,63Mn-1,3Si (% em peso). Nota-se que, em condições de equilíbrio, a região intercrítica desse aço está entre 698°C (Ae_1) e 834°C (Ae_3). A Figura 9.22b ilustra a evolução da composição química da austenita com o aumento da temperatura dentro da região intercrítica. É notável que quanto menor a temperatura de recozimento no intercrítico, menor é a fração de austenita, porém, mais rica ela será em C e Mn. Com o aumento da temperatura na zona intercrítica, a fração de austenita aumenta às custas da diminuição da concentração destes elementos em solução sólida. Neste contexto, pode-se confirmar que com o aumento da temperatura de recozimento intercrítico seguido de têmpera, maior será a fração de martensita formada, porém mais pobre ela será em C e Mn [58].

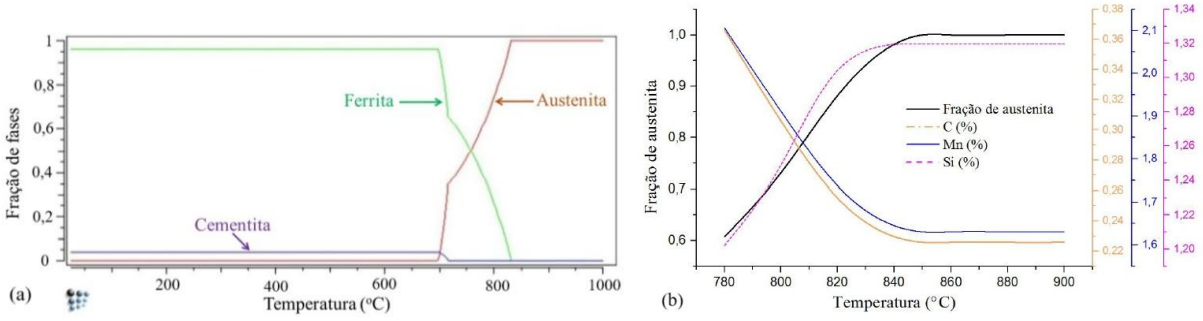


Figura 9.22- (a) Diagrama de fases de equilíbrio da liga 0,22C-1,63Mn-1,3Si; (b) efeito da temperatura de recozimento intercrítico sobre a fração de austenita e concentrações de C, Mn e Si em solução sólida na austenita. Fonte: adaptada de 58].

Na Figura 9.23 compara-se dois diagramas TRC para o aço 0,06C-1,8Mn (% em peso) após a completa austenitização a 930°C e após a austenitização intercrítica a 760°C [59]. Observa-se na Figura 9.23a que, após a completa austenitização, a transformação da austenita em ferrita inicia na faixa de temperatura de 780 a 690°C e a transformação em bainita ocorre em toda a

faixa de taxas de resfriamento. Para altas taxas de resfriamento (>30ºC/s) a segunda fase é a bainita na matriz ferrítica, ou seja, a baixa estabilidade da austenita formada a temperaturas acima de Ac_3 não permite a formação de martensita.

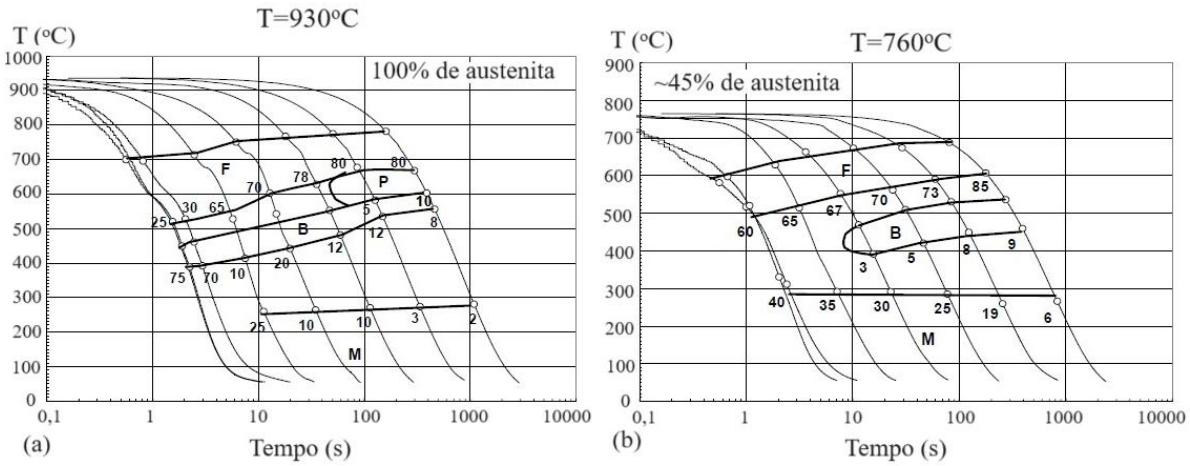


Figura 9.23- Diagramas TRC do aço 0,06C-1,8Mn (% em peso) resfriado: a) do campo austenítico (930ºC); b) do campo bifásico $\alpha + \gamma$ (760ºC). F- ferrita; P- perlita; B- bainita; M- martensita. Fonte: adaptada de [59].

O diagrama TRC para o mesmo aço resfriado a partir da temperatura intercrítica de 760ºC é mostrado na Figura 9.23b. Nessa temperatura e para um tempo de permanência de 60s tem-se aproximadamente 45% de austenita formada. Não se observa a formação de perlita e, além disso, observa-se que a transformação bainítica é deslocada para temperaturas mais baixas e taxas de resfriamento menores. Para taxas de resfriamento maiores que 30ºC/s somente a martensita se forma como segunda fase (sem bainita), o que está de acordo com o fato de que a austenita formada na região bifásica ($\alpha + \gamma$) é mais estável (mais rica em C e Mn).

O aumento da temperatura intercrítica aumenta a quantidade de austenita no campo bifásico ($\alpha + \gamma$), o que resulta no aumento na fração volumétrica de martensita na microestrutura bifásica à temperatura ambiente. As propriedades mecânicas do aço bifásico dependem das características microestruturais do aço antes do recozimento intercrítico e, mesmo não havendo consenso na literatura, há uma tendência do aumento da fração volumétrica de martensita na matriz ferrítica resultar na diminuição do alongamento uniforme (Figura 9.24a) e no aumento dos limites de escoamento e de resistência (Figura 9.24b).

O aumento do tempo de recozimento intercrítico a uma certa temperatura aumenta a fração volumétrica de austenita até sua fração de equilíbrio, após o qual a fração volumétrica de austenita não muda mais com o tempo. O aumento do tempo de recozimento intercrítico acarreta um aumento do tamanho médio do grão ferrítico [61].

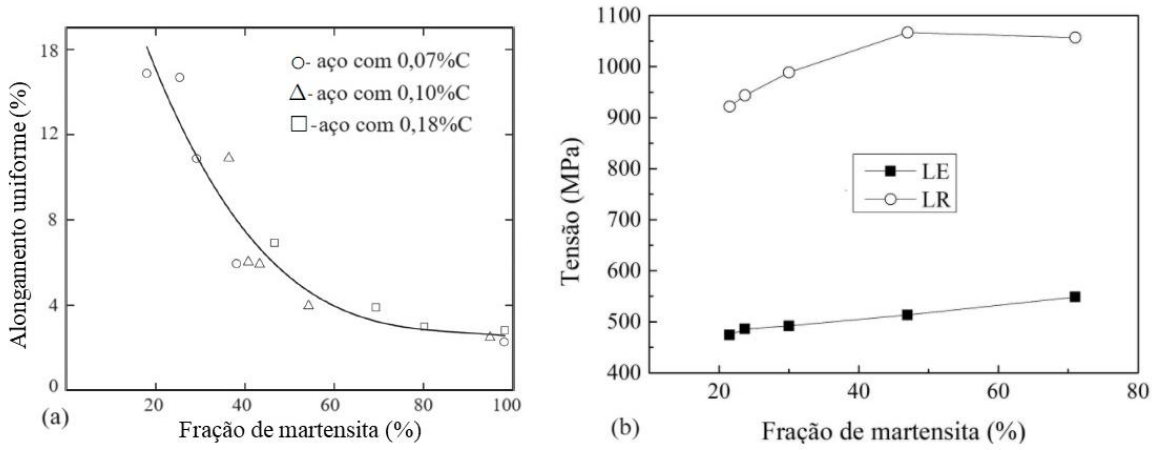


Figura 9.24- Efeito da fração volumétrica de martensita sobre: a) o alongamento uniforme do aço Cr-Mn-Si-B com diferentes teores de C. Fonte: adaptada de [51]; b) os limites de escoamento (LE) e de resistência (LR) do aço: Fe-0,11C-0,53Mn-0,07Si-0,03Ni-0,05Cr-0,02P-0,02S (% em peso). Fonte: dados de [60].

b) Processo termomecânico

A microestrutura bifásica pode ser obtida por processo termomecânico, que envolve deformação na região austenítica ou na região bifásica (laminação intercrítica) e subsequente resfriamento acelerado. A deformação na região intercrítica resulta em uma ferrita encruada que prejudica a ductilidade da matriz ferrítica na microestrutura bifásica e, além disso, o rápido resfriamento da microestrutura ferrita + austenita deformada produz microestrutura fibrosa ou bandeada com alta anisotropia [51]. Portanto, o melhor processo para produzir aços bifásicos é a deformação na região austenítica, seguida de resfriamento para obter a quantidade desejada de ferrita, seguida de um rápido resfriamento transformar a austenita retida em martensita (Figura 9.25).

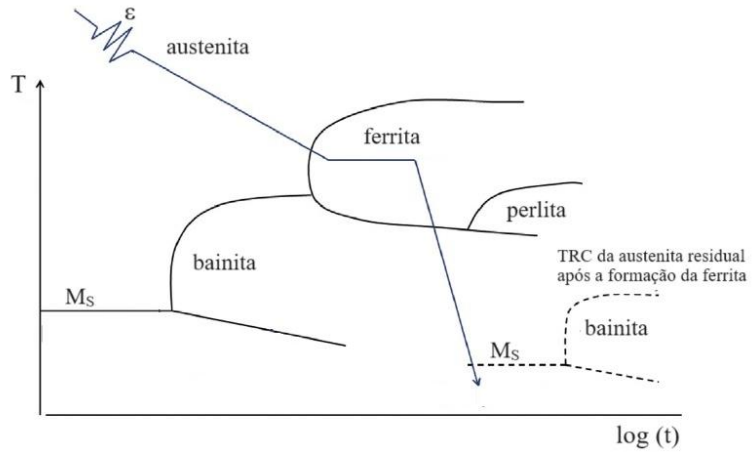


Figura 9.25- Ilustração esquemática do processo de laminação controlada superposto ao diagrama TRC para produzir aço bifásico. Fonte: adaptada de [51].

Os aços bifásicos produzidos na laminação a quente são atrativos do ponto de vista econômico, por demandarem menor quantidade de elementos de liga e não necessitarem dos

processos térmicos subsequentes à laminação a quente. Na produção do aço bifásico laminado a quente, utiliza-se diferentes condições de resfriamento, para que ocorra transformação da austenita em ferrita, a precipitação na matriz ferrítica e a transformação da austenita em martensita. Considerando que é curto o tempo de permanência do aço na mesa de resfriamento, torna-se imprescindível que a transformação em ferrita ocorra a taxas mais altas possíveis (a austenita deformada acelera a transformação ferrítica), permitindo um crescimento máximo de ferrita e um enriquecimento máximo de carbono na austenita remanescente.

Tipicamente, os aços bifásicos produzidos por processamento termomecânico têm adições de 0,5Cr e 0,4Mo (% em peso). Após completar a laminação a quente a ≈870ºC, o aço é submetido na saída da mesa de laminação a um resfriamento com água interrompido próximo ao "nariz" da curva de formação da ferrita (diagrama TRC), para assegurar a formação de 80 a 85% de ferrita, com consequente enriquecimento de carbono na austenita. Isso é seguido de um rápido resfriamento e bobinamento na região da bainita ou abaixo da temperatura M_S para produzir microestrutura final de ferrita + bainita ou ferrita + martensita, respectivamente [51].

9.4 AÇOS TRIP

O efeito da plasticidade induzida por transformação ("*TRIP – transformation induced plasticity*") em aços avançados de alta resistência pode ser definido como a transformação contínua da austenita retida em martensita durante a deformação plástica e resulta em um aumento da resistência mecânica e na ductilidade. Essa transformação eleva a taxa de encruamento local e endurece o aço na região de formação do pescoço, retardando o fenômeno da estricção que ocorre sob solicitação de tração.

Os aços TRIP de alta liga são aços com microestrutura completamente austenítica, enquanto os aços TRIP de baixa liga são aços ferríticos com uma pequena quantidade de austenita retida. Aços TRIP de alta liga têm uma grande quantidade de solutos estabilizadores da austenita (ligas Fe-Cr-Ni-Mo e Fe-Mn-Si-Al). Portanto, eles são caros, o que inviabiliza o uso desses aços em grande escala na indústria automobilística [62,63].

Os aços **TRIP de baixa liga** (aços assistidos por TRIP - "*TRIP assisted*") ou simplesmente **aços TRIP** são mais acessíveis e têm potencial aplicação na indústria automobilística. Nesses aços, a austenita é uma fase minoritária na microestrutura, mas se transforma em martensita sob deformação plástica.

Os aços TRIP têm uma microestrutura constituída inicialmente por três constituintes: ferrita, bainita e austenita retida. No caso do aço TRIP Si-Mn típico (0,17C-1,4Mn-1,5Si; % em peso), a microestrutura contém de 50 a 60 % de ferrita, 20 a 35% de bainita e 5 a 15% de

austenita retida rica em carbono, que proporciona ao aço limite de resistência de 600 a 800MPa. A principal aplicação dos aços TRIP é na indústria automobilística, seja na conformação de peças mais complexas ou para gerar uma maior taxa de encruamento durante a deformação produzida em um acidente automotivo [63].

9.4.1 O efeito TRIP

A formação da martensita durante a deformação (Figura 4.51) é a base do efeito TRIP. A deformação provocada pela transformação da austenita retida em martensita não explica totalmente os altos valores de alongamento uniforme obtidos nos aços TRIP de baixa liga (15 a 30%). Nos aços TRIP de baixo C, a contribuição para o alongamento da plasticidade induzida pela transformação é de aproximadamente 2%, devido baixa quantidade de austenita retida presente na microestrutura [62]. A maior contribuição para a ductilidade desse material é o maior coeficiente de encruamento, devido à formação progressiva de martensita durante a deformação plástica. As discordâncias criadas pela transformação martensítica na ferrita possuem papel importante na definição da ductilidade dos aços TRIP, pois também contribuem para o encruamento [63].

A alta ductilidade do aço está associada à transformação da austenita sob altas deformações, ou seja, é necessário que a austenita se mantenha estável até serem atingidos altos graus de deformação a frio, já que essa fase retarda o processo de estricção que ocorre sob solicitações de tração por meio de sua transformação em martensita (Figura 9.26). A alta estabilidade da austenita retida nos aços TRIP é obtida por meio da adição de Si e de Mn ao aço (1,5 a 2,0% para ambos). O Mn é estabilizador da austenita e o Si inibe a precipitação da cementita, enriquecendo em carbono a austenita retida durante a transformação bainítica [64]. A concentração de carbono no aço varia de 0,1 a 0,4%.

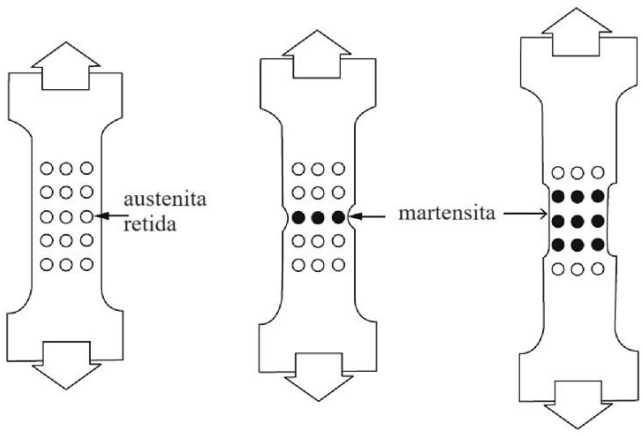


Figura 9.26- Fenômeno TRIP: os círculos pretos designam pontos onde a austenita transformou-se em martensita. Fonte: adaptada de [64].

9.4.2 Microestrutura e propriedades mecânicas dos aços TRIP

A microestrutura dos aços TRIP de baixa liga é multifásica e composta de ferrita (50 a 60%), ferrita bainítica ou bainita livre de carbonetos (20 a 35%) e o restante é austenita retida rica em carbono, podendo ter uma pequena quantidade de martensita (Figura 9.27). A determinação da quantidade de austenita retida é realizada por difração de raios-X.

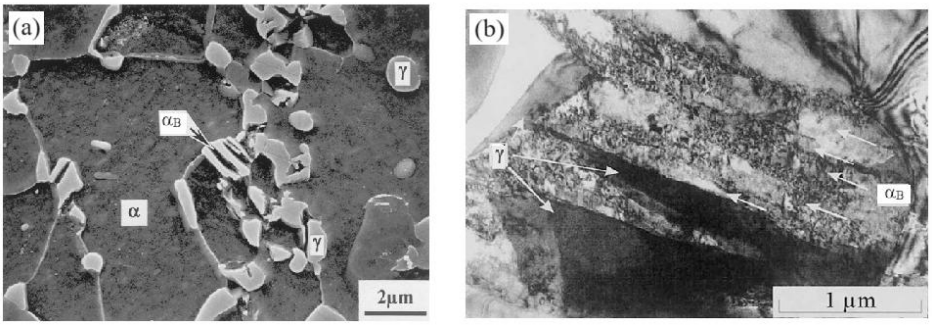


Figura 9.27- Microestrutura típica de um aço TRIP de baixa liga. a) MEV. Fonte: [65]. b) MET: micrografia mostrando placas de ferrita bainítica livre de carbonetos e austenita retida. Fonte: [66]. α- ferrita alotriomórfica, α_B-bainita livre de carbonetos (ferrita bainítica) e γ- austenita retida.

A microestrutura do aço TRIP pode ser gerada usando a laminação a quente ou a laminação a frio seguida de tratamento térmico intercrítico. Em ambos os processos, a evolução microestrutural durante a formação da bainita é idêntica. Na Figura 9.28a é mostrado um mapa de transformação típica, indicado a fração volumétrica de bainita formada em função do intervalo de tempo de transformação isotérmica. Quando a transformação bainítica progride, a austenita residual torna-se mais rica em carbono e ganha estabilidade contra a transformação martensítica durante o subsequente resfriamento (Figura 9.28b). Quando o enriquecimento em carbono na austenita é inadequado, para baixos intervalos de tempo de transformação isotérmica, a austenita pode se transformar parcialmente em martensita durante o resfriamento.

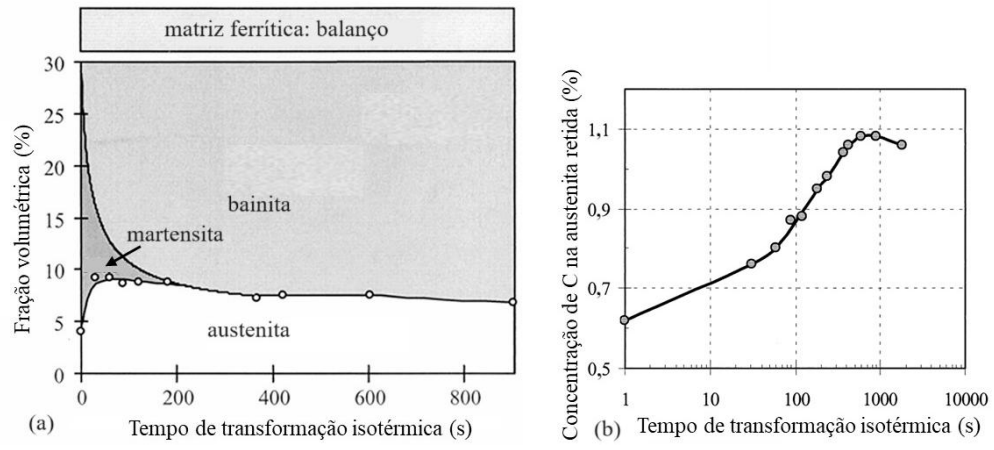


Figura 9.28- a) Evolução da microestrutura à temperatura ambiente em função do tempo de transformação bainítica a 375ºC. b) Variação da concentração de carbono na austenita em função do tempo de transformação bainítica a 375ºC. Aço: Fe-0,11C-1,5Al-1,55Mn-0,05Si (% em peso). Fonte: adaptada de [65]

A Figura 9.29 fornece a evidência de uma significante diminuição na quantidade de austenita retida na microestrutura durante a deformação de 3 aços com diferentes concentrações de Si e Al.

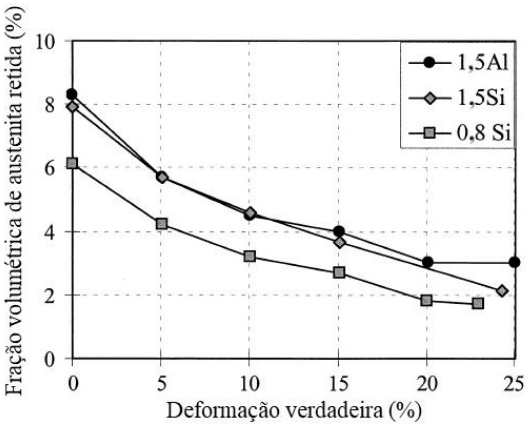


Figura 9.29- Mudança na fração volumétrica de austenita retida durante a deformação de tração para três aços: 0,11C-1,5Mn-**1,5Al**; 0,11C-1,5Mn-**1,5Si**; 0,11C-1,5Mn-**0,8Si** (% em peso). Fonte: adaptada de [65].

Os aços TRIP têm usualmente maiores concentrações de carbono e silício e/ou alumínio do que os aços bifásicos. O aço TRIP pode ser imaginado como um aço bifásico modificado, em que o aço TRIP tem substancialmente maior quantidade de austenita retida, o que resulta em maior alongamento do que o aço bifásico de mesmo nível de resistência mecânica (Figura 9.30) [67]. Como relatado por Choi et al. [68], uma maior fração volumétrica de austenita retida melhora o alongamento, bem como a resistência mecânica do aço (Figura 9.31).

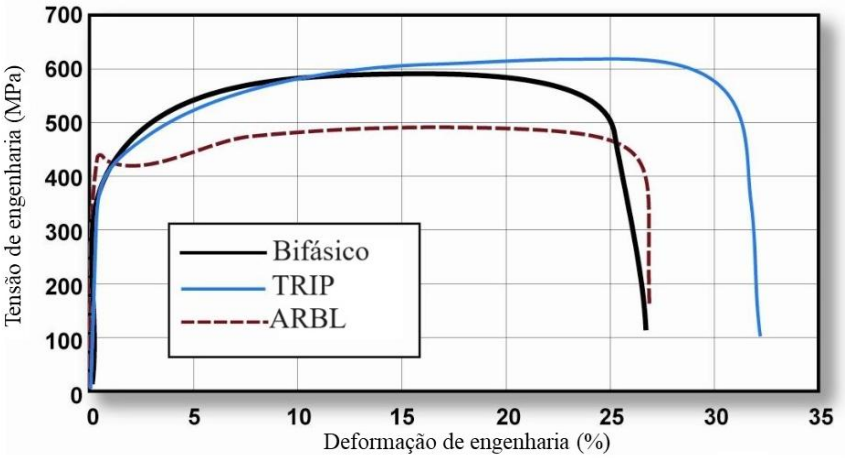


Figura 9.30- Curvas do ensaio de tração para os aços: bifásico, TRIP e ARBL de mesmo limite de escoamento. Fonte: adaptada de [67].

Observa-se na Figura 9.28 que o aço TRIP não parece exibir escoamento contínuo, ao contrário do aço bifásico. A formação de bainita nesse aço, ao invés de martensita, não é muito eficaz em induzir discordâncias livres na ferrita, resultando em um escoamento descontínuo. O

escoamento contínuo é uma vantagem nos processos de conformação, pois ajuda a evitar a formação das bandas de Lüders.

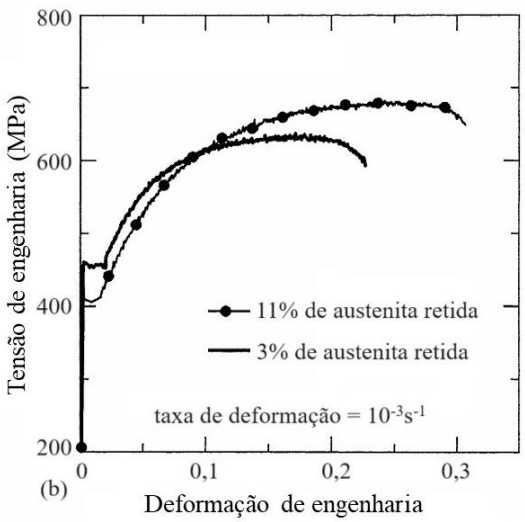


Figura 9.31- Limite de resistência e alongamento uniforme em uma amostra de aço com 11% de austenita retida comparada com uma amostra do mesmo aço com 3% de austenita retida. Fonte: adaptada de [68].

O aço TRIP tem aplicações na indústria automobilística, no entanto, o alto teor de Si nesse aço causa problemas durante a operação de galvanização, devido à possibilidade de formação de uma camada de oxido de Si (Fe_2SiO_4) no recozimento intercrítico, que resulta em uma pobre molhabilidade da superfície da tira no banho de Zn fundido.

9.4.3 Obtenção da microestrutura do aço TRIP

A microestrutura do aço TRIP pode ser gerada por laminação a frio seguida de recozimento intercrítico ou laminação a quente.

a) Laminação a frio, recozimento intercrítico e austêmpera

Um tratamento térmico de dois estágios (recozimento intercrítico e austêmpera) é requerido para produzir a microestrutura desejada em aços TRIP laminados a frio. A chapa ou tira do aço deformada a frio é aquecida a uma temperatura acima de Ac_1 na região intercrítica ($\alpha + \gamma$), ocorrendo a recristalização da ferrita durante o aquecimento. Na região intercrítica a perlita e uma quantidade de ferrita se transforma em austenita. Uma temperatura de recozimento intercrítica de 750ºC resulta em uma maior concentração de carbono na austenita e limita o crescimento de grão. Um suficiente tempo de permanência na temperatura de recozimento é necessário para a dissolução dos carbonetos: 4min a 750ºC [69].

Após o recozimento intercrítico, faz-se um rápido resfriamento para a temperatura desejada

para tratamento de austêmpera, para evitar a formação de ferrita adicional e/ou perlita durante o resfriamento. O tratamento de austêmpera é realizado na faixa de temperatura entre 350ºC e 400ºC, onde ocorre a transformação isotérmica da austenita em bainita, como mostrado na Figura 9.32. A austenita se transforma parcialmente em bainita livre de carbonetos e a austenita residual, enriquecida em carbono que é rejeitado pela bainita, torna-se mais estável e ocorre uma diminuição nas temperaturas M_S e M_F. A quantidade de bainita formada e o teor de carbono na austenita retida depende do tempo de permanência na temperatura de transformação (Figura 9.28), o que influenciará na quantidade de martensita que pode se formar no resfriamento até a temperatura ambiente [64,69].

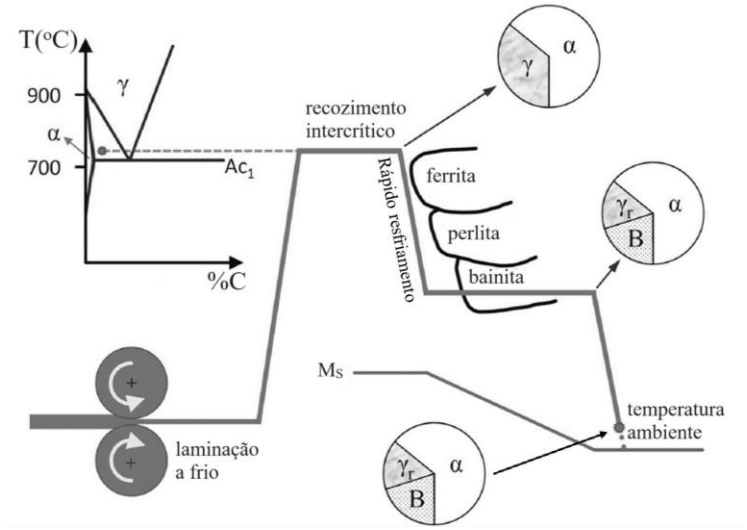


Figura 9.32- Ilustração esquemática da obtenção da microestrutura em aço TRIP por meio do recozimento intercrítico e austêmpera. α - ferrita; B - bainita; γ_r- austenita retida. Fonte: adaptada de [61].

b) Laminação a quente

Os aços TRIP também podem ser produzidos na condição de laminado a quente. O aço é laminado na região austenítica e deve ser resfriado adequadamente até uma temperatura em torno de 400ºC (processo de austêmpera). Durante o resfriamento a ferrita pode ser formada, mas a formação de perlita deve ser evitada. Durante o recozimento na região bainítica, a austenita residual se transforma parcialmente em bainita e os átomos de carbono rejeitados estabilizam a austenita retida. A seguir, um posterior resfriamento até a temperatura ambiente resulta em uma microestrutura contendo ferrita, bainita e austenita retida.

9.5 AÇOS TWIP

Os aços bifásicos e os aços TRIP (de baixa liga) são aços avançados de alta resistência mecânica e têm um papel fundamental na indústria automotiva, proporcionando veículos mais

leves, sustentáveis e com maior nível de segurança para seus passageiros. Posteriormente, foram desenvolvidos os aços austeníticos com alto teor de Mn (12 a 30%) e com elevada ductilidade, os quais têm sua plasticidade induzida por maclação, denominados aços TWIP ("*Twinning-Induced Plasticity*"). É interessante notar que os teores relativamente altos de Si (2 a 4%) e Al (2 a 4%) se fazem necessários neste tipo de aço e reduzem sua densidade de 7,8g/cm³ para 7,3g/cm³. Os aços TWIP são austeníticos e continuam a sê-lo após a deformação plástica. Os aços TWIP combinam alta resistência mecânica (limite de resistência pode atingir 1000MPa) e elevada ductilidade (alongamento total de 60 a 95%). O aço TWIP, por ser austenítico, possui alta tenacidade, mantendo fratura dúctil na faixa de temperaturas entre -196°C e 400°C [64,70-73].

Os aços convencionais deformam-se pelo escorregamento de discordâncias em sistemas de deslizamentos específicos, ocorrendo uma mudança na forma do material, sem alteração da estrutura cristalina ou volume. Nos aços TRIP, a formação da martensita pode ser induzida por deformação, em que a austenita retida se transforma em martensita por uma transformação deslocativa ("*displacive*"), que resulta não só em deformação plástica, mas também em mudança na estrutura cristalina e na densidade. Nos aços TWIP, a deformação ocorre por maclação mecânica, preservando a estrutura cristalina do aço, mas a região maclada é reorientada durante a deformação plástica [22].

Os aços contendo teores elevados de Mn, Si e Al exibem plasticidade elevada quando submetidos à deformação devido à maclação mecânica (efeito TWIP) ou à transformação martensítica (efeito TRIP). Uma das principais variáveis que determina o mecanismo de deformação plástica nos aços é a energia de falha de empilhamento (EFE). Para valores de EFE>18mJ/m^2 o efeito TWIP prevalece, enquanto para valores de EFE<18mJ/m^2 o efeito TRIP é predominante [70,71]. A EFE depende fortemente da composição química, da temperatura de deformação e do tamanho de grão da austenita. Como a EFE em ligas de Fe-Mn-C é relativamente baixa, para ligas com o teor de Mn entre 15% e 25%, os efeitos TRIP e TWIP coexistem (aço TRIP/TWIP). Entretanto, a adição de Al em ligas de Fe com alto teor Mn aumenta a EFE e tende a inibir a transformação martensítica (aço TWIP) [71].

Na Figura 9.33 é mostrada a evolução da microestrutura com a deformação de um aço TWIP com Fe-22Mn-0,6C (% em peso). As maclas aparecem como finas bandas com alguns décimos de micrometros de largura e a fração volumétrica das maclas aumenta com o aumento da deformação, enquanto a distância média entre elas diminui [72].

O efeito da maclação induzida por deformação é duplo: as maclas adicionam plasticidade, mas, elas também têm um efeito forte no aumento da taxa de encruamento pela subdivisão da

dos grãos austeníticos em unidades menores (Figura 9.33), refinando o tamanho de grão e reduzindo a distância de deslizamento efetivo das discordâncias, ou seja, as maclas servem como barreiras ao deslizamento de discordâncias. Esse fenômeno é considerado como efeito Hall-Petch dinâmico, que resulta na alta taxa de encruamento observada no aço TWIP [73].

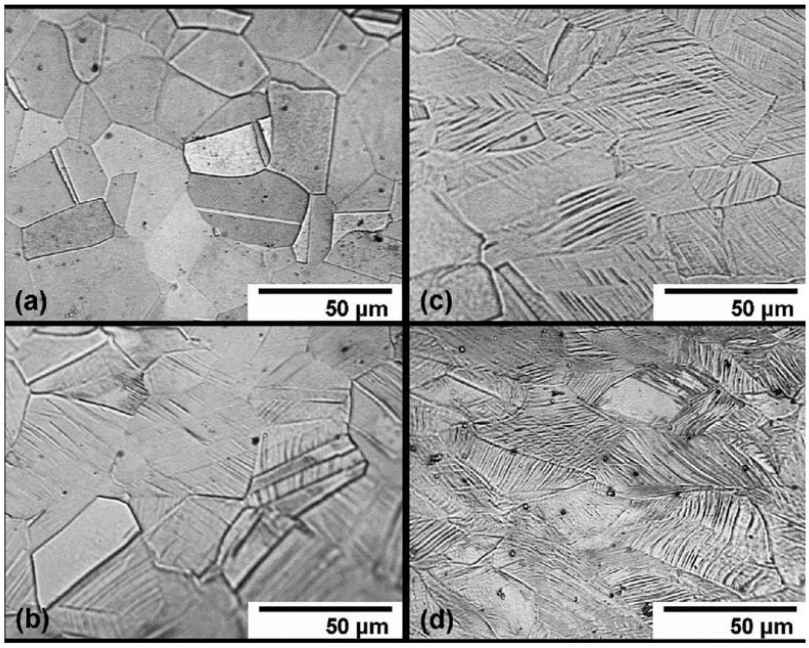


Figura 9.33- Micrografias ópticas revelando os contornos de grãos e maclas em diferentes níveis de deformação em um aço TWIP (Fe-22Mn-0,6C; % em peso): a) não deformado; b) 18%; c) 26%; d) 34%. Fonte: [72].

Frommeyer et al. [74] estudaram aços TRIP e TWIP com altas concentrações de Mn (15 a 25%) e adições de Al e Si (2 a 4%), avaliando o efeito da concentração de Mn no comportamento mecânico das ligas. Na Tabela 9.2 estão listadas as composições químicas dos aços, seus constituintes microestruturais antes e depois da deformação, e as propriedades mecânicas obtidas por ensaio de tração realizado a 20ºC, com taxa de deformação de $10^{-4}s^{-1}$.

Tabela 9.2- Aços TRIP, TRIP/TWIP e TWIP: composições químicas, constituintes microestruturais, limite de escoamento (LE), limite de resistência (LR), alongamento uniforme (Al_u) e alongamento total (Al_t) [74].

Aços	Composição química (% em peso)				Constituintes		LE (MPa)	LR (MPa)	Al_u (%)	Al_t (%)
	C	Mn	Al	Si	Antes da deformação	Depois da deformação				
TRIP	0,02	15,8	2,9	3,0	Austenita-CFC Ferrita-CCC Martensita-HC	Austenita-CFC Ferrita-CCC Martensita-TCC	440	920	38	45
TRIP/TWIP	0,04	20,1	2,9	2,8	Austenita-CFC Martensita-HC	Austenita-CFC Martensita-TCC Martensita-HC	300	840	70	90
TWIP	0,03	25,6	2,8	3,0	Austenita-CFC	Austenita-CFC	260	640	80	95

A liga TRIP caracterizou-se pela transformação da austenita retida e da martensita HC (hexagonal compacta) em martensita TCC (tetragonal de corpo centrado). Fato similar ocorreu para a liga TRIP/TWIP, mas, parte da martensita HC manteve-se na estrutura após a deformação. Já na liga TWIP a austenita manteve-se estável após a deformação a frio, tendo sofrido apenas maclação. O aço TRIP apresentou máxima resistência mecânica (LE=440MPa e LR=920MPa) comparado com o aço TWIP (LE=260MPa e LR=640MPa). Por sua vez o aço TWIP apresentou melhor ductilidade (Al_u=80% e Al_t=95%) comparado com o aço TRIP (Al_u=38% e Al_t=45%).

A produção industrial dos aços TWIP envolve laminação a quente, laminação a frio e recozimento. Porém, devido aos altos custos da liga, dificuldade de produção e à alta sensibilidade à fragilização por hidrogênio, a comercialização e aplicação dos aços TWIP é ainda bastante restrita.

9.6 TRATAMENTO TÉRMICO DE TÊMPERA E PARTIÇÃO

Um novo conceito para o processamento de aços de alta resistência mecânica chamado de têmpera e partição (T&P) foi proposto em 2003 por Speer et al. [75], como um método para produzir aços de baixo carbono com alta resistência mecânica, com uma microestrutura constituída majoritariamente por martensita e austenita retida em seu conceito original. A composição química de aços com bom potencial para aplicação de T&P consiste na adição de elementos γ-gêneos como Mn ou Ni, para ajustar a temperabilidade do aço e contribuir para a estabilidade termodinâmica da austenita. Em função do elevado custo do Ni, o Mn tem sido mais utilizado, com teores da ordem de 2%. Adições de Si e/ou de Al têm sido feitas com o objetivo de inibir a precipitação de cementita na etapa de partição, possibilitando obter austenita enriquecida em carbono à temperatura ambiente pela partição de carbono da martensita supersaturada. Pela dificuldade de se trabalhar com aços ligados ao Al em processos de aciaria, a utilização de Si tem sido uma tendência, com adições entre 1,5% e 2%.

O processo de T&P consiste em um tratamento térmico de austenitização seguida de têmpera parcial (temperatura entre M_S e M_F) e recozimento isotérmico (partição) por alguns segundos nesta temperatura ou em uma temperatura um pouco maior do que M_S. O objetivo do processo é controlar a quantidade e a estabilidade da austenita retida na microestrutura, visando uma estrutura que proporcione uma maior tenacidade ao aço, por meio da partição de carbono da martensita para a austenita não transformada. O processo de T&P é aplicável aos aços com composições químicas semelhantes aos aços TRIP de baixa liga e tem potencial aplicação na indústria automotiva.

9.6.1 O processo de T&P

O tratamento térmico de T&P clássico consiste na austenitização completa do aço, seguida por têmpera para uma temperatura pré-determinada (temperatura de têmpera, T_Q – "Q - *quenching*") entre a temperatura de início (M_S) e de fim de formação da martensita (M_F). Na temperatura T_Q, a microestrutura consiste em frações controladas de martensita e austenita. A segunda etapa do processo de T&P, denominada etapa de partição, o aço é mantido isotermicamente na temperatura de têmpera ou em uma temperatura maior por um intervalo de tempo, para promover a difusão de carbono da martensita saturada para a austenita retida, estabilizando-a [76-78]. À medida em que a austenita se enriquece em carbono, sua temperatura M_S pode diminuir até uma temperatura inferior a ambiente, possibilitando assim uma austenita metaestável ao final do processo. O ciclo térmico é mostrado esquematicamente na Figura 9.34.

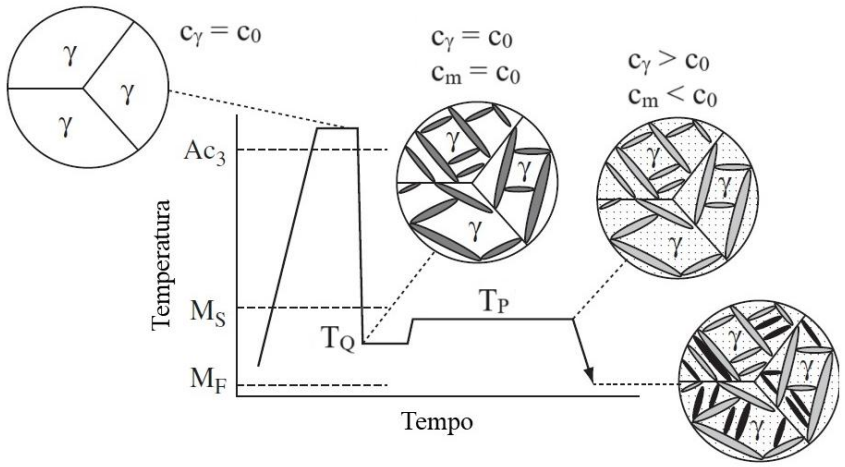


Figura 9.34- Ilustração esquemática do processo de T&P para a produção de microestruturas contendo austenita retida. c_0, c_γ e c_m representam as concentrações de carbono inicial na liga, na austenita e na martensita, respectivamente. T_Q e T_P são as temperaturas de têmpera e partição, respectivamente. Fonte: adaptada de [78].

Observa-se na Figura 9.34 que à temperatura T_Q tem-se frações de martensita e austenita, ambas com a mesma composição inicial da liga. Ao final da etapa de partição, temperatura T_P, a concentração de carbono da austenita será maior e a da martensita será menor do que a concentração de carbono inicial da liga, devido ao enriquecimento em carbono da austenita. No último estágio de têmpera, parte da austenita relativamente enriquecida em carbono poderá ainda se transformar em martensita, a qual terá, portanto, concentração de carbono superior à concentração inicial da liga.

Após a têmpera final para a temperatura ambiente, a microestrutura final clássica é composta de austenita retida e dois tipos de martensita: - martensita formada durante a primeira têmpera (denominada de martensita primária); - martensita que pode se formar durante a têmpera final (denominada martensita secundária). A martensita proporciona elevada

resistência mecânica e a austenita retida fornece boa ductilidade devido ao efeito TRIP.

Atualmente, a partir do conceito clássico apresentado, variações de ciclos térmicos de T&P têm sido estudados e propostos. Um exemplo que pode ser citado é o ciclo de têmpera e partição após austenitização intercrítica (recozimento intercrítico), visando a formação de uma microestrutura constituída por ferrita, martensita primária, martensita secundária e austenita retida. Nesse ciclo térmico, a austenitização inicial do aço é feita em uma temperatura entre Ac_1 e Ac_3. A escolha desta temperatura definirá a fração de ferrita no aço. Com a formação inicial de uma estrutura ferrita-austenita, a austenita estará mais enriquecida em carbono desde o estágio inicial do resfriamento, potencializando ainda mais a sua retenção após o ciclo que T&P. Atualmente, há indícios de que uma fração de ferrita entre 20% e 25% é capaz de contribuir com a ductilidade do produto submetido a T&P sem comprometer tanto a resistência mecânica em tração [79].

Uma outra variante do tratamento térmico de T&P consiste em promover a austenitização completa do aço. Em seguida resfriar até uma região intercrítica e, em uma temperatura bem definida, reter a amostra isotermicamente. A intenção desta etapa, denominada atualmente na literatura como "*step quenching"*, é permitir a formação de uma fração de ferrita em menores temperaturas, obtendo assim uma microestrutura ferrita-austenita, semelhante ao que acontece na austenitização intercrítica, porém, com grãos de ferrita menores. Neste cenário, a temperatura de tratamento isotérmico controlará a fração de ferrita formada, a austenita também será enriquecida em carbono e, portanto, haverá favorecimento para a sua retenção à temperatura ambiente. Na sequência do tratamento, as etapas clássicas de T&P são aplicadas: resfriamento acelerado até T_Q, tratamento isotérmico em T_P e têmpera final. A microestrutura formada será constituída por grãos mais refinados de ferrita, martensita primária, martensita secundária e austenita retida [80].

Finalmente, mais recentemente, ciclos térmicos de T&P têm sido modificados para a obtenção de microestruturas constituídas por bainita, martensita primária, martensita secundária e austenita retida. Uma das formas de se obter esta estrutura é por meio do tratamento térmico de aços com temperabilidade um pouco menor do que os clássicos aços para T&P. Uma vez que o diagrama TRC do aço seja conhecido, após a completa austenitização, define-se como taxa de resfriamento aquela que passa pelo campo de transformação bainítica e, em seguida, intercepta M_S. Neste cenário, enquanto a bainita está se formando, com pouquíssima precipitação de carbonetos, haverá partição de carbono para a austenita circundante, o que favorecerá a sua estabilidade. Com a conclusão do tratamento de T&P, haverá potencial para se obter uma maior fração de austenita retida e, com ela, constituirão a microestrutura a bainita

e as martensitas primária e secundária. Aços com esta característica tenderão a possuir boa tenacidade e resistência mecânica superior aos aços T&P com recozimento intercrítico e T&P com "*step quenching*".

O tratamento térmico de T&P permite produzir uma grande faixa de propriedades mecânicas pelo controle apropriado das frações de ferrita, bainita, martensita e austenita retida e do enriquecimento em carbono da austenita. A fração de austenita retida depende de vários parâmetros: temperatura de austenitização, temperatura de têmpera, temperatura de partição e tempo de partição. A temperatura de austenitização influencia a fração de ferrita e a morfologia da austenita retida, a temperatura de têmpera (T_Q) influencia a fração de martensita inicial e de austenita não transformada, enquanto a temperatura e o tempo de partição influenciam principalmente o processo de partição de carbono [76,77].

Para descrever a quantidade de austenita no processo de T&P, modelos termodinâmicos foram propostos por vários pesquisadores [75-77,81]. Baseados nesses modelos, pode-se prever uma temperatura de têmpera ótima que resulta em uma máxima quantidade de austenita retida, como mostrado na Figura 9.35. Contudo, tem sido observado experimentalmente que os modelos termodinâmicos não preveem precisamente a quantidade austenita retida e a temperatura de têmpera ótima. Logo, os modelos termodinâmicos podem ser utilizados apenas como um guia para o planejamento dos ciclos térmicos no processo de têmpera e partição.

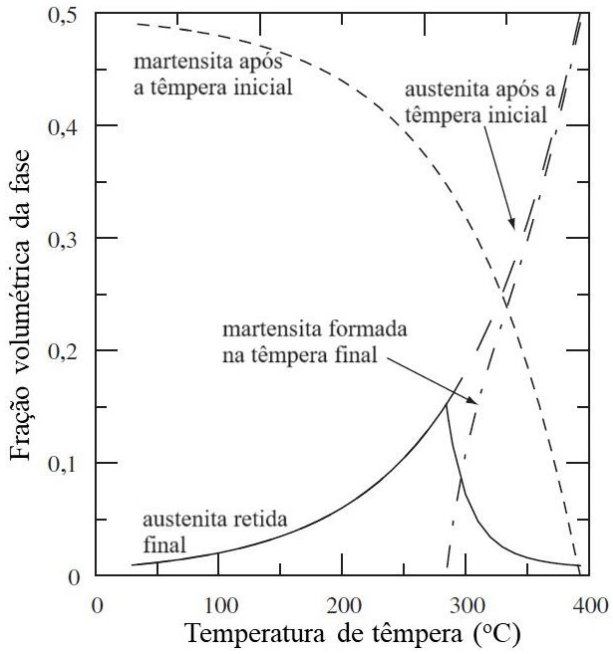


Figura 9.32- Previsão dos constituintes microestruturais em função da temperatura de têmpera para um aço: Fe-0,19C-1,96Al-1,46Mn-0,02Si (% em peso) contendo 50% de ferrita intercrítica, supondo partição antes da têmpera final até a temperatura ambiente. Linha sólida: austenita retida final à temperatura ambiente. Martensita após a têmpera inicial + martensita formada na têmpera final + austenita retida final = 0,5 e 0,5 de ferrita intercrítica. Fonte: adaptada de [76].

9.6.2 Efeito dos principais parâmetros no processo de T&P

No processo de T&P, a **temperatura de austenitização** influencia todas as etapas do processo, modificando as frações de ferrita, martensita e austenita retida. A estabilidade, a fração e morfologia da austenita retida está relacionada ao tipo e temperatura de austenitização empregada anteriormente à têmpera parcial no processo de T&P [82].

Yan et al. [83] estudaram o efeito da austenitização intercrítica (entre as temperaturas Ac_1 e Ac_3) e da austenitização completa (acima de Ac_3) no processo de T&P em um aço Fe-0,2C-1,55Mn-1,58Si. Nas amostras austenitizadas intercriticamente, cuja microestrutura era constituída de ferrita, martensita e austenita retida, eles observaram uma fração de austenita retida relativamente maior. Nessas amostras, os grãos de austenita retida possuem morfologia principalmente de blocos, geralmente localizados na interface ferrita/martensita (Figura 9.36). Nas amostras austenitizadas completamente, a morfologia da austenita retida é predominantemente na forma de filmes finos entre as placas de martensita (Figura 9.37).

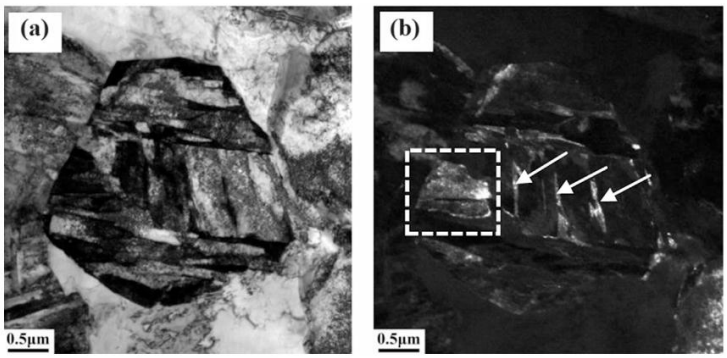


Figura 9.36- a) Imagem eletrônica de transmissão de campo claro mostrando um grão austenítico intacto em que a maior parte se transformou em martensita. b) Imagem eletrônica de transmissão de campo escuro: austenita retida em forma de bloco (envolvida pelo tracejado branco) e alguns filmes finos de austenita retida (flechas brancas). Austenitização intercrítica. Fonte: [83].

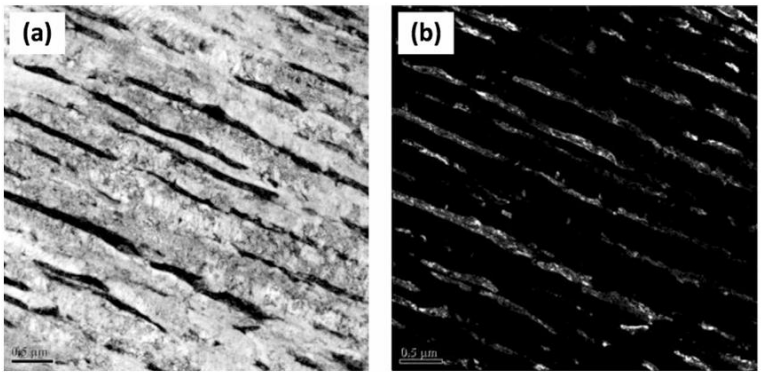


Figura 9.37- Micrografia eletrônica de transmissão mostrando os filmes de austenita retida entre as placas de martensita: a) imagem de campo claro; b) imagem de campo escuro. Austenitização completa. Fonte: [83].

A austenita retida na forma de filmes finos entre placas de martensita resiste a um maior nível de deformação antes de sofrer transformação martensítica induzida por deformação,

retardando assim o efeito TRIP, o que contribui para um maior alongamento total em tração. Já a austenita retida com morfologia de blocos, por ser menos estável, sofre a transformação sob baixos níveis de deformação [83].

A fração volumétrica de martensita formada após a têmpera parcial (martensita primária), antes do estágio de partição, no processo de T&P é determinada pela **temperatura de têmpera**. Se a temperatura de têmpera for um pouco maior que a temperatura M_F, uma grande fração de martensita será formada e, portanto, a fração de austenita retida será pequena. Uma maior temperatura de têmpera, um pouco menor do M_S, produz uma fração muita pequena de martensita e, por consequência, a quantidade de carbono disponível para difusão não será suficiente para estabilizar a austenita retida. A temperatura de têmpera também influencia a fração volumétrica de martensita secundária formada após a partição. Quanto menor a fração de martensita ou maior a fração de austenita formada após a têmpera, maior será a probabilidade de formação da martensita na têmpera após a partição.

Durante a etapa de partição, a austenita retida é estabilizada pela difusão de carbono da martensita supersaturada no processo de T&P. A difusão de átomos de carbono da martensita para a austenita retida é controlada pela cinética de partição de carbono e é significativamente afetada pela **temperatura de partição**.

A partição por tempos mais longos e/ou temperaturas mais altas produz maior potencial para a difusão de carbono da martensita para a austenita. Considerando a completa partição de carbono e a ausência de reações concorrentes, tais como a formação de carbonetos, espera-se que maiores frações volumétricas de austenita sejam estabilizadas após a partição por longos tempos e/ou altas temperaturas. Experimentalmente tem sido observado que longos tempos de partição e altas temperaturas de partição levam a frações de austenita retida menores, devido a decomposição da austenita (precipitação de carbonetos e/ou formação de bainita). Para temperaturas de partição mais altas, a fração máxima de austenita retida é alcançada para tempos de partição mais curtos [84,85]. Uma adequada combinação de temperatura e tempo de partição deve assegurar uma maior fração volumétrica de austenita retida.

Para uma dada temperatura de partição, o tempo de partição irá influenciar a distribuição de carbono na austenita. Um tempo de partição insuficiente resulta em um grão austenítico heterogêneo quanto ao teor de carbono (interface martensita/austenita são mais enriquecidas em carbono do que o interior do grão), o que pode resultar em uma maior fração de martensita secundária durante a têmpera até a temperatura ambiente [86]. A formação de martensita secundária é prejudicial para as propriedades mecânicas do aço processado por T&P.

9.6.3 Composição química e propriedades mecânicas de aços processados por T&P

Os principais elementos de liga dos aços submetidos ao processo de T&P são: C, Mn, Al e Si. O Si e/ou Al são adicionados em pequenas quantidades para prevenir ou retardar a formação de cementita durante a etapa de partição, devido à baixa solubilidade do Si e Al na cementita. O Al pode aumentar a temperatura de fim de formação da austenita, Ac_3, que pode levar ao indesejável crescimento de grão e reduzir a resistência mecânica e ductilidade. Alto teor de Si pode causar problemas durante a operação de galvanização, devido a possibilidade de formação de uma camada de óxido de Si (Fe_2SiO_4), que resulta em uma pobre molhabilidade da superfície do aço no banho de Zn fundido [64].

O carbono tem o efeito de aumentar a resistência mecânica do aço e aumentar a estabilidade da austenita retida. A adição de Mn aumenta a estabilidade da austenita residual e aumenta a temperabilidade, permitindo que o aço alcance a temperatura de têmpera sem a formação de fases como a ferrita ou bainita quando indesejáveis.

Composições típicas de aços TRIP de baixo carbono, tais como: Fe-0,2C-1,5Mn-1,5Si (% em peso), têm sido usadas com sucesso para gerar microestruturas martensíticas com frações substanciais de austenita residual, por meio do tratamento térmico de T&P [79,80,87,88]. O aumento do teor de Mn tem-se mostrado efetivo em melhorar as propriedades mecânicas em tração nos aços processados por T&P. Níveis de limite de resistência de 1500MPa, combinado com valores que excede 15% de alongamento total, tem sido obtido para o aço: Fe-0,3C-3Mn-1,6Si (% em peso) [89].

Recentemente, alguns autores [79,80,88] fizeram um estudo completo sobre transformações de fases em um aço do tipo TRIP780 fabricado no Brasil e propuseram diferentes rotas otimizadas de T&P capazes de gerar produtos com diferentes características. A título de exemplificação, ao aplicar um tratamento de T&P após austenitização intercrítica, os autores conseguiram aumentar o limite de resistência à tração do referido aço de 780MPa para 1330MPa, mantendo ainda um alongamento total de quase 22%. A Figura 9.38 ilustra o diagrama global de formabilidade e, sobre ele as propriedades alcançadas pelos autores [79]. Nota-se que foi possível levar a composição química típica de um aço TRIP780 a um patamar de produto AHSS de terceira geração, agregando valor ao material.

Adição de Mo ao aço Fe-0,2C-2,0Mn-1,5Si (% em peso) resultou em maiores frações de austenita retida, com uma menor dependência da fração de austenita retida com o tempo de partição. Observou-se um aumento na resistência mecânica, sem apreciável redução no alongamento [90].

Avaliação das propriedades mecânicas de placas de aços processados por T&P sugere um

aumento na tenacidade Charpy comparada com microestruturas martensítica revenida e bainítica de mesmo nível de dureza [91,92].

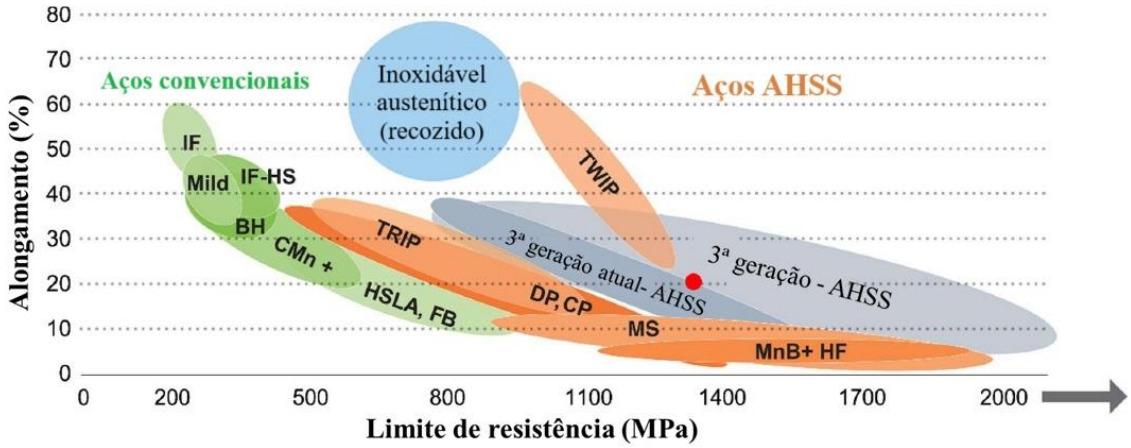


Figura 9.38- Diagrama global de formabilidade destacando (ponto vermelho) as propriedades alcançadas para um aço com composição química típica de um TRIP780 submetido a um tratamento térmico de T&P após austenitização intercrítica. Fonte: adaptada de [79].

REFERÊNCIAS

1. GRÉDAY, T. *Routes to Higher Strength and Ductility of Steels*. In: Strength of Steels and Alloys, Proceedings of the 6th International Conference on Strength of Metals and Alloys, edited by GIFKINS, R. C., Pergamon Press, Oxford, 1983, p.1075-1088.
2. TANAKA, T. Controlled rolling of steel plate and strip. *International Metals Reviews*, nº.4, p.185-212, 1981.
3. OUCHI, C. Development of Steel Plates by Intensive Use of TMCP and Direct Quenching Processes. *ISIJ International*, v.41(6), p.542–553, 2001.
4. DEARDO, A. J. Metallurgical basis for thermomechanical processing of microalloyed steels. *Ironmaking and Steelmaking*, v.28(2), p.138-144, 2001.
5. SINHA, A. K. *Physical Metallurgy Handbook*. McGraw-Hill, 2003.
6. KOZASU, I. *Thermomechanical Controlled Processing*. In: Constitution and Properties of Steels, edited by PICKERING, F. B., v.7, Materials Science and Technology, VCH, Weinheim, Germany, 1992, p.183–217.
7. PICKERING, F. B. *Structure-Property Relationships*. In: Materials Science and Technology, Constitution and Properties of Steels, v.7, 7.ed. Wiley-VCH, 1992.
8. DEARDO, A. J. *Microalloyed Steels: Past, Present and Future*. In: HSLA Steels 2015, Microalloying 2015 and Offshore Engineering Steels; The Minerals, Metals & Materials Society: Pittsburgh, PA, USA, 2015.
9. VERVYNCKT, S. et al. Modern HSLA steels and role of non-recrystallisation temperature.

International Materials Reviews, v.57(4), p.187–207, 2012.

10. QABAN, A. et al. The effect of Al and Nb contents, cooling rate and rolling condition on the microstructure and corrosion behaviour of HSLA steel. *Materials Today Communications*, v.25, 2020. Doi: 10.1016/j.mtcomm.2020.101362
11. ROSADO, D. B. et al. Latest developments in mechanical properties and metallurgical features of high strength line pipe steels. *International Journal of Sustainable Construction and Design*, v.4(1), 2013. Doi: https://doi.org/10.21825/scad.v4i1.742
12. MANDAL, G. et al. Effects of Thermo-mechanical Process Parameters on Microstructure and Crystallographic Texture of High Ni–Mo Ultrahigh Strength Steel. *Metallography, Microstructure and Analysis*, 2018. Doi:10.1007/s13632-018-0432-7
13. KRAUSS, G. *Steels: Processing, Structure and Performance*. 2. ed. ASM International, 2015.
14. ZAJAC, S. et al. Recrystallization Controlled Rolling and Accelerated Cooling for High Strength and Toughness in V-Ti-N Steels. *Metallurgical Transactions A*, v.22A, p.2681-2694, 1991.
15. SAGE, A. M. Physical Metallurgy of High-Strength, Low-Alloy Line-pipe and Pipe-Fitting Steels. *Metals Technology*, v.10, p.224-233, 1983.
16. IRVINE, K. J.; PICKERING, F. B.; GLADMAN, T. Grain-Refined C-Mn steels. *Journal of the Iron and Steel Institute*. v.205, p.161-182, 1967.
17. HUDD, R. C.; JONES, A.; KALE, M. N. A Method for Calculating the Solubility and Composition of Carbonitride Precipitates in Steel with Particular Reference to Niobium Carbonitride. *Journal of The Iron and Steel Institute*. v.209, p.121-125, 1971.
18. NODBERG, H.; ARRONSON, B. Solubility of Niobium Carbide in Austenite. *Journal of The Iron and Steel lnstitute*, v.206, p.1263-1266, 1968.
19. GORNI, A. A. Slab reheating of microalloyed steels. Congress ABM Week, 2016.
20. SICILIANO Jr., F. *Mathematical Modeling of the Hot Strip Rolling of Nb Microalloyed Steels*. Tese de Doutorado. Montreal, Canada. Department of Mining and Metallurgical Engineering, McGill University, 1999.
21. SIWECKI, T.; ENGBERG, G.; HANSSON, P. Practical and theoretical aspects of hot rolling of flat products. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, v.31(5), p.342–352, 2002.
22. BHADESHIA, H. K. D. H.; HONEYCOMBE, R. W. K. *Steels: Microstructure and Properties*. 4. ed. Elsevier, 2017.
23. OUCHI, C.; SAMPEI, T.; KOZASU, I. The Effect of Hot Rolling Condition and Chemical Composition on the Onset Temperature of $\gamma \rightarrow \alpha$ Transformation after Hot Rolling.

Transactions ISIJ, v.22, p.214-222, 1982.

24. UMEMOTO, M.; GUO, Z. H.; TAMURA, I. Effect of Cooling Rate on Grain Size of Ferrite in a Carbon Steel. *Materials Science and Technology*, v.3, p.249-255,1987.
25. DEARDO, A. J.- *Ferrite Formation from Thermomechanically Processed Austenite in HSLA Steels*. In: High Strength Low Alloy Steels, 1984, Wollongong. Edited by DUNNE, D. P.; CHANDRA, T., 1985, p.70-79.
26. BORATTO, F. et al. *Effect of Chemical Composition on the Critical Temperatures of Microalloyed Steels*. In: International Conference on Physical Metallurgy of Thermo-Mechanical Processing of Steels and other Metals, ISIJ, 1988, Tokyo. Edited by TAMURA, I.; The ISIJ, 1988, p.383-390.
27. BAI, S. et al. Effect of Deformation Parameters on the No-Recrystallization Temperature in Nb-Bearing Steels. *Metallurgical Transactions A*, v.24A, p.2151-2159, 1993.
28. BAI, S. et al. Static Recrystallization of Nb and Nb-B Steels under Continuous Cooling Conditions. *ISIJ International*, v.36(8), p.1084-1093, 1996.
29. BUCHMAYR, B. Thermomechanical Treatment of Steels-A Real Disruptive Technology Since Decades. *Steel Research International*, v.87, 2017. Doi: 10.1002/srin.201700182
30. SELLARS, C. M.; WHITEMAN, J. A. Recrystallization and grain growth in hot rolling. *Metal Science*, p.187-197, 1979.
31. WEISS, I.; JONAS, J. J. Interaction between recrystallization and precipitation during the high temperature deformation of HSLA steels. *Metallurgical Transactions A*, v.10(7), p.831–840, 1979.
32. DUTTA, B.; SELLARS, C. M. Effect of composition and process variables on Nb(C,N) precipitation in niobium microalloyed austenite. *Materials Science and Technology*, v.3, p.197-206, 1987.
33. CUDDY, L. J. Grain Refinement of Nb Steels by Control of Recrystallization during Hot Rolling. *Metallurgical Transactions A*, v.15A, p.87-98, 1984.
34. CUDDY, L. J. Effect of Microalloy Concentration on the Recrystallization of Austenite during Hot Deformation. *The Metallurgical Society/AIME*, p.129-140, 1982.
35. BORATTO, F. et al. *Effect of Chemical Composition on the Critical Temperatures of Microalloyed Steel*s. In: International Conference on Physical Metallurgy of Thermomechanical Processing of Steels and other Metals, Tokyo. Edited by: TAMURA, I. The ISIJ, 1988.
36. MAVROPOULOS, L.T.; JONAS, J.J.- Retardation of Austenite Recrystallization by the Induced Segregation of Boron. *Canadian Metallurgical Quartely*, v.28, p.159-168, 1989.

37. COTA, A. B. Simulação da Laminação Controlada e Resfriamento Acelerado em um Aço ARBL Bainítico de Baixo Carbono através de Ensaios de Torção. Tese de doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, 1998.
38. ABAD, R. at al. Interaction between Recrystallization and Precipitation during Multipass Rolling in a Low Carbon Niobium Microalloyed Steel. *ISIJ International*, v.41(11), p.1373–1382, 2001.
39. SILVA, N. N. *Simulação da Laminação Via Steckel de um Aço Microligado ao Nióbio Utilizando Ensaios de Torção*. 69º Congresso Anual da ABM - Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.
40. ABREU, L. G. O. et al. Optimizing rolling strategies for API 5L X80 steel heavy plates produced by thermomechanical processing in a reversible single-stand mil. *Metals*. 2024:10.3390.
41. MANOHAR, P. A.; CHANDRA, T.; KILLMORE, C. R. Continuous Cooling Transformation Behavior of Microalloyed Steels Containing Ti, Nb, Mn and Mo. *ISIJ International*, v.36(12), p.1486-1493, 1996.
42. TKACHUK, M. A. et al. Effect of Alloying with Molybdenum and Chromium on Low-Carbon Pipe Steel Structure and Properties. *Metallurgist*, v.63, p.1043-1053, 2020.
43. TANAKA, T. Overview of Accelerated Cooled Steel Plate. *Proceedings of the Metallurgical Society of the Canadian Institute of Mining and Metallurgy*, p.187–208, 1988.
44. LEE, J.; SAMANTA, S.; STEEPER, M. Review of accelerated cooling of steel plate. *Ironmaking & Steelmaking*, v.42(4), p.268–273, 2015.
45. Militzer, M. *Thermomechanical Processed Steels*. Comprehensive Materials Processing, v.1, p.191-216, 2014. Doi: 10.1016/B978-0-08-096532-1.00115-1.
46. COTA, A. B.; SANTOS, D. B. Microstructural Characterization of Bainitic Steel Submitted to Torsion Testing and Interrupted Accelerated Cooling. *Materials Characterization*, v.44, p.291-299, 2000.
47. COTA, A. B. et al. Influência da deformação na região de não recristalização da austenita sobre a transformação em resfriamento contínuo em um aço bainítico de baixo carbono. *REM: Revista Escola de Minas*, v.58(2), p.155-160, 2005.
48. COTA, A. B.; BARBOSA, R.; SANTOS, D. B. Simulation of the controlled rolling and accelerated cooling of a bainitic steel using torsion testing. *Journal of Materials Processing Technology*, v.100, p.156-162, 2000.
49. KABANOV, A. et al. Effect of Cooling and Isothermal Holding on the Amount of

Martensite/Austenite (M/A) Constituents, Microstructure and Mechanical Properties of Microalloyed Pipeline Steel. *Materials Science Forum*, v.918, p.152-158, 2018.

50. TOMITA, Y. Low-Temperature Improvement of Mechanical Properties of AISI 4340 Steel through High-Temperature Thermomechanical Treatment. *Metallurgical Transactions A*, v.22A, p.1093-1102, 1991.
51. FONSTEIN, N. *Dual-phase steels*. 2017. Doi: 10.1016/B978-0-08-100638-2.00007-9.
52. Catálogo da Usiminas: Aços Dual Phase. https://usiminas.com/wp-content/uploads/2024/04/CatalogoGalvanizadoHDG.pdf
53. DAS, D.; CHATTOPADHYAY, P. P. Influence of martensite morphology on the work-hardening behavior of high strength ferrite–martensite dual-phase steel. *Journal of Materials Science*, v.44, p.2957–2965, 2009.
54. RASHID, M. S.; RAO, B. V. N. Tempering Characteristics of a Vanadium Containing Dual Phase Steel. *Metallurgical Transactions A*, v.13A, p.1679-1686,1982.
55. WANG, H. et al. Microstructural evolution and mechanical properties of dual phase steel produced by strip casting. *Materials Science and Engineering A*, v.703, p.486-495, 2017.
56. SUDO, M. et al. Niobium Bearing Ferrite-Bainite High Strength Hot-Rolled Sheet Steel with Improved Formability. *Transactions of the ISIJ*, v.23(4), p.303-311, 1983.
57. GORNI, A. A. et al. *Desenvolvimento de Aços Microligados com Alta Resistência e Boa Ductilidade*. In: Congresso Anual da ABM. Anais. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. Vitória, jul. 2007, p.3269-3272.
58. PIMENTA, N. A. B.; MAGALHÃES, C. H. X. M.; CAMPOS, P. H. K.; FARIA, G. L. Efeitos de tratamentos térmicos de têmpera com austenitização intercrítica na microestrutura, partição de elementos e temperatura Ms em um aço TRIP780. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, v.18, 2021, e2440.
59. GIRINA, O. A.; FONSTEIN, N. M.; BHATTACHARYA, D. *Effect of Annealing Parameters on Austenite Decomposition in a Continuously Annealed Dual-Phase Steel*. In: 45th MWSP Conference Proceedings, v.XLI, p.403-414,2003.
60. MOVAHEDA, P. et al. The effect of intercritical heat treatment temperature on the tensile properties and work hardening behavior of ferrite–martensite dual phase steel sheets. *Materials Science and Engineering A*, v.518, p.1-6, 2009.
61. NOUROOZI, M.; MIRZADEH, H.; ZAMANI, M. Effect of microstructural refinement and intercritical annealing time on mechanical properties of high-formability dual phase steel. *Materials Science and Engineering A*, v.736, p.22-26, 2018.
62. BHADESHIA H. K. D. H. TRIP-Assisted Steels? *ISIJ International*, v.42(9), p.1059–1060,

2002.

63. GORNI, A. A. Aços Avançados de Alta Resistência: Microestrutura e Propriedades Mecânicas. *Corte e Conformação de Metais*, v.12(44), p.26-57, 2008.
64. FONSTEIN, N. *Advanced High Strength Sheet Steels*: *Physical Metallurgy, Design, Processing, and Properties*. Springer, 2015.
65. GIRAULT, E. et al. Comparison of the effects of silicon and aluminium on the tensile behaviour of multiphase TRIP-assisted steels. *Scripta Materialia*, v.44(6), p.885–892, 2001.
66. JACQUES, P. J. et al. The Developments of Cold-rolled TRIP-assisted Multiphase Steels. Low Silicon TRIP-assisted Multiphase Steels. *ISIJ International*, v.41(9), p.1061-1067, 2001.
67. KEELER, S; KIMCHI, M; MOONEY, P. J. *Advanced High-Strength Steels Application Guidelines Version 6.0*. World Auto Steel, 2017. 314p.
68. CHOI, I. D. et al. Deformation Behavior of Low Carbon TRIP Sheet Steels at High Strain Rates. *ISIJ International*, v.42(12), p.1483–1489, 2002.
69. SOLEIMANI, M.; KALHOR, A.; MIRZADEH, H. Transformation-induced plasticity (TRIP) in advanced steels: A review. *Materials Science and Engineering A*, v.795, 2020. Doi: 0.1016/j.msea.2020.140023
70. BOUAZIZ, O. et al. High manganese austenitic twinning induced plasticity steels: A review of the microstructure properties relationships. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v.15(4), p.141–168, 2011.
71. CHEN, L.; ZHAO, Y.; QIN, X. Some aspects of high manganese twinning-induced plasticity (TWIP) steel, a review. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, v.26(1), p.1-15, 2013.
72. ALLAIN, S. et al. Modeling of mechanical twinning in a high manganese content austenitic steel. *Materials Science and Engineering A*, v.387-389, p.272-276, 2004.
73. REMY, L. Kinetics of FCC deformation twinning and its relationship to stress-strain behaviour. *Acta Metallurgica*, v.26(3), p.443–451, 1978.
74. FROMMEYER, G.; BRÜX, U.; NEUMANN, P. Supra-Ductile and High-Strength Manganese-TRIP/TWIP Steels for High Energy Absorption Purposes. *ISIJ International*, v.43(3), p.438–44, 2003.
75. SPEER, J; et al. Carbon partitioning into austenite after martensite transformation. *Acta Materialia*, v.51(9), p.2611-2622, 2003.
76. SPEER, J; et al. The “Quenching and Partitioning” Process: Background and Recent

Progress. *Materials Research*, v.8(4), p.417-423, 2005.

77. EDMONDS, D.V.; et al. Quenching and partitioning martensite - A novel steel heat treatment. *Materials Science and Engineering A*, v.438–440, p.25–34, 2006.
78. MATLOCK, D. K.; et al. Application of the quenching and partitioning (Q&P) process to a medium-carbon, high-Si microalloyed bar steel. *Materials Science Forum*, v.426-432, p.1089-1094, 2003.
79. MAGALHÃES, C. H. X. M.; CORRÊA, E. C. S.; FARIA, G. L. Application of Intercritical Austenitizing in a Commercial CMnSi Steel as a Tool for Optimizing a One-Step Quenching and Partitioning Cycle Aiming to Achieve a Third-Generation Advanced High-Strength Steel. *Steel Research International*, v.95, 2024. Doi: 10.1002/srin.202300819.
80. MAGALHÃES, C. H. X. M.; CAMPOS, P. H. K.; FARIA, G. L. Effect of Step Quenching Heat Treatments on the Kinetics of Ferrite Formation and Quenching & Partitioning Modeling for a Commercial C-Mn-Si Steel. *Materials Research*, v.25, 2022, e20210257.
81. LI, Y; et al. Modeling retained austenite in Q&P steels accounting for the bainitic transformation and correction of its mismatch on optimal conditions. *Acta Materialia*, v.188, p.528-538, 2020.
82. KANG, T; et al. Effect of the austenitizing temperature on the microstructure evolution and mechanical properties of Q&P steel. *Materials Science and Engineering A*, v.771, 2020.
83. YAN, S.; et al. Comparative study on microstructure and mechanical properties of a C-Mn-Si steel treated by quenching and partitioning (Q&P) processes after a full and intercritical austenitization. *Materials Science and Engineering A*, v.684, p.261-269, 2017.
84. SANTOFIMIA, M. J.; et al. Microstructural development during the quenching and partitioning process in a newly designed low-carbon steel. *Acta Materialia*, v.59(15), p.6059-6068, 2011.
85. DE MOOR, E.; et al. Effect of Retained Austenite Stabilized via Quench and Partitioning on the Strain Hardening of Martensitic Steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.39A, p.2586-2595, 2008.
86. ALLAIN, S. Y. P.; et al. Carbon heterogeneities in austenite during Quenching & Partitioning (Q&P) process revealed by in situ High Energy X-Ray Diffraction (HEXRD) experiments. *Scripta Materialia*, v.181, p.108-114, 2020.
87. STREICHER, A. M. et al. *Quenching and partitioning response of a Si-added TRIP sheet steel*. In: International Conference on Advanced High Strength Sheet Steels for Automotive Applications – Proceedings, p.51-62, 2004.
88. MAGALHAES, C. H. X. M.; SILVA, P. H.; AZZI, P. C.; FARIA, G. L. Effect of Austenite

Grain Size on Phase Transformation and Q&P Design for a Commercial CMnSi Steel. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v.1, p.1-15, 2023.

89. DE MOOR, E.; et al. Effect of Carbon and Manganese on the Quenching and Partitioning Response of CMnSi Steels. *ISIJ International*, v.51(1), p.137–144, 2011.
90. DE MOOR, E.; et al. *Effect of Si, Al and Mo Alloying on Tensile Properties Obtained by Quenching and Partitioning*. In: Proceedings of Materials Science and Technology, Pittsburgh, PA, p.1554-1563, 2009.
91. HONG, S. C.; et al. Mechanical Properties of High-Si Plate Steel Produced by the Quenching and Partitioning Process. *Metals and Materials International*, v.13(6), p.439-445, 2007.
92. WU, R.; et al. Effect of Retained Austenite on the Fracture Toughness of Quenching and Partitioning (Q&P)-Treated Sheet Steels. *Metallurgical and Materials Transaction*s A, v.45, p.1892–1902, 2013.

EXERCÍCIOS

9.1) Quais são as vantagens e desvantagens de uma microestrutura com grãos finos?

9.2) a) Quais são os microconstituintes dos aços ARBL submetidos à laminação controlada com ou sem resfriamento acelerado após a deformação?
b) Quais são os microconstituintes dos aços TRIP de baixa liga e bifásicos?

9.3) Em um processo de laminação controlada, qual é a importância da correta definição da temperatura de reaquecimento de placas?

9.4) No desenvolvimento de aços bainíticos por laminação termomecânica, por que a aplicação de elevados graus de deformação em temperaturas relativamente baixas não é desejável?

9.5) Por que a adição de elementos microligantes como Nb e Ti é considerada favorável ao processamento termomecânico de aços?

9.6) As curvas TTT do aço Fe-0,36C-0,36Si-0,86Mn-2,96Cr-1,34Ni-0,34Mo-0,041P-0,019S (% em peso) são mostradas na Figura 9.39. Avalie se é possível submeter o aço ao tratamento térmico de ausforming.

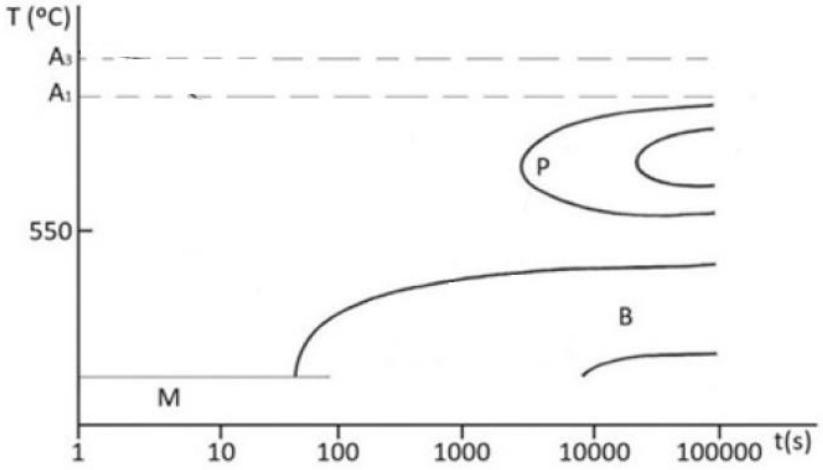


Figura 9.36- Diagrama TTT do aço Fe-0,36C-0,36Si-0,86Mn-2,96Cr-1,34Ni-0,34Mo-0,041P-0,019S (% em peso).

9.7) Explique o efeito TRIP.

9.8) O Conceito de produto de solubilidade é usado para estimar a quantidade de precipitado em um aço microligado em termos de sua composição química em % em peso. Supondo que o aço ARBL tem 0,06%C e 0,04%Nb (% em peso), determine a quantidade de Nb em solução a 900, 1000 e 1100ºC. Indique nos resultados qual é a quantidade de Nb em solução com relação ao teor de Nb presente no aço (%).

9.9) Na Tabela 9.3 estão listados os dados do ensaio de torção, tensão equivalente média em função temperatura absoluta dos passes de deformação, para uma amostra deformada em um esquema de 9 passes. Aço Fe-0,08C-1,7Mn-0,25Si-0,029Al-0,033Nb-0,058V-0,026Ti-0,0024B-0,0048N-0,021P-0,002S (% em peso). Determine a temperatura Tnr por meio do gráfico: tensão equivalente média em função do inverso da temperatura absoluta (10000/T).

Tabela 9.3- Tensão equivalente média e temperatura

Tensão (MPa)	51,5	59,5	65,3	73,2	80	138,2	154,1	180,8	199,4
T (K)	1443	1402	1371	1345	1314	1163	1131	1100	1073

9.10) Quais as finalidades de se adicionar teores de pelo menos 1,5% a 2% de Mn e Si em aços que serão submetidos a tratamentos térmicos de T&P?

9.11) Em um tratamento térmico de T&P, por que é desejável que a temperatura de têmpera T_Q não seja próxima de M_S e nem de M_F?

9.12) Em um tratamento térmico de T&P onde se deseje uma microestrutura constituída por ferrita, martensita primária, martensita secundária e austenita retida, quais são as diferenças entre os processos de T&P com austenitização intercrítica e T&P com *step quenching*?

Capítulo 10. Tratamentos Térmicos Superficiais

10.1 INTRODUÇÃO

Os tratamentos térmicos superficiais são processos que incluem uma variedade de métodos e têm como objetivo melhorar a resistência ao desgaste e à nucleação de trincas por fadiga sem afetar o interior mais macio e tenaz das peças. A combinação de uma superfície dura e de alta resistência ao desgaste e à nucleação de trincas por fadiga com o núcleo tenaz e resistente ao impacto é útil em peças, tais como: dentes de engrenagens, eixos, cames, mancais etc., que são usadas em transmissão de potência e são sujeitas a altas tensões torcionais, de contato e flexão.

O endurecimento superficial de uma peça de aço tem uma vantagem em relação ao processo de endurecimento pleno ou total dela (têmpera convencional), porque aços de baixo e médio carbono, de baixo custo, podem ser endurecidos superficialmente sem os problemas de distorção e trincas associados com o endurecimento pleno. Isso também tem importante impacto econômico em alguns projetos de componentes estruturais, uma vez que um aço baixo carbono, com composição química relativamente simples, quando endurecido superficialmente, pode apresentar um desempenho tão bom quanto alguns aços ligados temperados plenamente.

Os tratamentos térmicos superficiais podem ser divididos em três categorias, que descrevem os vários métodos de endurecimento superficial dos aços:

- ✓ métodos térmicos ou têmpera superficial;
- ✓ métodos difusionais termoquímicos ou tratamentos termoquímicos;
- ✓ métodos de modificação superficial ou recobrimento superficial.

Na têmpera superficial não ocorre modificação da composição química da superfície da peça, ou seja, ela produz uma superfície temperada dura sem a adição de espécies químicas. Na têmpera superficial ocorre transformação de fase pelo rápido aquecimento e resfriamento da superfície externa. Existem vários métodos de aquecimento rápido da superfície da peça: por chama, por indução eletromagnética, por laser e por feixe de elétrons.

Nos tratamentos termoquímicos ocorre uma modificação da composição química da superfície da peça, com a adição por difusão de carbono, nitrogênio ou boro. Os principais métodos são: cementação, nitretação, carbonitretação, nitrocarbonetação e boretação. O aumento do teor destes elementos é fisicamente e economicamente viável, pois, esses três elementos são intersticiais no aço. Desta forma, com a seleção adequada das condições de tratamento, quantidades significativas deles serão difundidas para a superfície da peça. O nitrogênio, devido ao seu menor raio atômico, tem sua difusão facilitada, podendo ocorrer até

mesmo em temperaturas subcríticas. O carbono, entre os três elementos citados, é o segundo com maior difusividade, no entanto, requer maiores temperaturas para se difundir em um intervalo de tempo economicamente viável. Finalmente o boro, com o maior raio atômico, é o elemento difundido em menor quantidade, mesmo em temperaturas supercríticas.

Os métodos de modificação superficial ou recobrimento superficial, como a deposição física de vapor ("*physical vapor deposition*" – PVD) e a deposição química de vapor ("*chemical vapor deposition*" - CVD), envolvem a deposição de uma nova camada sobre o substrato do aço. No caso da implantação iônica, ocorre uma alteração na estrutura e propriedades mecânicas da subsuperfície do aço.

Na Figura 10.1 são mostrados alguns métodos de tratamentos térmicos superficiais e a faixa de profundidades em que cada método normalmente endurece as superfícies dos aços.

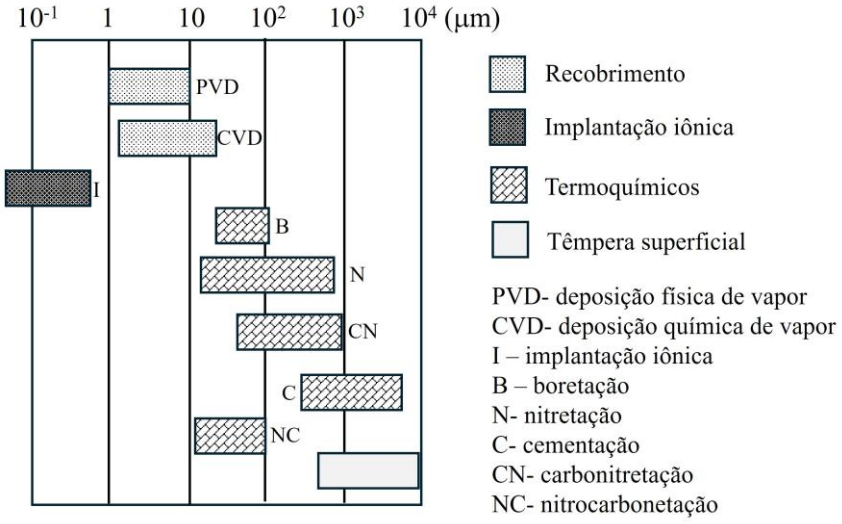


Figura 10.1- Classificação dos métodos de endurecimento superficial e espessuras típicas das camadas superficiais endurecidas. Fonte: adaptada de [1].

10.2 TÊMPERA SUPERFICIAL

Neste item incluem-se os tratamentos classificados como térmicos, em que as superfícies das peças são aquecidas e resfriadas sem mudança de composição química. Eles podem ser usados para endurecer a superfície de toda a peça ou áreas superficiais localizadas. O procedimento consiste em aquecer a superfície da peça rapidamente, de modo que a temperatura de uma camada superficial da peça atinja o campo austenítico, seguido de um rápido resfriamento. Assim, somente a camada superficial austenitizada, com uma dada espessura, será temperada e se transformará em martensita. Abaixo dessa camada superficial o aço permanece com sua microestrutura original recozida ou eventualmente normalizada. Deve-se destacar que entre a camada completamente martensítica e a microestrutura central, sempre haverá uma zona

de transição associada a uma região aquecida no intercrítico, onde a microestrutura será parcialmente martensítica, com a diminuição da fração dessa fase em direção ao centro da peça. Esta zona de transição é importante para controlar o gradiente de dureza entre a superfície martensítica e o centro, que não deve ser muito elevado para evitar problemas relacionados ao fenômeno de fadiga de contato.

Nestes processos, o aquecimento e a têmpera são realizados somente em uma camada superficial, que adquire propriedades mecânicas e características da estrutura martensítica**.** A camada endurecida pode ter até 10mm, dependendo do processo de aquecimento. Após a têmpera, faz-se o tratamento térmico de revenimento na faixa de temperatura de 150 a 300ºC para alívio de tensões. Em peças com camadas endurecidas espessas (4 a 6mm), o calor residual presente no núcleo, depois do resfriamento, pode ser suficiente para aliviar as tensões de têmpera (autorrevenimento), tornando desnecessário o revenimento. Os aços normalmente utilizados na têmpera superficial são aços carbono com teores de carbono entre 0,35 e 0,6% (% em peso) ou aços ligados com elementos de liga em baixos teores.

A têmpera superficial pode ser aplicada em peças de grandes dimensões, permite o endurecimento em áreas localizadas, é um processo rápido e não produz intensa oxidação e descarbonetação no aço. Os métodos de aquecimento da superfície da peça correntemente utilizados são: por chama, por indução eletromagnética, por laser e por feixe de elétrons. No entanto, cada um desses métodos tem desvantagens, que podem impedir seu uso em algumas aplicações. Por exemplo, uma desvantagem do método de aquecimento por chama inclui a possibilidade de distorção da peça, enquanto o aquecimento por indução requer acoplamento próximo entre a peça e a bobina, que deve ser precisamente mantido, especialmente no caso de altas frequências.

A determinação da espessura ou profundidade de penetração da camada endurecida na superfície de um aço é um fator importante para o controle da qualidade da peça e para o controle do processo de tratamento térmico. A profundidade de penetração da camada superficial endurecida pode ser determinada por meio da dureza (valores de microdureza são medidos da superfície até o centro da peça e a profundidade de penetração corresponde à mudança acentuada na dureza da camada endurecida para o centro macio) e por meio da microestrutura (a profundidade de penetração corresponde à distância da superfície ao ponto em que a mudança na microestrutura é observada). Essa profundidade, de forma geral, é controlada pelo tempo de exposição da peça ao método de aquecimento. Quanto maior for este tempo, maior será a profundidade que alcançará temperaturas elevadas o suficiente para que a austenitização ocorra e que, consequentemente, durante a têmpera, se transforme em martensita.

10.2.1 Aquecimento por chama

O aquecimento por chama de uma peça é a forma mais simples e de menor custo para realizar a têmpera superficial. O processo consiste no aquecimento de grandes peças, tais como: virabrequim, engrenagens e eixos, por meio de uma chama produzida pela combustão de gases, como o acetileno, propano ou gás natural, seguido de têmpera por um jato de água. A temperatura que deve ser alcançada neste estágio do tratamento para que a superfície do aço atinja o campo austenítico depende da sua composição química, especialmente do seu teor de carbono, variando de 850 a 950°C ($T > Ac_3$).

Existem quatro diferentes métodos que são usados para o aquecimento por chama: estacionário, progressivo, giratório e progressivo-giratório. No método estacionário, ambos o queimador (ou cabeçote de chama ou tocha) e a peça ficam estacionárias. O método de aquecimento progressivo é executado usando um ou mais queimadores combinados com borrifadores de água que se movem sobre a peça estacionária, seguido pelo resfriamento por jato de água (Figura 10.2a), ou a peça se move sobre os queimadores e borrifadores estacionários. No método giratório, a peça de seção circular gira a uma velocidade determinada empiricamente, enquanto o queimador fica estacionário e após o aquecimento a chama é removida e a têmpera é executada por um jato de água; para um aquecimento mais rápido e homogêneo são empregados diversos queimadores. No método progressivo-giratório, o queimador se move sobre uma peça de seção circular em rotação (Figura 10.2b). Em todos os métodos em que a peça se move em relação à chama, define-se como velocidade de chama a taxa de deslocamento da peça em relação à chama, geralmente medido em mm/s ou mm/min.

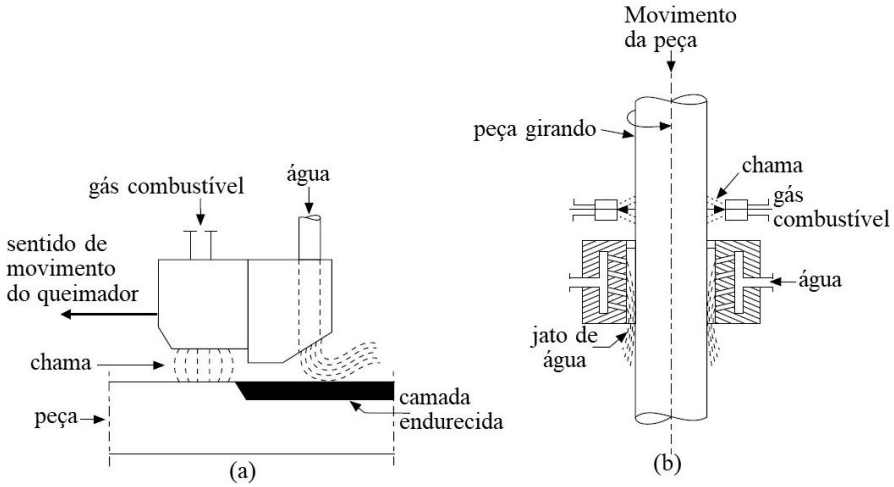


Figura 10.2- Ilustração esquemática do método progressivo e progressivo-giratório do aquecimento por chama. Fonte: adaptada de [2].

A taxa de aquecimento, a condução de calor para o interior da peça e a temperabilidade do aço são variáveis importantes para se determinar a profundidade da camada endurecida [3]. Na

Figura 10.2 é mostrada a dureza produzida por diferentes velocidades da chama através de um aço SAE 1050 forjado. Uma menor velocidade da chama resulta em uma maior penetração de calor e em uma maior profundidade endurecida. Usualmente, a profundidade endurecida varia de 1 a 6mm.

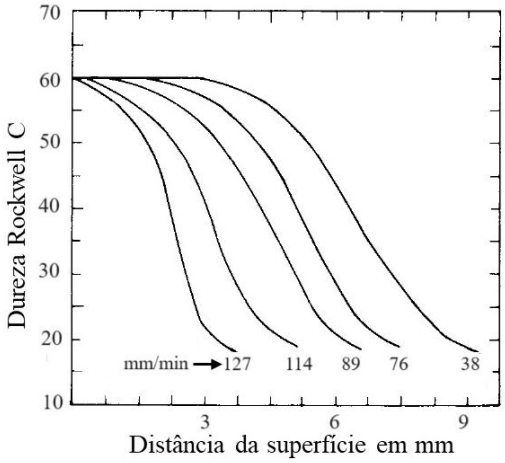


Figura 10.2- Efeito da velocidade da chama sobre a profundidade de endurecimento para o aço SAE 1050 forjado. Fonte: adaptada de [3].

10.2.2 Aquecimento por indução eletromagnética

O aquecimento por indução eletromagnética é um método de aquecimento muito versátil, que pode desenvolver um endurecimento superficial uniforme da peça ou um endurecimento superficial localizado. Usualmente, o método é usado para o endurecimento de peças, tais como: virabrequins, engrenagens, pinos de manivela e eixos. Para o aquecimento, a peça é colocada em um campo magnético gerado por uma corrente alternada de alta frequência passando através de um indutor que envolve a peça, usualmente uma bobina de cobre refrigerada a água.

A variação do fluxo magnético com o tempo dentro da bobina induz corrente elétrica no aço e irá gerar calor por efeito Joule. A ferrita inicialmente presente no aço é ferromagnética e a rápida mudança na direção da magnetização interna dos domínios no aço dentro do campo magnético alternado da bobina, também gera considerável quantidade de calor, cuja contribuição torna-se negligenciável quando a microestrutura do aço se transforma em austenita, que é paramagnética. O calor gerado afeta somente a superfície externa da peça de aço, devido ao efeito pelicular (efeito "*skin*"). Portanto, o aquecimento dela se dá da superfície para o centro. A depender da potência do gerador de indução, da frequência da corrente e do tempo de exposição, diferentes profundidades podem ser austenitizadas.

Entre os fatores mencionados, a frequência da corrente alternada na bobina é um dos fatores com maior influência sobre a profundidade austenitizada: para um mesmo intervalo de tempo

de exposição e mesma potência, uma maior frequência de alternância da corrente resulta no aquecimento de uma camada superficial mais fina. Assim, profundidades de aquecimento maiores e, por consequência, camadas endurecidas mais espessas, são produzidas pelo uso de baixas frequências. A profundidade da camada endurecida é inversamente proporcional à frequência da corrente alternada na bobina e depende: da geometria da bobina, da distância entre a bobina e a peça, do tempo de aquecimento e da resistividade elétrica do aço [4,5].

No aquecimento por indução, usualmente a peça é aquecida de 1 a 10s [5], que é o tempo necessário para a superfície atingir a temperatura de austenitização. Imediatamente após o aquecimento, a fonte de energia é removida e a superfície da peça é temperada por um jato de água (Figura 10.4a) ou por imersão em água (Figura 10.4b). Devido a têmpera, a estrutura martensítica é formada, que resulta em uma camada externa dura e resistente ao desgaste.

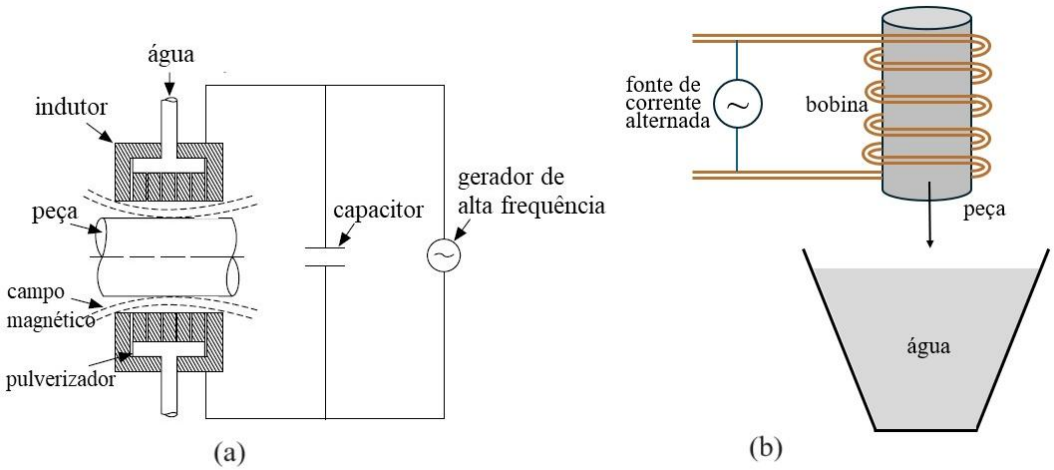


Figura 10.4- Ilustração esquemática do aquecimento por indução, seguido por: a) têmpera por jato de água. Fonte: adaptada de [2]; b) têmpera por imersão. Fonte: autor.

Uma grande variedade de padrões de aquecimento pode ser produzida para o aquecimento por indução, dependendo da forma da bobina, do número de espiras da bobina, da frequência de operação e da potência do gerador de corrente alternada. Na Figura 10.5 são mostrados padrões de aquecimento produzidos por vários tipos de bobinas.

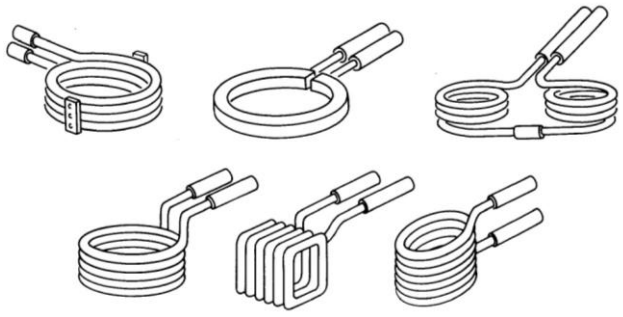


Figura 10.5- Ilustração esquemática de padrões de aquecimento produzidos por diferentes de bobinas de indução. Fonte: [4].

Para selecionar a melhor combinação de frequência, densidade de potência e tempo de aquecimento visando otimizar processo de aquecimento por indução, uma análise detalhada deve ser realizada por testes experimentais. No entanto, uma estimativa dos parâmetros pode ser feita usando gráficos, como o mostrado na Figura 10.6. A Figura 10.6 fornece uma relação entre a frequência do gerador, a densidade de potência aplicada, o tempo de aquecimento e a profundidade endurecida para eixos de aços que são austenitizados a temperaturas entre 850 e 900ºC, em que toda a área a ser endurecida é aquecida ao mesmo tempo, usando uma bobina que fica estacionária em relação à peça. Observa-se na Figura 10.6 que, para uma dada densidade de potência e tempo de aquecimento, profundidades endurecidas mais finas requerem altas frequências ou que, para uma frequência fixa, profundidades endurecidas mais finas requerem mais altas densidades de potência para tempos de aquecimento mais curtos.

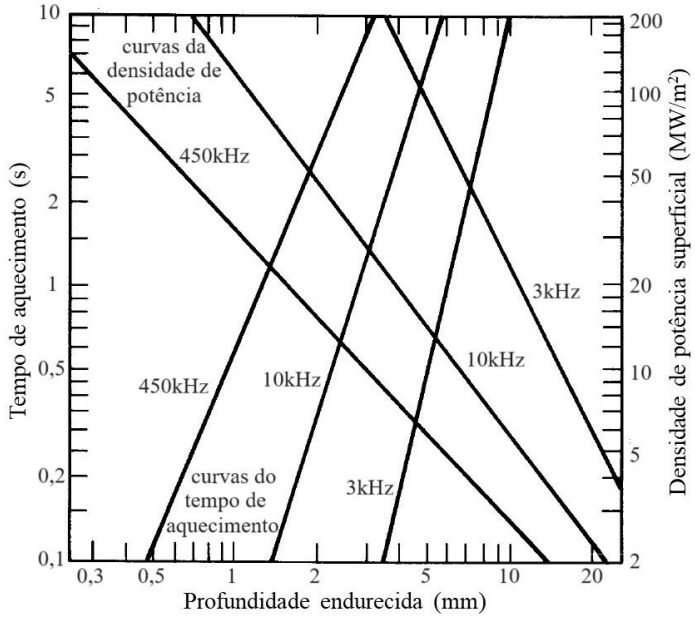


Figura 10.6- Relação entre o tempo de aquecimento, densidade de potência superficial e profundidade endurecida para várias frequências do gerador de indução. Fonte: adaptada de [4].

Alguns exemplos de aplicação de endurecimento por aquecimento indutivo e suas frequências típicas são [5,6]: endurecimento de contorno de engrenagem (3 a 10kHz), endurecimento superficial de eixos (10 a 30kHz), endurecimento superficial de peças pequenas (100 a 400kHz). Para produzir peças com boa resistência ao desgaste, envolvendo cargas leves a moderadas, é suficiente uma camada endurecida de 0,254 a 1,52mm e para cargas mais pesadas ou de impacto, recomenda-se camadas de 1,52 a 6,35mm (caso de engrenagens, mancais pesados de virabrequins, eixos de comando de válvulas etc.) [7].

Considerando que o endurecimento com aquecimento por indução não muda a composição química, o teor de carbono dos aços deve ser alto o bastante para produzir alta dureza (o aço

deve possuir temperabilidade elevada o suficiente). Aços com teores de carbono de 0,4 a 0,5% são frequentemente selecionados para o endurecimento com aquecimento por indução, pois eles têm carbono suficiente dissolvido na austenita para formar estruturas martensíticas na têmpera.

O uso do aquecimento por indução tem algumas vantagens: - pode-se determinar com precisão a profundidade da camada endurecida; - o aquecimento até o campo austenítico é rápido (alguns segundos); - as bobinas podem ser facilmente confeccionadas e adaptadas à forma da peça; - não produz o superaquecimento da peça, permitindo a obtenção de uma estrutura martensítica acicular fina; - não ocorre descarbonetação no processo. No entanto, alguns cuidados também devem ser destacados: - o sistema de indução possui custos de instalação e manutenção relativamente elevados quando comparado ao sistema por chama; - caso a configuração dos parâmetros elétricos do forno de indução seja acidentalmente superdimensionada, pode haver fusão acidental da superfície da peça; - caso haja interrupção repentina de energia elétrica durante um ciclo de aquecimento e não se tenha um gerador que garanta o funcionamento contínuo do sistema de refrigeração, poderá haver formação de elevada pressão de vapor nas tubulações, levando a explosões com geração de danos ao equipamento e ejeção de água quente. A título de exemplificação, um forno de indução com potência entre 15 e 30kW, quando operado com frequências entre 100 e 200kHz pode chegar a taxas de aquecimento superiores a 2000°C/s, portanto, para se alcançar os objetivos é de fundamental importância que a definição dos parâmetros seja feita com precisão.

O revenimento da peça endurecida com aquecimento por indução pode ser realizado separadamente em um forno convencional ou usando uma segunda bobina de indução em baixa densidade de potência. O revenimento usando o aquecimento por indução é um tratamento térmico realizado a alta temperatura e curta duração, devido às características peculiares do regime de aquecimento indutivo.

Na Figura 10.7 são mostradas as microestruturas de uma barra de aço SAE 1050 na condição normalizada, de sua superfície completamente austenitizada por indução eletromagnética e temperada em água, da região de transição da barra, destacando uma zona parcialmente austenitizada, e do centro da barra submetida a têmpera superficial resguardando a microestrutura normalizada do estado de entrega.

Na Figura 10.8 é mostrada a dureza Vickers em função da distância da superfície da barra do aço SAE 1050 da amostra normalizada e da amostra submetida à têmpera superficial. Observa-se que um aumento na distância da superfície resulta na redução da dureza Vickers e quando essa distância é maior que 6mm, os valores de dureza da amostra normalizada e da amostra temperada superficial são similares.

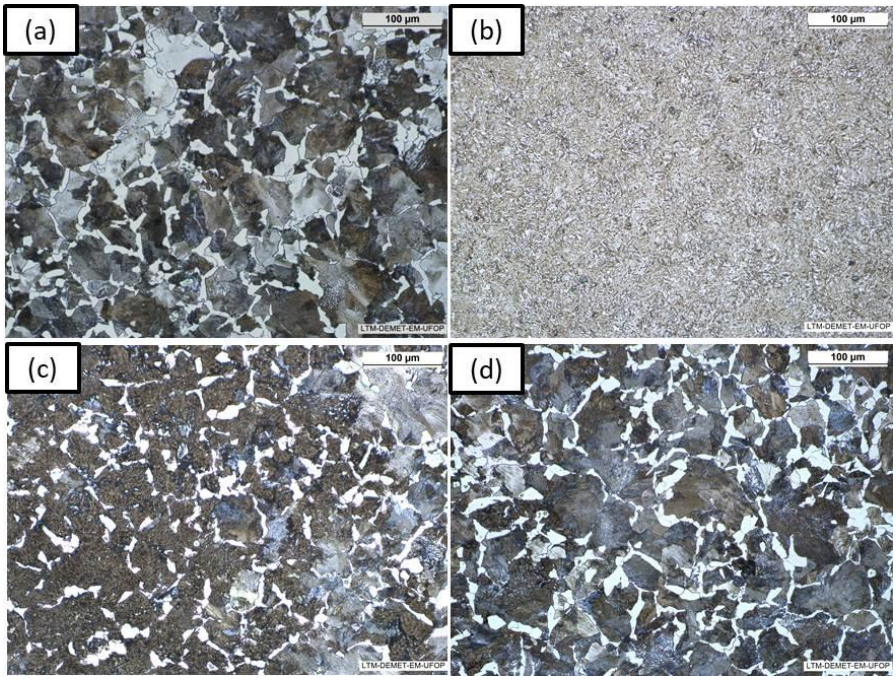


Figura 10.7- Micrografias de uma barra de aço SAE 1050: a) na condição normalizada (ferrita e perlita); b) da superfície da barra completamente austenitizada por indução eletromagnética e temperada em água, destacando a martensita como constituinte majoritário; c) da região de transição da barra, destacando uma zona parcialmente austenitizada, com martensita e ferrita como constituintes (esquerda), coexistindo com uma zona não austenitizada constituída por perlita e ferrita (direita); d) do centro da barra submetida à têmpera superficial resguardando a microestrutura normalizada do estado de entrega. Fonte: autor.

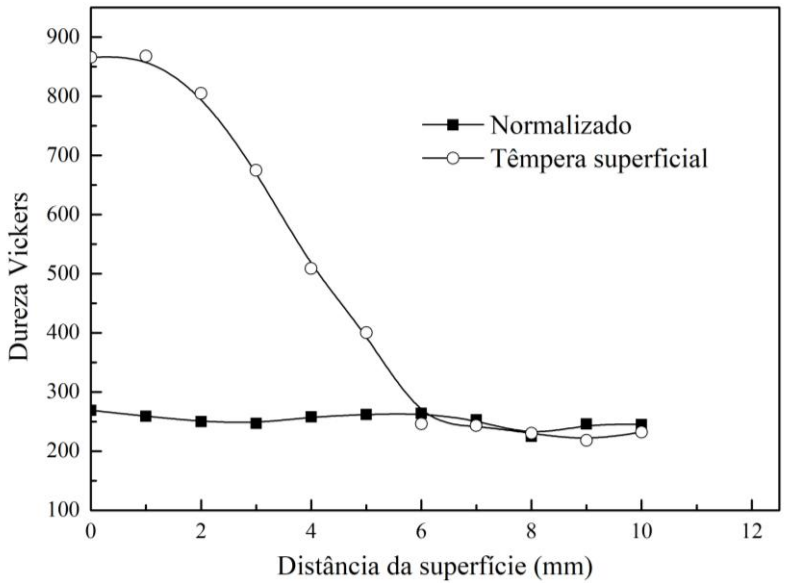


Figura 10.8- Dureza Vickers em função da distância da superfície de uma barra de aço SAE 1050 na condição normalizada e temperada superficial (aquecimento por indução e temperada em água. Fonte: autor.

10.2.3 Aquecimento por laser

O aquecimento por laser também é usado no tratamento de endurecimento superficial de peças. A radiação laser tem um número de propriedades únicas: alta densidade de potência, direcionamento preciso, monocromaticidade e coerência, que possibilitam a transferência

rápida de quantidade alta e precisa de energia para o material sem contato físico.

A fração da potência absorvida pelo material é controlada pela absortividade da superfície do material. Como os aços não são bons absorvedores de radiação infravermelha e infravermelha distante, recobrimentos especiais (tais como: fosfato de manganês, tinta de grafita etc.) de alta absortividade devem ser aplicados em suas superfícies para permitir o uso eficiente da energia do laser.

Se a densidade de potência (W/m^2) é suficientemente alta, calor será gerado na superfície a uma taxa maior do que a condução de calor para o interior da peça possa removê-lo e a temperatura na camada superficial aumentará rapidamente. Em um curto intervalo de tempo, uma camada superficial fina atingirá a temperatura de austenitização, enquanto o interior da peça se mantém frio. No tratamento de endurecimento superficial, um feixe de laser de alta potência se move pela superfície da peça, aquecendo-a e, em seguida, ela é resfriada pela condução de calor para o interior da peça usando o ar circundante da atmosfera. A taxa de resfriamento alcançada é maior que a taxa de resfriamento crítica para a transformação martensítica, ou seja, a autotêmpera resultante é rápida o suficiente para eliminar a necessidade de têmpera externa para produzir a martensita dura na superfície da peça.

Por meio da seleção correta da densidade de potência e velocidade do ponto de incidência do laser ("*laser spot*"), o material endurecerá na profundidade desejada. A profundidade endurecida dependerá da temperabilidade do material, mas ela raramente será maior que 2,5mm. Para aços de baixa temperabilidade, como os aços de baixo e médio carbono, a profundidade endurecida varia de 0,25 a 1,3mm. A densidade de potência do laser na superfície da peça varia de 500 a 5000W/cm^2, para tempos de permanência que variam de 0,1 a 10s. Materiais de alta temperabilidade podem ser processados a baixa densidade de potência e alto tempo de permanência (baixa velocidade), enquanto materiais de baixa temperabilidade seriam processados a alta densidade de potência e curtos tempos de permanência [6].

As principais vantagens do aquecimento por laser para o endurecimento superficial incluem: - controle rigoroso dos parâmetros de processo, como a temperatura, velocidade de passagem do laser e diâmetro do ponto de incidência do laser; - tratamento da peça na sua forma final, uma vez que as distorções produzidas são mínimas; - facilidade de automatização do processo; - habilidade do laser de alcançar áreas normalmente inacessíveis da superfície da peça;- ocorrência de autotêmpera, não necessitando de um meio líquido para o resfriamento. No entanto, existem ainda algumas dificuldades na utilização do laser, principalmente em escala industrial, devido majoritariamente ao alto investimento inicial e ao grande número de parâmetros a serem determinados durante todo processo.

10.2.4 Aquecimento por feixe de elétrons

O aquecimento por feixe de elétrons (fonte de energia) é uma das tecnologias mais modernas para produzir o endurecimento superficial. O aquecimento por feixe de elétrons é similar ao aquecimento por laser, em que a superfície do aço é aquecida rapidamente para a temperatura de austenitização. Ao término do ciclo de aquecimento de 0,5 a 2,5s, o fluxo de elétrons é interrompido para permitir a têmpera da peça e formar a estrutura martensítica na superfície. Profundidades típicas de endurecimento obtidas pelo aquecimento por feixe de elétrons varia de 0,1 a 1,5mm.

O feixe de elétrons é emitido e acelerado em uma região de alto vácuo ($\sim 10^{-8}$atm), visto que o feixe de elétrons se dissipa facilmente no ar, e é direcionado para a superfície da peça. O processo é usado para o aquecimento de peças que não podem ser aquecidas por indução eletromagnética devido à distorção associada. Como exemplo, o aço SAE 5060, usado nos cames de embreagem da transmissão automática, é superficialmente endurecido utilizando o aquecimento por feixe de elétrons.

Como no caso do aquecimento por laser, o processo de aquecimento por feixe de elétrons elimina a necessidade de um sistema de resfriamento, mas requer uma peça suficientemente massiva para permitir a autotêmpera (a têmpera é efetuada pela massa do aço não aquecida), ou seja, taxa de resfriamento alcançada pela autotêmpera é maior que a taxa de resfriamento crítica para a transformação martensítica.

Apesar das vantagens do preciso controle e reprodutividade do processo, de uma distorção da peça extremamente baixa e de baixo consumo de energia, o processo de aquecimento por feixe de elétrons tem a limitação do alto custo associado com os equipamentos do processo.

10.3 TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS

Os tratamentos termoquímicos usam a difusão térmica para incorporar átomos metálicos e não metálicos em uma superfície do material para modificar a sua composição química e microestrutura. Considerando que a superfície do material controla a vida em serviço em muitas aplicações, o objetivo é desenvolver uma grande faixa de propriedades químicas (resistência à corrosão) e/ou mecânicas (dureza, resistência ao desgaste e à fadiga) na superfície, que são diferentes das propriedades do núcleo do material (que resguardará uma boa tenacidade).

Dependendo do processo, o tratamento termoquímico pode ser realizado em meio gasoso, líquido ou sólido com um ou vários elementos químicos ativos simultaneamente. Os principais processos são a cementação, nitretação, carbonitretação, nitrocarbonetação e boretação. A nitretação e nitrocarbonetação de aços são realizadas a temperaturas relativamente baixas, onde

o aço é essencialmente ferrítico. A cementação e carbonitretação são realizadas em temperaturas mais altas, onde o aço é essencialmente austenítico.

Na Tabela 10.1 são mostradas algumas das principais características de vários processos termoquímicos: natureza da camada superficial, temperatura do processo, profundidade típica da camada superficial, dureza da superfície, tipos de aços e características do processo.

Tabela 10.1- Características típicas de processos usados nos tratamentos termoquímicos. Fonte: adaptada de [6].

Processo	Natureza da camada	Temperatura (°C)	Profundidade usual da camada (mm)	Dureza superficial Rockwell C	Aços	Características do processo
Cementação						
Sólida	C difundido	815-1090	0,13-1,5	50-63	1, 2	Equipamento de baixo custo, controle impreciso da camada cementada
Líquida	C difundido	815-980	0,05-1,5	50-65	1, 2	Mais rápido do que os processos a gás e sólido, os banhos de sais requerem contínua manutenção
Gás	C difundido	815-980	0,075-1,5	50-63	1, 2	Bom controle da camada cementada, adequado para operação contínua
Vácuo	C difundido	815-1090	0,075-1,5	50-63	1, 2	Excelente controle do processo, mais rápido do que cementação gasosa
Nitretação						
Gasosa	N difundido Compostos de N	450-590	0,13-0,75	50-70	3, 4	Camada mais dura dos aços nitretados, não requer têmpera, baixa distorção, processo lento
Líquida	N difundido Compostos de N	510-565	0,003-0,30	50-70	1, 2, 3, 4	Normalmente usada para camadas finas, processo mais rápido do que a gás
Plasma	N difundido Compostos de N	340-565	0,075-0,75	50-70	3, 4	Mais rápido que a nitretação gasosa, sem camada branca, custo alto do equipamento
Carbonitretação	C e N difundidos	760-870	0,075-0,75	50-65	1, 2, 3	Temperatura mais baixa que a cementação (menos distorção), controle crítico do gás
Nitrocarbonetação	C e N difundidos	565-675	0,20-1,0	40-60	1	Processo de baixa distorção para camada fina em aço de baixo carbono
Boretação	B difundido, composto de B	700-1000	0,013-0,05	40-70	3, 5, 6	Camada de compostos dura, alta temperatura do processo pode causar distorção

1- aços de baixo carbono; 2- aços carbono de baixa liga; 3- aços ligados; 4- aços inoxidáveis; 5- aços ferramenta; 6- aços ligados com Co e Ni.

10.3.1 Cementação

O processo de endurecimento superficial por meio da cementação ou carbonetação de aços, seguido pelos tratamentos térmicos de têmpera e revenimento, é um processo clássico e muito

utilizado. A cementação é um processo no qual a concentração de carbono da superfície de peças de aços de baixo carbono (<0,25% em peso) e, usualmente de baixa liga, é aumentada pela exposição em uma atmosfera apropriada (fonte de carbono reativo). O aço é aquecido a uma temperatura maior que Ac_3 e o carbono é introduzido na fase austenita como uma solução sólida. É necessário que o aço seja austenitizado, pois a solubilidade do carbono na ferrita é muito baixa, enquanto a solubilidade máxima de carbono na austenita varia de ~0,8% na temperatura eutetoide até ~2% na temperatura eutética (Figura 3.4).

O endurecimento superficial ocorre quando a camada superficial de alto carbono é temperada para formar martensita de alto carbono, com boa resistência ao desgaste e à fadiga, enquanto a camada central da peça apresenta uma tenacidade maior. Após a têmpera, a peça deve ser submetida ao tratamento de revenimento, resultando em uma dureza superficial Rockwell C de 50 a 65. Diferentes microestruturas e propriedades mecânicas são produzidas em diferentes profundidades, pois a concentração de carbono e a taxa de resfriamento variam através da seção transversal da peça cementada.

A máxima concentração de carbono superficial é geralmente controlada entre 0,8 e 1,0%, pois maiores teores de carbono resultam na formação de carbonetos, que deixa a camada superficial mais dura e mais frágil. As temperaturas usuais do processo variam de 850 a 950ºC, mas maiores temperaturas podem ser utilizadas para reduzir o tempo do processo e/ou produzir camadas cementadas com maior profundidade [6].

A profundidade de cementação depende da temperatura de aquecimento e do tempo de permanência nesta temperatura, pois tanto temperaturas mais elevadas como tempos mais longos facilitam a difusão do carbono da superfície para o interior da peça. A espessura da camada superficial cementada é usualmente menor do que 1,5mm [6].

Dois importantes processos influenciam a introdução de carbono na austenita durante a cementação. Um é a reação que ocorre na atmosfera do forno, que gera o carbono a ser absorvido pela superfície do aço e o outro é a taxa na qual o carbono pode difundir da superfície para o interior do aço. O carbono pode ser introduzido pelo uso de compostos sólidos (cementação em caixa ou cementação sólida), de atmosferas gasosas (cementação gasosa), banhos de sais (cementação líquida), cementação a vácuo e cementação sob plasma.

a) Fundamentos do processo de cementação

O processo de cementação é um processo complexo, onde múltiplas reações químicas ocorrem simultaneamente, mas existem certas reações químicas que são comuns a todos os métodos de cementação. Considerando que os dois principais agentes carbonetante são o CO e

CH_4, as reações fundamentais da cementação são expressas pelas Equações 10.1 e 10.2 [8].

$$2CO \leftrightarrow C(\gamma) + CO_2 \quad (10.1)$$

$$CH_4 \leftrightarrow C(\gamma) + 2H_2 \quad (10.2)$$

onde C(γ) é o carbono em solução sólida introduzido na austenita (carbono absorvido pela superfície da peça de aço).

Supondo a cementação em atmosfera gasosa, as reações químicas e as transferências de massa ocorrem em quatro regiões distintas: meio carbonetante, camada limite (transporte dentro da fase gasosa), superfície (reações na interface gás/metal) e dentro do aço (difusão de carbono) [8]. Elas são representadas graficamente na Figura 10.9 para a cementação gasosa.

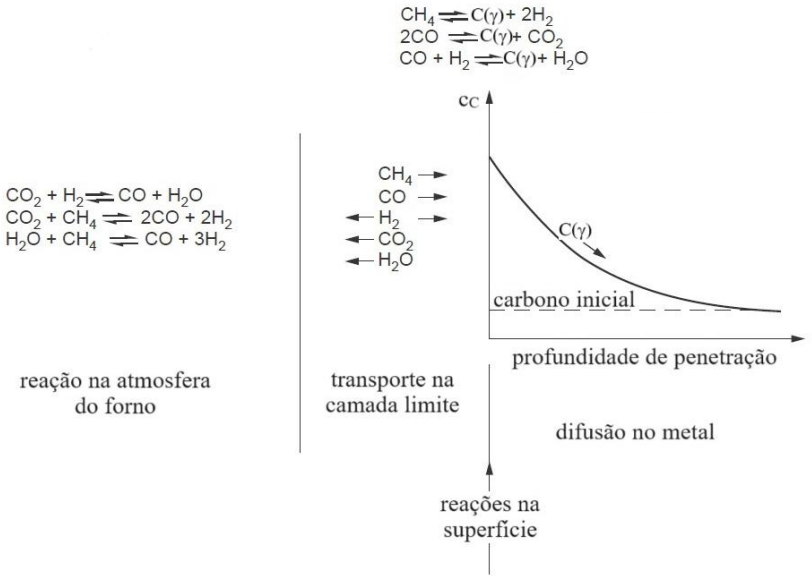


Figura 10.9- Representação esquemática das várias etapas no processo de cementação gasosa (Este diagrama é específico para a cementação gasosa). c_C – concentração de carbono. Fonte: adaptada de [8].

Os átomos de carbono que são absorvidos pela superfície difundirão para o centro do material e a profundidade de penetração do carbono dependerá da temperatura do processo e do tempo nesta temperatura. A difusão do carbono ocorrerá se existir um gradiente de concentração, que é criado por meio do uso de um aço de baixo carbono e um meio carbonetante de alto carbono.

Para avaliar os efeitos da cementação, deve-se inicialmente determinar a difusividade do carbono na austenita. Considerando apenas o efeito da temperatura sobre a difusividade, existem muitas equações, como a Equação 10.3 [9], que permitem determinar a difusividade do carbono na austenita (D).

$$D=0{,}162\exp(-137800/RT)\ \ cm^2/s \quad (10.3)$$

onde R é a constante universal dos gases ideais ($R=8{,}314 T mol^{-1}K^{-1}$) e T é a temperatura em K. Considerando a influência combinada da temperatura e da concentração de carbono sobre a

difusividade do carbono na austenita (D_{Tc}), Tibbetts [10] propôs a Equação 10.4.

$$D_{Tc}=0,47\times\exp(-1,6\times C)\times\exp[-(154660-27590\times C)/RT)] \ \ cm^2/s \qquad (10.4)$$

onde C é a % em peso de carbono na austenita, R=8,314Tmol^{-1}K^{-1} e T em K.

O perfil de concentração de carbono no aço, que resulta do processo de cementação, pode ser determinado usando a solução de van Ostrand-Dewey (Equação 10.5) para a 2ª lei de Fick, considerando que a difusividade do carbono na austenita é independente da temperatura e um sistema semi-infinito com concentração superficial de carbono constante, c_S [11].

$$c(x,t)=c_S-(c_S-c_0)\mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D\,t}}\right) \qquad (10.5)$$

onde c(x,t) é a concentração de carbono a uma dada profundidade x e no instante t, c_0 é a concentração inicial de carbono do aço, D é o coeficiente de difusão e erf(z) é a função erro de z; alguns valores específicos são: erf(0)=0, erf(∞)=1, erf(-∞)=-1, erf(0,5)≈0,5.

Esta equação pode ser usada para prever os efeitos de diversas variáveis importantes, incluindo a temperatura, tempo e a concentração de carbono na superfície da peça. Ela é válida quando a cementação ocorre à temperatura constante e para a concentração de carbono na superfície constante.

A profundidade da camada cementada (x_p) pode ser estimada usando a Equação 10.5, considerando que a concentração de carbono é a média aritmética de c_0 e c_S. O valor de x_p (Equação 10.6) é uma função do tempo e da temperatura, pois D=D(T). O aumento da temperatura ou do tempo de cementação acarreta um aumento na profundidade da camada cementada (Figura 10.10).

$$x_p\approx\sqrt{D\,t} \qquad (10.6)$$

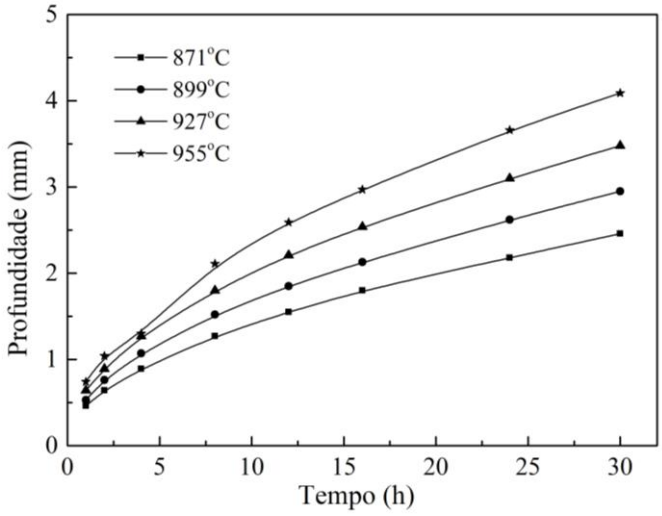


Figura 10.10- Efeito do tempo de processo sobre a profundidade da camada cementada em várias temperaturas. Fonte: dados de [6].

A profundidade da camada cementada produzida em um tratamento de cementação é determinada pela difusão do carbono da superfície para o interior da peça de aço. Na Figura 10.11 são mostrados perfis de difusão do carbono calculados para um aço carbono, com concentração inicial e carbono de 0,2%, cementado a 925ºC para tempos de 2h a 16h, usando as Equações 10.3 e 10.5.

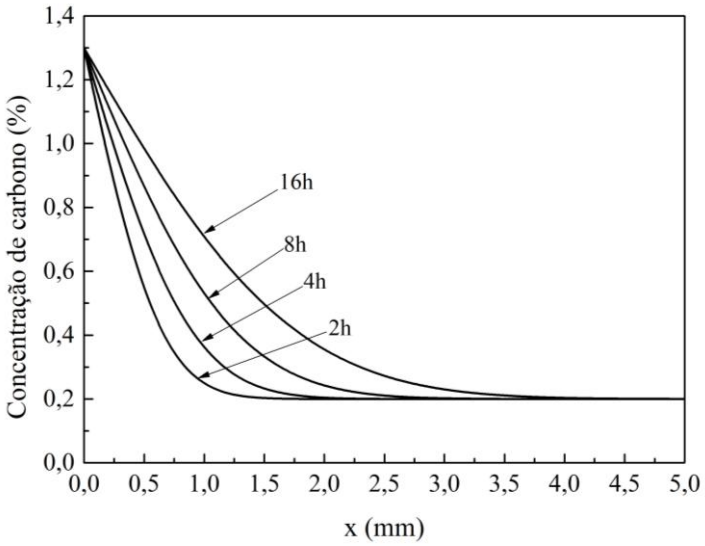


Figura 10.11- Concentração do carbono em uma liga Fe-0,2%C em função da distância calculada para diferentes tempos de cementação a 925ºC, supondo que o coeficiente de difusão é independente da concentração de carbono. Fonte: autor.

b) Cementação sólida ou em caixa

Processo

A cementação sólida é um processo em que o monóxido de carbono, produzido de um composto sólido, se decompõe na superfície da peça em carbono que é absorvido pelo aço (carbono nascente) e dióxido de carbono (Equação 10.1).

Na cementação sólida, as peças de aço são colocadas em caixas metálicas resistentes ao calor na presença de uma mistura sólida carbonetante. A mistura carbonetante é usualmente composta de ~80% carvão granular (vegetal e/ou coque) e de ~20% de substância ativadora ou catalizadora, normalmente carbonato de bário ($BaCO_3$) com pequenas adições de carbonato de cálcio ($CaCO_3$) e sódio (Na_2CO_3) [2,7]. Geralmente, essa mistura está na forma de pó fino, aumentando assim a superfície específica e a reatividade. Em práticas industriais, geralmente o fundo da caixa é forrado com a mistura carbonetante que é então bem compactada. A peça a ser tratada é posicionada sobre esta camada. Em seguida, se cobre a peça com outra camada da mistura e uma nova compactação é feita. É fundamental que o pó tenha um contato eficiente com a superfície da peça. A porosidade excessiva é prejudicial. Em alguns casos, óleo de alcatrão é adicionado à mistura com objetivo de reduzir a porosidade e melhorar o contato entre

o meio cementante (carbonetante) e a superfície da peça. A caixa contendo as peças e o meio cementante são usualmente aquecidos em um forno entre 920 e 940ºC, por um intervalo de tempo específico, que depende da profundidade de cementação desejada. Geralmente, o tempo de cementação varia de 6 a 8h e a profundidade cementada varia de 1 a 2mm [2,6,7]. Um esquema do processo é mostrado na Figura 10.10. Terminada a operação, a caixa é retirada do forno e resfriada ao ar.

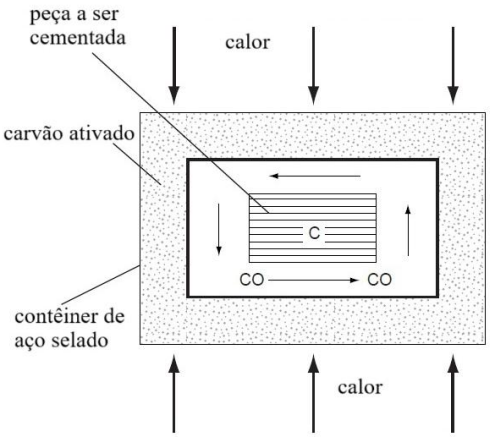


Figura 10.12- Esquema do processo de cementação em caixa. C é o carbono na superfície da peça; CO é o gás monóxido de carbono que está circulando em torno da peça. Fonte: adaptada de [6].

O agente cementante básico é o carvão, mas a função de cementação é exercida pelo monóxido de carbono que, a temperaturas elevadas do processo, se forma pela decomposição do carvão, sendo a função do ativador aumentar a taxa de formação de CO.

Reações químicas básicas [12]

Existe sempre ar presente na caixa de cementação e, na temperatura de cementação, o oxigênio do ar reage com o carbono do meio cementante ($C_{carvão}$) para produzir CO_2 (Equação 10.7). O CO_2 reage com o carbono do meio cementante para produzir CO (Equação 10.8).

$$C_{carvão}+O_2 \rightarrow CO_2 \quad (10.7)$$

$$CO_2+C_{carvão} \rightarrow CO \quad (10.8)$$

O CO é o portador de carbono que, quando entra em contato com o aço austenítico, dissolve-se na austenita (Equação 10.9) e difunde-se para o interior da peça.

$$2CO \leftrightarrow C(\gamma)+CO_2 \quad (10.9)$$

onde C(γ) é o carbono em solução sólida introduzido na austenita (carbono absorvido pela superfície da peça de aço).

O ativador, $BaCO_3$, na mistura cementante decompõe-se à temperatura de cementação para produzir CO_2 (Equação 10.10). Isso assegura bastante suprimento de CO_2 para a reação na

Equação 10.8 continuar e, assim, bastante suprimento de CO para a reação na Equação 10.9. O ciclo das reações se repete uma vez que considerando a pressão parcial de CO_2 na caixa, continuamente parte do óxido de bário se transforma novamente em carbonato que, mais tarde, voltará a se decompor em óxido e CO_2.

$$BaCO_3 \rightarrow BaO + CO_2 \qquad (10.10)$$

Vantagens e desvantagens do processo [6,7]

As principais vantagens do processo de cementação em caixa são: - pode-se utilizar uma grande variedade de fornos e não precisa de atmosfera controlada; - é adequado para resfriamento lento da peça da temperatura de austenitização, que é um procedimento vantajoso para peças que serão usinadas após a cementação, antes da têmpera para o endurecimento; - os compostos cementantes dão bom suporte às peças, ajudando a evitar empenamento em altas temperaturas.

As principais desvantagens do processo de cementação em caixa são: - não é indicado para camadas finas, pois a camada cementada é irregular; - difícil controle do carbono na superfície, havendo considerável risco de cementação excessiva, inclusive a formação de cementita em rede, que causa trincas na têmpera e no acabamento superficial; - não é recomendado para têmpera direta após a cementação, devido à dificuldade de desempacotar as peças; - as taxas de aquecimento e resfriamento são mais lentas, devido à inercia térmica da caixa e do meio carbonetante; - o processo representa problemas ambientais associados ao descarte de compostos carbonetantes contendo bário.

A Figura 10.13 apresenta uma macrografia e micrografias ópticas de uma amostra de aço SAE 1015 após cementação sólida em caixa usando carvão vegetal como fonte cementante. Essa amostra foi cementada a 950°C por 8h e, em seguida, resfriada lentamente (recozida). Na Figura 10.13a é possível observar um anel superficial que reflete a luz de forma distinta. Essa região consiste na região enriquecida em carbono, onde a fração de perlita (Figura 10.13c) é maior do que na região central (Figura 10.13d), onde se observa uma microestrutura recozida constituída de ferrita + perlita).

c) Cementação gasosa

Processo

O processo de cementação gasosa ou cementação em atmosfera gasosa é o mais utilizado e difundido no meio tecnológico, onde a peça é aquecida para a temperatura de austenitização e exposta a uma atmosfera reativa rica em carbono em um forno fechado e à pressão atmosférica.

A fonte de carbono é a atmosfera do forno rica em carbono produzido a partir de hidrocarbonetos gasosos, tais como: metano (CH_4), propano (C_3H_8) e butano (C_4H_{10}) [6,7,12]. Esse processo é comumente utilizado na indústria automotiva e aeronáutica para o endurecimento da camada superficial de peças, como engrenagens, eixos etc. A cementação gasosa é usualmente realizada na faixa de temperatura de 870 a 950ºC e a profundidade da camada cementada comumente varia de 0,5 a 2,0mm, dependendo do tempo, temperatura e da concentração de carbono na superfície da peça (potencial de carbono no forno) (Figura 10.14). Uma profundidade da camada cementada de até 1mm é usualmente obtida após 1h de permanência a 900ºC.

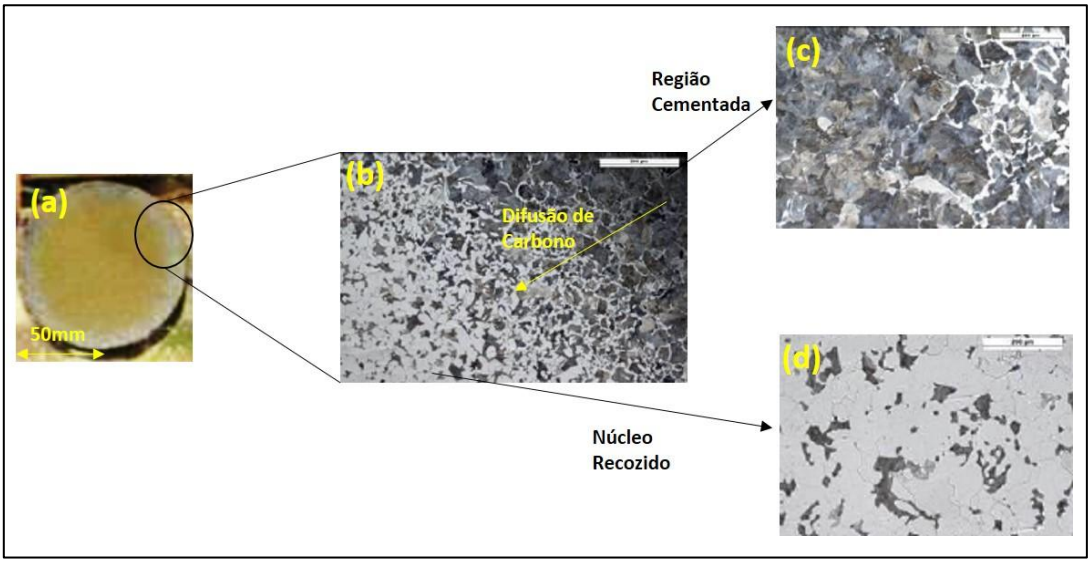


Figura 10.13-Macrografia e micrografias de uma amostra de aço SAE 1015 cementada: a) macrografia; b) micrografia da região de transição; c) micrografia da região cementada e recozida ilustrando uma microestrutura majoritariamente perlítica; d) micrografia da região central recozida ilustrando uma microestrutura ferrita + perlita. Fonte: autor.

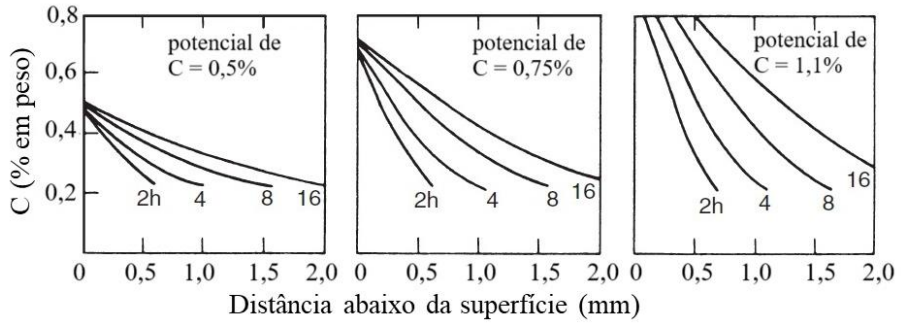


Figura 10.14- Gradientes de concentração de carbono em um aço SAE 1022 cementado a 920ºC em um gás cementante que produziu os potenciais de carbono indicados. Fonte: adaptada de [6].

Atmosferas cementantes controladas são produzidas pela mistura de um gás veículo com o gás cementante que age como fonte de carbono. No gás cementante, a quantidade de carbono disponível é muito maior que a necessária para absorção, que resulta na precipitação de carbono

como uma fuligem na superfície da peça e nas paredes do forno. Assim, na cementação em meio gasoso, o gás cementante é diluído por um gás veículo (gás endotérmico) antes de entrar no forno de cementação, para evitar a formação de fuligem.

O gás veículo é normalmente produzido pela queima controlada de CH_4 ou outro gás de hidrocarboneto em ar (Equação 10.11) e resulta em um gás veículo endotérmico contendo: 39 a 40% de N_2 (nitrogênio do ar), 20 a 21% de CO, 38 a 39% de H_2 e pequenas quantidades de CO_2 e H_2O [12,13]. A atmosfera rica em carbono resulta de um gás endotérmico enriquecido com CH_4 ou C_3H_8. A relação do gás endotérmico para o gás de hidrocarboneto varia de 8:1 a 30:1, dependo da concentração de carbono desejada na superfície da peça, da temperatura de cementação e de outros fatores [7,12].

$$CH_4 + O_2(\text{ar}) \rightarrow 2CO + 4H_2 \qquad (10.11)$$

Atmosferas da cementação gasosa e reações químicas

Na discussão sobre as atmosferas de cementação, considera-se que a atmosfera consiste no gás veículo endotérmico enriquecido pela adição de CH_4. Dos principais constituintes da atmosfera (N_2, CO, H_2, CH_4, CO_2 e H_2O), CO e CH_4 são fontes de carbono e o N_2 é inerte, agindo apenas como diluente.

Do ponto de vista termodinâmico, a formação da atmosfera carbonetante é um processo complexo, envolvendo reações químicas simultâneas de vários gases entre si e a superfície da peça de aço. Das várias reações químicas que ocorrem, três reações são importantes e determinam a taxa de transferência de carbono da atmosfera do gás carbonetante para a superfície do aço (Equações 10.12, 10.13 e 10.14) [14,15]. Os gases CO e CH_4 são carbonetantes, enquanto H_2, H_2O e CO_2 são agentes descarbonetantes. As reações químicas nas Equações 10.12 e 10.14 são as mais importantes para transferir carbono para a superfície da peça de aço e a reação na Equação 10.13 tem uma contribuição menor.

$$2CO \leftrightarrow C(\gamma) + CO_2 \qquad (10.12)$$

$$CH_4 \leftrightarrow C(\gamma) + 2H_2 \qquad (10.13)$$

$$CO + H_2 \leftrightarrow C(\gamma) + H_2O \qquad (10.14)$$

onde $C(\gamma)$ é o carbono em solução sólida introduzido na austenita. Embora a reação na Equação 10.12 seja comumente usada para calcular o potencial de carbono de uma atmosfera, a reação na Equação 10.14 domina a taxa de cementação [13,16].

O **potencial de carbono** de uma atmosfera, a uma temperatura específica, é definido como a concentração de carbono que uma peça de ferro puro (% em peso) alcançará quando em equilíbrio termodinâmico com a atmosfera gasosa [12]. Esse equilíbrio é estabilizado quando o

potencial químico de carbono na atmosfera gasosa e na superfície da peça são iguais. O potencial de carbono do gás veículo, sem o enriquecimento com gás de hidrocarboneto, não é suficiente para produzir cementação significante somente pela decomposição do gás CO nas temperaturas típicas de cementação. O enriquecimento com gás de hidrocarboneto aumenta o potencial de carbono do gás veículo endotérmico e fornece um meio de controlar a atmosfera carbonetante.

Supondo que o gás de hidrocarboneto seja o CH_4, o propósito do gás de hidrocarboneto é regenerar os gases CO e H_2 pela redução dos agentes descarbonetantes CO_2 e H_2O [12,15], cujas reações estão expressas nas Equações 10.15 e 10.16, direcionando para a direita as reações com os gases carbonetantes (Equações 10.12 e 10.14).

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow 2CO + 3H_2 \tag{10.15}$$

$$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2 \tag{10.16}$$

Após um dado potencial de carbono ser estabelecido, a profundidade da camada cementada produzida em um tratamento de cementação é determinada pela difusão do carbono da superfície para o interior da peça de aço, que é dependente do tempo.

De acordo com Harvey [17], a reação química reversível na Equação 10.12 é uma importante reação de decomposição do CO em C(γ), que é introduzido na austenita, e CO_2. No equilíbrio, uma razão CO/CO_2 tem um certo potencial de carbono ou mantém um certo nível de carbono na austenita. A uma dada temperatura, a relação entre os componentes gasosos e o carbono em solução na austenita é dada pela constante de equilíbrio K_1 (Equação 10.17).

$$2CO \leftrightarrow C(\gamma) + CO_2 \quad \rightarrow \quad K_1 = \frac{a_C\, P_{CO_2}}{(P_{CO})^2} \tag{10.17}$$

$$a_C = \frac{K_1 (P_{CO})^2}{P_{CO_2}} \tag{10.18}$$

onde P_{CO} e P_{CO_2} são as pressões parciais de CO e CO_2, respectivamente, e a_C é a atividade do carbono. A constante de equilíbrio é uma função da temperatura, cujo valor pode ser determinado da Equação 10.19 [18].

$$\log(K_1) = +\frac{8918}{T} - 9{,}1148 \tag{10.19}$$

onde T é a temperatura do forno em K.

A atividade do carbono está relacionada com a concentração de carbono na austenita na superfície da peça, em % em peso (c_S), de acordo com a Equação 10.20 [19].

$$\ln(a_C) = \ln(y_C) + \frac{(9167\, y_C + 5093)}{T} - 1{,}867 \tag{10.20}$$

onde $y_C = 4{,}65\ c_S/(100-c_S)$, T é a temperatura do forno em K e y_C é a razão entre a fração molar do carbono e a fração molar do ferro.

Combinando as Equações 10.18, 10.19 e 10.20 tem-se uma relação entre o potencial de carbono (concentração de carbono de equilíbrio na austenita) e os teores de CO e CO_2, válida em condições de equilíbrio. Se a quantidade de CO na atmosfera do forno excede a pressão parcial necessária para manter uma dada concentração de carbono, a direção da reação na Equação 10.12 é para a direita e a **cementação** ocorrerá. Se a pressão parcial de CO_2 na atmosfera do forno é muito alta em relação à quantidade de CO, a direção da reação na Equação 10.12 é para a esquerda e ocorrerá a **descarbonetação**.

Para o cálculo do potencial de carbono são necessários os valores da temperatura do forno e dos teores de CO e CO_2 na atmosfera de cementação. As quantidades ou teores de CO e CO_2 podem ser medidas por técnicas analíticas, como a espectroscopia no infravermelho [19]. No caso de um gás endotérmico, os teores de monóxido de carbono e de hidrogênio são conhecidos a partir da configuração do gerador ou da proporção da mistura nitrogênio-metanol utilizada. Como eles permanecem praticamente constantes durante todo o ciclo do processo, não há necessidade real de uma análise contínua da atmosfera do forno em relação ao CO e H_2. Assim, para uma dada temperatura e teor de CO conhecido, é suficiente medir o teor de CO_2 para se determinar o potencial de carbono [6,15].

Na Figura 10.15 são mostradas curvas relacionando os teores de CO e CO_2 necessários para manter várias concentrações de carbono na superfície da peça à temperatura de 975ºC. Observa-se que teores muito maiores de CO do que CO_2 são necessários para a cementação, especialmente para concentrações mais altas de carbono na superfície.

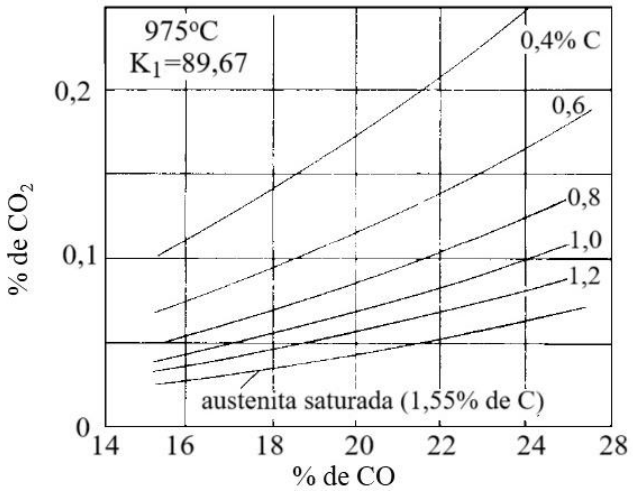


Figura 10.15- Teores de equilíbrio de CO e CO_2 necessários para manter várias concentrações de carbono na superfície a 975ºC em aços carbono e aços de baixa liga. Fonte: adaptada de [20].

O potencial de carbono também pode ser calculado por meio do **teor de vapor d'água** (ponto de orvalho). A reação química na Equação 10.14 é uma importante reação de cementação, onde o monóxido de carbono reage com hidrogênio liberando carbono para o aço e vapor d'água para a atmosfera do forno.

$$CO + H_2 \leftrightarrow C(\gamma) + H_2O \tag{10.14}$$

A taxa desta reação é muito alta à temperatura normal de cementação [13,16]. Portanto, a reação rapidamente alcança o equilíbrio e os dados da constante de equilíbrio, K_2, podem ser usados para calcular a atividade do carbono atmosfera do gás no equilíbrio (Equação 10.21).

$$a_C = \frac{K_2 P_{CO} P_{H_2}}{P_{H_2O}} \tag{10.21}$$

onde P_{CO}, P_{H_2} e P_{H_2O} são as pressões parciais de CO, H_2 e H_2O, respectivamente, e a_C é a atividade do carbono. A constante de equilíbrio é uma função da temperatura, cujo valor pode ser determinado da Equação 10.22 [18].

$$\log(K_2) = +\frac{7100}{T} - 7{,}496 \tag{10.22}$$

onde T é temperatura do forno em K.

Para uma atmosfera com valores de CO e H_2 conhecidos, o potencial de carbono depende da quantidade de vapor d'água na atmosfera e da temperatura do forno. A pressão parcial do vapor d'água está relacionada com o ponto de orvalho (T_p em ^oC), de acordo com Equação 10.23.

$$T_p(°C) = -273 - \frac{5422{,}18}{\ln\left(P_{H_2O}\right) - 14{,}7316} \tag{10.23}$$

As Equações 10.20, 10.21, 10.22 e 10.23 podem ser combinadas para produzir relações entre o ponto de orvalho e o potencial de carbono.

O ponto de orvalho é definido como temperatura na qual o vapor d'água presente em uma atmosfera passa ao estado líquido na forma de pequenas gotas por meio da condensação. O potencial de carbono como uma função do ponto de orvalho e temperatura, para uma atmosfera do forno com 20% de CO e 40% de H_2, é mostrado graficamente na Figura 10.16. O ponto de orvalho na atmosfera do forno pode ser medido por meio de sondas de carbono e analisadores de infravermelhos. A obtenção de concentrações superficiais de carbono na faixa de 0,8 a 1,0%, usando gás veículo de natureza endotérmica, exige que o ponto de orvalho desse gás se situe comumente entre -1 a -12^{o}C.

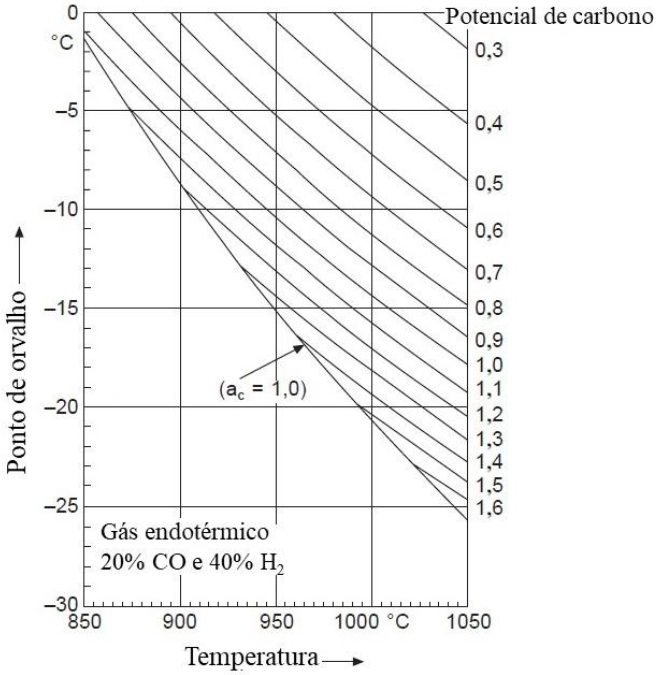


Figura 10.16- Potencial de carbono como uma função do ponto de orvalho e temperatura, para uma atmosfera do forno com 20% de CO e 40% de H_2. Fonte: adaptada de [13].

Diferente dos analisadores convencionais utilizando ponto de orvalho e infravermelho, que requerem uma amostra da atmosfera do forno, a **sonda de oxigênio de zircônia** pode ser colocada na câmara do forno, de modo similar a um termopar, para a medida da pressão parcial de oxigênio na atmosfera do forno. O potencial de oxigênio (ou pressão parcial de oxigênio) está relacionado ao potencial de carbono pela reação na Equação 10.24.

$$CO \leftrightarrow C(\gamma) + \frac{1}{2}O_2 \tag{10.24}$$

A Equação 10.25 estabelece a relação entre a atividade do carbono e o potencial de oxigênio (P_{O_2}), onde K_3 é a constante de equilíbrio. Em atmosferas de cementação, a pressão parcial de oxigênio varia de aproximadamente 10^{-19} a 10^{-25}atm (10^{-14} a 10^{-20}Pa) [6].

$$a_C = \frac{K_3 P_{CO}}{\left(P_{O_2}\right)^{1/2}} \tag{10.25}$$

A constante de equilíbrio pode ser determinada da Equação 10.26 [18].

$$\log(K_3) = +\frac{5927}{T} - 4{,}545 \tag{10.26}$$

onde T é temperatura do forno em K.

A voltagem de saída (V_s) de um sensor de oxigênio de zircônia, usando ar como um gás de referência, é uma função da temperatura absoluta e do potencial de oxigênio, de acordo com a Equação 10.27 [6].

$$V_s = 0{,}000049593 \times T \times \log\left(\frac{P_{O_2}}{0{,}209}\right) \qquad (10.27)$$

onde V_s é dado em volts e P_{O_2} em atm. Combinando as Equações 10.20, 10.25, 10.26 e 10.27 produz-se uma relação entre o potencial de carbono e a voltagem de saída da sonda de oxigênio. Essa relação é mostrada na Figura 10.17 para uma atmosfera contendo 20% de CO e 40% de H_2.

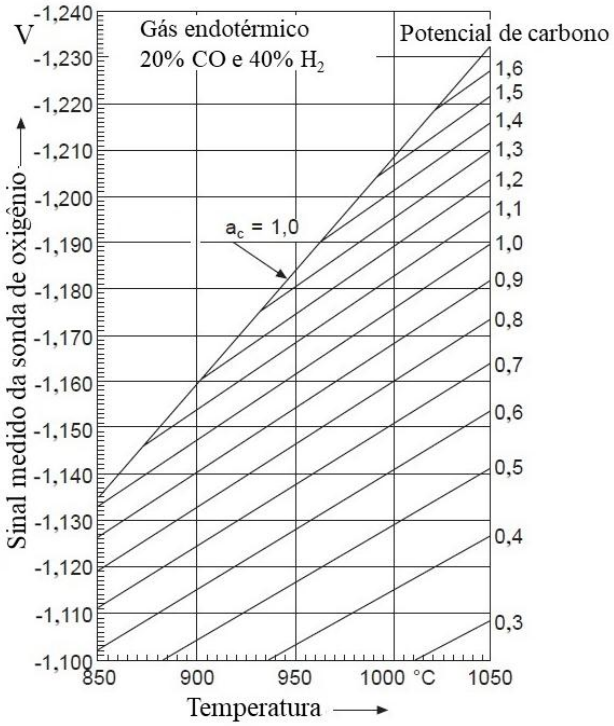


Figura 10.17- Potencial de carbono como uma função da pressão parcial de oxigênio (voltagem da sonda de oxigênio) e temperatura, para uma atmosfera do forno com 20% de CO e 40% de H_2. Fonte: adaptada de [13].

Vantagens e desvantagens da cementação gasosa [13]

A cementação gasosa, quando comparada com a cementação sólida, tem algumas vantagens: - o processo é mais limpo, mais rápido (menor tempo para atingir a temperatura de cementação) e a profundidade da camada cementada é mais uniforme; - permite um melhor controle da concentração de carbono na camada cementada pela variação da composição do gás carbonetante; - facilidade na cementação de peças de formato complexo; - possibilita o endurecimento por têmpera direta da temperatura de cementação.

As desvantagens da cementação gasosa são: - um gerador de gás é requerido para produzir o gás veículo; - a cementação parcial de uma peça não pode ser desenvolvida, o que é possível na cementação líquida; - é um processo mais caro do que a cementação sólida e requer utilização de mão de obra com maior nível de qualificação; - o risco de acidentes graves é maior devido ao caráter explosivo dos gases utilizados.

No processo de cementação gasosa, o oxigênio está disponível no equilíbrio das pressões parciais de H_2/H_2O e CO/CO_2 nas atmosferas gasosas usadas para a cementação. Como um resultado, alguns elementos de liga em aços de cementação são oxidados pela H_2O e CO_2, especialmente o Si, Mn e Cr. Existem duas zonas de oxidação: uma camada contínua e fina (~5μm) de partículas finas dispersas e uma camada mais profunda (10 a 20μm), aparentemente formada nos contornos de grãos prévios da austenita. Uma oxidação severa pode causar uma diminuição da dureza, alterar a microestrutura superficial e resultar em um baixo desempenho dos aços cementados [20].

d) Cementação líquida ou em banho de sais

Processo

A cementação líquida é usada em peças que requerem finas camadas cementadas. Na cementação líquida, as peças a serem cementadas são imersas em banhos de sais fundidos (Figura 10.18) mantidos a temperaturas que variam de 845 a 900ºC ou de 900 a 955ºC, dependendo da composição química do aço e do tipo de sal utilizado. O banho de sal contém o agente carbonetante que introduzirá carbono no aço e a sua difusão da superfície para o interior da peça produz a camada cementada [6,13].

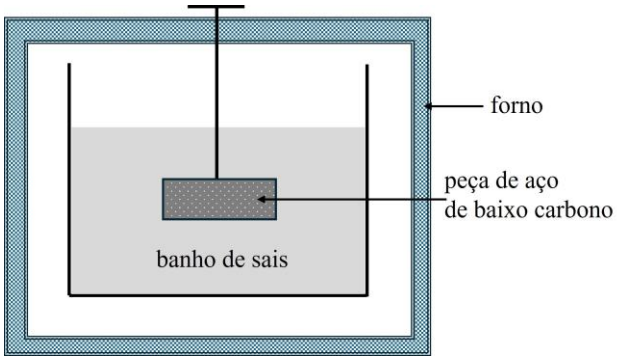


Figura 10.18- Ilustração esquemática do processo de cementação líquida. Fonte: autor.

Após a cementação líquida, deve-se evitar o resfriamento ao ar, porque a película de sal aderente às peças não as protege suficientemente da oxidação ou descarbonetação. Assim, prefere-se a têmpera direta em um meio como a salmoura ou óleo.

Os banhos de sais para cementação podem ser divididos em duas categorias: - banhos de baixa temperatura; - banhos de alta temperatura. Eles diferem com relação à temperatura de cementação, composição química e mecanismos (reações químicas) da cementação. Na Tabela 10.2 estão listas as composições químicas dos banhos de sais. A profundidade da camada cementada depende da composição do banho e principalmente da temperatura utilizada. Banhos

de baixa temperatura permitem obter camadas de 0,08 a 0,8mm e nos banhos de altas temperaturas obtém-se camadas de 0,5 a 3,0mm.

Tabela 10.2- Composições químicas de banhos de sais para cementação [21].

Constituinte	Composição química do banho (% em peso)	
	Camada de pequena espessura Baixa temperatura (845 a 900ºC)	Camada de grande espessura Alta temperatura (900 a 955ºC)
Cianeto de sódio (NaCN)	10 a 23	6 a 16
Cloreto de bário ($BaCl_2$)	0 a 40	30 a 55
Outros sais alcalinos	0 a 10	0 a 10
Cloreto de potássio (KCl)	0 a 25	0 a 20
Cloreto de sódio (NaCl)	20 a 40	0 a 20
Carbonato de sódio (Na_2CO_3)	máximo de 30	máximo de 30
Aceleradores: MnO_2, BO, NaF, SiC	0 a 5	0 a 2
Cianato de sódio (NaCNO)	máximo de 1,0	máximo de 0,5

A cementação líquida envolve um aquecimento mais rápido, devido à superior transferência de calor das soluções de sais, e o tempo do processo de cementação líquida é menor do que o da cementação gasosa. A formação da camada cementada é muito rápida, como pode ser observada na Figura 10.19.

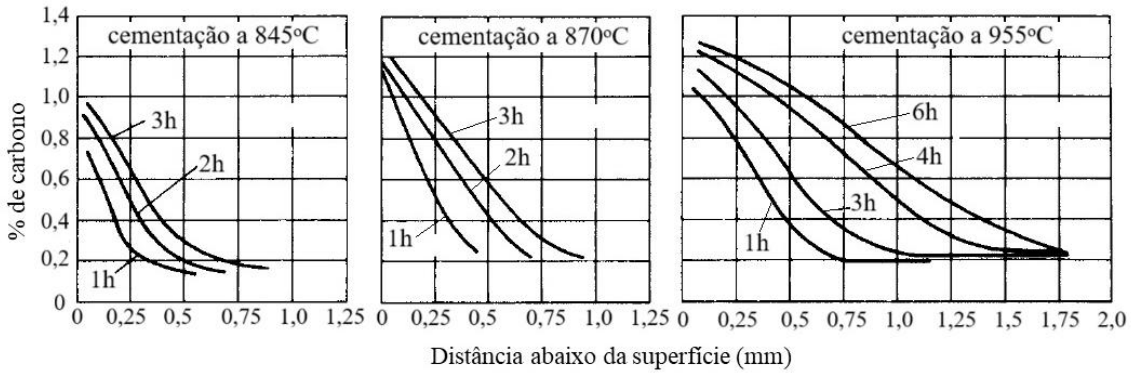


Figura 10.19- Gradientes de carbono produzidos pela cementação líquida do aço SAE 1020 em banhos de baixas temperaturas e altas temperaturas. Fonte: adaptada de [21].

A maioria dos banhos de sais de cementação contém cianeto, que introduz ambos C e N na camada cementada. A cementação líquida pode ser distinguida da cianetação (processo desenvolvido em um banho contendo alta porcentagem de cianeto de sódio) pela natureza e composição da camada produzida. As camadas produzidas na cementação líquida têm mais baixo teor de N e mais alto de C do que as camadas produzidas na cianetação. No caso de camadas cementada finas, a cementação líquida em banhos de baixa temperatura pode ser empregada em substituição a cianetação.

Reações químicas básicas [13,21,22]

Em um banho de cianeto de sódio a **baixas temperaturas** várias reações ocorrem simultaneamente, dependendo da composição química do banho, para produzir vários produtos fins ou intermediários: C, Na_2CO_3, N_2 ou N, CO, CO_2, Na_2CN_2 ou $BaCN_2$ e NaCNO. NaCN é o agente carbonetante ativo.

As principais reações químicas são:

- mudança para cianamida de sódio:

$$2NaCN \rightarrow Na_2CN_2 + C \quad (10.28)$$

- formação de cianato de sódio:

$$NaCN + O_2 \rightarrow 2NaCNO \quad \text{ou} \quad NaCN + CO_2 \rightarrow NaCNO + CO \quad (10.29)$$

- cianato de sódio produzido reage para formar:

$$NaCNO + C \rightarrow NaCN + CO \quad (10.30)$$

$$4NaCNO + 2O_2 \rightarrow 2Na_2CO_3 + 2CO + 4N \quad (10.31)$$

$$4NaCNO + 4CO_2 \rightarrow 2Na_2CO_3 + 6CO + 4N \quad (10.32)$$

- CO e C produzidos nas reações acima reagem com o Fe na superfície do aço, enriquecendo-o com carbono, que dissolvido na austenita difunde-se para o interior da peça.

$$C \rightarrow C(\gamma) \quad (10.33)$$

$$2CO \rightarrow C(\gamma) + CO_2 \quad (10.34)$$

As reações apresentadas acima para cementação em banhos de sais a baixas temperaturas (Equações 10.28 a 10.32) ocorrem também em alguma extensão nos banhos de sais em **altas temperaturas**, mas as reações principais em banhos a altas temperaturas são:

$$2NaCN + BaCl_2 \leftrightarrow 2NaCl + Ba(CN)_2 \quad (10.35)$$

$$Ba(CN)_2 \rightarrow C(\gamma) + BaCN_2 \quad (10.36)$$

A concentração superficial de carbono na peça pode ser controlada pela proporção de cianeto de sódio do banho.

Vantagens e desvantagens do processo [7,22]

As principais vantagens da cementação líquida são: - razoável controle e uniformidade da camada cementada; - proteção contra a corrosão e descarbonetação; - possibilidade de têmpera direta em água, óleo ou sais neutros; - obtenção de apreciáveis profundidades de penetração em tempo relativamente curto; - processamento simultâneo de peças com uma variedade de formas e tamanhos em um único banho; - distorção das peças é pequena.

As principais limitações da cementação líquida são: - alta toxidade dos cianetos; - alto custo

do sal de cementação; - requer sistema de exaustão; - limpeza de peças de formato complexo é difícil e problemática em sais ativados.

e) Cementação a vácuo ou a baixa pressão

A cementação a vácuo ou a baixa pressão é um processo de não equilíbrio que ocorre em um forno operando a pressões abaixo da pressão atmosférica, utilizando gases de hidrocarbonetos como doadores de carbono. O processo de cementação a vácuo consiste no aquecimento homogêneo das peças até a temperatura de austenitização e, posteriormente, na realização de ciclos de injeção de gás carbonetante e períodos de difusão do carbono [6].

O processo de cementação a vácuo proporciona uma melhor uniformidade, além de um controle mais preciso da camada cementada em relação à cementação gasosa. A profundidade da camada cementada varia entre 0,3 e 3mm, dependendo do tamanho e aplicação da peça de aço. Diferente da cementação gasosa convencional, onde a profundidade da camada cementada é produzida pelo controle do potencial de carbono, a cementação a vácuo é um processo controlado com base em dados experimentais. Os parâmetros de processo que permitem controlar a profundidade da camada cementada são: temperatura, taxa do fluxo de gás carbonetante, tempo e pressão [23].

No processo de cementação a vácuo, a alta transferência de massa de carbono para as superfícies das peças resulta em tempos de tratamentos menores comparados com a cementação gasosa convencional.

A cementação a vácuo é um processo que é realizado em 4 etapas [13,23]: - aquecimento e permanência na temperatura de cementação; - cementação ou impulso ("*boost*"), para elevar a concentração de carbono da austenita; - difusão, para que ocorra a transferência de carbono da superfície para o centro da peça; - têmpera. A segunda e terceira etapa serão repetidas várias vezes, até que seja alcançada uma profundidade especificada da camada cementada.

Na **etapa de aquecimento e permanência**, o lote de peças a serem cementadas são colocadas em um forno que é evacuado. Após a pressão atingir o valor requerido (<0,025atm≈2,5kPa), o forno é aquecido até a temperatura de cementação, usualmente na faixa de 900 a 1050ºC [6]. O tempo de permanência na temperatura de cementação deve ser suficiente para garantir a uniformidade da temperatura nas peças; tempos de permanência muito longos resulta em crescimento de grão e redução na tenacidade.

A **etapa de cementação** resulta na absorção de carbono pela austenita até o limite de solubilidade do carbono na austenita na temperatura do processo, para o aço que está sendo cementado. Essa etapa é realizada pelo preenchimento da câmara do forno a baixa pressão com

pequenas quantidades de gases de hidrocarbonetos ou mistura de gases de hidrocarbonetos (Tabela 10.3), que são a fonte de carbono. A transferência de carbono ocorre pela dissociação térmica do gás hidrocarboneto na superfície do aço, com direta absorção de carbono pela austenita, e é influenciada pela temperatura, pressão, tempo, tipo de gás, fluxo de gás e composição química do aço. As reações químicas de dissociação dos gases acetileno (C_2H_2) e propano (C_3H_8) são mostradas nas Equações 10.37 e 10.38, respectivamente [13].

$$C_2H_2 \leftrightarrow 2C(\gamma) + H_2 \quad (10.37)$$

$$C_3H_8 \leftrightarrow 3C(\gamma) + 4H_2 \quad (10.38)$$

Tabela 10.3 – Gases de hidrocarbonetos e misturas usadas na cementação a vácuo [24].

Gases	Combinações
Acetileno (C_2H_2)	100% C_2H_2
	$C_2H_2 + N_2$*
	$C_2H_2 + H_2$**
	$C_2H_2 + C_2H_4$ (etileno) + N_2***
Ciclohexano (C_6H_{12})	100% C_6H_{12}
	$C_6H_{12} + C_2H_2$
Metano (CH_4)	100% CH_4
	$CH_4 + C_3H_8$****
Propano (C_3H_8)	100% C_3H_8
	$C_3H_8 + H_2$
	$C_3H_8 + C_8H_{10}$

* diluições normais até 50% **diluição normal 7:1
***razões normais de C_2H_6:C_2H_4:N_2=3:2:1 ou 2:2:1 ***diluição normal de CH_4/C_3H_8=40/60 a 60/40

Camadas cementadas rasas, que são formadas em menos de 30min, podem ser obtidas pelo controle somente do tempo, ou seja, uma quantidade fixa de gás de hidrocarboneto é introduzida e a cementação é produzida em um intervalo de tempo predeterminado.

Apesar da redução da pressão parcial dos gases de hidrocarbonetos a valores abaixo de 0,025atm, a atividade do carbono e, portanto, o fluxo de carbono é extremamente alto, o que eleva rapidamente a concentração de carbono na superfície da peça, que alcança em poucos minutos o limite de solubilidade da austenita do respectivo aço na temperatura de cementação [13]. Após a superfície absorver suficiente carbono, o fluxo de gás é então interrompido e o excesso de gás é removido por bombas de vácuo. Neste ponto, inicia a terceira etapa do processo ou a etapa difusional, sem o fluxo de carbono para a superfície da peça.

Na **etapa de difusão** ocorre a difusão do carbono da superfície rica em carbono para o

interior da peça, resultando em uma concentração superficial de carbono mais baixa, em relação ao limite de solubilidade do carbono na austenita na temperatura de cementação. A segunda e terceira etapas serão repetidas várias vezes (vários ciclos), com variações na duração da entrada do gás e no tempo de difusão, até que seja alcançada uma profundidade especificada da camada cementada.

Na Figura 10.20 é mostrado o desenvolvimento dos perfis de carbono no processo de cementação a vácuo realizado em dois ciclos [13]. No primeiro ciclo, durante a etapa de cementação, a concentração de carbono na superfície da peça cresce rapidamente da concentração de carbono no centro da peça (c_0) para o valor alto, normalmente abaixo do limite de solubilidade na austenita na temperatura de cementação (c_{sol}). Na etapa de difusão, sem fluxo de carbono para a superfície, a concentração de carbono na superfície cai para um valor usualmente próximo à concentração de carbono final (c_S). Ciclos de cementação e difusão são repetidos sucessivamente até que sejam alcançados os valores alvos: profundidade de cementação (x_p) definida para um valor limite de concentração de carbono (c_ℓ) e a concentração de carbono superficial. A duração dos ciclos é calculada por meio de valores empíricos.

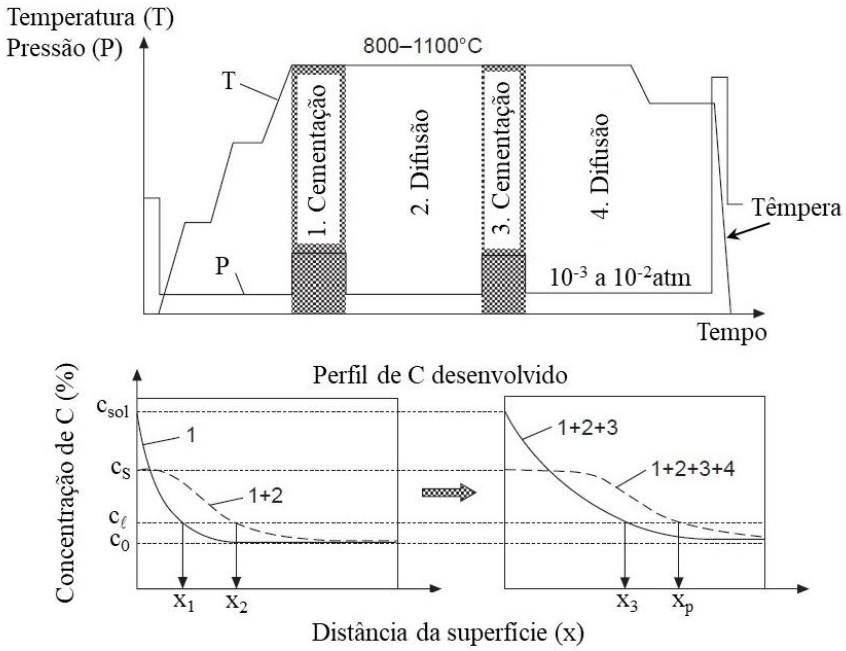


Figura 10.20- Ilustração esquemática dos ciclos da cementação a baixa pressão e o respectivo perfil de carbono desenvolvido. Fonte: adaptada de [13].

A **etapa de têmpera** é a quarta do processo de cementação a vácuo. Se a etapa de reaquecimento não vai ser empregada e/ou nenhuma usinagem da peça é requerida, o aço é diretamente temperado em óleo (normalmente sob baixa pressão de N_2) ou em gás (mistura de N_2 e He) a alta pressão (~20atm≈2MPa). A têmpera pode ser iniciada da temperatura de

cementação ou de uma temperatura mais baixa. Ao se considerar que a superfície foi enriquecida em carbono e isso implicará na diminuição de Ac_3, diminuir ligeiramente a temperatura antes da têmpera suaviza o gradiente térmico durante o resfriamento, diminuindo a probabilidade de ocorrência de trincas ou empenamento.

O processo de cementação a vácuo garante uma boa repetibilidade em razão do melhor controle e estabilização dos parâmetros do processo, bem como uma uniformidade da profundidade de cementação e flexibilidade de processo. Uma vantagem qualitativa é a eliminação da oxidação superficial, obtida por meio da ausência de oxigênio no processo, resultando em um aumento na resistência à fadiga e diminuindo as chances de ocorrência de fragilização intergranular de forma geral. Adicionalmente, após o processo as peças saem limpas e sem fuligem, eliminando dessa forma operação intermediária de lavagem delas.

f) Cementação sob plasma

A cementação sob plasma ou cementação iônica, bem como a cementação a vácuo, representam o estado da arte dos processos de cementação, pois ambos os processos oferecem benefícios metalúrgicos e ambientais comprovados em relação à cementação gasosa, líquida e sólida, apesar da cementação gasosa ser um dos processos mais utilizados. A cementação sob plasma é basicamente um processo a vácuo que usa a tecnologia de descarga luminescente para introduzir íons de carbono à superfície do aço, para subsequente difusão do carbono da superfície para o centro da peça [25,26].

Plasma é uma mistura de gases gerada eletricamente e consiste em partículas carregadas (íons) positivamente e negativamente, bem como de espécies neutras e elétrons, com carga elétrica total nula [27]. Na cementação sob plasma, a peça a ser cementada funciona como catodo e uma diferença de potencial (500 a 1000V – voltagem pulsada) entre o catodo e o anodo (parede da câmara) é aplicada para suportar uma descarga luminescente estável em uma atmosfera contendo o gás de hidrocarboneto (CH_4 ou C_3H_8) a baixa pressão (0,002 a 0,027atm ou 0,2 a 2,7kPa) [6,27].

Na Figura 10.21 é mostrado esquematicamente um forno (câmara) de cementação sob plasma. O processo inicia com a evacuação do forno e o aquecimento do lote de peças até a temperatura de cementação de 850 a 1050ºC. Na última etapa do aquecimento (Figura 10.22) inicia-se o processo de bombardeamento ("*sputtering*" - ejeção de átomos da superfície da peça devido às repetitivas colisões entre átomos provocadas pelo impacto iônico) com gás argônio ou hidrogênio, usando o plasma para limpar a superfície da peça. Depois disso, o processo de plasma começa com o gás de hidrocarboneto. Os íons carregados positivamente, do tipo

CH_i^{+n} (i=0,1,2,3), aceleram em direção à peça (catodo) e introduz carbono na sua superfície, enquanto os elétrons aceleram para o anodo [12]. Após um período calculado a partir da transferência média de carbono para a superfície da peça, o forno é novamente evacuado e mantido a baixa pressão até que a concentração de carbono na superfície caia a aproximadamente para 0,6%, devido à difusão do carbono para o interior da peça. Ciclos de cementação e difusão são repetidos sucessivamente até que seja alcançado o valor alvo: profundidade de cementação definida para um valor limite de concentração de carbono. A têmpera pode ser iniciada a partir da temperatura de cementação ou de uma temperatura mais baixa, seguindo o mesmo princípio explicado na seção anterior.

O potencial de carbono efetivo do plasma, a rápida transferência do carbono para a superfície e o alto gradiente químico superficial contribuem para as altas taxas de cementação no processo de cementação sob plasma [28].

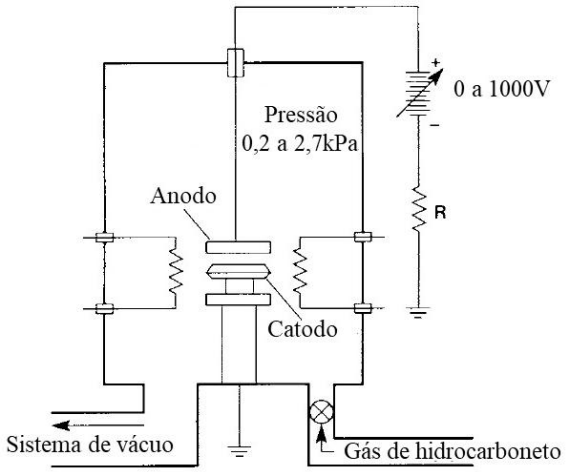


Figura 10.21- Ilustração esquemática do forno de cementação sob plasma. Fonte: adaptada de [6].

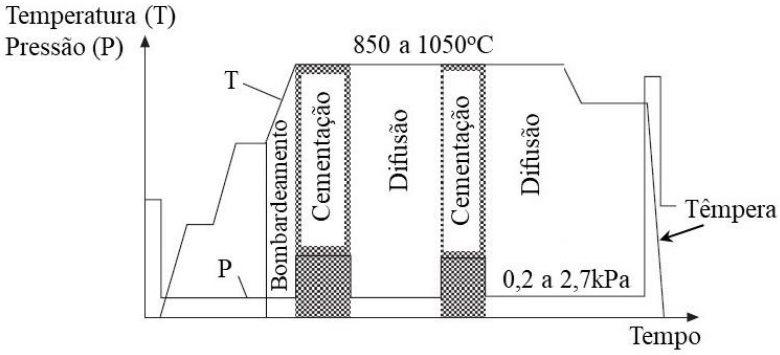


Figura 10.22- Ilustração esquemática ciclos da cementação sob plasma. Fonte: adaptada de [27].

Na cementação sob plasma, o bombardeamento iônico eleva a concentração de defeitos pontuais na superfície e, como consequência, o carbono é rapidamente introduzido na camada superficial da peça, elevando a concentração superficial por meio de uma solução sólida de

carbono na austenita. Por isso, a cementação sob plasma é capaz de transportar carbono para a superfície da peça mais rápido do que os processos de cementação a vácuo ou gasosa [28]. Isso pode ser visualizado na Figura 10.23a, por meio da comparação de perfis de concentração de carbono obtidos após 15min de cementação do ferro puro a 950°C. Na Figura 10.23b é mostrado que a saturação de carbono na superfície é estabelecida mais rapidamente no processo de cementação sob plasma.

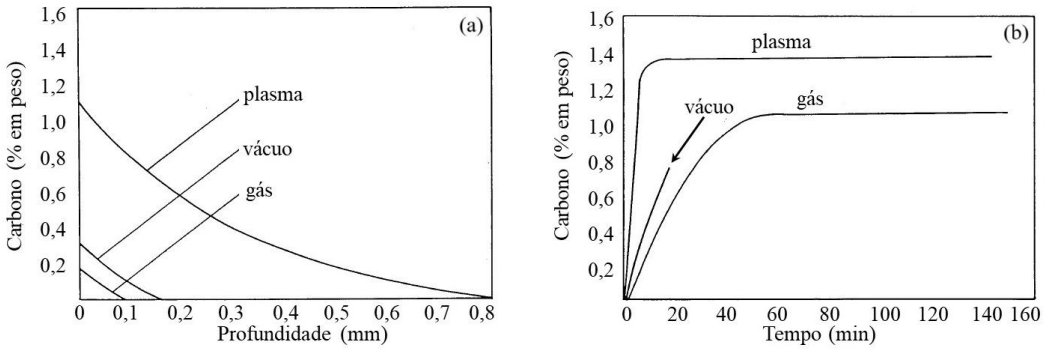


Figura 10.23- a) Perfis de carbono após 15min de cementação no Fe puro a 950ºC; b) evolução da concentração de carbono superficial em função do tempo de tratamento. Fonte: adaptada de [28].

Dentre as principais vantagens da cementação sob plasma, alguns autores descrevem [6,12,28]:

- ✓ camadas cementadas mais uniformes e com melhores propriedades metalúrgicas: características inerentes a descarga de plasma e as condições de vácuo utilizadas dificultam a oxidação da superfície e auxiliam na produção de camada cementadas mais uniformes;
- ✓ devido à rápida taxa de cementação e ao tratamento em temperatura relativamente baixa/curto tempo, não é observado crescimento de grão e as tensões residuais são muito pequenas;
- ✓ consumo de gás é muito menor do que na cementação gasosa convencional.

A principal desvantagem do método está no custo de aquisição e manutenção do aparato necessário para a sua execução. Por requerer mão de obra com maior nível de qualificação, o custo com pessoal também tende a ser maior do que os demais métodos.

g) Tratamentos térmicos após a cementação

De forma geral, devido às temperaturas relativamente elevadas utilizadas na cementação (850 a 1050ºC) e ao longo tempo de processo, pode ocorrer o crescimento de grão através da

seção transversal da peça. Portanto, na maioria dos casos, as peças de aço requerem um tratamento térmico específico após a cementação, cujos objetivos são: - alcançar alta dureza superficial; - refinar a estrutura de grãos do núcleo e da camada cementada; - quebrar a rede de carbonetos na camada cementada que pode ser formada devido à alta concentração de carbono (~1,0%); - tornar o gradiente de carbono mais suave entre a superfície e o centro para evitar problemas relacionados a fadiga de contato [2].

Os aços depois de submetidos à cementação devem ser temperados para que a martensita se forme na superfície da peça, resultando em alta dureza superficial e elevada resistência ao desgaste, mantendo o núcleo da peça tenaz. Após a cementação o aço apresenta duas regiões distintas: - uma superfície de alto carbono (0,8 a 1,0%) com alta temperabilidade, cuja temperatura crítica para a austenitização tende a ser Ac_1; - núcleo de baixo carbono (0,1 a 0,25%C), cuja temperatura crítica para a completa austenitização é Ac_3. Entre as duas regiões há uma zona de transição gradual.

Quatro tratamentos térmicos após a cementação serão descritos [3,12,22]: - têmpera simples sem refinamento da estrutura do núcleo; - têmpera simples com refinamento da estrutura do núcleo; - têmpera dupla; - têmpera direta.

Têmpera simples sem refinamento da estrutura do núcleo - Tratamento A

As peças cementadas são resfriadas ao ar da temperatura de cementação até a temperatura ambiente. A seguir são aquecidas para uma temperatura acima da temperatura Ac_1 da camada cementada (750 a 780ºC) e temperadas em água, óleo ou banho de sais (Figura 10.24; tratamento A). A camada externa da peça será endurecida e o núcleo será parcialmente refinado, com redução da distorção devido à baixa temperatura de aquecimento. É um processo mais adequado para peças de formato complexo. Após a têmpera, a peça é revenida a baixa temperatura, 150 a 180ºC, para alívio de tensões.

Têmpera simples com refinamento da estrutura do núcleo - Tratamento B

Neste processo, após a cementação, as peças são resfriadas ao ar até a temperatura ambiente. Elas são aquecidas para uma temperatura acima da temperatura Ac_3 do núcleo (880 a 900ºC), permitindo o refino da estrutura de grãos do núcleo (Figura 10.24; tratamento B) que, ao ser temperado, endurecerá (estrutura ferrítica refinada, aumento da fração de constituintes como perlita e/ou bainita) e adquirirá excelente combinação de resistência mecânica e ductilidade. Entretanto, a camada cementada terá uma estrutura de grãos grosseiros, devido à temperatura de aquecimento ser muito maior que a sua temperatura crítica, de modo que o

tratamento é mais indicado para aços com granulação originalmente fina. Ele tem sido utilizado para engrenagens de automóveis. Em aços de alto teor de elementos de liga, este tratamento favorece a formação de austenita retida, o que pode resultar em uma pequena redução da dureza da camada cementada. Após a têmpera, a peça é revenida a baixa temperatura, 150 a 180ºC, para alívio de tensões.

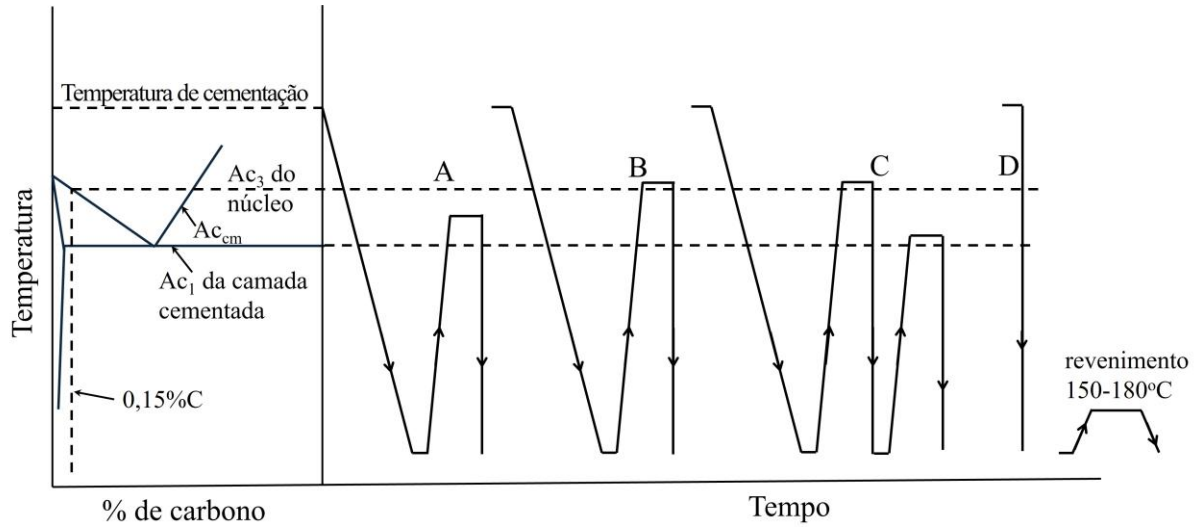


Figura 10.24- Representação esquemática de tratamentos térmicos após a cementação. Fonte: autor.

Têmpera dupla - Tratamento C

Neste processo, a primeira têmpera é realizada de uma temperatura acima da temperatura Ac_3 do núcleo (880 a 900ºC), permitindo o refino da estrutura de grãos do núcleo (Figura 10.24; tratamento C). Esse aquecimento também dissolverá a rede de cementita na camada cementada que não reaparecerá na têmpera, assim como suavizará o gradiente de carbono na transição superfície-centro. A segunda têmpera é realizada de uma temperatura entre 750 e 780ºC, acima da temperatura Ac_1 da camada cementada, para refinar a sua estrutura de grãos grosseiros e reduzir a quantidade de austenita retida. O tratamento é completado com o revenimento da peça a baixa temperatura, 150 a 180ºC, para alívio de tensões. O tratamento é indicado para aços de granulação originalmente grosseira.

Têmpera direta - Tratamento D

Muitas peças cementadas são temperadas diretamente da temperatura de cementação ou de uma temperatura um pouco menor, exceto para a cementação sólida. A têmpera pode ser feita em água, óleo ou em banho de martêmpera (minimizar distorções), dependendo do tipo de aço utilizado. A têmpera direta da temperatura de cementação resulta no endurecimento da camada

cementada e do núcleo da peça, no entanto, esse processo favorece a retenção de austenita e pode resultar em um gradiente de dureza muito severo. É um procedimento simples, com economia em energia, equipamentos, custos de mão de obra, manuseio e despesas operacionais. O tratamento é completado com o revenimento da peça a baixa temperatura, 150 a 180ºC, para alívio de tensões.

Na Figura 10.25 são mostradas as micrografias ópticas e imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das microestruturas após a cementação a vácuo e têmpera direta do aço: 0,2C-0,33Si-0,5Mn-1,4Cr-4,3Ni-1,0W (% em peso). A microestrutura na superfície da camada cementada (Figura 10.25a-b) é composta de martensita acicular de alto carbono. A microestrutura no centro da amostra (Figura 10.25c-d) é constituída de martensita em ripas de baixo carbono. A distribuição do teor de carbono e da dureza da camada cementada em função da distância da superfície é mostrada na Figura 10.26. Observa-se que o teor de carbono da camada cementada diminuir gradualmente e uniformemente, resultando em um gradiente de dureza uniforme da camada cementada.

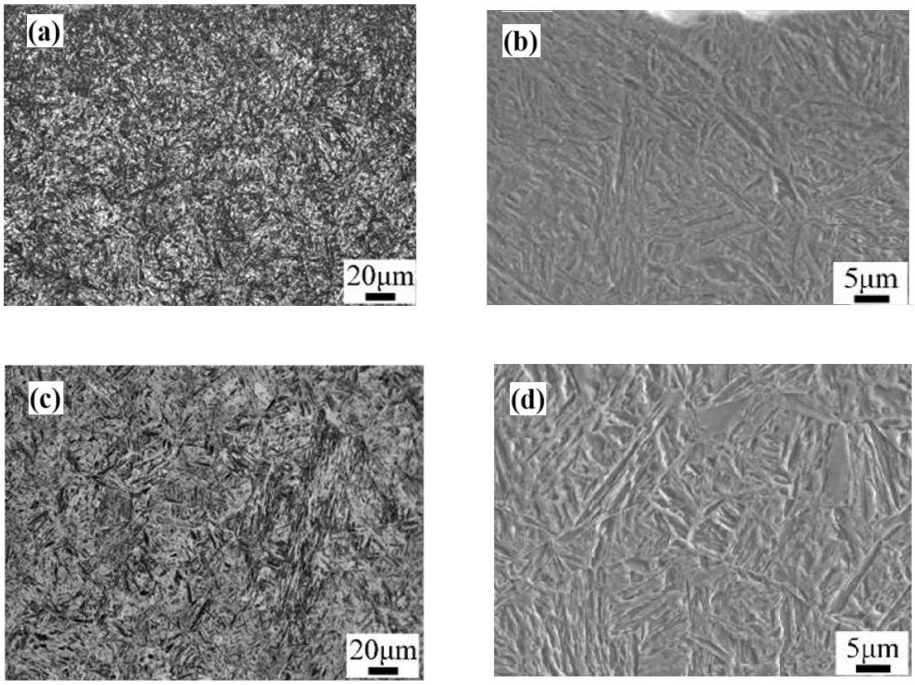


Figura 10.25- Microestruturas após a cementação a vácuo e têmpera direta do aço: 0,2C-0,33Si-0,5Mn-1,4Cr-4,3Ni-1,0W (% em peso): a) e b) na superfície da amostra; c) e d) no centro da amostra. a) e c) micrografias ópticas; b) e d) imagens de MEV. Fonte: [29]

10.3.2 Nitretação

A nitretação é um processo de endurecimento superficial que introduz nitrogênio na forma atômica na superfície de um aço, por difusão, a uma temperatura usualmente na faixa de 500 a 575ºC, enquanto o aço está na condição ferrítica. No processo de nitretação de aços as

transformações de fases que ocorrem estão relacionadas com a precipitação de nitretos ou carbonitretos (se carbono está presente na atmosfera ou na composição da liga). Podem se formar nitretos de Fe (geralmente mais superficiais) e também aqueles com elementos bons formadores de nitretos, como Cr e Al (mais frequentes em regiões subsuperficiais). A nitretação não envolve o aquecimento do aço até o campo austenítico e, portanto, não requer o tratamento térmico de têmpera subsequente para formar martensita (após a nitretação nenhum tratamento térmico adicional é necessário). Assim, a nitretação resulta em uma distorção mínima da peça, com excelente controle dimensional [6,22].

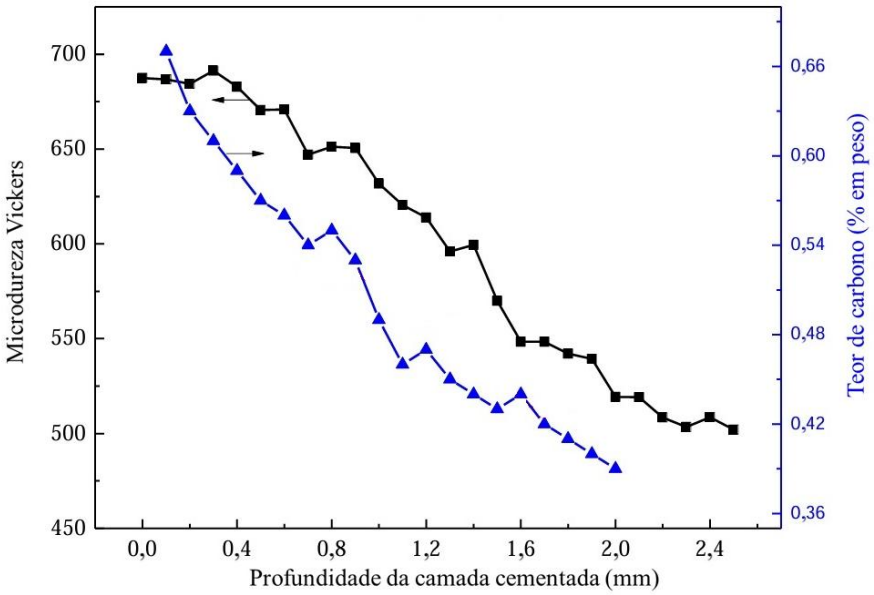


Figura 10.26- Microdureza Vickers e teor de carbono após a cementação a vácuo e têmpera direta do aço: 0,2C-0,33Si-0,5Mn-1,4Cr-4,3Ni-1,0W (% em peso) em função da profundidade da camada cementada. Fonte: [29]

De uma forma geral, os principais benefícios do tratamento termoquímico de nitretação, que refletem em um aumento no desempenho de peças, são: - alta dureza superficial e alta resistência ao desgaste; - alta resistência ao revenimento (esta propriedade permite que o aço seja aquecido a temperaturas da ordem de 500ºC, ou eventualmente mais, sem sofrer modificações estruturais e de dureza) e elevada dureza a quente; - redução do coeficiente de atrito; - aumento da resistência à fadiga; - melhor resistência à corrosão (exceto para aços inoxidáveis); - baixa distorção e deformação devido à baixa temperatura do processo [6,7,21].

Em aplicações comerciais, a espessura da camada nitretada varia de 0,2 a 0,3mm, raramente excedendo a ~0,6mm [6]. Seu efeito na distribuição de dureza superficial, em termos do valor máximo e profundidade de penetração, quando comparado com outros tratamentos térmicos e termoquímicos, é mostrado na Figura 10.27. As camadas nitretadas em aços são menos espessas, mais duras do que as camadas produzidas por cementação e são mais estáveis em

serviço até temperaturas equivalentes ao do processo de nitretação. A nitretação, portanto, produz excelente resistência ao desgaste e a escoriações sob condições em que o calor é gerado pelo atrito entre peças móveis em contato. Na Tabela 10.4 é mostrado o aumento típico de dureza superficial obtido pela nitretação em alguns aços.

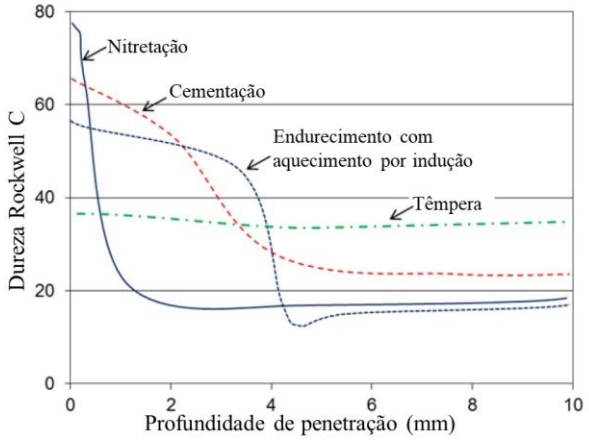


Figura 10.27- Perfis de profundidade de dureza para tratamentos térmicos e termoquímicos selecionados, enfatizando as diferenças na dureza máxima e profundidade de penetração. Fonte: adaptada de [30].

Tabela 10.4- Aumento típico de dureza Vickers superficial obtido pela nitretação [31].

Material	Dureza antes da nitretação	Dureza após a nitretação
Ferro	~120	~250
AISI 1045	~180	~350
AISI 4140 (1,1% de Cr)	~240	~600
AISI 4340 (2,5% de Cr)	~240	~750
Aços para nitretação (Al e Cr)	~240	~1000
Aços ferramenta (12% de Cr)	~600	>1000

A nitretação permite a redução ou mesmo a eliminação da necessidade de uma posterior operação de usinagem, que é dispendiosa. Usualmente, as peças são austenitizadas, temperadas e revenidas antes da nitretação. O revenimento é feito a uma temperatura maior que a temperatura de nitretação para que a estrutura do núcleo fique estável durante a nitretação [6,32]. Como o processo de nitretação é o tratamento térmico final e produz o aumento dimensional do material, a tolerância adequada para isso deve ser levada em consideração na forma final. No processo de nitretação, a limpeza da superfície da peça é muito importante, pois oxigênio adsorvido e contaminantes na superfície da peça formam uma barreira à difusão de nitrogênio para o núcleo da peça de aço.

Os aços que são nitretados são geralmente aços de médio carbono, que contêm elementos que são fortes formadores de nitretos, tais como: Cr, Al, V, Ti e Mo. Os aços mais utilizados são [6,22,33]: - aços de baixa liga contendo Al, preferencialmente contendo Cr; - aços baixa liga e médio carbono, contendo Cr da série AISI 4100, 4300, 5100, 6100, 8600, 8700 e 9800;

- aços para trabalhos a quente usados em matrizes contendo 5% de Cr, como os aços H11, H12 e H13; - aços de baixa liga, baixo carbono, contendo Cr das séries AISI 3300, 8600 e 9300; - aços ferramenta temperados ao ar como A2, A6, D2, D3 e S7; aços rápidos como M2 e M4; - aços inoxidáveis ferríticos e martensíticos da série AISI 400 e 500; - aços inoxidáveis austeníticos das séries AISI 200 e 300; - ligas Inconel e Incolloy; - aços endurecíveis por precipitação como 13-8 PH, 15-5 PH, 17-4 PH, 17-7 PH, A-286, AM350 e AM355.

Existem diferentes métodos para introduzir nitrogênio atômico na superfície do aço: nitretação gasosa, nitretação em banhos de sais (nitretação líquida) e nitretação sob plasma.

a) Estrutura e propriedades mecânicas das camadas nitretadas nos aços

Um fato fundamental para que ocorra a nitretação é que haja um gradiente de concentração de nitrogênio nascente desde a atmosfera gasosa até o substrato (peça) do aço, com a consequente absorção e difusão, tornando possível a formação de nitretos. A solubilidade do nitrogênio no ferro e as fases presentes no diagrama de fases Fe-N são mostradas na Figura 10.28.

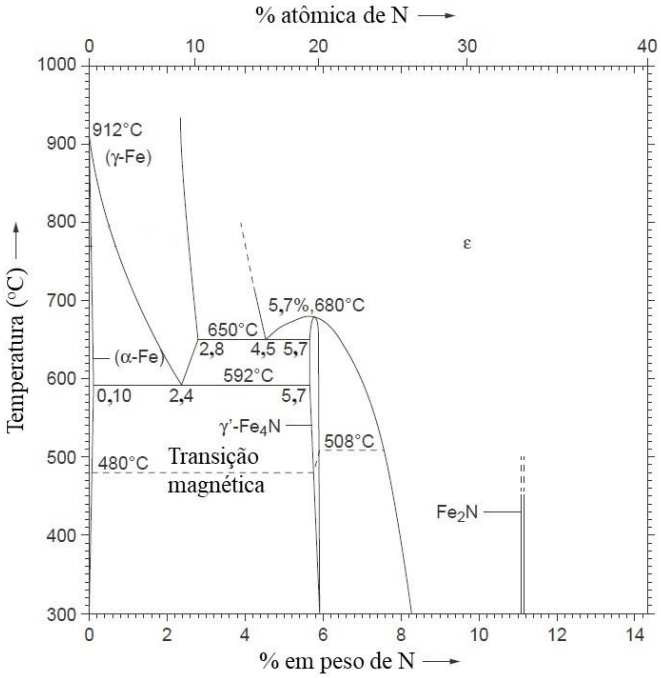


Figura 10.28- Diagrama de fases Fe-N. Fonte: adaptada de [33,34].

A microestrutura das camadas nitretadas nos aços, em geral, é composta de duas zonas distintas: camada de compostos e zona ou camada de difusão. A **camada de compostos** (ou camada branca) se forma na superfície da peça devido à grande disponibilidade de nitrogênio e à baixa solubilidade dele na ferrita. A camada de compostos consiste predominantemente nas

fases ε-$Fe_{2-3}N$ e/ou γ'-Fe_4N [34] (Figura 10.29). A composição de cada nitreto depende da composição química do aço, principalmente da concentração de carbono, e do potencial de nitretação. Em um típico aço para nitretação com concentração de carbono de 0,40% a formação do nitretos ε e γ' é aproximadamente igual em uma nitretação gasosa. Uma maior concentração de carbono no aço resulta em uma maior quantidade da fase ε na camada de compostos. A espessura da camada de compostos varia de 20 a 25μm e depende do tempo, temperatura e composição do gás [6]. Uma camada de composto espessa é muito dura e frágil, podendo lascar em uso.

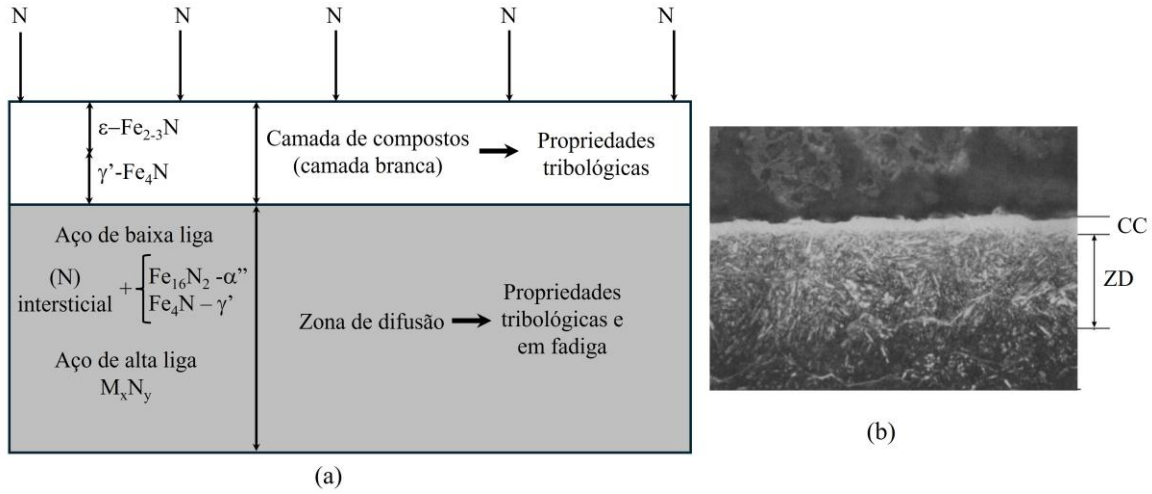


Figura 10.29- a) Ilustração esquemática da estrutura da camada de compostos e da zona de difusão de ferro/aço nitretado. Fonte: adaptada de [33]. b) Microestrutura típica do aço nitretado a gás contento Fe-0,4C-1,6Cr-0,35Mo-1,13Al (% em peso). CC – camada de compostos; ZD – zona difusão. Fonte: [6].

A **zona de difusão** é a região imediatamente abaixo da camada de compostos (Figura 10.29) e é constituída de nitretos estáveis dispersos na matriz do aço, formados pela reação do N com os elementos presentes no aço formadores de nitretos, tais como: Cr, Al, V, Ti e Mo. A espessura da zona de difusão alcança no máximo 1,0mm e depende do tempo e da temperatura do processo. Essa zona de difusão determina o perfil de dureza superficial e a resistência à fadiga, enquanto a camada de compostos determina o comportamento em desgaste e a resistência à corrosão [32,33]. O principal efeito da difusão no nitrogênio na peça é refletido pelo seu endurecimento, que é proporcional à quantidade, tamanho e distribuição dos precipitados de nitretos. A dureza diminui gradualmente em direção ao núcleo da peça, como consequência da diminuição na concentração de nitrogênio difundido. A profundidade de endurecimento é proporcional ao tempo de nitretação a uma dada temperatura.

A presença da camada de compostos pode ou não ser interessante, dependendo da aplicação da peça que será nitretada. Com o controle dos principais parâmetros de processo, como

temperatura, tempo, pressão e composição da mistura gasosa, é possível gerar superfícies com ou sem camada de compostos (formadas apenas pela zona de difusão) e adicionalmente controlar a profundidade de endurecimento [32].

A presença de elementos de liga nos aços afeta as características de formação das camadas nitretadas, tanto da camada de compostos quanto da zona de difusão. A dureza da camada nitretada e o perfil de microdureza também depende do tipo de interação entre o elemento de liga presente e o nitrogênio. Na Figura 10.30 são mostradas as influências dos elementos de liga em aços com composição química base: Fe-0,35C-0,30Si-0,70Mn (% em peso) sobre a dureza após a nitretação e profundidade da camada nitretada. Observa-se na Figura 10.30a que os elementos Ti, Al e Cr promovem um aumento crescente da dureza, enquanto o Mo diminui a dureza pós uma determinada concentração (Ni não é formador de nitreto). Além disso, aços ligados com ~1,5% de Al ou Ti produzem camadas nitretadas com altos valores de dureza. Ocorre uma redução na profundidade da camada nitretada no mesmo aço com o aumento da concentração dos elementos de liga formadores de nitretos (Figura 10.30b), pois esses elementos fixam o nitrogênio nos nitretos [35].

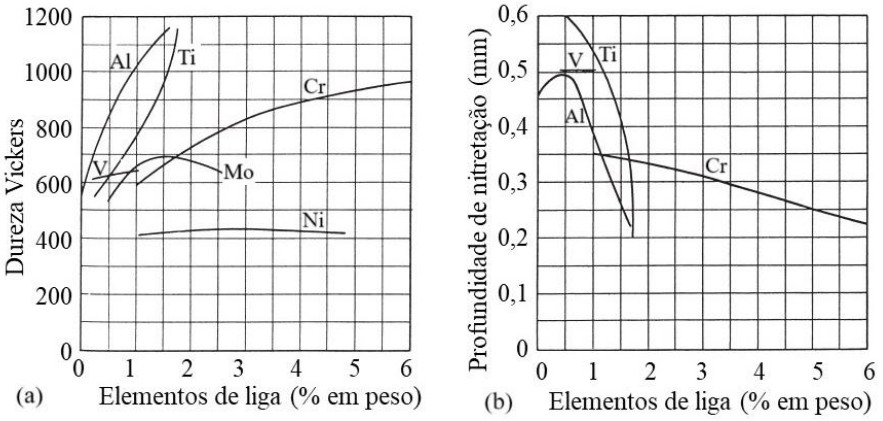


Figura 10.30- Efeito dos elementos de liga no aço base Fe-0,35C-0,30Si-0,70Mn (% em peso) sobre: a) a dureza após a nitretação; b) a profundidade da camada nitretada medida até a dureza Vickers de 400. Nitretação foi realizada a 520ºC por 8h. Fonte: adaptada de [35].

b) Nitretação gasosa

A nitretação gasosa é um processo de endurecimento superficial pelo qual átomos de nitrogênio, oriundos da dissociação a amônia (NH_3), são introduzidos na superfície da peça de aço, mantendo-a a uma temperatura entre 495 e 565ºC (fase ferrítica) por um intervalo de tempo definido (10 a 90h). O processo de nitretação é muito demorado, devido à baixa difusividade do nitrogênio na ferrita. A têmpera não é necessária para produzir a camada endurecida na peça.

A dissolução de nitrogênio no aço ocorre por meio da dissociação da amônia em contato com a superfície metálica aquecida (Equação 10.39).

$$NH_3 \leftrightarrow N_{ad} + \frac{3}{2} H_2 \quad (10.39)$$

onde N_{ad} é o nitrogênio adsorvido pela superfície. O nitrogênio adsorvido pode ser dissolvido na ferrita N(α) e/ou pode formar o gás nitrogênio (nitrogênio atômico é instável e os átomos de N combinam entre si para formar moléculas de N_2). Desde que o fluxo de moléculas de amônia que chegam à superfície da peça seja suficientemente rápido, o fluxo de átomos de nitrogênio é controlado pela taxa de dissociação da amônia [31-33]. Os fluxos de átomos de nitrogênio que deixam a superfície estão associados à difusão de átomos de nitrogênio no aço e à formação e dessorção de N_2 (Figura 10.31).

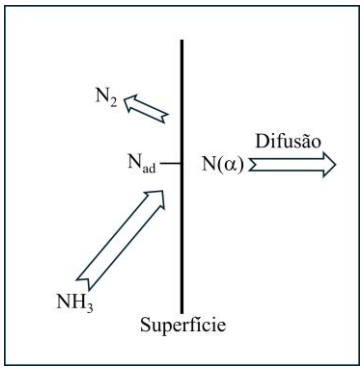


Figura 10.31- Balanço dos fluxos que chegam e deixam a superfície que está sendo nitretada. Fonte: autor.

A reação fundamental na nitretação gasosa (Equação 10.40) é a decomposição da amônia para formar o nitrogênio nascente, N(α), que difunde pelo metal, se incorporando ao reticulado cristalino, formando nitretos de ferro e nitretos de elementos de liga [36].

$$NH_3 \leftrightarrow N(\alpha) + \frac{3}{2} H_2 \quad (10.40)$$

Os parâmetros de controle do processo incluem tempo, temperatura e taxa de dissociação da amônia (mistura de moléculas de N e H). Em um ambiente de produção, a taxa de dissociação da amônia é periodicamente medida e ajustada, analisando o gás de saída do forno. Uma característica do processo de nitretação gasosa é que a concentração superficial de nitrogênio não pode ser monitorada precisamente. A taxa de dissociação da amônia é geralmente mantida entre 10 e 35% (uma atmosfera contendo de 65 a 90% de NH_3, que é a fonte de nitrogênio), dependendo do aço que está sendo tratado e da temperatura e da vazão do gás amônia [6,20,32].

O processo de nitretação gasosa controlada permite efetivamente monitorar a concentração de nitrogênio na superfície da peça, por meio do controle da atividade do nitrogênio nascente, um fator que determina a capacidade de nitretação da atmosfera. O parâmetro que deve ser medido é o potencial de nitretação da atmosfera (k_N), que é expresso pela Equação 10.41 [6,33].

$$k_N = \frac{P_{NH_3}}{(P_{H_2})^{3/2}} \tag{10.41}$$

onde P_{NH_3} é a pressão parcial de amônia e P_{H_2} é a pressão parcial de hidrogênio na atmosfera do forno. A unidade de k_N é $atm^{-1/2}$. O diagrama correlacionando a temperatura em função do potencial de nitretação da atmosfera, denominado diagrama de Lehrer, permite entender como pode ser realizado o controle da estrutura da camada nitretada, do ponto de vista termodinâmico, utilizando como variável o potencial de nitretação. No diagrama de Lehrer são mostrados os campos de estabilidades dos nitretos de ferro como uma função do potencial de nitretação e da temperatura [37].

Observa-se na Figura 10.32 que nas temperaturas usuais de nitretação, como a indicada pela linha tracejada, o equilíbrio de fases depende do potencial de nitretação, de modo que o aumento no teor de NH_3 (maior potencial de nitretação) desloca o equilíbrio de Fe(α) para nitreto do tipo γ' e do nitreto γ' para nitreto do tipo ε na camada de compostos. No entanto, diagramas de Lehrer para aços ligados não existem, o que significa que a aplicação do diagrama de Lehrer para o ferro puro pode resultar em uma previsão incorreta das fases na superfície do aço [37].

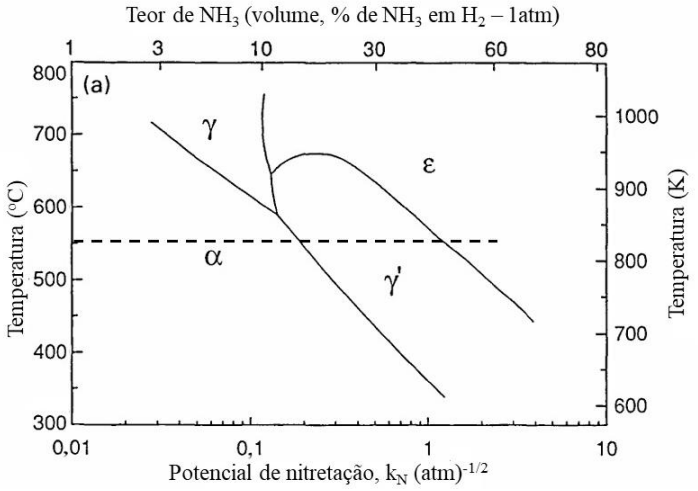


Figura 10.32- Diagrama de Lehrer para o ferro puro: temperatura em função do potencial de nitretação. O teor de NH_3 em uma mistura gasosa de NH_3 e H_2 no topo da figura à pressão total de 1atm corresponde ao potencial de nitretação na abscissa. Fonte: adaptada de [33].

Como já apresentado, elementos formadores de nitretos, como Cr, Mo, V, W, Ti e Al, possuem elevada afinidade química com o nitrogênio e tendem a formar nitretos estáveis e finamente dispersos na matriz. A formação desses compostos compete com a solubilização do nitrogênio intersticial na fase γ' (Fe_4N) ou ε ($Fe_{2-3}N$), podendo modificar tanto a espessura da camada composta quanto a morfologia e a composição da zona de difusão. De forma geral, a

presença desses elementos favorece uma maior retenção de nitrogênio na zona de difusão, contribuindo para o aumento da dureza em profundidade, ao mesmo tempo em que pode restringir ou modificar a formação da camada composta superficial.

Por outro lado, elementos não formadores de nitretos, como Ni, Co, Mn e Cu, não reagem preferencialmente com o nitrogênio, mas ainda assim exercem influência indireta sobre a termodinâmica e a cinética do processo, seja pela alteração dos parâmetros de difusão do nitrogênio, seja pela modificação da estabilidade das fases presentes. Adicionalmente, os elementos de liga alteram a atividade do nitrogênio na matriz, deslocando as fronteiras de estabilidade das fases presentes em relação àquelas indicadas no diagrama de Lehrer para o ferro puro. Isso implica que a definição dos parâmetros de processo, como potencial de nitretação, temperatura e tempo, deve ser cuidadosamente ajustada em função da composição específica do aço, considerando-se modelos termodinâmicos mais sofisticados ou dados experimentais específicos para a liga em questão.

A possibilidade de nitretação sem a formação da camada de compostos é importante principalmente em relação ao comportamento sob fadiga de peças. Baixos potenciais de nitretação e/ou tempos curtos de tratamento favorecem a não formação da camada de compostos [32]. O controle do potencial de nitretação é realizado no processo de nitretação por meio da utilização de um fluxo de mistura de gases, NH_3-H_2, com composição fixa. Uma atmosfera de gasosa estacionária é inadequada, porque o NH_3 tenderá a se decompor (ativado cataliticamente pela superfície da peça de aço e/ou pelas paredes do forno) para atingir o equilíbrio em relação à sua decomposição térmica na atmosfera de gás, o que deve ser evitado (se a nitretação controlada for o objetivo) [6].

A eliminação ou redução da espessura da camada de compostos ou camada branca na nitretação pode ser obtida realizando o processo em dois estágios (processo desenvolvido por Carl Floe em 1942), cujo princípio é reduzir a quantidade de nitrogênio disponível para a difusão superficial e assegurar uma rápida difusão do nitrogênio para o interior da peça pela elevação da temperatura. No primeiro estágio, faz a nitretação a uma temperatura entre 500 e 525ºC, com 15 a 30% de dissociação de amônia. No segundo estágio, a temperatura é mais alta, 540 a 565ºC, com uma dissociação da amônia entre 65 e 85% (redução do teor de NH_3, que é a fonte de N). Como resultado, a camada de compostos não cresce rapidamente e se dissolve quando ela fornece o N que se difunde para o interior da peça [20,31].

Na Figura 10.33 são mostradas as microestruturas observadas quando o aço AISI 4140 é submetido ao tratamento de nitretação em um único estágio e em dois estágios. A microestrutura no processo de um único estágio consiste em uma camada compostos e uma

matriz de martensita revenida (Figura 10.33a), enquanto a microestrutura no processo de dois estágios consiste apenas na zona de difusão e martensita revenida. (Figura 10.33b).

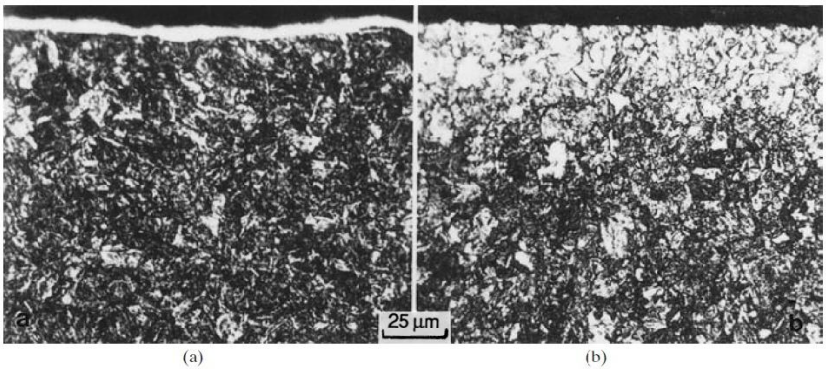


Figura 10.28- Microestrutura do aço AISI 4140: a) nitretação em um estágio a 525ºC/24h, com 20 a 30% de NH_3 dissociada; espessura da camada de compostos (camada branca) de 0,005 a 0,0075mm; b) nitretação em dois estágios: primeiro a 525ºC/5h, com 20 a 30% de NH_3 dissociada, seguido do segundo a 565ºC/20h, com 75 a 80% de NH_3 dissociada; ausência da camada de compostos. Fonte: [6].

Sob o ponto de vista operacional, a nitretação gasosa utilizando amônia (NH_3) apresenta vantagens associadas à simplicidade de implementação, ao custo relativamente baixo dos insumos e à boa capacidade de controle da difusão de nitrogênio por meio do ajuste da temperatura, do tempo e do potencial de nitretação (parcialmente regulado pela taxa de dissociação da amônia). Trata-se de um processo bem estabelecido na indústria, capaz de gerar camadas nitretadas de elevada dureza e boa resistência ao desgaste, especialmente em aços contendo elementos formadores de nitretos. Contudo, este processo também apresenta desvantagens e riscos operacionais que merecem atenção. O NH_3 é um gás tóxico, corrosivo e inflamável, cujos vazamentos podem representar sérios riscos à saúde humana e ao meio ambiente, exigindo rigorosos sistemas de ventilação, monitoramento de vazamentos e protocolos de segurança. Além disso, o controle preciso do potencial de nitretação pode ser tecnicamente desafiador, particularmente em geometrias complexas, o que pode resultar em formação indesejada de camadas frágeis da fase ε ($Fe_{2-3}N$) quando o potencial de nitrogênio é excessivamente elevado. Comparativamente a processos mais recentes, como a nitretação por plasma, a nitretação gasosa oferece menor flexibilidade no controle localizado do processo e maior geração de subprodutos gasosos, com implicações ambientais que devem ser gerenciadas.

c) Nitretação em banhos de sais ou líquida

A nitretação líquida emprega a mesma faixa de temperatura, 510 a 580ºC, da nitretação gasosa. Na nitretação líquida, a peça de aço é colocada em um meio nitretante líquido, que é uma mistura de sais fundidos.

Um típico banho de sais fundidos para a nitretação líquida é constituído essencialmente de uma mistura de sais de sódio (60% a 75% em peso) e de potássio (40% a 25% em peso). Os banhos comerciais utilizados para aços em geral contêm: 1- sais de sódio com NaCN=96,5%, Na_2CO_3=2,5% e NaCNO=0,5%; 2- sais de potássio com KCN=96,0%, K_2CO_3=0,6%, KCNO=0,75% e KCl=0,5%. Na nitretação de aços ferramenta, os banhos mais usados são constituídos de: NaCN=30%, Na_2CO_3 ou K_2CO_3=25%, outros ingredientes ativos=máximo 4,0% e KCl=restante [6,36]. No processo, não há como evitar uma pequena incorporação de carbono ao filme nitretado na superfície da peça.

Na temperatura de nitretação, carbono e nitrogênio são liberados para a superfície da peça, mas como o nitrogênio é mais ativo à temperatura de nitretação, ele difunde-se no aço, formando uma maior quantidade de nitretos do que de carbonetos.

Se a composição do banho de sais não contém uma quantidade substancial de cianato na solução original, ele deve ser envelhecido por 12h, em uma temperatura entre 570 e 590°C, antes de sua utilização no processo de nitretação. Este envelhecimento serve para diminuir o conteúdo de cianeto e aumentar o cianato e o carbonato [22].

Dois processos patenteados de nitretação líquida são [38]:

- ✓ nitretação sobre pressão, onde amônia é introduzida sob pressão em um banho de cianeto-cianato em um ambiente mantido vedado. Nesse processo, o ciclo médio de nitretação é de 24h, podendo variar de 4 a 27h;
- ✓ nitretação em banho arejado, em que quantidades determinadas de ar são bombeadas através do banho de sais. Com isso, produz-se agitação do banho e estimula-se a atividade química. O processo produz uma camada nitretada de 0,3mm de espessura em aço carbono ou aço de baixo liga, em um ciclo de nitretação de 1,5h a 565ºC.

A desvantagem da nitretação líquida em relação à nitretação gasosa é a espessura da camada nitretada, que usualmente é menor que 0,3mm, sendo que na nitretação gasosa a camada nitretada pode chegar a 0,7mm. Já a grande vantagem é o tempo mais reduzido da nitretação líquida [39]. Contudo, essa tecnologia apresenta sérias desvantagens ambientais e de segurança, principalmente pela utilização de sais de cianatos, que são altamente tóxicos, carcinogênicos e ambientalmente agressivos. Isso exige rigorosos controles de manuseio, armazenamento, tratamento de efluentes e disposição de resíduos, além de altos custos associados à mitigação de riscos ambientais e ocupacionais. Por outro lado, a nitretação gasosa, embora também apresente riscos associados à toxicidade e inflamabilidade do NH_3, é considerada ambientalmente menos impactante, desde que os sistemas de exaustão e neutralização sejam adequadamente projetados. Em termos de controle de processo, a nitretação gasosa oferece

maior flexibilidade na modulação do potencial de nitrogênio, permitindo a formação seletiva de camadas compostas e zonas de difusão, o que é mais limitado na nitretação líquida.

d) Nitretação sob plasma

O processo de nitretação sob plasma (ou nitretação iônica ou nitretação em descarga luminescente) é mantido por uma descarga elétrica em gases a baixa pressão. Esse método de endurecimento superficial usa a tecnologia do plasma para introduzir nitrogênio nascente na superfície da peça de aço, para subsequente difusão para o interior da peça. A diferença entre a nitretação gasosa e nitretação sob plasma é o mecanismo usado para gerar o nitrogênio nascente na superfície da peça.

O plasma é formado quando uma alta voltagem (fonte de tensão pulsada) é aplicada entre dois eletrodos (anodo – parede do reator; catodo – peça) posicionados dentro da mistura de gases (usualmente N_2 e H_2) a baixa pressão e a uma temperatura específica. Elétrons e íons são acelerados pelo campo elétrico, colidindo com outras partículas e produzindo assim mais íons e elétrons. O bombardeio de íons de nitrogênio, que são acelerados em direção à superfície da peça aquece a peça, limpa a superfície e fornece o nitrogênio ativo [6,40].

Na ionização das moléculas dos gases são emitidos fótons que geram o efeito luminoso que caracteriza a descarga brilhante, visível ao redor da peça durante a nitretação e denominada de bainha de plasma. É importante observar que a camada visível de gás ionizado (plasma) envolve uniformemente cada parte da peça, atingindo da mesma forma superfícies planas, fendas estreitas e furos profundos [40].

No processo de nitretação a plasma, inicialmente um vácuo de aproximadamente 10^{-5}atm (~1Pa) é produzido no reator. Aplica-se uma tensão pulsada entre os eletrodos, entre 500 e 1000V, e então introduz-se o gás nitretante (usualmente uma mistura de N_2 e H_2; algumas vezes um pouco de CH_4) no reator até atingir a pressão de trabalho (10^{-3} a $20x10^{-3}$atm ou ~10^2 a $20x10^2$Pa). Nestas condições o plasma já está revestindo completamente a peça a ser nitretada e o bombardeio de íons aquece a peça até o valor de temperatura desejado (aquecimento direto). A partir daí é contado o tempo de duração do processo [6,22].

Um outro processo utiliza um sistema auxiliar resistivo para o aquecimento da peça (aquecimento por radiação) até a temperatura de nitretação (375 a 580ºC), antes da descarga brilhante [40]. O lote de peças é aquecido pelo sistema resistivo e a energia referente ao plasma é restrita apenas a parcela necessária para a geração e manutenção do gás ionizado de forma estável. Após o lote de peças atingir a temperatura deseja, o gás nitretante (N_2 e H_2; algumas vezes um pouco de CH_4) é introduzido no reator até atingir a pressão de trabalho, usualmente

entre 10^{-3} e $20x10^{-3}$atm (~10^2 a $20x10^2$Pa).

Após o processo de descarga brilhante, desliga-se a fonte de tensão e o fluxo de gases. O lote de peças é resfriado preenchendo a câmara do reator com gás inerte (N_2 ou Ar)

Na nitretação sob plasma, o potencial de nitretação pode ser controlado com precisão por meio da regulação do teor de N_2 na mistura de gases. Esse controle permite a determinação precisa da composição de todo a camada nitretada, a seleção de uma camada monofásica de ε ou γ' ou prevenção total da formação de camada de compostos (camada branca). A versatilidade do processo de nitretação sob plasma em permitir a obtenção de superfícies nitretadas com características metalúrgicas projetadas é talvez sua principal vantagem, principalmente quando comparada aos processos tradicionais [40].

Na Figura 10.34 são mostradas as composições usuais de misturas de gases e as correspondes estruturas das camadas de compostos. Observa-se que um aumento da quantidade de nitrogênio na mistura gasosa leva a formação da camada de compostos e controla qual o tipo de nitreto que a compõe. A adição de metano (CH_4) ao gás estabiliza o nitreto tipo ε.

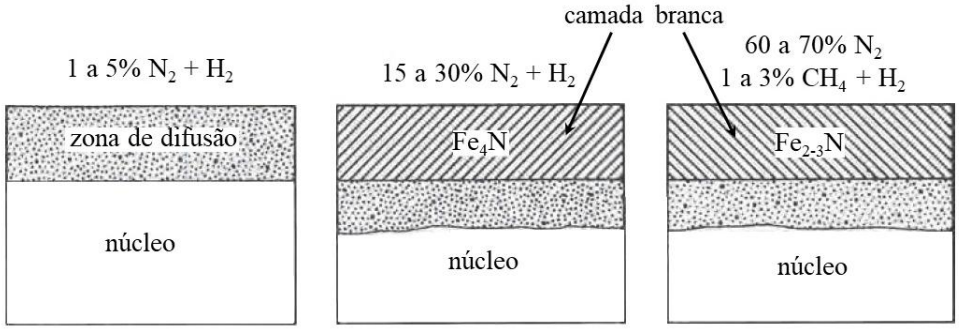


Figura 10.34- Ilustração esquemática da formação da camada branca em função da composição da mistura de gases. Fonte: adaptada de [40].

Conforme já mencionado, a camada branca ou camada de compostos pode ser suprimida no processo de nitretação a plasma, dependendo do tempo, temperatura e porcentagem de nitrogênio na mistura de gases. Segundo Sun e Bell [41], o potencial de nitrogênio limite para a formação da camada de compostos no aço para construção mecânica AISI 4140 depende não apenas da porcentagem de nitrogênio no gás, mas também do tempo de nitretação, como mostrado na Figura 10.35. Observa-se na Figura 10.35 que a formação da camada de compostos é favorecida por teores mais alto de nitrogênio no gás e tempos crescentes de nitretação.

Com relação aos processos convencionais de nitretação líquida e gasosa, a nitretação sob plasma possui uma série de vantagens de processo e as relacionadas ao controle sobre a estrutura da camada nitretada [3,6]. As vantagens da nitretação a plasma incluem: - excelente estabilidade dimensional com baixa distorção da peça; - possibilidade de nitretar aços com

baixa resistência ao revenimento, utilizando temperaturas de processo próximas de 350°C; - controle sobre a camada nitretada, permitindo variar o tipo dos nitretos que compõe a camada composta, γ' e/ou ε, ou eliminar a camada de compostos; - não causa danos ambientais e não utiliza componentes nocivo à saúde; - boa reprodutividade, alta flexibilidade e fácil automação.

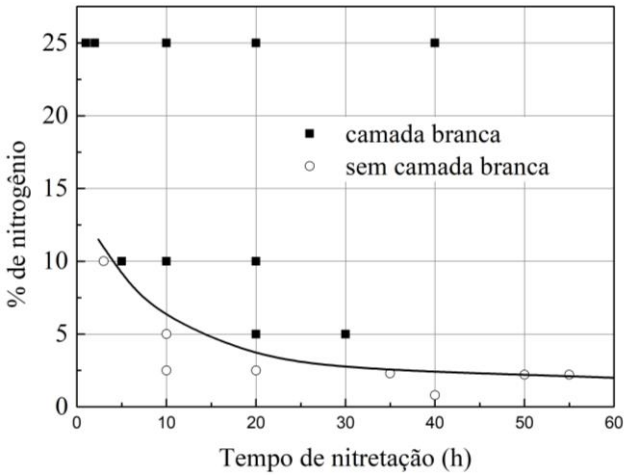


Figura 10.35- Curva % de N_2 em função do tempo para o início de formação da camada branca para o aço AISI 4140 (Fe-0,3C-1,0Cr-0,2Mo; % em peso). Temperatura de nitretação sob plasma: 480ºC. Fonte: dados de [41].

Embora a nitretação sob plasma ofereça vantagens expressivas, o processo apresenta algumas desvantagens que precisam ser consideradas. A principal limitação está associada ao elevado custo de investimento inicial, tanto dos equipamentos quanto das instalações necessárias. As câmaras de plasma demandam sistemas de vácuo robustos, fontes de alimentação de alta voltagem e sistemas de controle sofisticados, o que eleva significativamente o custo em relação à nitretação gasosa ou líquida. Além disso, o processo exige operadores especializados, com conhecimento específico sobre parâmetros de plasma, descarga elétrica e gestão do vácuo, o que implica custos adicionais de qualificação e manutenção. Portanto, embora a nitretação por plasma ofereça benefícios superiores em termos de qualidade da camada, segurança e sustentabilidade, sua adoção deve ser avaliada à luz dos custos de capital, da complexidade operacional e da escala de produção.

10.3.3 Cianetação e carbonitretação

A cianetação e a carbonitretação são processos termoquímicos de endurecimento superficial que introduzem simultaneamente carbono e nitrogênio no aço. O C e o N são absorvidos na superfície e difundem em direção ao centro peça de aço mantida a uma temperatura elevada, correspondente ao campo da fase austenita. A temperatura de tratamento térmico usualmente varia de 800 a 900ºC, mas temperaturas mais altas ou mais baixas podem

ser empregadas.

O processo de cianetação ou carbonitretação líquida é produzido em um banho de sais contendo NaCN (cianeto de sódio). O processo de carbonitretação ou carbonitretação gasosa é produzido em uma atmosfera gasosa contendo NH_3 (amônia). Após o processo de cianetação ou de carbonitretação, o lote de peças de aço é temperado em salmoura, água, óleo ou gás (dependendo da sua temperabilidade) e posteriormente revenido.

a) Cianetação ou carbonitretação líquida

O processo de cianetação é realizado entre as temperaturas 760 a 860ºC, acima de Ac_1. As peças são mergulhadas em banho contendo cianetos alcalinos e a superfície do aço absorve N e C simultaneamente. Quando as peças são temperadas em óleo, água ou salmoura, o aço desenvolve uma camada superficial dura, que contém menos carbono e mais nitrogênio que a camada desenvolvida na cementação líquida (usa menor teor de NaCN). A operação final é o tratamento térmico de revenimento a baixas temperaturas [42].

Composições típicas de banho de sais são listadas na Tabela 10.5. A composição mais utilizada contém 30% de NaCN, 40% de Na_2CO_3 e 30% de NaCl. Prefere-se o cianeto de sódio como constituinte principal do banho de sais, devido ao seu menor custo e maior eficiência do que cianeto de potássio [6,42].

Tabela 10.5- Composições usuais de misturas de cianeto de sódio [41]

Mistura	Composição (% em peso)			Ponto de fusão
	NaCN	Na_2CO_3	NaCl	(ºC)
1	97	2,3	traço	560
2	75	3,5	21,5	590
3	45,3	37,0	17,7	570
4	30,0	40,0	30,0	625

As reações químicas que ocorrem durante a cianetação são similares àquelas da cementação líquida (Equações 10.28 a 10.32) [22]. Os agentes de endurecimento ativos dos banhos são o monóxido de carbono e o nitrogênio, que são liberados da decomposição do cianato de sódio.

Maiores temperaturas de processo são empregadas quando se busca uma penetração mais rápida do N e do C ou quando, dependendo do teor de elementos de liga do aço, se deseja obter um núcleo mais duro após a têmpera. As temperaturas mais baixas no processo são usadas quando deve-se minimizar o empenamento das peças durante a têmpera [42].

As camadas cianetadas têm espessuras variando de 0,1 a 0,3mm e o tempo de operação varia de 30 a 60min; tempos de operação mais longos permite obter camadas com espessuras

de até 0,5mm [7]. A profundidade da camada cianetada depende da concentração de NaCN no banho de sais. A cianetação é aplicada usualmente em aços de baixo teor de carbono, quando se deseja obter rapidamente uma camada com dureza e resistência ao desgaste satisfatórias.

b) Carbonitretação

Carbonitretação ou carbonitretação gasosa é um processo modificado da cementação gasosa e envolve a introdução de N na superfície do aço e sua difusão durante a cementação. A composição da austenita é modificada pela introdução simultânea de C e N, e alta dureza superficial é produzida por meio da têmpera para formar martensita.

A carbonitretação é realizada a temperaturas mais baixas, na faixa de 775 a 900ºC, do que a da cementação gasosa, em uma mistura de gases consistindo em gás de cementação e de amônia (NH_3). O teor de NH_3 na atmosfera do forno é mantido entre 3,0 e 8,0%. O valor usual de N na camada superficial não deve ser maior do que 0,4% em peso, para evitar a formação de vazios ou porosidade [35]. O tempo de operação do processo de carbonitretação é menor do que o da cementação gasosa. Usualmente, a espessura da camada carbonitretada varia de 0,075 a 0,75mm. A temperatura do processo de carbonitretação depende da composição química do aço, do controle dimensional, das propriedades desejadas de fadiga e resistência ao desgaste e dureza [7,22]. Os fornos usados no processo de cementação gasosa podem ser usados no processo de carbonitretação.

Aços comumente carbonitretados incluem os seguintes tipos AISI: 1000, 1100, 1200, 1300, 1500, 4000, 4100, 4600, 5100, 6100, 8600 e 8700 com teores de carbono menores do que ~0,25% em peso. Muitos aços destas séries com teores de carbono entre 0,35 e 0,50% podem ser carbonitretados a uma profundidade de até ~0,30mm, combinando-se um núcleo razoavelmente duro e tenaz e uma camada superficial dura. Algumas peças contendo mais carbono submetidas à carbonitretação são eixos e engrenagens de transmissão [6,7,42].

A principal vantagem da carbonitretação é que o N absorvido durante o processo aumenta temperabilidade do aço e torna possível formar martensita em aços carbono de baixa liga por têmpera em óleo. A temperabilidade da camada carbonitretada é significativamente maior do que a camada cementada, como mostrado na Figura 10.36. Além disso, o nitrogênio, similar ao carbono, manganês e níquel, é um estabilizador da austenita, o que resulta em uma certa quantidade de austenita retida após a têmpera, especialmente em aços ligados.

Alguns procedimentos podem ser realizados para controlar a quantidade de austenita retida que pode ser formada na camada carbonitretada após a têmpera. Um aumento na temperatura do forno reduzirá a concentração de N nas partes externas da camada, minimizando a

quantidade de austenita retida. No entanto, é melhor reduzir o fluxo de NH_3. Abaixar o potencial de carbono também reduz a quantidade de austenita retida, bem como usar um teor de NH_3 mais baixo [42].

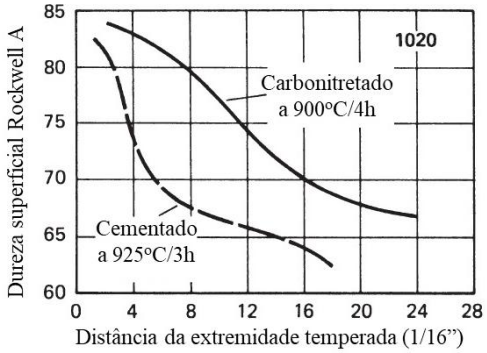


Figura 10.36- Curva de temperabilidade Jominy para o aço AISI 1020 carbonitretado a 900ºC comparada com a curva para o mesmo aço cementado a 925ºC. A dureza foi medida ao longo da superfície da amostra e o teor de NH_3 e CH_4 na atmosfera carbonitretante foi de 5% + gás endotérmico. Fonte: adaptada de [6].

Após a carbonitretação, a têmpera é usualmente realizada em óleo, seguida pelo tratamento térmico de revenimento entre 135 e 175ºC para peças de aço de baixo carbono e entre 190 e 205ºC para a maioria das engrenagens carbonitretadas. Temperaturas de revenimento maiores, em torno de 425ºC, são usadas em peças quando se deseja melhorar a resistência ao impacto e à fadiga [7,42].

10.3.4 Nitrocarbonetação

O processo de nitrocarbonetação, também denominado de nitrocarbonetação ferrítica, é uma forma modificada da nitretação. No processo, carbono e nitrogênio são simultaneamente introduzidos no aço enquanto ele está na condição ferrítica, isto é, a uma temperatura abaixo da qual a austenita começa a se formar no aquecimento ($T<Ac_1$). Os tratamentos de nitrocarbonetação têm sido aplicados em aços carbono, aços microligados, aços ferramentas e alguns aços inoxidáveis [6].

Os tratamentos de nitrocarbonetação podem ser realizados em banhos de sais líquido, atmosfera gasosa ou sob plasma, sendo que este último está se tornando cada vez mais popular devido sua facilidade de controle do processo e por ser considerado um processo ambientalmente mais correto. O processo de nitrocarbonetação é realizado a temperaturas entre 540 e 625ºC, sendo 565°C uma temperatura típica de processo. O tempo de processo varia de 0,5 a 5h [32].

Se os potenciais químicos de N e C estabelecidos pelo agente nitrocarbonetante são suficientemente altos, uma camada de compostos (camada branca) muita fina é formada na

superfície do aço ferrítico, composta do carbonitreto de ferro ε – $Fe_3(N,C)_{1+x}$ (4,2 a 11% de N e 0 a 1,8% de C; % em peso) ou pelas fases ε (predominante) e γ' – $Fe_4(N,C)_{1-z}$ (5,7 a 5,9% de N e 0 a 0,15% de C; % em peso). Em certas condições de nitrocarbonetação, cementita (Fe_3C) pode se formar com uma fase adicional na camada de compostos [43-45].

A espessura da camada de compostos geralmente varia de 10 a 40μm para muitas aplicações e é uma função da temperatura, tempo de processo e da composição do meio nitrocarbonetante. Adjacente a camada de compostos, encontra-se a zona de difusão composta por nitretos de ferro (e suas ligas) e nitrogênio absorvido. A profundidade total da camada superficial, formada pela camada de compostos e pela zona de difusão, pode alcançar até 1mm [6].

A importância prática da nitrocarbonetação ferrítica decorre das boas propriedades anticorrosivas e tribológicas obtidas, atribuídas à camada de compostos constituída pelo carbonitreto ε. A dureza da camada composta (60 a 72 Rockwell C), produzida com uma mínima distorção, leva a obtenção de uma excelente resistência ao desgaste. A zona de difusão, desde que seja produzida em quantidade suficiente, melhora a propriedade em fadiga, especialmente em aços carbono de baixa liga. A zona de difusão contribui para o aumento da dureza da camada nitrocarbonetada, especialmente nos aços ligados, que contém fortes formadores de carbonetos [6].

Ao contrário do endurecimento da camada cementada ou carbonitretada, o endurecimento superficial obtido pela nitrocarbonetação não é obtido pela transformação martensítica do aço. Como uma consequência, as peças nitrocarbonetadas sofrem baixas distorções, que é uma vantagem em comparação com as peças que são cementadas ou carbonitretadas.

a) Nitrocarbonetação gasosa

Correntemente, a nitrocarbonetação gasosa é, como a cementação gasosa, o processo termoquímico de endurecimento superficial, mais empregado. O processo de nitrocarbonetação usualmente é realizado próximo a 570ºC, em um tempo que varia de 1 a 3h. Embora existam diferentes misturas de gases compondo a atmosfera usada no processo de nitrocarbonetação, a maioria delas contém amônia (NH_3) e um gás endotérmico (contendo principalmente N_2, CO_2 ou CO e H_2). NH_3 é usado com fonte de nitrogênio, CO_2 ou CO, que junto com o H_2, é necessário para transferir carbono para a superfície da peça. O N_2 é usado para controlar a porcentagem dos outros gases e para a limpeza do forno antes e após o tratamento termoquímico [6].

A camada de compostos pode ser formada em aços macios de baixo custo com

microestrutura ferrita-perlita, melhorando significativamente sua resistência ao desgaste e à fadiga. Na Figura 10.37 são mostrados os perfis de dureza de vários aços submetidos ao tratamento de nitrocarbonetação gasosa. Nos aços ligados, o processo resulta em uma dureza maior e em profundidades da camada nitrocarbonetada menores; até mesmo os aços carbono apresentam uma maior dureza superficial. A zona de difusão, abaixo da camada de compostos, contribui para o aumento da dureza superficial devido à formação de nitretos, especialmente em aços contendo elementos de liga que são fortes formadores de nitretos, tal como Nitralloy N (Fe-1,00 a 1,30Cr-0,85 a 1,20Al-0,20 a 0,30Mo; % em peso) [20].

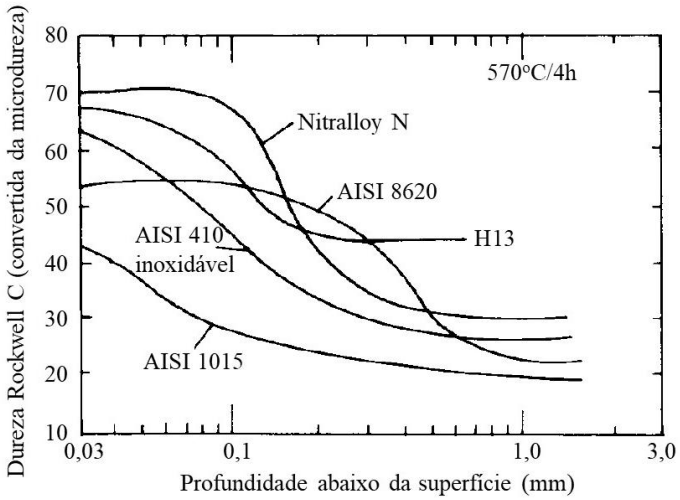


Figura 10.37- Perfis de microdureza em vários tipos de aços após a nitrocarbonetação gasosa (50% de NH_3 e 50% de gás endotérmico). Fonte: adaptada de [20].

Recentemente, o tratamento termoquímico de **oxinitrocarbonetação**, que é a oxidação posterior à nitrocarbonetação, vem sendo empregado com o objetivo de formar uma camada oxidada composta de Fe_3O_4, que aumenta a resistência à corrosão dos materiais tratados. As camadas produzidas por nitrocarbonetação e posterior oxidação têm, geralmente, três zonas: - zona de difusão; - camada branca (camada de compostos); - camada de óxidos, que é a camada mais externa com espessura de 0,5µm a 3µm [22].

Na Figura 10.38 é mostrada uma análise do efeito da oxidação após a nitrocarbonetação na resistência à corrosão. Observa-se que, para um mesmo período de exposição ao meio salino, a camada composta pela nitrocarbonetação seguida de oxidação apresenta um ganho considerável quanto ao surgimento de pontos de corrosão.

b) Nitrocarbonetação em banho de sais

A nitrocarbonetação em banho de sais ou nitrocarbonetação líquida foi o primeiro processo termoquímico de nitrocarbonetação, introduzido na década de 1940, empregando sais com alto

teor de cianeto. Considerações ambientais e o elevado custo de tratamento de efluentes, devido ao descarte do produto, levaram ao desenvolvimento do tratamento de nitrocarbonetação em banhos de sais de baixo teor ou livre de cianeto [6].

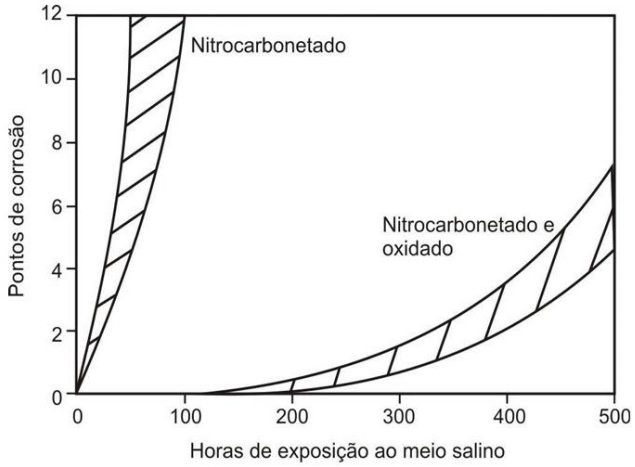


Figura 10.38- Gráfico comparativo da resistência à corrosão em névoa salina de um aço nitrocarbonetado e oxinitrocarbonetado. Ensaio conforme norma ASTM B 117. Fonte: adaptada de [6].

A nitrocarbonetação em banho de sais é usualmente realizada a temperaturas entre 570 e 580ºC, utilizando sais fundidos contendo uma mistura de cianatos e carbonatos de potássio (predominante) e sódio, podendo ou não conter cianeto. Os banhos livres de cianeto são os mais utilizados, porque eles não são perigosos (cianeto tem alta toxidade). O tempo para obter uma camada de compostos com espessura de 10 a 20μm é de 1,5h para aços de baixo carbono e não ligados [2,6].

Existem diversos nomes comerciais (conhecidos como SBN, TUFFTRIDE, MELONITE, SURSULF, TENIFER etc.) para os processos de nitrocarbonetação em banho de sais, com pequenas variações nos procedimentos, bem como na composição do banho de sais [22].

Tipicamente, a sequência do processo de nitrocarbonetação em banhos de sais consiste em: - pré-aquecimento das peças ao ar até a temperatura de 350°C; - nitrocarbonetação em banho de sais na temperatura entre 570 e 580°C, por aproximadamente 1 a 2h; - resfriamento intermediário para a temperatura de 400°C; - resfriamento para a temperatura ambiente e limpeza da peça em água [6].

c) Nitrocarbonetação sob plasma

Nitrocarbonetação sob plasma é, na essência, uma variação do método de nitretação a plasma (ou iônica), com as vantagens associadas devido a utilização da tecnologia de tratamento térmico sob plasma: - não são produzidos fumos tóxicos ou resíduos; - tempos de processamento reduzidos; - sem riscos de explosão; - nenhuma poluição significativa de sujeira,

ruído ou calor; - redução do consumo de energia e de gás utilizado no tratamento térmico [6].

Usualmente, o processo é realizado na temperatura de 570°C, produzindo uma camada composta com espessura >5μm e uma dureza Vickers superficial ≥350. A atmosfera do plasma consiste em uma mistura de hidrogênio, nitrogênio e um gás contendo carbono, tais como o CH_4 ou CO_2 [6,40]

Com relação a microestrutura da camada de compostos, que está diretamente relacionada com as propriedades tribológicas dos aços nitrocarbonetados, prefere-se a formação da estrutura monofásica ε. Diferente dos processos de nitrocarbonetação gasosa e em banho de sais, a nitrocarbonetação sob plasma tem tido problemas em controlar a qualidade e as características da estrutura da camada de compostos para obter o carbonitreto ε sobre uma base regular. Na nitrocarbonetação sob plasma, a camada de compostos usualmente consiste nas fases ε e γ' para atmosferas com baixo nível de carbono [46].

Com o aumento da quantidade de carbono, há a possibilidade de formação da camada formada predominantemente pela fase ε, porém com o aumento excessivo de carbono acima de um certo limite ocorre a formação da cementita [46].

A indústria automotiva é um grande mercado para a nitrocarbonetação sob plasma, sendo uma aplicação típica a nitrocarbonetação de trilhos deslizantes de assentos automotivo. Após a nitrocarbonetação, as peças são resfriadas sob condições controladas de vácuo [6].

10.3.5 Boretação

A boretação ou boronização é um tratamento termoquímico onde se introduz átomos de boro por difusão em uma matriz, geralmente metálica, criando uma camada dura e resistente à corrosão e ao desgaste. Esse tratamento pode ser aplicado em aço-carbono ou aços ligados, assim como em ferros fundidos e outras ligas [47,48].

Usualmente, o tratamento de boretação é realizado em temperaturas entre 700 e 1000ºC e os tempos, em geral, variam de 1 a 12h [22,48,49]. Durante a boretação de aços ocorre a formação de uma camada de boretos de ferro, que pode ser monofásica ou bifásica. A camada monofásica de boreto consiste em Fe_2B (7,7% em peso de B), enquanto a camada bifásica consiste em uma fase mais externa FeB (16% em peso de B) e de uma fase mais interna de Fe_2B [34]. A fase FeB é frágil e forma uma camada que está sob alta tensão de tração. A fase Fe_2B é a preferida, pois ela é menos frágil e forma uma camada com uma alta tensão compressiva, ou seja, forma uma camada com alta dureza e baixa ductilidade [6].

A camada de boretos de ferro tem valores extremamente altos de dureza, entre 1600 e

2000HV (HV - dureza Vickers) [6,49]. Valores de dureza superficial típicos de aços boretados comparados com outros tratamentos são listados na Tabela 10.6 e observa-se que a dureza das camadas boretadas produzidas em aços carbono é muito maior do que a produzida pelos outros tratamentos de endurecimento superficial. Além da dureza, a boretação proporciona alta resistência a abrasão e oxidação. Outra característica significativa é que após a boretação a peça pode sofrer outro tratamento térmico ou termoquímico adicional e mesmo assim mantém os valores de dureza obtidos [48,50].

Tabela 10.6- Valores de microdureza para aços submetidos a diferentes tratamentos de endurecimento superficial [6].

Material	Microdureza Vickers
Aço carbono boretado	1600
Aços nitretados	650 - 1700
Aços de baixa liga cementados	650 - 950
Cromagem dura	1000 - 1200
Aço ferramenta H13, temperado e revenido	540 – 600
Aços ferramenta rápido BM42	900 – 910
Aço ferramenta A2, temperado e revenido	630 - 700

Os elementos de liga presentes no aço influenciam a espessura da camada de boretos. Normalmente, quanto maior o teor de elementos de liga menor é a espessura da camada boretada, pois os elementos restringem a difusão do boro. Aços carbono apresentam uma espessura da camada de boretos da ordem de 75 a 80μm, enquanto aços de alta resistência, com maior quantidade de elementos de liga, apresentam uma camada mais fina da ordem de 50 a 55μm para as mesmas condições de tratamento. No caso de aços inoxidáveis, a grande quantidade de elementos de liga (especialmente Cr e Ni) reduzem a espessura da camada de boretos para ~22μm [51].

A boretação pode ser feita em meios líquidos, sólidos e gasosos, porém a boretação sólida é a mais utilizada industrialmente. A boretação gasosa apresenta como maior dificuldade a alta toxicidade dos reagentes e o alto custo com equipamentos e, embora a boretação líquida seja atóxica, ela apresenta como desvantagem uma maior dificuldade de difusão dos átomos de boro no metal, difícil controle de operação e dificuldade de automação da técnica [48].

Em princípio, o método para a boretação sólida é similar ao empregado na cementação sólida. As peças são acomodadas em um recipiente fechado, cercadas com uma mistura de pó boretante e o processo ocorre à temperatura de 800 a 1000ºC. O meio que produz o boro é um sólido granulado constituído de carboneto de boro (B_4C), carboneto de silício (SiC) como diluente (não participa da reação) e um agente ativador para acelerar a formação da camada dura superficial ($NaBF_4$, KBF_4, $NaCO_3$ ou $Na_2B_4O_7$) [22].

As vantagens do processo de boretação são [6,22]: - dureza das camadas boretadas nos aços é maior do que em qualquer outro tratamento termoquímico; - dureza superficial dos aços boretados se mantém a temperaturas mais elevadas do que a dureza das camadas nitretadas; - combinação de elevada dureza superficial e baixo coeficiente de atrito superficial dos aços boretados resultam em excelentes propriedades de desgaste adesivo, abrasivo e fadiga superficial; - superfícies dos aços boretados tem moderada resistência à oxidação até 800ºC e elevada resistência à erosão por ácidos diluídos e em meios alcalinos; - processo pode ser aplicado em uma variedade de metais e ligas.

As principais desvantagens da boretação são [6,22]: - processo é realizado a temperaturas de austenitização para os aços e, muitas vezes, deve-se realizar a têmpera após a boretação, aumentando o risco de trincas e distorções; - espessura da camada de boretos não pode ser precisamente controlada, pois depende da composição química do aço e da oferta inicial de boro pelo meio; - boretação usualmente causa aumento da rugosidade superficial e, em muitas aplicações, exige a remoção de parte da camada de boretos por meio do polimento com pasta de diamante, processo relativamente caro.

Além das limitações previamente mencionadas, outro aspecto crítico associado à boretação é a diferença nos coeficientes de expansão térmica entre as fases FeB e Fe_2B, especialmente quando ocorre a formação de uma camada bifásica. A fase FeB, mais externa, apresenta não apenas maior dureza e menor tenacidade, mas também um coeficiente de dilatação térmica superior ao da fase Fe_2B, localizada logo abaixo. Essa discrepância provoca a geração de tensões térmicas internas significativas, sobretudo quando o componente boretado é submetido a variações de temperatura durante sua operação. As tensões de tração que se formam na camada de FeB, somadas às tensões residuais inerentes ao processo de formação da camada, favorecem a nucleação e propagação de trincas, particularmente sob condições de ciclos térmicos ou choques térmicos. Por esse motivo, em muitas aplicações críticas, busca-se evitar a formação da fase FeB, privilegiando parâmetros de processo que favoreçam a formação predominante da fase Fe_2B, que apresenta melhor equilíbrio entre dureza, resistência ao desgaste e tenacidade, além de gerar tensões compressivas benéficas para o desempenho em fadiga superficial.

10.4 MODIFICAÇÃO E REVESTIMENTO SUPERFICIAL

Os processos de recobrimento e modificação superficial objetivam aumentar a resistência superficial ao desgaste, corrosão e oxidação de materiais, usando feixes de íons de alta energia ou técnicas de deposição de vapor em ambientes de vácuo.

Neste item são descritos os processos de recobrimento superficial, também denominados processos de deposição de filmes finos, que consistem na aplicação de uma nova camada sobre a superfície do substrato. Incluem-se nesse grupo os processos de deposição física de vapor ("*Physical Vapor Deposition*" – PVD), deposição química de vapor ("*Chemical Vapor Deposition*" – CVD) e o processo de implantação iônica, que promove modificações na estrutura e nas propriedades mecânicas da subsuperfície do material. Diferentemente dos tratamentos termoquímicos convencionais, os processos de PVD, CVD e implantação iônica são classificados como não difusionais, uma vez que não dependem da difusão de elementos em fase sólida para a formação da camada funcional.

10.4.1 Deposição física de vapor

Os processos de deposição física de vapor (PVD) produzem um revestimento ou filme fino sobre um substrato (peça), sem modificar a composição química e estrutura da superfície do substrato. A deposição física de vapor é um processo que fisicamente gera e deposita átomos ou moléculas das espécies do recobrimento, oriundas de uma fonte sólida, sobre o substrato em um ambiente de alto vácuo ($<10^{-7}$atm$=10^{-2}$Pa). O fluxo de partículas que atinge o substrato pode ser gerado por diferentes técnicas, tais como: evaporação térmica, pulverização catódica ("*sputtering*") e PVD assistida por plasma ("*ion-plating*"). A deposição física de vapor é um processo adifusional.

Quando gases, tais como: N_2, CH_4, O_2 ou Ar, são introduzidos na câmara de vácuo, os átomos metálicos ejetados da fonte reagem com os átomos dos gases para formar nitretos, carbonetos ou óxidos que recobrirão a peça, e os processos PVD são denominados de processos reativos.

A **evaporação térmica** envolve o aquecimento do material sólido não refratário (fonte), dentro de uma câmara de alto vácuo até que ele vaporize. O vapor condensa-se na superfície do substrato formando um filme fino. O substrato é normalmente posicionado acima do material fonte que será vaporizado e o vapor sobe e deposita-se no substrato, que está normalmente invertido e virado para baixo em direção à fonte. Os processos de deposição baseados na evaporação térmica estão sendo trocados pelos processos mais eficientes usando plasmas: *sputtering* ou *ion-plating* [6].

A técnica de ***sputtering*** ou **pulverização catódica** é um processo em que átomos são ejetados mecanicamente de um alvo (material a ser depositado) pelo impacto de íons ou átomos neutros de alta energia. A câmara é inicialmente evacuada, preenchida com o gás inerte Ar e o alvo se torna negativo pela aplicação de uma diferença de potencial entre -500 a -5000V. Uma

descarga luminosa de baixa pressão (plasma: elétrons, íons e espécies neutras) é criada em torno do alvo, produzindo íons positivos de Ar que são acelerados em direção ao alvo. A transferência de momentum devido ao impacto dos íons de argônio remove átomos da superfície do alvo que se movem para o substrato e outras partes da câmara. A transferência de átomos por *sputtering* é de mais fácil controle do que a transferência de átomos por evaporação térmica e os átomos pulverizados têm energias mais altas [6,20,22].

Na Figura 10.39a é mostrado esquematicamente o mecanismo de *sputtering* convencional e na Figura 10.39b um sistema de *sputtering* melhorado, denominado de *magnetron sputtering*, com campos magnéticos aplicados no alvo. Os campos magnéticos aprisionam os elétrons secundários gerados pelo alvo e aumentam a ionização do plasma em torno do alvo, ou seja, mais íons de Ar atingem o alvo, aumentando as taxas de *sputtering* e deposição.

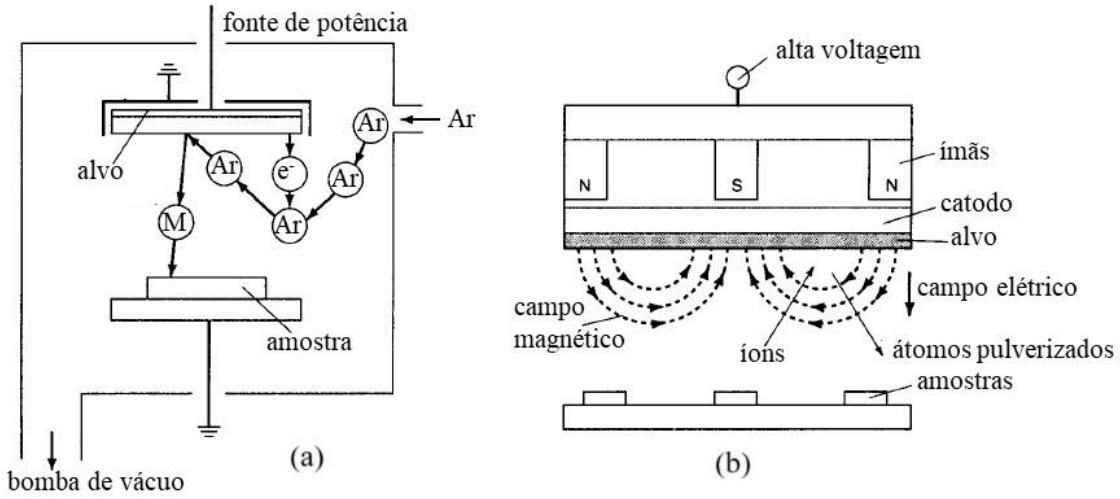


Figura 10.39- Esquema ilustrativo do mecanismo de: a) sputtering convencional; b) magnetron sputtering. Fonte: adaptada de [6].

A técnica **PVD assistida por plasma** ("*ion-plating*") é um processo em que os átomos do recobrimento são gerados por evaporação térmica de uma fonte apropriada. A fonte é o anodo e o substrato torna-se o catodo pela aplicação de uma voltagem entre -500 a -5000V. Os átomos e íons na descarga luminosa catódica em torno do substrato são acelerados em altas energias para substrato, produzindo um revestimento denso com excelente adesão.

A espessura dos revestimentos no processo PVD varia normalmente entre 1 e 10µm. Para se obter uma espessura de revestimento uniforme, as peças devem girar a uma velocidade constante durante o processo. Uma aplicação importante do processo PVC é o revestimento com TiN de aços ferramenta rápidos para corte e usinagem e aços ferramenta para moldes e matrizes. As temperaturas de deposição variam de 200 a 500ºC. A dureza Vickers típica do recobrimento de TiN é de ~2500 comparada com a dureza típica dos aços ferramenta

endurecidos de ~800 [6,20,22].

A deposição física de vapor (PVD) é amplamente utilizada em aplicações que exigem elevada resistência ao desgaste, baixo coeficiente de atrito, resistência à corrosão e estabilidade térmica. Este processo é particularmente empregado no recobrimento de ferramentas de corte, conformação e moldagem, como brocas, fresas, matrizes, punções e insertos de metal duro, prolongando significativamente sua vida útil. Também é aplicado no setor automotivo, em componentes sujeitos a atrito, e na indústria aeroespacial, onde se requer elevada resistência superficial associada a baixos pesos. Além disso, o PVD é largamente utilizado em dispositivos eletrônicos e semicondutores, na fabricação de filmes ópticos, peças decorativas de alto desempenho (relógios, joias, ferragens) e em dispositivos biomédicos, como implantes ortopédicos e instrumentos cirúrgicos, devido à possibilidade de biocompatibilidade e elevada resistência à corrosão.

As vantagens do processo PVD incluem: - excelente controle do processo; - baixa temperatura de deposição; - recobrimento extremamente duro e aderente; - superfície lisa e com baixo coeficiente de atrito; - possibilidade de recobrimento com metais, ligas e cerâmicas. O processo tem algumas desvantagens, tais como: - o equipamento é complexo e dispendioso (necessidade de vácuo e temperaturas elevadas); - dificuldade no revestimento de peças com geometrias complexas; - velocidade de produção é lenta [6].

10.4.2 Deposição química de vapor

A deposição química de vapor (CVD) é um processo de recobrimento em que todos os reagentes são gases. Uma reação química ocorre na fase vapor próximo ou na superfície do substrato, depositando os produtos da reação na superfície do substrato aquecido para ativar as reações químicas. As temperaturas de deposição variam de 800 a 1000ºC. O processo CVD é normalmente utilizado na indústria eletrônica para depositar películas finas em semicondutores. Além disso, o processo é utilizado no revestimento de aços ferramenta para usinagem e corte, sendo os revestimentos mais utilizados: TiN, TiC e outros [6,20]. A espessura do revestimento é de ~10μm. Devido à alta temperatura do processo, as peças de aço revestidas por CVD devem ser endurecidas após o tratamento térmico de revestimento.

O sistema CVD consiste em: - reator (câmara de reação); - sistema de aquecimento para o substrato ou para toda a câmara; - sistema de fornecimento de gás; - sistema de vácuo; - sistema de exaustão para os gases produtos das reações. Os gases precursores são gases inertes (N_2 e Ar), gases redutores (H_2) e numerosos gases reativos (CH_4, CO_2, vapor de H_2O, NH_3, Cl_2 e outros).

As reações específicas para os recobrimentos de aços ferramenta com TiN e TiC são [6]:

$$TiCl_4 + CH_4 \rightarrow TiC + 4HCl \quad (10.42)$$

$$TiCl_4 + \frac{1}{2}N_2 + 2H_2 \rightarrow TiN + 4HCl \quad (10.43)$$

$$TiCl_4 + NH_3 + \frac{1}{2}H_2 \rightarrow TiN + 4HCl \quad (10.44)$$

O processo CVD tem as seguintes vantagens: - alta dureza do revestimento (revestimento com TiN tem uma dureza Vickers de 2500); - revestimento com boa aderência, o que permite camadas mais espessas que o processo PVD. As desvantagens do processo CVD são: - alta temperatura do processo pode causar distorção da peça; - os subprodutos gasosos são tóxicos; - processo não pode ser aplicado em peças com arestas agudas [6].

O processo de deposição química de vapor (CVD) é amplamente empregado em aplicações que exigem recobrimentos de alta resistência ao desgaste, excelente resistência à corrosão, estabilidade térmica em temperaturas muito elevadas e forte aderência ao substrato, inclusive em geometrias complexas. É muito utilizado na fabricação de ferramentas de corte, como pastilhas de metal duro (WC-Co) para usinagem pesada, especialmente na indústria de metais ferrosos, onde os recobrimentos de TiC, TiN, TiCN e Al_2O_3 proporcionam alta resistência ao desgaste abrasivo e térmico. Além do setor metalúrgico, o CVD é largamente empregado na indústria de semicondutores, na fabricação de componentes microeletrônicos, filmes dielétricos, barreiras de difusão e sensores. Outras aplicações incluem peças de motores aeronáuticos, componentes para ambientes altamente corrosivos e revestimentos de proteção para dispositivos biomédicos.

Quando comparado ao PVD, o CVD se torna mais recomendável em situações nas quais se deseja obter revestimentos mais espessos (tipicamente entre 5 e 20 μm), com excelente conformidade geométrica, inclusive em peças com furos, canais ou cavidades internas, onde o PVD apresenta limitação devido à sua natureza direcional. Além disso, o CVD oferece melhor aderência em certos substratos e superior estabilidade térmica, sendo preferido para ferramentas de corte destinadas à usinagem de materiais que geram temperaturas muito elevadas, como ferro fundido e ligas refratárias. Contudo, o CVD requer temperaturas de processo significativamente mais altas, o que restringe seu uso em materiais que ao serem submetidos a estas condições têm suas propriedades mecânicas deterioradas. Dessa forma, PVD é preferido quando se deseja minimizar distorções térmicas, recobrir materiais sensíveis ao calor ou quando se prioriza menor impacto dimensional e menores tensões térmicas no substrato.

10.4.3 Implantação iônica

A implantação iônica é um processo de modificação superficial em que íons de alta energia são direcionados para a superfície do substrato (peça). Íons de quase todas as espécies de átomos podem ser implantados, mas o nitrogênio é o mais utilizado para melhorar a resistência à corrosão e as propriedades tribológicas dos aços ferramentas [6,20]. Com este processo, a região implantada próxima da superfície pode ser modificada independentemente de variáveis termodinâmicas, tais como a solubilidade e difusividade.

Os íons são produzidos por uma fonte (ionização é produzida por impacto de elétrons que são acelerados no volume em que se encontra o gás, o vapor ou sólido a ionizar) e acelerados em um campo eletrostático a altas energias (50 a 250keV) em direção ao substrato. A implantação iônica é produzida com o substrato a uma temperatura próxima a ambiente, o que minimiza a formação controlada por difusão de precipitados e coalescimento da microestrutura da subsuperfície. A baixa temperatura e o fato de o processo ocorrer sob um bom vácuo ($<10^{-8}$atm=10^{-3}Pa) reduz indesejáveis reações químicas superficiais, como a oxidação. Para cobrir áreas maiores que a do feixe, a amostra deve ser transladada ou o feixe de íons deve fazer uma varredura sobre superfície da amostra [52].

A profundidade da zona superficial afetada é bem rasa, geralmente menor que 0,25μm, e é aproximadamente proporcional à energia do íon incidente. Camadas superficiais implantadas com nitrogênio têm alta resistência ou dureza. A implantação iônica é um processo complexo e de não equilíbrio, que cria danos no retículo na forma de defeitos pontuais: lacunas e intersticiais, como mostrado esquematicamente na Figura 10.40 [53].

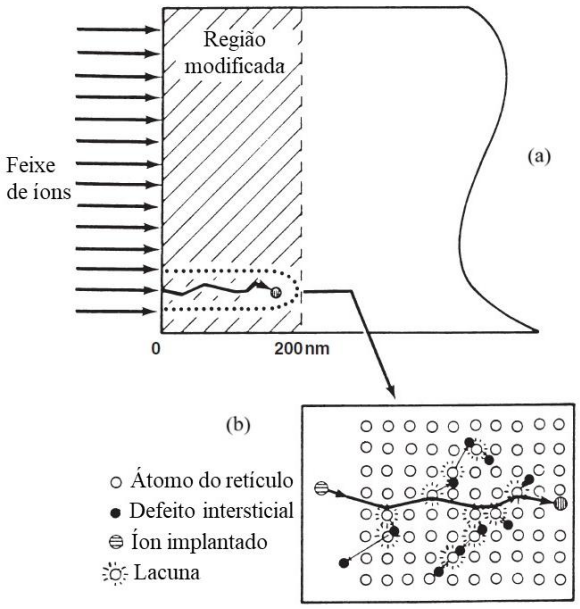


Figura 10.40- a) Esquema ilustrativo da implantação de átomos de nitrogênio no ferro; b) geração de defeitos. Fonte: adaptada de [53].

O processo de implantação iônica tem as seguintes vantagens: - não ocorrem significativas mudanças dimensionais das peças (processo realizado a baixa temperatura); - não há risco de delaminação; - alto grau de controle e reprodutividade; - produz modificações químicas superficiais independente de critérios termodinâmicos; - aumenta a dureza superficial enquanto mantém as propriedades mecânicas do substrato. As desvantagens do processo incluem: - alto custo do equipamento; - pequena profundidade da camada implantada; - dificuldade implantar uniformemente peças com geometrias complexas [6].

O processo de implantação iônica é amplamente utilizado em aplicações que requerem a melhoria da resistência ao desgaste, à fadiga e à corrosão, sem alterar significativamente as dimensões do componente. Isso ocorre porque a implantação iônica não gera uma camada adicionada, mas sim uma modificação da subsuperfície do material pela introdução de íons energizados, que penetram na rede cristalina do substrato. É frequentemente aplicado em componentes de alta precisão, como instrumentos biomédicos, dispositivos cirúrgicos, componentes aeroespaciais, peças da indústria eletrônica, semicondutores e moldes de injeção plástica. Também é utilizado em ferramentas de corte de alto desempenho e em peças automotivas sujeitas a desgaste, onde se busca maior resistência superficial sem comprometer a geometria ou causar distorções térmicas.

Comparativamente aos processos de PVD e CVD, a implantação iônica se torna mais recomendável quando se busca modificar as propriedades da camada superficial sem adicionar uma nova camada e sem alterar as dimensões do componente, característica crítica para componentes de alta precisão. Além disso, como o processo ocorre em temperaturas relativamente baixas (tipicamente abaixo de 500°C), ele é particularmente adequado para materiais sensíveis ao calor, que não suportariam os elevados patamares térmicos exigidos pelo CVD.

REFERÊNCIAS

1. BELL, T. Surface Engineering: Past, Present and Future. *Surface Engineering*, v.6(1), p.31–40, 1990.
2. RAJAN, T. V.; SHARMA, C. P.; SHARMA, A. *Heat Treatment: Principles and Techniques*. 2. ed. PHI Learning Private Limited, 2011.
3. HARVEY, P. D. *Surface Hardening*. Metals Engineering Institute, American Society for Metals, 1979.
4. ZINN, S.; SEMIATIN, S. L. *Elements of Induction Heating: Design, Control and*

Applications. ASM International, 1988.

5. RUDNEV, V.; LOVELESS, D.; COOK, R. L. *Handbook of Induction Heating*. 2. ed. Taylor & Francis Group, 2017.
6. DAVIS, J. R. *Surface Hardening of Steels*. ASM International, 2020, p.237-274.
7. CHIAVERINI, V. *Tratamento Térmico das Ligas Metálicas*. 2. ed. ABM, 2008.
8. PARRISH, G.; HARPER, G. S. *Production Gas Carburising*. Pergamon Press, 1985.
9. SMITH, R. P. The diffusivity of carbon in iron by the steady-state method. *Acta Metallurgica*, v.1, p.578-587, 1953.
10. TIBBETTS, G. G. Diffusivity of carbon in iron and steels at high temperatures. *Journal of Applied Physics*, v.51(9), p.4813-4816, 1980.
11. GOLDSTEIN, J. I.; MOREN, A. E. Diffusion modeling of the carburization process. *Metallurgical Transactions A*, v.9(11), p.1515–1525, 1978.
12. BEPARI, M. M. *Carburizing - A Method of Case Hardening of Steel.* 2016. Doi: 10.1016/B978-0-12-803581-8.09187-6.
13. EDENHOFER, B. et al. *Carburizing of steels*. 2015. Doi: 10.1533/9780857096524.3.485.
14. COLLIN, R.; GUNNARSON, S.; THULIN D. A Mathematical Model for Predicting Carbon Concentration Profiles of Gas-Carburized Steel. *Journal of the Iron and Steel Institute*, v. 210(10), p. 785–789, 1972.
15. ROWAN, O.; KEIL, G. *Gas Carburizing*. ASM Handbook, v.4A, Steel Heat Treating Fundamentals and Processes, p.528-559, 2013.
16. PRASANNAN, P. C. Carburization of steels – An overview. *Indian Journal of Engineering & Materials Sciences*, v.1, p.221-228, 1994.
17. HARVEY, F. J. Thermodynamic Aspects of Gas-Metal Heat Treating Reactions. *Metallurgical Transactions A*, v,9A, p.1507–1513, 1978.
18. KUBASCHEWSKI, O. et al. *Metallurgical Thermochemistry*. 4. ed., Oxford: Pergamon Press, 1967.
19. BRADLEY, D. J.; LEITNAKER, J. M.; HORNE, F. H. Re-analysis of the thermodynamics of the FCC iron-carbon system. *High Temperature Science*, v.12(1), 1980.
20. KRAUSS, G. *Steels: Processing, Structure and Performance*. 2. ed. ASM International, 2015.
21. DOSSETT, J. *Liquid Carburizing and Cyaniding of Steels*. ASM Handbook, v.4A, Steel Heat Treating Fundamentals and Processes, p.565-580, 2013.
22. SINHA, A. K. *Physical Metallurgy Handbook*. McGraw-Hill, 2003.
23. HEUER, V. *Low-Pressure Carburizing*. ASM Handbook, v.4A, Steel Heat Treating

Fundamentals and Processes, p.581-590, 2013.

24. WOLOWIEC-KORECKA, E.; KORECKI, M.; KLIMEK, L. Influence of Flow and Pressure of Carburizing Mixture on Low-Pressure Carburizing Process Efficiency. *Coatings*, v.12(337), 2022.
25. EDENHOFER, B.; GRÄFEN, W.; MÜLLER-ZILLER, J. Plasma-carburizing - a surface heat treatment process for the new century. *Surface and Coatings Technology*, v.142-144, p.225–234, 2001.
26. PEHLIVANTURK, N. Y.; INAL, O. T. Ion/Plasma Carburizing; Theory and Practice. *Advanced Materials and Manufacturing Processes*, v.3(4), p.551–573, 1988.
27. CLAUSEN, B.; GRÄFEN, W. *Plasma Carburizing*. ASM Handbook, v.4A, Steel Heat Treating Fundamentals and Processes, p.591-598, 2013.
28. JACOBS, M. H.; LAW, T. J.; RIBET, F. Plasma Carburizing: Theory, Industrial Benefits and Practices. *Surface Engineering*, v.1(2), p.105–113, 1985.
29. WANG, B. et al. Mechanism of the Microstructural Evolution of 18Cr2Ni4WA Steel during Vacuum Low-Pressure Carburizing Heat Treatment and Its Effect on Case Hardness. *Materials*, v.13, 2020. Doi:10.3390/ma13102352.
30. CZERWINSKI, F. *Thermochemical Treatment of Metals*, 2012. Doi: 10.5772/51566
31. WINTER, K. M.; KALUCKI, J. *Gas Nitriding and Gas Nitrocarburizing of Steels*. ASM Handbook, v.4A, Steel Heat Treating Fundamentals and Processes, p.647-679, 2013.
32. PYE, D. *Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing*. ASM International, 2003.
33. MITTEMEIJER, E. J. *Fundamentals of Nitriding and Nitrocarburizing*. ASM Handbook, v.4A, Steel Heat Treating Fundamentals and Processes, p.619-646, 2013.
34. MASSALSKI, T. B. Ed. in Chief, *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2, ed., ASM International, 1996.
35. THELNING, K. E. *Steel and Its Heat Treatment*. 2. ed. Butterworth-Heinemann, 2000.
36. MITTEMEIJER, E. J.; SOMERS, M. A. J. Thermodynamics, kinetics, and process control of nitriding. *Surface Engineering*, v.13(6), p.483-497, 1997.
37. SISSON, R.; YANG, M. Nitriding: Lehrer Diagrams. *Encyclopedia of Iron, Steel, and Their Alloys*, p.2424–2433, 2016.
38. PANTAZOPOULOS, G. *Liquid Nitriding of Steels*. ASM Handbook, v.4A, Steel Heat Treating Fundamentals and Processes, p.680-689, 2013.
39. SILVA, A. L. V. C.; MEI, P. R. *Aços e Ligas Especiais.* Edgar Blücher, 2006.
40. ELWART, J.; HUNGER, R. *Plasma (Ion) Nitriding and Nitrocarburizing of Steels*. ASM Handbook, v.4A, Steel Heat Treating Fundamentals and Processes, p.690-703, 2013.

41. SUN, T.; BELL, T. Plasma Surface Engineering of Low Alloy Steel. *Materials Science and Engineering*, v.140, p.419-434, 1991.
42. DOSSETT, J. *Carbonitriding of Steels*. ASM Handbook, v.4A, Steel Heat Treating Fundamentals and Processes, p.599-615, 2013.
43. WOEHRLE, T.; LEINEWEBER, A.; MITTEMEIJER, E. J. Microstructural and Phase Evolution of Compound Layers Growing on a–Iron During Gaseous Nitrocarburizing. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.43A, p.2401-2413, 2012.
44. SOMERS, M. A. J. Thermodynamics, Kinetics and Microstructural Evolution of the Compound Layer; a Comparison of the States of Knowledge of Nitriding and Nitrocarburizing. *Heat Treatment of Metals*, p.92-102, 2000.
45. DU, H.; SOMERS, M. A. J.; ÅGREN, J. Microstructural and Compositional Evolution of Compound Layers during Gaseous Nitrocarburizing. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.31A, p.195-211, 2000.
46. RUSET, C.; BLOYCE, A.; BELL, T. Plasma Nitrocarburising with Nitrogen, Hydrogen, and Hydrogen Sulphide Gas Mixtures. *Surface Engineering*, v.11(4), p.308-314, 1995.
47. SINGHAL, S. C. A hard diffusion boride coating for ferrous materials. *Thin Solid Films*, v.45(2), p.321-329, 1977.
48. ZIMMERMAN, C. *Boriding (Boronizing) of Metals*. ASM Handbook, v.4A, Steel Heat Treating Fundamentals and Processes, p.709-724, 2013.
49. DEARNLEY, P. A.; BELL, T. Engineering the Surface with Boron Based Materials. *Surface Engineering*, v.1(3), p.203-217, 1985.
50. KUL, M. et al. Effect of boronizing composition on hardness of boronized AISI 1045 steel. *Materials Letters*, v.279, 2020. Doi: 10. 10.1016/j.matlet.2020.128510.
51. PETROVA, R. S.; SUWATTANANONT, N.; SAMARDZIC, V. The Effect of Boronizing on Metallic Alloys for Automotive Applications. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v.17(3), p.340–345, 2008.
52. WOOD, J.; MAJUMDAR, G. Ion Implantation. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, (2016. Doi:10.1016/b978-0-12-803581-8.03724-3
53. ROBERTS, G.; KRAUSS, G.; KENNEDY, R. *Tool Steels*. 5. ed. ASM International, 1998.
54. SILVA, J. R. G.; MCLELLAN, R. B. Diffusion of carbon and nitrogen in B.C.C. iron. *Materials Science and Engineering*, 26(1), p.83–87, 1976.

EXERCÍCIOS

10.1) O conteúdo de C em uma amostra de aço é de 0,20% (% em peso). Essa amostra é cementada em uma atmosfera que mantém a concentração de carbono na superfície da amostra igual a 1,0%. Para que este tratamento seja efetivo deve se estabelecer uma concentração de carbono de 0,6% a 0,75mm abaixo da superfície. Especifique um tratamento térmico apropriado em termos de temperatura e tempo entre 900 e 1050ºC. Suponha que o coeficiente de difusão do carbono é independe da concentração de carbono (Equação 10.3).

10.2) Descreva a função da substância ativadora/catalizadora no processo de cementação sólida.

10.3) Uma amostra de aço eutetoide foi tratado termicamente a 1200ºC por 20min em um forno contendo ar e foi resfriado ao ar até a temperatura ambiente. Ao analisar a microestrutura por microscopia ótica observa-se que ela muda da superfície até o centro da amostra. A 40μm de profundidade da superfície a microestrutura é essencialmente ferrítica, de 40 a 1000μm a microestrutura é ferrita + perlita e de 1000μm até o centro da amostra a microestrutura é perlítica. Explique a mudança microestrutural da superfície ao centro da amostra. Como é possível prevenir a descarbonetação de aços durante o tratamento térmico a altas temperaturas?

10.4) Na maioria dos casos, as peças de aços precisam ser tratadas termicamente após a cementação. Quais são os objetivos dos tratamentos térmicos após a cementação?

10.5) Na cementação gasosa de um aço AISI 1020 a 850ºC, qual deveria ser a composição do gás, constituído apenas de CO e CO_2, para que o potencial de carbono na superfície fosse de 0,6% em peso de C? Considere que o forno está operando à pressão atmosférica.

10.6) Calcule o perfil de distribuição de carbono em um aço com 0,22%C, cementado a 920ºC por 8h, supondo um potencial de carbono na superfície de 0,75%. Suponha que o coeficiente de difusão do carbono é independe da concentração de carbono (Equação 10.3).

10.7) Quais são os fatores que afetam a profundidade da camada cementada no processo de cementação gasosa?

10.8) Explique o tratamento térmico de descarbonetação. Qual é a importância do processo de

descarbonetação no processamento de aços elétricos? Quais são os constituintes típicos da atmosfera gasosa na descarbonetação destes aços e o efeito de cada um deles no processo?

10.9) a) Por que é recomendado realizar o tratamento térmico da peça de aço antes da nitretação?
b) Por que o uso de nitrogênio (N_2) é inapropriado no processo de nitretação gasosa?

10.10) Calcule o perfil de distribuição de nitrogênio em um aço AISI 1015, nitretado a 560ºC por 3h, supondo um potencial de nitrogênio na superfície de 0,15% em peso. Suponha nula a concentração inicial de nitrogênio no aço e que do coeficiente de difusão do nitrogênio na ferrita é: $D=1,27x10^{-7}exp(-73000/RT)m^2/s$ [54].

10.11) Por que a camada de compostos é formada durante a nitretação? Usando o diagrama de Lehrer, explique como é possível prever os tipos de compostos que irão se formar na camada branca. Como é possível evitar a formação da camada de compostos?

10.12) Todos os aços podem ser nitretados? Discuta as características do aço que são desejáveis para a nitretação de peças resistentes ao desgaste e fadiga.

10.13) Como a nitrocarbonetação difere da nitretação? Destaque as principais características dos processos de nitretação, carbonitretação e nitrocarbonetação.

10.14) Nos processos de nitretação, nitrocarbonetação e boretação, de que maneira os elementos de liga presentes no aço influenciam a espessura da camada formada e as propriedades finais do tratamento? Utilize exemplos extraídos do texto.

10.15) Explique por que a formação da fase Fe_2B é preferida em relação à fase FeB nas camadas obtidas por boretação. Relacione sua resposta às características mecânicas e às tensões residuais geradas durante o processo.

10.16) Compare os processos termoquímicos (difusionais) com os processos de recobrimento superficial por PVD, CVD e implantação iônica (não difusionais), destacando as principais diferenças em termos de mecanismo de formação da camada, temperatura de processo e impacto dimensional na peça.

10.17) Cite e explique duas situações específicas em que o uso da implantação iônica é mais vantajoso em relação a processos como PVD ou CVD. Justifique sua resposta com base nas características do processo e nas exigências das aplicações.

10.18) Considere uma empresa que fabrica engrenagens de alta precisão para a indústria aeroespacial, que requerem elevada resistência ao desgaste, excelente resistência à fadiga e mínima distorção dimensional. Analise, com base nos processos discutidos no capítulo, quais tratamentos superficiais seriam mais indicados para essa aplicação. Justifique sua escolha.

Capítulo 11. Tratamentos Térmicos de Aços Carbono e Aços de Baixa Liga

11.1 INTRODUÇÃO

Os tratamentos térmicos descritos nos capítulos anteriores visam produzir mudanças desejadas nas microestruturas e propriedades dos aços e incluem vários processos: recozimento, normalização, têmpera e revenimento, têmpera superficial, termoquímicos e modificação superficial.

No tratamento térmico de recozimento, dois ou mais dos seguintes objetivos podem ser alcançados ao mesmo tempo: - alívio de tensões após determinados processos, tais como a soldagem e conformação; - induzir amaciamento após a conformação a frio; - alterar as propriedades mecânicas, elétricas ou magnéticas; - produzir reorientação de grãos; - produzir uma microestrutura definitiva homogênea e refinada. Uma prática comumente adotada para definir o tempo de permanência na temperatura de encharque é considerar 1h para cada 25mm de espessura da peça. Tipicamente, o recozimento resulta na diminuição da resistência mecânica e aumento da ductilidade do material.

O tratamento térmico de normalização refina e deixa mais uniforme a microestrutura em um aço cuja microestrutura prévia era relativamente grosseira e heterogênea. Além disso, a normalização é usualmente utilizada como um tratamento preliminar à têmpera e revenimento. O tempo de permanência na temperatura de austenitização também pode ser adotado como 1h para cada 25mm de espessura da peça.

O propósito do tratamento térmico de têmpera, sob ponto de vista metalúrgico, é suprimir a transformação da austenita em constituintes difusionais mais macios, como a ferrita e perlita, e assegurar que toda a austenita se transforme em martensita. Qual microestrutura se formará dentro da seção da peça de aço depende da sua temperabilidade, da severidade da têmpera e da espessura da seção. Assim, o principal objetivo do processo de têmpera é desenvolver a microestrutura, dureza e resistência mecânica desejas, minimizando tensões residuais e distorção. Quase sempre a martensita obtida na têmpera é, em seguida, revenida e, dependendo da temperatura do tratamento térmico de revenimento, pode-se desenvolver pequenas ou grandes transformações na estrutura martensítica e em suas propriedades mecânicas.

Os tratamentos térmicos superficiais são processos que incluem uma variedade de métodos (têmpera superficial, termoquímicos e modificação superficial) e têm como principal objetivo melhorar a resistência ao desgaste sem afetar o interior mais macio e tenaz das peças (combinação de uma superfície dura e de alta resistência ao desgaste com o núcleo tenaz e

resistente ao impacto). Desde que a superfície do material controla a vida em serviço em muitas aplicações, o objetivo é desenvolver uma grande faixa de propriedades químicas (resistência à corrosão) e/ou mecânicas (dureza, resistência ao desgaste e à fadiga) na superfície, que são diferentes das propriedades do núcleo do material.

Numerosos aços carbono e aços de baixa liga são produzidos atualmente e cada uma dessas ligas tem uma ampla faixa de aplicações. Portanto, não é possível descrever a prática de tratamento térmico para cada aço individualmente e para cada aplicação. Assim, o objetivo deste capítulo é apresentar, de forma sucinta e informativa, as práticas de tratamentos térmicos recomendadas para algumas classes de aços carbono e de aços de baixa liga.

11.2 AÇOS CARBONO [1-6]

Os aços carbono ou aços comuns contêm em adição ao carbono os seguintes elementos: Mn até 0,9 a 1,0%, S até 0,05% (máximo), P até 0,04% (máximo), Si até 0,60% e Cu até 0,60% (% em peso). Os aços carbono contêm até 2% de elementos de liga e podem ser subdivididos em aços de baixo carbono, aços de médio carbono e aços de alto carbono, cujos teores de carbono para fins práticos são, aproximadamente:

- ✓ aços de baixo carbono - até 0,25% de C;
- ✓ aços de médio carbono - 0,26 a 0,59% de C;
- ✓ aços de alto carbono - mais de 0,6% de C.

Uma razão para esta divisão é que certos tratamentos térmicos podem variar consideravelmente com o teor de carbono do aço. Os resultados de um mesmo processo usado para tratar um aço de baixo carbono podem ser muito diferentes ao tratar um aço de alto carbono. Variações no processo de tratamento térmico também dependem do tamanho, forma e a aplicações da peça que está sendo tratada.

Com o objetivo de aumentar a temperabilidade, foi desenvolvido um grupo adicional de aços carbono com maiores teores de manganês, conhecidos como aços C ao Mn. Nesses aços, o manganês, presente na faixa de 1,65 a 1,90%, é adicionado para melhorar a resistência à tração, a temperabilidade e a trabalhabilidade a quente. Essas melhorias nas propriedades mecânicas do aço são alcançadas com custo praticamente inalterado ou ligeiramente superior, já que o manganês é um elemento de baixo custo. Além disso, sua presença favorece a resposta do aço aos tratamentos de têmpera e revenimento, resultando em propriedades superiores.

11.2.1 Aços de baixo carbono

Os aços de baixo carbono (até 0,25% de C) são de baixo custo, têm boa conformabilidade

e excelente soldabilidade. A microestrutura dos aços de baixo carbono é essencialmente ferrita (microconstituinte majoritário) e perlita. Na prática, observa-se diferenças muito pequenas nas propriedades mecânicas desses aços recozidos e normalizados. Em aços de baixo carbono, quase nenhuma martensita é formada na têmpera e, para fins práticos, há uma melhoria insignificante nas propriedades mecânicas, ou seja, esses aços não são significativamente endurecíveis por tratamentos térmicos convencionais.

Os aços de baixo carbono constituem a maior tonelagem de todos os aços produzidos anualmente e são utilizados para estampagem ou conformação mecânica a frio. Entre as principais aplicações, pode-se destacar a fabricação de perfis estruturais e vigas para edifícios e pontes, chapas para navios, chapas automotivas, parafusos de fixação, cubos de rodas, eixos etc.

Os aços de baixo carbono podem ser processados por laminação a frio seguida do tratamento térmico de **recozimento para recristalização**, que promove o amaciamento da estrutura ferrítica encruada pela deformação. O recozimento para produzir estruturas ferríticas recristalizadas ocorre por meio do recozimento subcrítico (temperaturas menores que Ac_1) sem a formação da austenita. O recozimento para recristalização também é aplicado entre as etapas de trefilação para a produção de fios, arames ou barras finas, com o objetivo de amaciar a microestrutura encruada e permitir a deformação a frio posterior.

O tratamento térmico de **normalização** é usualmente utilizado para melhorar a usinabilidade, pois os aços de baixo carbono geralmente têm baixa usinabilidade, exceto aqueles contendo enxofre. De fato, como a ação da usinagem consiste no arrancamento de partículas do metal, se este for muito dúctil (como é o caso do constituinte ferrita em aços de baixo carbono), ele será muito plástico e o material tende a aderir, em vez de ser arrancado, à ferramenta de corte. O tratamento térmico de normalização resulta em uma estrutura mais refinada e de maior dureza.

Os aços de baixo carbono podem ser submetidos a tratamentos térmicos de **endurecimento superficial** (cementação, carbonitretação ou nitrocarbonetação). Desde que a superfície do material controla a vida em serviço em muitas aplicações, o objetivo é desenvolver uma grande faixa de propriedades químicas (resistência à corrosão) e/ou mecânicas (dureza, resistência ao desgaste e à fadiga) na superfície, que são diferentes das propriedades do núcleo do material.

Como descrito de forma detalhada no Capítulo 10, a carbonitretação permite obter profundidades da camada endurecida entre 0,08 e 0,25mm e é realizada a uma temperatura entre 760 e 870ºC, em atmosfera composta por um gás endotérmico enriquecido do gás de hidrocarboneto mais amônia (2 a 5%). Máxima dureza superficial é usualmente obtida por

têmpera em óleo diretamente da temperatura de carbonitretação, pois o nitrogênio aumenta a temperabilidade da camada. A carbonitretação líquida (cianetação) também pode ser usada e os resultados são similares ao processo utilizando gases. Em peças grandes com pequenas variações na espessura, a cementação (temperatura do processo varia de 870 a 955ºC) pode ser aplicada para produzir camadas endurecidas mais profundas por meio da têmpera em água. A temperatura de revenimento da carbonitretação e cementação varia de 150 a 205ºC.

Aços com menos de 0,15% de C usados em estampagens podem ser endurecidos superficialmente pelo processo de nitrocarbonetação, utilizando temperaturas entre 516 e 565ºC, sem a necessidade dos processos de têmpera e revenimento. A camada endurecida tem alta resistência à corrosão atmosférica e é menos espessa do que a camada carbonitretada.

11.2.2 Aços de médio carbono

Aços com teores de carbono variando de 0,26 a 0,59% de C são referidos como aços de médio carbono e a resposta desses aços aos tratamentos térmicos é muito melhor do que a dos aços de baixo carbono. Os aços de médio carbono são sempre usados após o tratamento térmico, ou seja, na condição de tratado termicamente.

Devido ao maior teor de carbono nos aços de médio carbono, os tratamentos térmicos de têmpera e revenimento tornam-se muito importantes. Esses aços são os mais versáteis entre os aços carbono, pois a sua temperabilidade é muito sensível às variações de composição química, especialmente em relação aos teores de Mn, Si e B, assim como ao tamanho de grão austenítico.

Os aços de médio carbono são normalizados ou recozidos antes do endurecimento, com o objetivo de ser obter a melhor combinação de propriedades mecânicas após a têmpera e revenimento. O tratamento de normalização (aços com 0,26 a 0,35% de C) ou recozimento (aços com 0,36 a 0,59%C) é empregado para melhorar a usinabilidade desses aços.

Na etapa de endurecimento (têmpera), a seleção do meio de resfriamento varia com a composição química do aço, projeto da peça, temperabilidade do aço e a dureza final desejada na peça após o revenimento. Os meios de resfriamento, água, ou soluções poliméricas, são comumente utilizados devido à relativa baixa temperabilidade dos aços de médio carbono. A têmpera em óleo pode ser utilizada quando a peça é pequena ou quando as propriedades finais requeridas após o tratamento térmico não são muito altas. A têmpera superficial, por meio de aquecimento por chama ou indução eletromagnética, pode ser aplicada aos aços de médio carbono.

Aplicações típicas dos aços de médio carbono incluem fusos de ferramentas, engrenagens, parafusos, eixos, hastes, pinhões, cilindros, cames, chaves etc. Na Tabela 11.1 são listadas as

composições químicas e as temperaturas de tratamentos térmicos de alguns aços de médio carbono. A temperatura de revenimento é ajustada em função da dureza desejada após o tratamento térmico.

Tabela 11.1 – Temperaturas típicas de tratamentos térmicos de aços de médio carbono.

Composição (% de C)	Temperatura de recozimento (ºC)	Temperatura de normalização (ºC)	Temperatura de austenitização (ºC)	Temperatura de revenimento (ºC)
0,26	855-900	870-955	855-900	500-650
0,30	845-885	855-925	845-870	500-650
0,35	845-885	855-915	830-855	500-650
0,40	790-870	850-915	830-855	500-650
0,45	790-870	830-900	800-845	500-650
0,50	790-870	830-900	700-845	500-650
0,55	790-870	830-900	800-845	500-650

Por exemplo, o aço SAE 1045, SAE 1045H e outros com teores de carbono entre 0,35 e 0,55% são usualmente normalizados e, como geralmente a taxa de resfriamento ao ar não excede a taxa de resfriamento crítica, busca-se é transformar a microestrutura em pequena fração de ferrita primária e perlita fina pela normalização. Especialmente em peças grandes, a operação de normalização (aquecimento a 900ºC/resfriamento ao ar) é seguida do tratamento de recozimento para alívio de tensões. Após o tratamento de normalização, o limite de resistência à tração varia de 500 a 800MPa e o alongamento total varia de 8 a 12%. O aço SAE 1045 também pode ser submetido a outros tratamentos térmicos: - recozimento (aquecimento a 845ºC, resfriamento a uma taxa menor que 28ºC/h até 650ºC, seguido de resfriamento ao ar); - endurecimento (austenitização a 845ºC, têmpera em água ou salmoura e para peças com menos de 6,35mm de espessura a têmpera pode ser em óleo; a dureza após a têmpera é de ≈50 Rockwell C); - revenimento após a têmpera (a temperatura de revenimento depende da dureza final da peça).

11.2.3 Aços de alto carbono

O teor de carbono nos aços de alto carbono submetidos a tratamentos térmicos geralmente varia de 0,60 a 1,3%. Aços com mais de 1,3% de C raramente são usados na prática. Os aços de alto carbono têm baixa conformabilidade, usinabilidade e soldabilidade quando comparados com os aços de médio carbono. Eles são usados em aplicações que requerem alta resistência mecânica, alta dureza e boa resistência ao desgaste, tais como: molas, ferramentas de corte, cabos, cutelaria etc.

A usinabilidade e conformabilidade dos aços de alto carbono podem ser melhoradas pelo tratamento de recozimento de esferoidização, que resulta na diminuição nos valores de dureza e resistência mecânica e aumento na ductilidade.

As peças de aços de alto carbono, que são laminadas ou forjadas a quente, são usualmente normalizadas ou recozidas visando o refinamento da microestrutura antes do processo de endurecimento (têmpera e revenimento). O endurecimento por têmpera convencional é realizado em peças de aços de alto carbono utilizando como meio de resfriamento o óleo ou água, sendo a têmpera em água utilizada em peças com seções espessas. O endurecimento por meio do tratamento de austêmpera é também utilizado para processar aços de alto carbono. A têmpera superficial, por meio de aquecimento por chama ou indução eletromagnética, pode ser aplicada a esses aços.

Os aços de alto carbono utilizados na fabricação de molas são processados por laminação a quente ou trefilação a frio. Na fabricação das molas por trefilação a frio, o fio máquina é inicialmente patenteado e posteriormente trefilado a frio. A magnitude da redução a frio depende das propriedades finais desejadas para a mola. Valores de até 2750MPa de limite de resistência à tração podem ser obtidos por uma combinação de processos de patenteamento e trefilação a frio.

Exemplos de práticas recomendadas de tratamentos térmicos são sumarizadas para os aços de alto carbono SAE 1060, 1070, 1080 e 1095.

SAE 1060 (0,55 a 0,65C; 0,60 a 0,90Mn; máximo de 0,040P; máximo de 0,050S; % em peso)

Normalização. Aquecer a 885ºC; resfriamento ao ar.

Recozimento. Aquecer a 830ºC; resfriamento no forno (taxa <28ºC/h) até 650ºC, seguido de resfriamento ao ar até a temperatura ambiente.

Têmpera. Aquecer a 815ºC; resfriamento em água ou salmoura; resfriamento em óleo para peças com seções menores do que 6,35mm; dureza após a têmpera varia de 62 a 65 Rockwell C.

Revenimento. Temperatura de revenimento é função dureza final requerida da peça.

Austêmpera. Aquecer a 815ºC, resfriar em um banho de sais fundidos a 315ºC e manter nesta temperatura por no mínimo 1h, seguido de resfriamento ao ar. Seções finas (tipicamente molas) podem ser austemperadas, resultando em uma microestrutura bainítica com dureza entre 46 e 52 Rockwell C.

SAE 1070 (0,65 a 0,75C; 0,60 a 0,90Mn; máximo de 0,040P; máximo de 0,050S; % em peso)

Normalização. Aquecer a 885ºC; resfriamento ao ar.

Recozimento. Aquecer a 830ºC; resfriamento no forno (taxa <28ºC/h) até 650ºC,

seguido de resfriamento ao ar até a temperatura ambiente.

Têmpera. Aquecer a 815ºC; resfriamento em água ou salmoura; resfriamento em óleo para peças com seções < 6,35mm; dureza após a têmpera de ≈65 Rockwell C.

Revenimento. Temperatura de revenimento é função dureza final requerida da peça.

Austêmpera. Aquecer a 815ºC, resfriar em um banho de sais fundidos a 315ºC e manter nesta temperatura por no mínimo 1h, seguido de resfriamento ao ar. Seções finas (tipicamente molas) podem ser austemperadas.

SAE 1080 (0,75 a 0,88C; 0,60 a 0,90Mn; máximo de 0,040P; máximo de 0,050S; % em peso)

Normalização. Aquecer a 870ºC; resfriamento ao ar.

Recozimento. Aquecer a 815ºC; resfriamento no forno (taxa <28ºC/h) até 650ºC, seguido de resfriamento ao ar até a temperatura ambiente.

Têmpera. Aquecer a 815ºC; resfriamento em água ou salmoura; resfriamento em óleo para peças com seções menores do que 6,35mm; dureza após a têmpera de ≈65 Rockwell C.

Revenimento. Temperatura de revenimento é função dureza final requerida da peça.

Austêmpera. Aquecer a 815ºC, resfriar em um banho de sais fundidos a 315ºC e manter nesta temperatura por no mínimo 1h, seguido de resfriamento ao ar. Molas planas pequenas e finas podem ser austemperadas.

SAE 1095 (0,90 a 1,03C; 0,30 a 0,50Mn; máximo de 0,040P; máximo de 0,050S; % em peso)

Normalização. Aquecer a 885ºC; resfriamento ao ar.

Recozimento. Aquecer a 800ºC; resfriamento no forno (taxa <28ºC/h) até 650ºC, seguido de resfriamento ao ar até a temperatura ambiente; microestrutura esferoidizada.

Têmpera. Aquecer a 800ºC; resfriamento em água ou salmoura; resfriamento em óleo para peças com seções menores do que 4,7mm; dureza após a têmpera de ≈66 Rockwell C.

Revenimento. Temperatura de revenimento é função dureza final requerida da peça.

Austêmpera. Aquecer a 800ºC, resfriar em um banho de sais fundidos a 315ºC e manter nesta temperatura por no mínimo 2h, seguido de resfriamento ao ar.

11.3 AÇOS DE BAIXA LIGA [1-6]

Os aços de baixa liga são usualmente classificados pela sua composição química. Nesses aços, a quantidade de elementos de liga é geralmente menor do que 5% (% em peso). O aço é considerado ligado quando ele contém: - mais do que 1,65% de Mn, 0,60% de Si e/ou 0,60% de Cu; - elementos de liga adicionados para controlar as transformações de fases a depender

das propriedades desejadas, tais como o Al, Cr, Mo, Nb, Ni, Ti, W, V etc.

Os aços de baixa liga têm uma melhor temperabilidade comparada aos aços carbono de mesmo teor de carbono. Todos os elementos de liga, exceto o cobalto, aumentam a temperabilidade do aço carbono em alguma extensão quando em solução sólida na austenita. O Mn tem um efeito moderado sobre a temperabilidade do aço, mas sendo um elemento de liga de menor custo é usualmente utilizado para aumentar a temperabilidade para um dado teor de carbono. O Cr e o Mo também estão entre os elementos mais econômicos por unidade de aumento da temperabilidade. O B também é adicionado para melhorar a temperabilidade do aço, mas ele não é considerado um elemento de liga, pois é adicionado em quantidades muito pequenas (5 a 30ppm).

Os principais aços de baixa liga (designação AISI/SAE) são (xx é a % em peso de carbono):

- ✓ aços Mn (séries 13xx);
- ✓ aços Mo (séries 40xx e 44xx);
- ✓ aços Cr-Mo (séries 41xx);
- ✓ aços Ni-Cr-Mo (séries 43xx, 47xx, 81xx, 86xx, 87xx, 88xx, 93xx e 94xx);
- ✓ aços Ni-Mo (séries 46xx e 48xx);
- ✓ aços Cr (séries 50xx e 51xx);
- ✓ aços Cr-V (séries 61xx);
- ✓ aços Si-Mn (séries 92xx).

As técnicas usadas para o tratamento térmico dos aços de baixa liga não são significativamente diferentes daquelas usadas para os aços carbono. Os aços de baixa liga com teor de carbono menor que 0,25% podem ser tratados termicamente por um dos processos de endurecimento superficial. Os aços de mais altos teores de carbono são austenitizados pelo aquecimento acima de Ac_3, seguido de têmpera até a temperatura ambiente e finalmente revenidos para obter o nível de dureza requerida.

As principais variações envolvidas no tratamento térmico de aços de baixa liga comparadas com os aços carbono são:

- ✓ temperaturas usadas na normalização, recozimento e austenitização dos aços de baixa liga são geralmente maiores (no mínimo 14 a 42ºC) do que as temperaturas usadas nos aços carbono de menor teor de carbono;
- ✓ meios de têmpera, tais como a água ou salmoura, raramente são usados em aços de baixa liga, devido à maior temperabilidade desses aços.

Uma importante função dos elementos de liga, em termos da temperabilidade, é a capacidade de permitir o uso de aços de mais baixo carbono em determinadas aplicações

(diminuição da temperabilidade associada à redução do teor de carbono é compensada pela adição de elementos de liga). Um menor teor de carbono no aço reduz a susceptibilidade à formação de trincas na têmpera. A maior temperabilidade dos aços de baixa liga de médio carbono permite a realização dos tratamentos térmicos de martêmpera e austêmpera, que reduzem a distorção devido à têmpera.

11.3.1 Aços ao Mn

Os aços ao Mn contêm entre 1,65 e 1,90% de Mn e usualmente são aços de médio carbono. Eles são utilizados na fabricação de várias peças: trilhos, engrenagens, eixos, parafusos, porcas, pinos etc. Aços ao Mn com teores de manganês entre 2,0 e 10% não são produzidos, devido ao elevado potencial de fragilização causado pelo manganês (reduz a resistência à fratura intergranular). O aço Hadfield é o único aço de alto Mn de importância comercial e contém 1,1-1,4% de C e 11,0-14,0% de Mn.

Para o aço **SAE 1335/1335H** (0,33 a 0,38C; 1,60 a 1,90Mn; 0,15 a 0,35Si; máximo de 0,035P; máximo de 0,040S; % em peso), as práticas recomendadas de tratamentos térmicos são:

Normalização. Aquecer a 900ºC; resfriamento ao ar.

Recozimento. Para produzir uma microestrutura predominantemente perlítica: aquecer a 855ºC e resfriar para 620ºC (taxa <11ºC/h), seguido de resfriamento ao ar; ou aquecer a 855ºC e resfriar rapidamente para 620ºC e manter nessa temperatura por 4,5h, sendo a taxa de resfriamento posterior não crítica. Para obter uma microestrutura predominantemente composta de ferrita e carbonetos esferoidizados, aquecer a 750ºC, resfriar rapidamente para 730ºC e depois resfriar para 640ºC (taxa <6ºC/h), manter nessa temperatura por 10h, sendo que a taxa de resfriamento posterior não é crítica.

Têmpera. Austenitizar a 855ºC e resfriamento em óleo (usar água ou salmoura para peças de seções espessas).

Martêmpera. Austenitizar a 855ºC e resfriar rapidamente para uma temperatura (≈350ºC) acima de M_S; o processo pode ser aplicado em peças com espessura máxima de aproximadamente 16 a 19mm.

Revenimento. Temperatura de revenimento é função da dureza final requerida da peça.

Austêmpera. Austenitizar a 855ºC, resfriar em um banho de sais fundidos a uma temperatura de 350ºC e manter nessa temperatura por no mínimo 20min, sendo que a taxa de resfriamento posterior é crítica.

Carbonitretação. Aquecer entre 790 e 815ºC e após o processo as peças são usualmente temperadas diretamente em óleo; a temperatura de revenimento varia de 150 a 260ºC.

11.3.2 Aços ao Mo

Os aços ao Mo de baixa liga são divididos em dois subgrupos: - 40xx de baixo e médio carbono com 0,2 a 0,3% de Mo; - 44xx de baixo carbono com 0,35 a 0,40% de Mo. Os aços ao Mo de baixo carbono são geralmente submetidos à cementação ou carbonitretação e são usados em eixos, engrenagens de transmissão, rolamentos para engrenagens etc. Com maiores teores de carbono, esses aços podem ser submetidos a aplicações pesadas, como molas helicoidais, molas de lâmina e diversas outras peças de automóveis e aviões.

Para o aço **SAE 4023** (0,20 a 0,25C; 0,70 a 0,90Mn; 0,20 a 0,30Mo; 0,15 a 0,30Si; máximo de 0,035P; máximo de 0,040S; % em peso), as práticas recomendadas de tratamentos térmicos são:

Normalização. Aquecer a 925ºC; resfriamento ao ar.

Recozimento. Para peças que serão usinadas após a laminação ou forjamento, realizar o recozimento para esferoidização a 700ºC por 8h ou apenas a normalização.

Cementação. Aquecer a 925ºC em atmosfera gasosa com um potencial de carbono de ≈0,90% pelo tempo requerido; 4h nessa temperatura é suficiente para atingir uma profundidade endurecida de 1,27mm; têmpera em óleo e revenimento entre 150 e 175ºC.

Carbonitretação. Aquecer entre 790 e 845ºC por 45min (profundidade da camada carbonitretada ≈0,13mm) na atmosfera de cementação com uma adição de ≈10% de NH_3; têmpera em óleo e revenimento entre 150 e 260ºC, embora a maioria das peças carbonitretadas são colocadas em serviço sem revenimento.

Para o aço **SAE 4047/4047H** (0,45 a 0,50C; 0,70 a 0,90Mn; 0,20 a 0,30Mo; 0,15 a 0,30Si; máximo de 0,035P; máximo de 0,040S; % em peso), as práticas recomendadas de tratamentos térmicos são:

Normalização. Aquecer a 870ºC; resfriamento ao ar.

Recozimento. Para obter uma microestrutura predominantemente perlítica: aquecer a 830ºC, resfriar rapidamente para 730ºC, depois resfriar para 620ºC (taxa <11ºC/h), seguido de resfriamento ao ar; ou aquecer a 830ºC e resfriar rapidamente para 660ºC e manter nessa temperatura por 5h, sendo que a taxa de resfriamento posterior não é crítica. Para obter uma microestrutura predominantemente esferoidizada, aquecer a 760ºC e resfriar para 630ºC (taxa <6ºC/h); ou aquecer a 760ºC, resfriar rapidamente para 650ºC e manter nessa temperatura por 9h, seguido de resfriamento ao ar.

Têmpera. Aquecer a 830ºC e resfriamento em óleo.

Martêmpera. Austenitizar a 830ºC e resfriar rapidamente para uma temperatura acima de M_S; o processo pode ser aplicado a peças com espessura máxima de

aproximadamente 16 a 19mm.

Revenimento. Temperatura de revenimento é função da dureza final requerida da peça.

Austêmpera. Austenitizar a 845ºC, resfriar em um banho de sais fundidos com agitação a 345ºC e manter nessa temperatura por 2h, sendo a taxa de resfriamento posterior não crítica.

11.3.3 Aços ao Cr

Os aços ao Cr de baixa liga são divididos em três subgrupos: - séries 50xx de médio carbono com 0,20 a 0,60% de Cr; - séries 51xx de baixo carbono com 0,70 a 1,1% de Cr; - séries 51xx de médio carbono com 0,70 a 1,1% de Cr. Os aços Cr de baixo carbono são usualmente submetidos ao tratamento termoquímico de cementação (seguido do tratamento térmico para refinar a estrutura de grãos da camada cementada e/ou do centro da peça) ou de carbonitretação. Os aços Cr de médio carbono 50xx tem baixa temperabilidade e adições de boro melhoram a temperabilidade (séries 50Bxx).

Os aços de baixo Cr (0,5%) e médio carbono (0,35%) são usados na fabricação de engrenagens, mandíbulas de chaves, hastes, eixos etc.

Para o aço **SAE 5046/5046H** (0,43 a 0,50C; 0,75 a 1,00Mn; 0,20 a 0,35Cr; 0,20 a 0,35Si; máximo de 0,040P; máximo de 0,040S; % em peso), as práticas recomendadas de tratamentos térmicos são:

Normalização. Aquecer a 870ºC; resfriamento ao ar.

Recozimento. Para obter uma microestrutura predominantemente perlítica, aquecer a 830ºC, resfriar rapidamente para 755ºC, depois resfriar para 655ºC (taxa <11ºC/h), seguido de resfriamento ao ar; ou aquecer a 830ºC e resfriar rapidamente para 665ºC e manter nessa temperatura por 4,5h, sendo que a taxa de resfriamento posterior não é crítica. Para obter uma microestrutura predominantemente esferoidizada, aquecer a 760ºC e resfriar para 665ºC (taxa <6ºC/h); ou aquecer a 760ºC, resfriar rapidamente para 660ºC e manter nessa temperatura por 8h, sendo que a taxa de resfriamento posterior não é crítica.

Têmpera. Aquecer a 845ºC e resfriamento em óleo para peças de seções finas; resfriamento em água ou salmoura deve ser usado para seções mais espessas.

Revenimento. Temperatura de revenimento é função da dureza final requerida da peça.

Austêmpera. Aquecer a 845ºC e resfriar em banho de sais a 315ºC e manter nessa temperatura por 1h, seguido de resfriamento ao ar.

Os aços SAE 5040, 5046 e 5140 podem ser submetidos ao tratamento de martêmpera.

11.3.4 Aços Cr-Mo

Os aços Cr-Mo de baixa liga (41xx) incluem as classes de baixo e de médio carbono. Os aços Cr-Mo de baixo carbono contém aproximadamente a metade dos teores de Cr e Mo em relação aos aços Cr-Mo de médio carbono. Os aços Cr-Mo de baixo carbono são cementados e utilizados em engrenagens automotivas, pinos de pistão, rolamentos de rolos etc. Os aços Cr-Mo de médio carbono são usados em aeronaves, vasos de pressão de paredes finas, engrenagens pequenas, pinhões, pinos esféricos, cavilhas de alta resistência, parafusos etc.

Para o aço **SAE 4140/4140H** (0,38 a 0,43C; 0,75 a 1,00Mn; 0,80 a 1,10Cr; 0,15 a 0,25Mo; 0,15 a 0,30Si; máximo de 0,035P; máximo de 0,040S; % em peso), as práticas recomendadas de tratamentos térmicos são:

Normalização. Aquecer a 870ºC; resfriamento ao ar.

Recozimento. Para obter uma microestrutura predominantemente perlítica, aquecer a 845ºC, resfriar rapidamente para 755ºC, depois resfriar de 755 para 665ºC (taxa <14ºC/h), seguido de resfriamento ao ar; ou aquecer a 845ºC e resfriar rapidamente para 675ºC e manter nessa temperatura por 5h, sendo que a taxa de resfriamento posterior não é crítica. Para obter uma microestrutura predominantemente esferoidizada, aquecer a 750ºC e resfriar para 665ºC (taxa <6ºC/h), seguido de resfriamento ao ar; ou aquecer a 750ºC, resfriar rapidamente para 675ºC e manter nessa temperatura por 9h, sendo que a taxa de resfriamento posterior não é crítica.

Têmpera. Aquecer a 855ºC e resfriamento em óleo.

Revenimento. Temperatura de revenimento é função da dureza final requerida da peça.

Nitretação. O aço 4140H responde bem ao processo de nitretação gasosa, resultando em uma camada superficial fina e dura, composta do nitreto épsilon; antes da nitretação o aço deve ser endurecido por têmpera e revenido. O processamento usual que inclui a nitretação é: - austenitização a 845ºC, têmpera em óleo, revenimento a 620ºC; - usinagem de acabamento; - nitretação a 525ºC por 24h, usando uma dissociação de amônia de 30%.

11.3.5 Aços Cr-Ni-Mo

Os aços Cr-Ni-Mo de baixa liga são divididos em seis subgrupos: 43xx, 47xx, 81xx, 86xx/87xx/88xx, 93xx e 94Bxx. Todos os subgrupos são ligas de baixo e de médio carbono. Os aços Cr-Ni-Mo de baixo carbono são usualmente cementados e têm aplicações na fabricação de engrenagens para tratores e automóveis, rolamentos de esferas e rolos, cames, cruzetas

universais, mandris, correntes etc. Os aços Cr-Ni-Mo de médio carbono são utilizados na fabricação de trem de pouso de aeronaves, parafusos de alta resistência, peças de fuselagem etc.

Para o aço **SAE 4320/4320H** (0,17 a 0,22C; 0,45 a 0,65Mn; 0,40 a 0,60Cr; 0,20 a 0,30Mo; 1,65 a 2,00Ni; 0,15 a 0,30Si; máximo de 0,035P; máximo de 0,040S; % em peso), as práticas recomendadas de tratamentos térmicos são:

Normalização. Aquecer a 925ºC; resfriamento ao ar.

Recozimento. Para obter uma microestrutura predominantemente esferoidizada, aquecer, após a normalização das peças forjadas ou laminadas a quente, a 775ºC, resfriar rapidamente para 650ºC e manter nessa temperatura por 8h, sendo que a taxa de resfriamento posterior não é crítica.

Cementação. Aquecer a 925ºC em atmosfera gasosa com um potencial de carbono de ≈0,90% pelo tempo requerido; 4h nessa temperatura é suficiente para atingir uma profundidade endurecida de 1,27mm; têmpera em óleo e revenimento entre 150 e 175ºC.

Para o aço **SAE 4340/4340H** (0,38 a 0,43C; 0,60 a 0,80Mn; 0,70 a 0,90Cr; 0,20 a 0,30Mo; 1,65 a 2,00Ni; 0,15 a 0,30Si; máximo de 0,035P; máximo de 0,040S; % em peso), as práticas recomendadas de tratamentos térmicos são:

Normalização. Aquecer a 870ºC; resfriamento ao ar.

Recozimento. Para obter uma microestrutura predominantemente perlítica (usualmente não aplicado a essa classe), aquecer a 830ºC, resfriar rapidamente para 705ºC, depois resfriar de 705 para 565ºC (taxa <8ºC/h), seguido de resfriamento ao ar; ou aquecer a 830ºC e resfriar rapidamente para 650ºC e manter nessa temperatura por 8h, sendo que a taxa de resfriamento posterior não é crítica. Para obter uma microestrutura predominantemente esferoidizada, aquecer a 750ºC e resfriar rapidamente para 705ºC e depois resfriar para 565ºC (taxa <3ºC/h), seguido de resfriamento ao ar; ou aquecer a 750ºC, resfriar rapidamente para 650ºC e manter nessa temperatura por 12h, sendo a taxa de resfriamento posterior não crítica.

Têmpera. Aquecer a 845ºC e resfriamento em óleo; seções mais finas podem ser resfriadas ao ar.

Revenimento. Como o aço 4340H é susceptível a trincas de têmpera, as peças ao atingirem a temperatura entre 38 e 49ºC devem ser colocadas no forno de revenimento; a temperatura de revenimento é função dureza final requerida da peça.

Nitretação. O processamento usual que inclui a nitretação é: - austenitização a 845ºC, têmpera em óleo, revenimento a 620ºC; - usinagem de acabamento; - nitretação a 525ºC por 24h, usando uma dissociação de amônia de 30%.

11.3.6 Aços Cr-V

As duas principais classes dos aços Cr-V de baixa liga são: SAE 6118 de baixo carbono e a SAE 6150 de médio carbono, que são utilizados em engrenagens, molas, eixos, embreagens, pequenas ferramentas, peças de máquinas etc.

O aço SAE 6118 é usualmente cementado a uma temperatura de 900ºC. As peças cementadas e endurecidas são revenidas entre 150 e 230ºC, sendo 165ºC a temperatura típica de revenimento. Como o vanádio e o cromo são fortes formadores de carbonetos, as temperaturas e os tempos de austenitização na etapa de endurecimento do aço SAE 6150 devem ser escolhidos cuidadosamente para assegurar que ambos, os carbonetos de vanádio e cromo, sejam completamente dissolvidos antes da têmpera.

Para o aço **SAE 6150/6150H** (0,48 a 0,53C; 0,70 a 0,90Mn; 0,80 a 1,10Cr; mínimo de 0,15V; 0,15 a 0,30Si; máximo de 0,035P; máximo de 0,040S; % em peso), as práticas recomendadas de tratamentos térmicos são:

Normalização. Aquecer a 900ºC; resfriamento ao ar.

Recozimento. Para obter uma microestrutura predominantemente perlítica, aquecer a 830ºC, resfriar rapidamente para 760ºC, depois resfriar para 675ºC (taxa <8ºC/h), seguido de resfriamento ao ar; ou aquecer a 830ºC e resfriar rapidamente para 675ºC e manter nessa temperatura por 6h, sendo que a taxa de resfriamento posterior não é crítica. Para obter uma microestrutura predominantemente esferoidizada, aquecer a 760ºC e resfriar para 675ºC (taxa <6ºC/h); ou aquecer a 760ºC, resfriar rapidamente para 650ºC e manter nessa temperatura por 10h, sendo que a taxa de resfriamento posterior não é crítica.

Têmpera. Aquecer a 870ºC e resfriamento em óleo.

Revenimento. As peças ao atingirem a temperatura entre 38 e 50ºC durante a têmpera devem ser colocadas no forno de revenimento; a temperatura de revenimento é função dureza final requerida da peça.

Austêmpera. Para aplicações em molas, aquecer a 870ºC e resfriar em banho de sais agitado a 315ºC e manter nessa temperatura por 1h, seguido de resfriamento ao ar.

11.3.7 Aços Si-Mn

Os aços Si-Mn de baixa liga são principalmente usados em molas para serviços pesados. As duas principais ligas são de médio carbono: SAE 9254 e 9260. SAE 9254 contém Cr e mais baixos teores de C, Mn e Si do que o SAE 9260, que não contém Cr. A adição de Si ao aço tem o efeito de elevar a temperatura eutetoide e o Si é mais eficaz no aumento da temperabilidade

do que o Mn, mas essa eficácia gradualmente diminui para teores de Si maiores que 1%.

Para o aço **SAE 9260/9260H** (0,56 a 0,64C; 0,75 a 1,00Mn; 1,80 a 2,20Si; máximo de 0,035P; máximo de 0,040S; % em peso), as práticas recomendadas de tratamentos térmicos são:

Normalização. Aquecer a 900ºC; resfriamento ao ar.

Recozimento. Para obter uma microestrutura predominantemente esferoidizada, aquecer a 760ºC e resfriar para 705ºC (taxa <6ºC/h); ou aquecer a 760ºC, resfriar rapidamente para 665ºC e manter nessa temperatura por 10h, sendo a taxa de resfriamento posterior não crítica.

Têmpera. Aquecer a 870ºC e resfriamento em óleo. A martêmpera é um processo alternativo.

Revenimento. As peças ao atingirem a temperatura entre 38 e 50ºC durante a têmpera devem ser colocadas no forno de revenimento; a temperatura de revenimento deve ser no mínimo de 150ºC.

REFERÊNCIAS

1. CHANDLER, H. *Heat Treater's Guide: Practices and Procedures for Irons and Steels*. 2 ed. ASM International, 1995.
2. DOSSETT, J. L. *Practical Heat Treating - Basic Principles*. ASM International, 2020.
3. WANG, G.; DOSSET, J. L. *Heat Treatment of Carbon Steels.* ASM Handbook, v.4D, Heat Treating of Irons and Steels, p.99-121, 2014.
4. WANG, G.; DOSSET, J. L. *Heat Treatment of Low-Alloy Steels.* ASM Handbook, v.4D, Heat Treating of Irons and Steels, p.122-168, 2014.
5. RAJAN, T. V.; SHARMA, C. P.; SHARMA, A. *Heat Treatment: Principles and Techniques*. 2. ed. PHI Learning Private Limited, 2011.
6. KRAUSS, G. *Steels: Processing, Structure and Performance*. 2. ed. ASM International, 2015.

Capítulo 12. Tratamentos Térmicos de Aços Inoxidáveis e Aços Ferramenta

12.1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis e os aços ferramenta "ou aços para ferramenta" são ligas especiais projetadas, por meio da adição de elementos de liga, para se obter melhorias em algumas propriedades para aplicações em condições ambientais ou industriais específicas, tais como: atmosfera corrosiva, ambiente marinho, oxidação e degradação a altas temperaturas, fluência, desgaste, abrasão etc.

Os aços inoxidáveis contêm teores relativamente elevados de cromo, o que confere a eles alta resistência à corrosão e à oxidação. O consumo mundial de aços inoxidáveis é alto devido à sua versatilidade sob a óptica das possíveis combinação de propriedades mecânicas e químicas com a disponibilidade de muitas variedades de ligas para uma ampla variedade de aplicações. A aplicação de aços inoxidáveis abrange desde talheres para uso doméstico até recipientes criogênicos e vasos de pressão para aplicações industriais, além de instrumentos e implantes médicos e cirúrgicos. Devido à diversidade de aplicações, as exigências quanto a qualidade e propriedades dos aços inoxidáveis também são muito variadas.

Os aços ferramenta são ligas com até 2,25% de carbono, com elevada concentração de elementos de liga (Cr, Mo, W, V etc.) e são usualmente utilizados como ferramentas de corte, matrizes e moldes. Eles são projetados para terem alta dureza, alta resistência ao desgaste e alta resistência ao impacto e ao calor. Esses aços são utilizados somente após tratamento térmico para desenvolver microestrutura e propriedades mecânicas adequadas. Suas aplicações e, portanto, os seus mercados consumidores são mais restritos.

Neste capítulo serão descritos o projeto de liga, microestrutura e tratamentos térmicos aplicados aos aços inoxidáveis e aços ferramenta.

12.2 AÇOS INOXIDÁVEIS

Aços inoxidáveis é um termo genérico para um grande grupo de ligas especiais desenvolvidas principalmente para resistir à corrosão em ar úmido e contaminado, água do mar, névoa salina ou outros ambientes hostis. Outras características desejáveis podem incluir excelente conformabilidade, alta tenacidade à temperatura ambiente e criogênica, e boa resistência à oxidação e fluência em temperaturas elevadas. O Cr é o elemento de liga que confere resistência à corrosão e à oxidação aos aços inoxidáveis, mas muitos outros elementos, tais como o Ni, Mn e Mo, podem ser adicionados para estabilizar outras fases (Ni e o Mn são

adicionados ao aço para estabilizar a fase austenítica à temperatura ambiente), proporcionar maior resistência à corrosão ou produzir propriedades mecânicas aprimoradas.

A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis está diretamente ligada a adição de Cr ao aço, ou seja, quanto maior a quantidade de Cr adicionada, maior será a sua resistência à corrosão (Figura 12.1a) [1]. Assim, o termo aço inoxidável usualmente se refere a uma liga Fe-C contendo um teor de cromo superior a 11%, mas menor do que 30% (% em peso) [2-6].

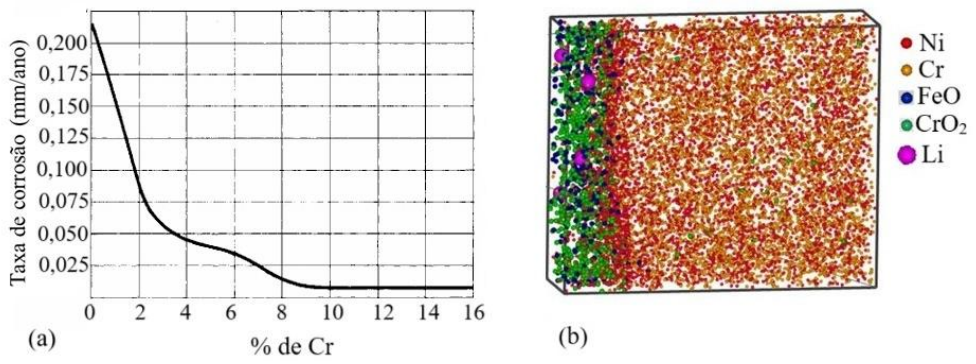


Figura 12.1- a) Efeito do Cr sobre a taxa de corrosão em liga Fe-Cr. Fonte: adaptada de [1]. b)Tomografia por sonda atômica mostrando os átomos no óxido rico em Cr cobrindo um aço inoxidável austenítico que foi exposto a condições de um reator nuclear de água pressurizada (Li estava presente na água). Fonte: [7].

Os aços inoxidáveis são utilizados nas indústrias química, petroquímica e alimentar, em componentes automotivos, nos setores farmacêutico, biomédico e de transporte, em utensílios domésticos e eletrodomésticos e nos setores da construção civil e arquitetura. Devido a sua versatilidade, estimativas de mercado apontaram que o tamanho global do mercado de aços inoxidáveis foi avaliado em cerca de US$ 164,9 bilhões no ano de 2024, com projeção de crescimento para aproximadamente US$ 174,95 bilhões em 2025, crescendo a uma taxa composta de cerca de 6,1% ao ano na média desse período [8]. Em 2024, no Brasil o consumo aparente *per capta* de aço inoxidável foi de 1,98kg/habitante, destacando a importância do setor [9].

A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis se deve a formação de um filme de óxidos ricos em Cr ($Cr_{2-x}Fe_xO_3$), onde x é aproximadamente zero para ligas ricas em Cr a 380ºC [2], na superfície da peça. Esse filme é muito fino (1,5 a 4nm) [10], estável, regenerativo e passivo (Figura 12.1b). O termo passivo significa que a reação do metal com sua vizinhança, por exemplo o oxigênio atmosférico, forma uma camada superficial protetora que é uniforme e inibe posteriores reações. Se o filme é danificado, o Cr em solução sólida no aço reage outra vez com o oxigênio e volta a formar a camada protetora (em poucos segundos), ou seja, a camada passiva se regenera em contato com o ar.

Com algumas restrições, os aços inoxidáveis podem ser moldados e fabricados por processos convencionais, tais como: fundição, laminação e forjamento. Quanto ao tipo de produto, os aços inoxidáveis são classificados em aços inoxidáveis conformados (laminados ou forjados e fornecidos em chapas, barras ou perfis) e aços inoxidáveis fundidos (fornecidos como peças fundidas). Os aços inoxidáveis conformados são classificados de acordo com sua microestrutura: aços inoxidáveis austeníticos, aços inoxidáveis ferríticos, aços inoxidáveis martensíticos, aços inoxidáveis duplex (microestrutura bifásica: austenita + ferrita) e aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação (aços inoxidáveis PH – "*precipitation hardening*"). Recentemente, a APERAM lançou uma nova família de aços inoxidáveis chamada ENDUR 300, que é um aço de baixo carbono, com cromo no limite inferior do que se chama inoxidável, cuja microestrutura é martensítica ou bifásica [11].

Os aços inoxidáveis fundidos são empregados para a fabricação de peças por meio dos diferentes processos de fundição. A família destes aços é dividida em dois grupos: - aços inoxidáveis resistentes à corrosão (série C – "*corrosion*"), cujas composições químicas são similares às composições dos aços inoxidáveis conformados; - os aços inoxidáveis resistentes ao calor (série H – "*hot*"), que apresentam alta resistência à fluência e à oxidação a quente em temperaturas de até 1200ºC [12].

Os aços inoxidáveis austeníticos, ferríticos e duplex não podem ser endurecidos por tratamento térmico e, portanto, a composição química e o processamento termomecânico são projetados para minimizar a formação de fases que são prejudiciais a resistência à corrosão ou tenacidade. Os aços martensíticos e o ENDUR podem ser tratados termicamente por têmpera e revenimento para aumentar a dureza, a resistência ao desgaste e a resistência mecânica.

12.2.1 Metalurgia física dos aços inoxidáveis

a) Diagramas de fases e elementos de liga

Os diagramas de fases são importantes para predizer as fases que estão presentes nos aços inoxidáveis e servem como um guia para os tratamentos térmicos desses aços. No entanto, os diagramas de fases têm limitações: - os aços inoxidáveis têm mais do que 5 elementos de liga relevantes e os diagramas de fases disponíveis usualmente têm no máximo 4 componentes; - a difusão dos elementos de liga no estado sólido pode ser muito lenta, especialmente no caso dos aços inoxidáveis austeníticos, onde a precipitação de certos compostos intermetálicos pode levar milhares de horas [6,12].

Como todos os aços inoxidáveis contêm um alto teor de Cr, o primeiro diagrama de fases de equilíbrio que será descrito é o Fe-Cr (Figura 12.2), essencial para entender as relações entre

fases e microestruturas nos aços inoxidáveis. O Cr é um elemento que estabiliza a estrutura ferrítica do ferro (cúbica de corpo centrado - CCC). Observa-se na Figura 12.2 que um aumento no teor de Cr expande o campo da ferrita e para teores maiores que 13% de Cr, a ferrita é completamente estável da temperatura de fusão até a temperatura ambiente. Quando o campo da ferrita expande, o campo da austenita contrai (campo da austenita fica circundado pela ferrita), sendo o campo austenítico no sistema Fe-Cr limitado a uma faixa de temperatura de 831 a 1394ºC.

O diagrama binário Fe-Cr contém uma fase intermetálica (σ), que tem uma estrutura tetragonal de corpo centrado e composição química centrada em quantidades aproximadamente iguais de Fe e Cr. A fase σ é extremamente frágil e usualmente a sua formação deve ser evitada [2,12].

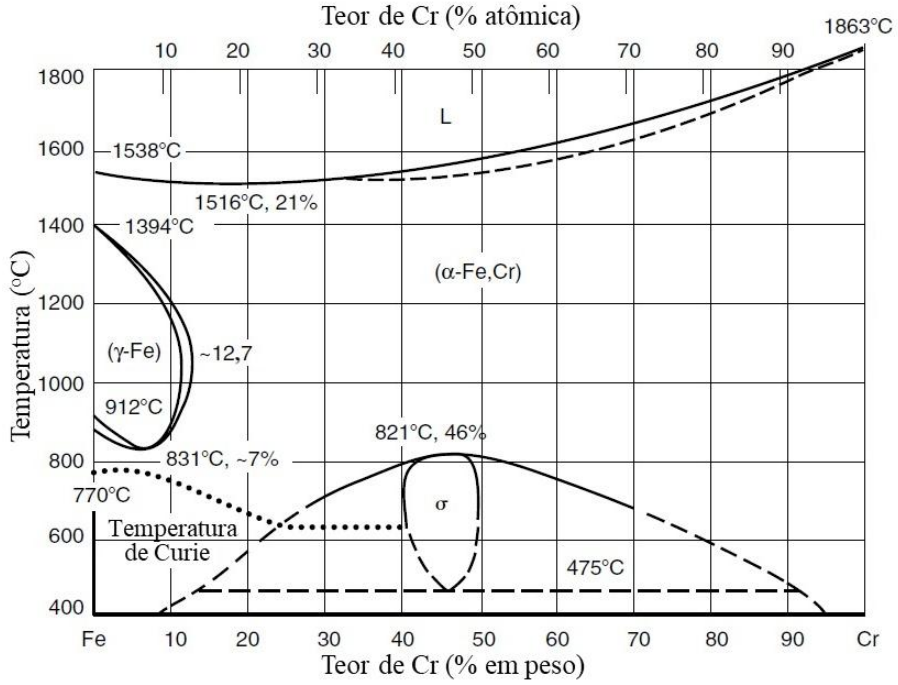


Figura 12.2- Diagrama de fases Fe-Cr. Fonte: adaptada de [12].

O diagrama de fases Fe-Cr é a base para os aços inoxidáveis ferríticos e martensíticos. Os aços inoxidáveis martensíticos devem ser capazes de formar austenita, que se transformará em martensita no resfriamento. Portanto, a composição química dos aços inoxidáveis martensíticos deve estar dentro do campo austenítico a altas temperaturas (expandido pela adição de outros elementos de liga) e conter Cr suficiente para que o aço seja resistente à corrosão. Os aços inoxidáveis ferríticos contêm maiores teores de Cr do que os aços inoxidáveis martensíticos e a ferrita é estável em toda a faixa de temperatura em que o material se encontra no estado sólido.

O sistema Fe-Cr torna-se mais complexo quando o carbono estiver presente, mas seu estudo

é simplificado pela observação do que ocorre no diagrama Fe-C quando se introduz cromo em teores crescentes. O efeito mais importante é verificado na zona austenítica, como mostrado na Figura 12.3a. O Cr estabiliza a estrutura ferrítica a altas temperaturas, mas alguma austenita pode se formar a elevadas temperaturas em aços com 12% de Cr e baixo ou médio teor de C.

A extensão da região bifásica e os tipos de carbonetos formados para aços ao cromo com 0,10%C são mostrados na Figura 12.3b. A adição de carbono expande os campos da fase γ e γ + α. Além disso, a adição de carbono ao aço leva à formação de vários carbonetos: Fe_3C, $M_{23}C_6$ e M_7C_3 (M=Fe,Cr).

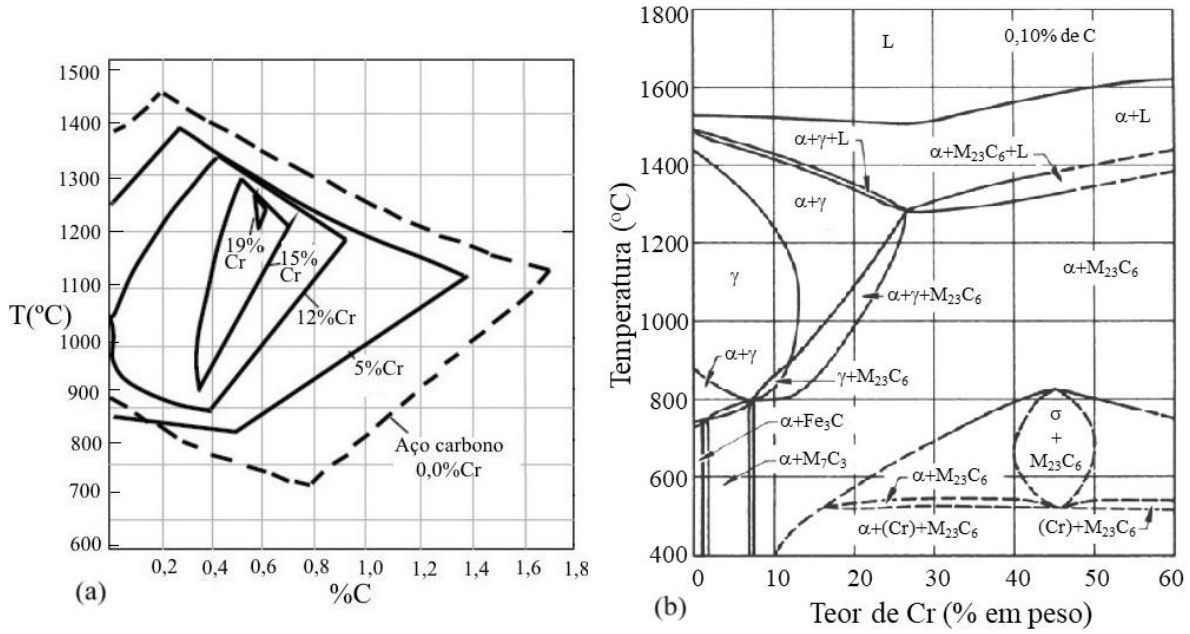


Figura 12.3- a) Efeito Cr sobre a estabilidade do campo austenítico. Fonte: adaptada de [13]. b) Efeito do C no campo austenítico e na formação de fases no diagrama Fe-Cr; M=(Fe,Cr). Fonte: adaptada de [4].

Enquanto o campo austenítico fechado é produzido pela adição de elementos estabilizadores da ferrita, tais como: Cr, Al, V, Si, Mo e Ti, os elementos estabilizadores da austenita, tais como: Ni, Mn, C e N, contribuem para a expansão do campo austenítico. Na Figura 12.4a é mostrado o efeito da adição de Ni ao sistema Fe-Cr. A adição de carbono ao sistema Fe-Cr altera significativamente o diagrama de fases e expande o campo austenítico, permitindo a austenita ser estável a altas temperaturas com teores mais altos de Cr (Figura 12.4b). Isso é importante no desenvolvimento de aços inoxidáveis martensíticos, cuja formação da martensita no resfriamento depende da austenitização do aço a altas temperaturas.

O Ni é outro elemento de liga sempre presente na composição química de duas famílias de aços inoxidáveis: austeníticos e duplex. A ação do Ni é expandir o campo de estabilidade da fase austenita (γ) até a temperatura ambiente e ao mesmo tempo fechar o campo da fase ferrita.

Se o Ni é adicionado a uma liga Fe-18%Cr de baixo carbono, o campo da fase γ expande-se e quando o teor de Ni é de ≈8% a fase austenita é retida à temperatura ambiente. A composição química (18Cr-8Ni ou 18-8) corresponde à família dos aços inoxidáveis austeníticos e essa composição especifica o teor mínimo de Ni requerido para reter austenita à temperatura ambiente. Como mostrado na Figura 12.5a, para um teor de Cr maior ou menor do que ≈18%, quantidades maiores de Ni são requeridas para assegurar que estruturas completamente austeníticas sejam obtidas à temperatura ambiente. A seção binária Cr-Ni do diagrama ternário Fe-Cr-Ni com 70% de Fe é mostrada na Figura 12.5b, cuja relação dos teores de Cr e Ni explica a existência de microestruturas completamente austenítica (por exemplo: 18% de Cr e 12% de Ni) ou duplex - austenita + ferrita (por exemplo: 24% de Cr e 6% de Ni) [6].

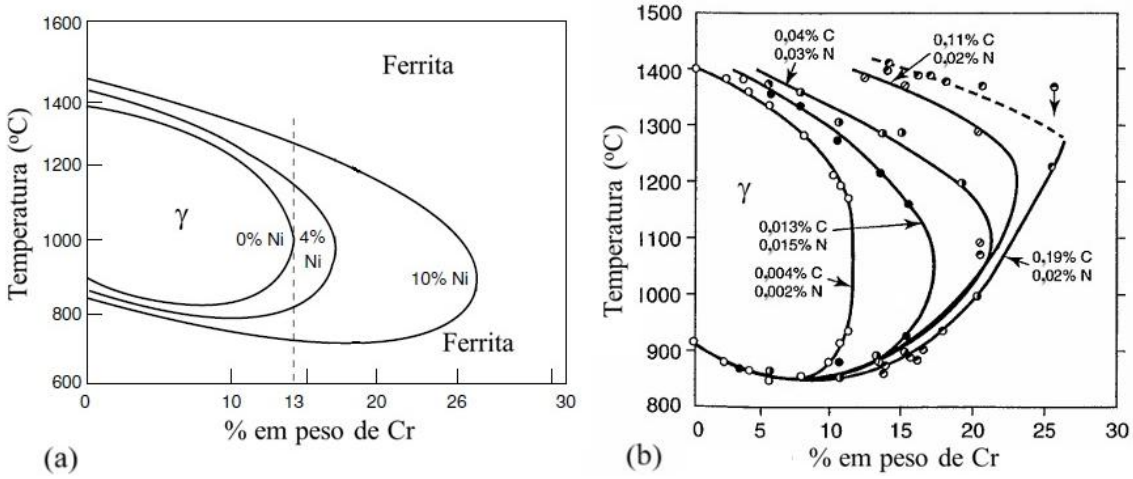


Figura 12.4- a) Efeito do Ni na expansão do campo austenítico (γ) no sistema binário Fe-Cr. Fonte: adaptada de [6]. b) Efeito do C na expansão do campo da fase austenita. Fonte: adaptada de [14].

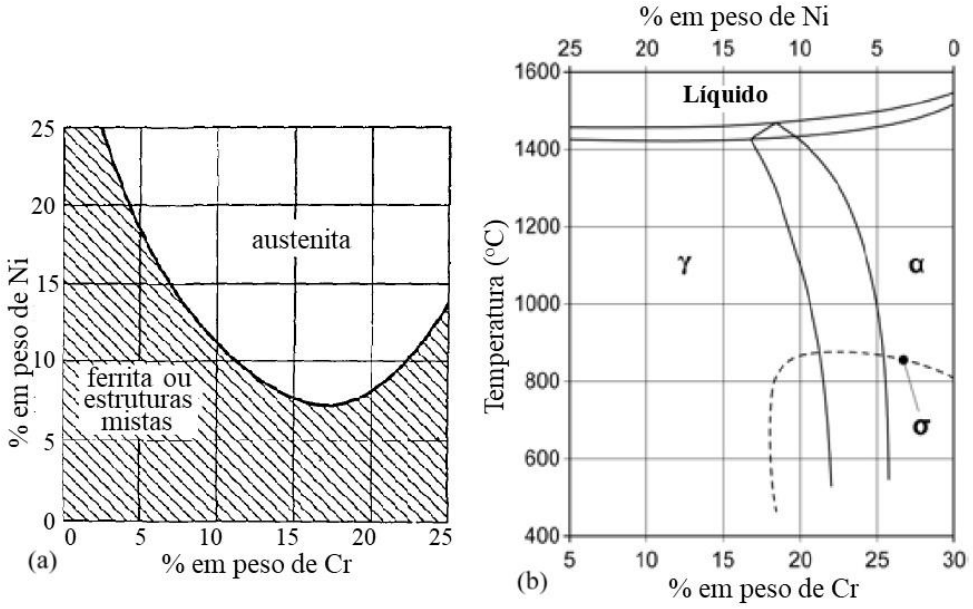


Figura 12.5- a) Efeito Ni sobre a formação do campo austenítico em relação ao teor de Cr em aços com 0,1% de C, resfriados de 1100°C em água. Fonte: adaptada de [15]. b) Seção binária Cr-Ni do diagrama ternário Fe-Cr-Ni com 70% de Fe. Fonte: adaptada de [16].

Além do Cr e Ni, os aços inoxidáveis contêm outros elementos de liga que modificam a microestrutura, as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão desses aços. O carbono é um elemento sempre presente nos aços inoxidáveis e é um estabilizador da austenita. O teor de C depende do tipo de aço inoxidável: - nos aços martensíticos, a adição de C visa aumentar a resistência mecânica e ao desgaste da martensita; - nos aços austeníticos e ferríticos, o teor de C é limitado, pois o C tem uma alta afinidade pelo Cr e há uma tendência de formação $Cr_{23}C_6$ nos contornos de grãos, o que diminui o teor de Cr em áreas próximas a esses contornos, deixando o aço susceptível à corrosão intergranular (sensitização).

Outro elemento de liga adicionado aos aços inoxidáveis é o Mo, que é um estabilizador da ferrita. O Mo é especialmente eficaz em ambientes contendo cloretos, como a água do mar, onde a presença de cloretos pode provocar a corrosão localizada. Além disso, a adição de Mo melhora a resistência mecânica e a dureza dos aços inoxidáveis, tornando-os mais adequados para aplicações em condições severas [6,12].

O Mn é um elemento de liga importante em diversos tipos de aços inoxidáveis, geralmente presente em teores menores do que 2% em peso. Contudo, quando presente em teores maiores do que esse valor, o Mn pode ser usado como substituto do Ni, exercendo funções semelhantes na estabilização da estrutura austenítica e no aumento da resistência à corrosão.

O Ti e Nb atuam como elementos estabilizadores altamente eficazes nos aços inoxidáveis. Devido à sua forte afinidade com o carbono, formam carbonetos ou carbonitretos de Ti e Nb, impedindo a precipitação dos indesejáveis carbonetos de cromo. Esse mecanismo é essencial para evitar sensitização, assegurando que a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis seja preservada mesmo sob condições severas de serviço.

O N é um elemento estabilizador da austenita e é adicionado aos aços inoxidáveis austeníticos e duplex para aumentar a resistência mecânica e melhorar a resistência à corrosão localizada.

O Cu é adicionado em pequenas quantidades (máximo 1%) para melhorar a ductilidade dos aços austeníticos. Contudo, o Cu reduz a resistência à corrosão, bem como a soldabilidade.

Para descrever o efeito dos elementos de liga na microestrutura dos aços inoxidáveis, o conceito de Cr e Ni equivalentes foi desenvolvido. O Cr equivalente (Cr_{eq}) agrupa os elementos estabilizadores da ferrita (Equação 12.1) e o Ni equivalente (Ni_{eq}) agrupa os elementos estabilizadores da austenita (Equação 12.2), sendo a composição química dada em % em peso. Com base nos valores de Cr e Ni equivalentes, o diagrama empírico de Schaeffler (Figura 12.6) permite uma previsão aproximada da microestrutura como uma função da composição química, ou seja, permite estimar as quantidades de ferrita (F), austenita (A) e martensita (M) que podem

ser esperadas à temperatura ambiente [6,12,15,17,18]. Originalmente o diagrama foi desenvolvido para o metal de solda, ou seja, ele descreve a microestrutura após a fusão e rápido resfriamento. Contudo, o diagrama também tem sido utilizado para prever o efeito dos elementos de liga nos aços inoxidáveis conformados.

$$Cr_{eq}=Cr+Mo+1,5Si+0,5Nb \quad (12.1)$$

$$Ni_{eq}=Ni+30C+0,5Mn \quad (12.2)$$

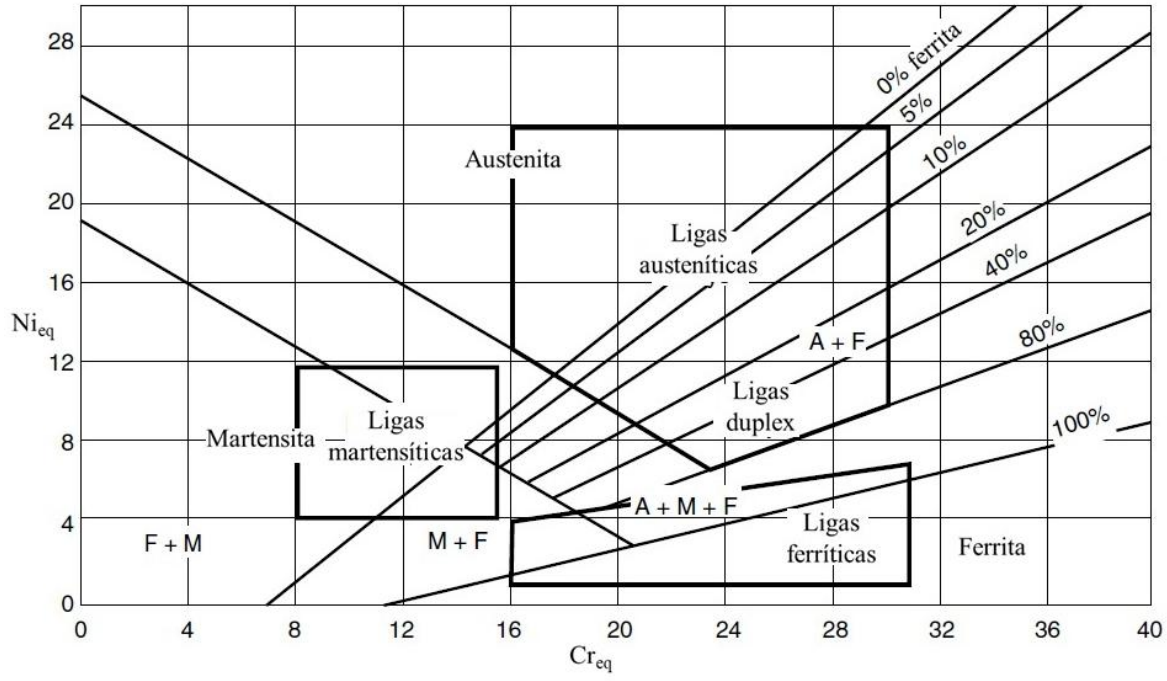


Figura 12.6- Diagrama constitucional de Schaeffler para aços inoxidáveis. Faixas composicionais típicas (% em peso) dos aços ferríticos, austeníticos, martensíticos e duplex superpostas ao diagrama. Fonte: adaptada de [12].

Além dos clássicos diagramas apresentados, atualmente a simulação termodinâmica computacional é uma grande aliada no desenvolvimento de aços inoxidáveis. Por meio de simuladores que usam o método CALPHAD, é possível prever, para condições de equilíbrio termodinâmico os efeitos de diferentes adições de elementos de liga sobre os campos de estabilidade das fases. Atualmente, pesquisadores da academia e da indústria utilizam este recurso como ferramenta preliminar no desenvolvimento de novas ligas. Antes de investigar aspectos cinéticos e processuais, a compreensão da termodinâmica do sistema é muito importante. Por exemplo, a Figura 12.7 ilustra resultados de simulação termodinâmica computacional que mostram o efeito da adição de Ni em uma liga inoxidável com composição química básica constituída por 0,08%C-12,5%Cr. Nela, é possível observar como a adição de níquel expande o campo de estabilidade da austenita (γ) e restringe o campo de estabilidade da ferrita (α e δ).

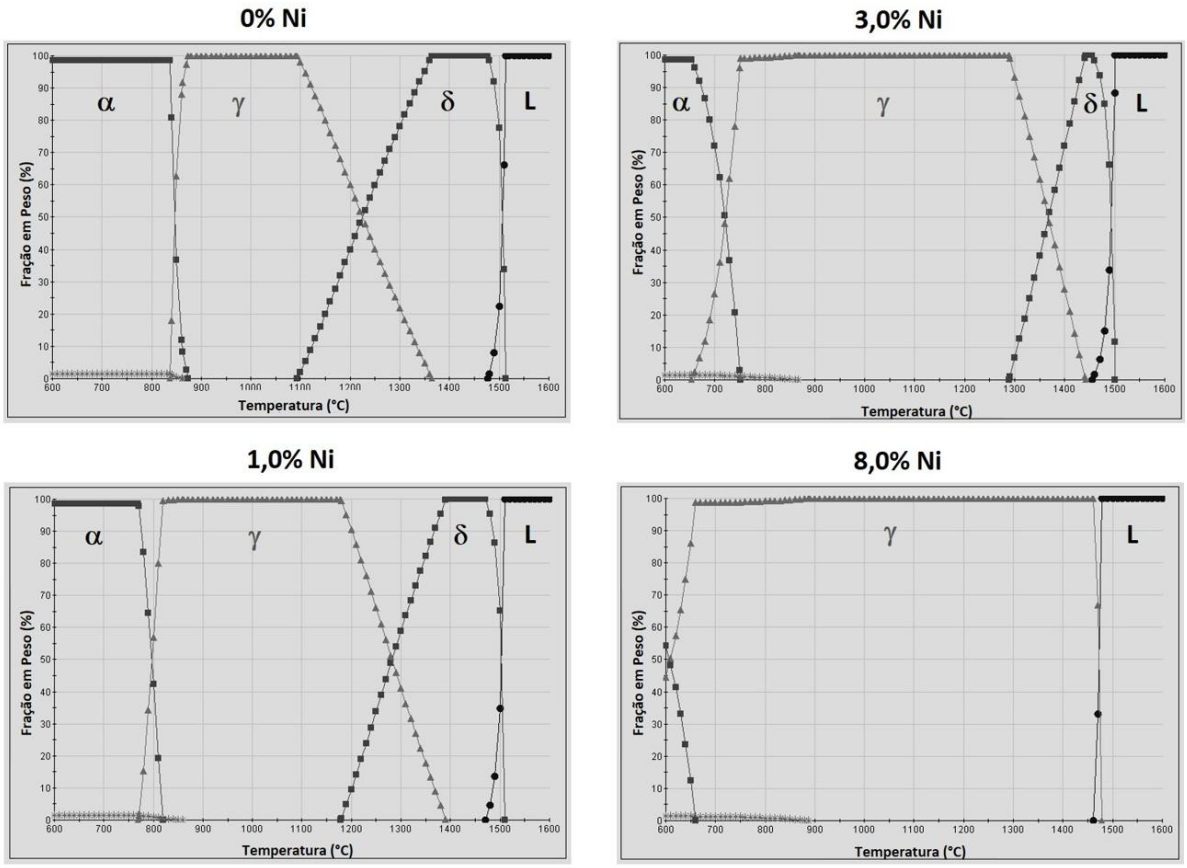


Figura 12.7- Exemplo de utilização de simulação termodinâmica computacional para avaliação do efeito da adição de Ni sobre os campos de estabilidade da austenita (γ) e da ferrita (α e δ) em uma liga base 0,08%C-12,5%Cr, Fonte: autor.

b) Classificação dos aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são classificados com base na microestrutura e composição química em austeníticos, ferríticos, martensíticos, duplex e endurecidos por precipitação. Cada uma dessas classes possui características distintas que as tornam adequadas para diferentes aplicações industriais e de engenharia.

A American Iron and Steel Institute (AISI) tem adotado designações padrões para os aços inoxidáveis conformados, que representam o maior volume de uso, mas os aços inoxidáveis fundidos também são importantes, porque tornam possível produzir peças com formatos que seriam difíceis ou impossíveis de fazer economicamente por conformação mecânica [4,6].

Os **aços inoxidáveis austeníticos** são designados pelas séries AISI 300 e AISI 200. A série AISI 300 são ligas Cr-Ni e a série AISI 200 são composições relativamente mais novas nas quais o Mn e/ou N substituem parte do Ni. Os aços inoxidáveis austeníticos têm alta resistência à corrosão, excelentes propriedades criogênicas e boa resistência a alta temperatura. Os aços inoxidáveis austeníticos são paramagnéticos.

Os **aços inoxidáveis ferríticos**, por outro lado, são geralmente designados pela série 400. Esses aços são ligas de Cr com baixo teor de C e não são temperáveis. Eles têm uma resistência à corrosão menor do que a dos aços inoxidáveis austeníticos, mas maior do que a dos aços inoxidáveis martensíticos. Eles são ferromagnéticos e têm boa ductilidade e conformabilidade, mas têm resistência mecânica relativamente baixa a altas temperaturas e tenacidade limitada a baixas temperaturas em peças grandes.

Os **aços inoxidáveis martensíticos**, também designados pela série 400, apresentam um teor mais elevado de carbono em comparação com os ferríticos e são temperáveis, o que lhes confere uma dureza e resistência mecânica superiores. Eles são ferromagnéticos e têm menor resistência à corrosão do que os aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos.

Os **aços inoxidáveis duplex**, que combinam características tanto dos aços austeníticos quanto dos ferríticos, incluem as ligas AISI 2205, 2304, 2202 e 2101. Sua composição química é projetada para fornecer uma microestrutura constituída de austenita e ferrita. Esses aços são conhecidos por sua excelente resistência à corrosão, especialmente em ambientes agressivos, e limite de escoamento geralmente duas vezes maior do que o dos aços inoxidáveis austeníticos. Sua tenacidade e ductilidade estão, em sua maior parte, entre os aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos.

Os aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação, usualmente designados pela série 600, possuem uma base austenítica ou martensítica e são enriquecidos com elementos como o Cu, Ti, Al, Mo, Nb ou N. Estes aços oferecem combinações excepcionais de resistência mecânica e resistência à corrosão, sendo amplamente utilizados em aplicações que demandam alto desempenho.

Mais recentemente, uma nova classe de aços inoxidáveis denominada **ENDUR** foi desenvolvida com o objetivo de combinar elevadas resistências mecânica e ao desgaste, boa tenacidade e resistência à corrosão com custo competitivo. Trata-se de uma família inovadora de aços inoxidáveis bifásicos, cuja microestrutura, cuidadosamente ajustada por tratamento térmico, é composta por ferrita e martensita. Diferentemente dos aços duplex clássicos, que apresentam frações significativas de austenita e ferrita, esse novo material possui frações controladas de martensita temperada em uma matriz ferrítica refinada, o que lhe confere excelente equilíbrio entre resistência e conformabilidade. Além disso, ele adota teor de cromo no limite inferior da definição de aço inoxidável, o que reduz a quantidade de elementos de liga tradicionalmente caros, como níquel e molibdênio. Por meio do refino de grão e do controle preciso da transformação martensítica, alcança-se uma resistência à corrosão satisfatória para diversas aplicações industriais, especialmente em ambientes levemente agressivos, ao mesmo

tempo em que se garante alta resistência à tração e boa soldabilidade. Essa proposta representa uma alternativa diferenciada em relação às famílias clássicas de aços inoxidáveis, conciliando desempenho mecânico e ao desgaste avançado e viabilidade econômica em aplicações estruturais, agrícolas e automotivas [11,19,20].

c) Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são frequentemente selecionados com base em sua resistência à corrosão, mas eles são também materiais de construção, ou seja, suas propriedades mecânicas (resistência mecânica à temperatura ambiente e a alta temperatura, ductilidade e tenacidade) são também importantes. Devido a essas características, eles são amplamente empregados em uma variedade de aplicações industriais e de engenharia.

A diferença nas propriedades mecânicas de diferentes aços inoxidáveis pode ser visualizada nas curvas tensão x deformação sob carga trativa (Figura 12.8). Os aços inoxidáveis martensíticos têm valores altos de limites de resistência e de escoamento. Já os aços inoxidáveis austeníticos têm baixo limite de escoamento e excelente ductilidade. Os aços inoxidáveis duplex e ferríticos têm propriedades mecânicas entre esses dois extremos. Os aços ferríticos geralmente têm um limite de escoamento um pouco maior do que os aços austeníticos, enquanto os aços duplex têm um limite de escoamento apreciavelmente maior do que os aços austeníticos e ferríticos. A ductilidade dos aços ferríticos e duplex é da mesma ordem de grandeza. Uma maior fração de ferrita no aço inoxidável duplex aumenta a sua resistência mecânica [21,22].

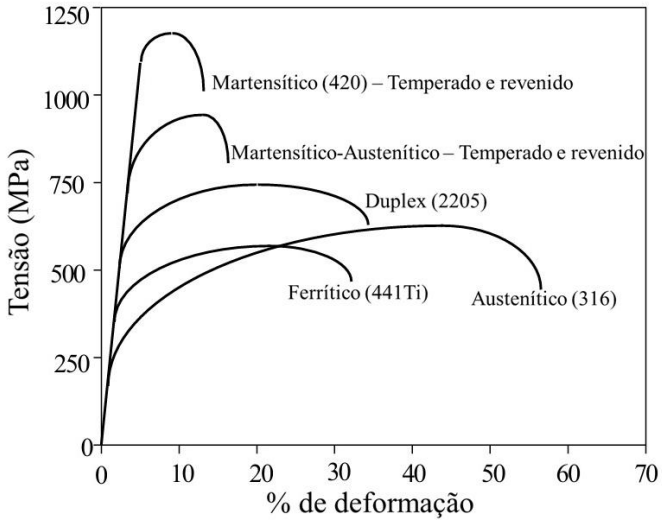


Figura 12.8- Curvas tensão x deformação de engenharia à temperatura ambiente (ensaio de tração) para alguns aços inoxidáveis. Fonte: adaptada de [21].

O aço ENDUR apresenta propriedades que podem ser ajustadas conforme a sua

microestrutura, isto é, pela proporção de ferrita e martensita aliada ao grau de refino microestrutural. Por exemplo, o ENDUR300, que é um produto comercial atual, apresenta limite de escoamento em tração entre 770 e 870MPa, assim como limite de resistência entre 880 e 980MPa, mantendo ainda um alongamento que pode chegar a 15% [11,19,20].

A tenacidade dos diferentes tipos de aços inoxidáveis tem uma variação considerável, desde uma excelente tenacidade em todas as temperaturas dos aços austeníticos ao comportamento relativamente frágil dos aços martensíticos. Na Figura 12.9 é mostrada a tenacidade ao impacto para diferentes tipos de aços inoxidáveis a temperaturas entre -200 a +100°C. Observa-se que existe um comportamento diferente a baixas temperaturas do aço inoxidável austenítico em relação aos aços inoxidáveis martensítico, ferrítico e duplex.

Os aços martensíticos, ferríticos e duplex são caracterizados por uma transição na tenacidade, de comportamento tenaz para frágil, a uma certa temperatura (temperatura de transição). A presença de C e N nos aços inoxidáveis ferríticos em quantidades que excedem o limite de solubilidade aumenta a temperatura de transição [23]. Para os aços duplex, uma fração maior de ferrita resulta em uma temperatura de transição mais alta, ou seja, comportamento mais frágil [24]. Os aços inoxidáveis martensíticos têm uma temperatura de transição em torno ou ligeiramente abaixo da temperatura ambiente, enquanto as temperaturas de transição para os aços ferríticos e duplex estão na faixa de -60°C a 0ºC, com os aços ferríticos na parte superior desta faixa. Os aços austeníticos não apresentam uma transição de tenacidade como os outros tipos de aço, ou seja, têm excelente tenacidade em todas as temperaturas. Os aços austeníticos são, portanto, preferíveis para aplicações a temperaturas mais baixas.

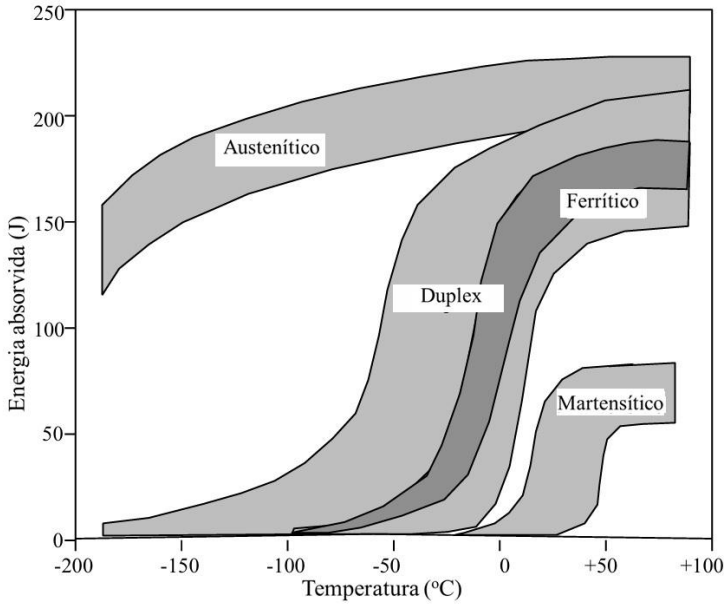


Figura 12.9- Tenacidade ao impacto para alguns aços inoxidáveis. Fonte: adaptada de [21].

Os aços inoxidáveis também são muito utilizados em temperaturas elevadas, em condições nas quais os aços carbono e de baixa liga não oferecem resistência adequada à corrosão e a oxidação e/ou resistência mecânica suficiente. Na Figura 12.10 é mostrada a tensão de ruptura por fluência após 1000h de exposição de alguns aços inoxidáveis.

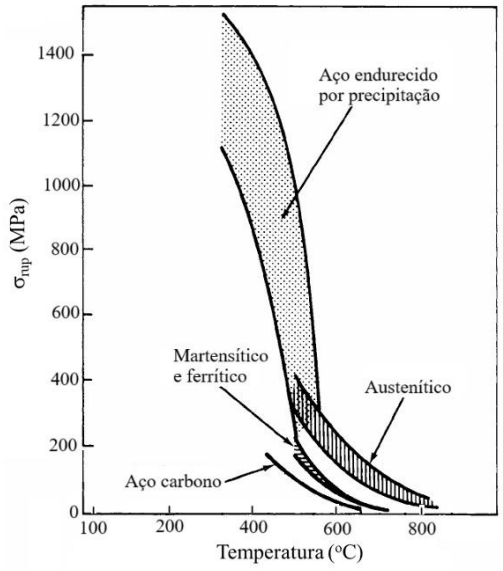


Figura 12.10- Resistência a altas temperaturas de aços inoxidáveis (σ_{rup} – tensão de ruptura por fluência após 1000h). Fonte: adaptada de [12].

Os aços inoxidáveis ferríticos mantêm uma resistência à fluência relativamente alta até temperaturas em torno de 500°C, mas em maiores temperaturas ela diminui muito significativamente e sua aplicação é geralmente limitada. Os aços martensíticos na condição de temperados e revenidos, devido ao baixo teor de Cr, são utilizados quando a aplicação requer uma boa tensão de escoamento e fluência, combinada com moderada resistência à corrosão. Os aços inoxidáveis austeníticos têm a melhor combinação de resistência mecânica e resistência à corrosão a temperaturas acima de 500ºC. Apesar de sua relativa alta resistência mecânica à temperatura ambiente, os aços duplex estão sujeitos à fragilização e perda de propriedades mecânicas (especialmente a tenacidade), quando expostos a altas temperaturas. Como resultado, os aços duplex não são usualmente recomendados para aplicações acima de 300ºC. Os aços inoxidáveis endurecidos por precipitação são de uso limitado a altas temperaturas de serviço, desde que eles perdem resistência rapidamente a temperaturas acima de 425ºC [12,115,18,21].

12.2.2 Aços inoxidáveis austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam comportamento paramagnético, estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) e são amplamente empregados não apenas em razão

de sua elevada resistência à corrosão, mas também por suas destacadas propriedades de ductilidade, tenacidade e soldabilidade. Essa importante combinação de propriedades faz deles a escolha preferida em uma ampla gama de aplicações industriais. Contendo entre 16 e 25% de Cr em solução, esses aços têm uma maior resistência à corrosão, sendo a adição de Ni necessária para estabilizar a fase austenita à temperatura ambiente, embora seu uso aumente o custo do material. Uma das características típicas dos aços inoxidáveis austeníticos é sua capacidade de manutenção de propriedades mecânicas e resistência à corrosão em diferentes condições ambientais. Esses aços têm uma excelente resistência à corrosão em ambientes agressivos, tornando-os ideais para aplicações na indústria química e petroquímica, na construção civil, em equipamentos médicos, entre outros.

Os tipos comuns de aços inoxidáveis austeníticos têm limite de escoamento na condição recozida relativamente baixa, aproximadamente 200 a 250MPa, e alongamento de aproximadamente 40%. Com adição de N em níveis mais altos, o limite de escoamento pode aumentar para 400MPa. Esses aços, chamados de superausteníticos, podem conter até 0,9% de N. No entanto, o teor usual de N é de aproximadamente 0,2. Para aumentar a soldabilidade de aços contendo N faz-se a adição de Mn e, além disso, o Mn também substitui parcialmente o Ni como um estabilizador da austenita e aumenta a solubilidade do N [17,25].

Outra abordagem para aumentar significativamente a resistência mecânica dos aços inoxidáveis austeníticos é a deformação a frio. Devido à baixa energia de falha de empilhamento desses aços e à formação de martensita induzida por deformação, eles podem alcançar altos níveis de encruamento, elevando o limite de escoamento para valores superiores a 1200MPa [26].

As composições químicas de alguns aços inoxidáveis austeníticos selecionados, nomenclatura AISI e outras denominações, estão listadas na Tabela 12.1.

Os aços inoxidáveis austeníticos podem ser divididos em quatro grupos [12,17,18]:

1. Aços convencionais, tais como: 301, 302, 304, 309, 310, 316 e 317. O aço 304 é o mais popular dos aços inoxidáveis austeníticos. Os aços 309 e 310 têm teores de Cr e Ni maiores para produzir maior resistência à oxidação a alta temperatura. A adição de Mo (2,0 a 3,0%) aos aços 316 e 317 aumenta sua resistência à corrosão por pites (tipo de corrosão localizada).
2. Aços de mais baixo carbono, tais como: 304L, 316L e 317L. A redução de carbono nesses aços (máximo 0,03% de C) elimina a formação de carbonetos de cromo e a corrosão intergranular.
3. Aços com composições estabilizadas, como o 321, 347 e 348. A adição de elementos

de liga nesses aços que têm mais forte afinidade pelo C quando comparado ao Cr, como o Ti e Nb, elimina a formação de carbonetos de Cr e a corrosão intergranular.

4. Aços de alto N, como o 304N, 316N e 316LN; aços de alto N e alto Mn, tais como: 201 e 202. Teores mais altos de N nesses aços aumentam a sua resistência mecânica. Os aços 201 e 202 contêm teores mais altos de Mn que, junto com o N, substitui parcialmente Ni como estabilizador da austenita.

Tabela 12.1- Composições químicas de aços inoxidáveis austeníticos selecionados [27].

AISI	Composição química (% em peso)					
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Outros*
201	0,15	5,5-7,5	1,0	16,0-18,0	3,5-5,5	0,25N
202	0,15	7,5-10,0	1,0	17,0-19,0	4,0-6,0	0,25N
301	0,15	2,0	1,0	16,0-18,0	6,0-8,0	
302	0,15	2,0	1,0	17,0-19,0	8,0-10,0	
304	0,08	2,0	1,0	18,0-20,0	8,0-10,5	
304L	0,03	2,0	1,0	18,0-20,0	8,0-12,0	
304N	0,08	2,0	1,0	18,0-20,0	8,0-10,5	0,10-0,16N
309	0,20	2,0	1,5	22,0-24,0	12,0-15,0	
310	0,25	2,0	1,5	24,0-26,0	19,0-22,0	
316	0,08	2,0	1,0	16,0-18,0	10,0-14,0	2,0-3,0Mo
316L	0,03	2,0	1,0	16,0-18,0	10,0-14,0	2,0-3,0Mo
316N	0,08	2,0	1,0	16,0-18,0	10,0-14,0	2,0-3,0Mo; 0,10-0,16N
316LN	0,03	2,0	1,0	16,0-18,0	10,0-14,0	2,0-3,0Mo; 0,10-0,16N
317L	0,03	2,0	1,0	18,0-20,0	11,0-15,0	3,0-4,0Mo
321	0,08	2,0	1,0	17,0-19,0	9,0-12,0	Ti≥5xC
347	0,08	2,0	1,0	17,0-19,0	9,0-13,0	Nb≥10xC
348	0,08	2,0	1,0	17,0-19,0	9,0-13,0	0,2Co; 0,10Ta; Nb≥10xC
Ligas						
Gall-Tough	0,15	4,0-6,0	3,0-4,0	15,0-18,0	4,0-6,0	0,08-0,20N
Nitronic 60	0,1	7,0-9,0	3,5-4,5	16,0-18,0	8,0-9,0	0,08-0,18N
Tipo 216L (XM-18)	0,03	7,5-9,0	1,0	17,5-22,0	7,5-9,0	2,0-3,0Mo; 0,25-0,50N
21-6-9 LC	0,04	8,0-10,0	1,0	19,0-21,5	5,5-7,5	0,15-0,4

Valores únicos são valores máximos, salvo indicação em contrário; *P < 0,04 e S<0,04

Na Figura 12.11 é mostrada uma microestrutura típica de um aço inoxidável austenítico, que consiste em grãos equiaxiais, muitos dos quais contêm maclas de recozimento. As maclas são identificadas como bandas com lados paralelos e são formadas durante o recozimento a altas temperaturas devido à relativa baixa energia de falha de empilhamento da liga.

a) Sensitização

Os aços inoxidáveis austeníticos usualmente contém 16 a 26% de Cr, 6 a 22% de Ni e entre 0,03 e 0,25% de C. A solubilidade do C na austenita é aproximadamente 0,4% na temperatura de solidificação, mas diminui exponencialmente com a diminuição da temperatura: ≈0,05% a 800ºC e ≈0,0 à temperatura ambiente [18,29]. Portanto, o aquecimento do aço a uma

temperatura entre 1050ºC e 1100ºC solubilizará todo o carbono e um rápido resfriamento dessa faixa de temperatura resultará em uma solução sólida de austenita supersaturada à temperatura ambiente. No entanto, um lento resfriamento ou aquecimento dentro da faixa de temperatura de 500 a 850ºC resultará na rejeição de carbono da solução, usualmente formando um carboneto rico em Cr ($M_{23}C_6$; M=Cr,Fe,Mo), mesmo quando o teor de C no aço é menor do que 0,05% em peso.

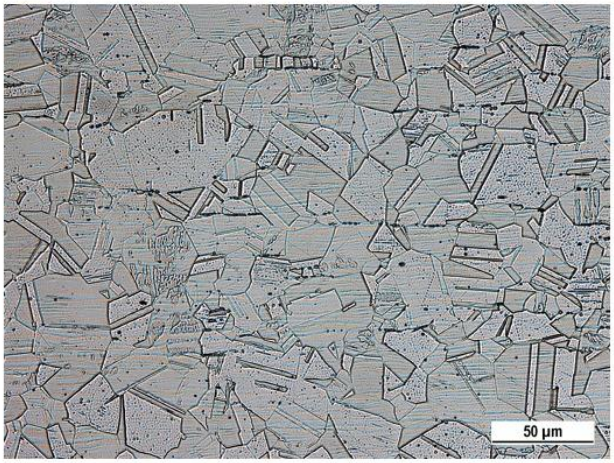


Figura 12.11- Microestrutura do aço inoxidável AISI 304; ataque: glicerina + HNO_3 + HCL. Fonte: [28].

O termo **sensitização** se refere à diminuição da resistência à corrosão e está associado à precipitação dos carbonetos $M_{23}C_6$ que nucleiam preferencialmente nos contornos de grãos da austenita. O aço sensitizado é altamente susceptível à corrosão intergranular catastrófica. Na Figura 12.12 é mostrada a precipitação de $M_{23}C_6$ nos contornos de grãos de dois aços inoxidáveis austeníticos. Os carbonetos $M_{23}C_6$ também podem precipitar em contornos de maclas, dentro dos grãos austeníticos, particularmente em altas supersaturações, e em discordâncias [17,18].

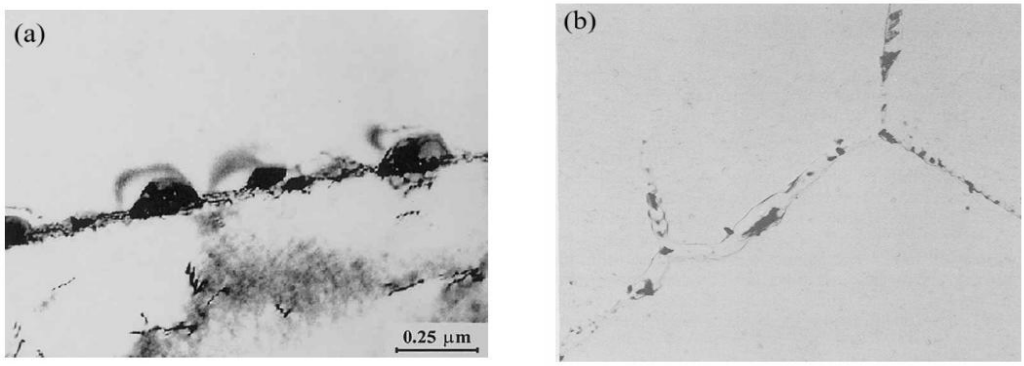


Figura 12.12- Micrografias eletrônicas de transmissão mostrando precipitados $M_{23}C_6$ nos contornos de grãos. a) Aço inoxidável austenítico estabilizado com Ti envelhecido a 600ºC por 1000h. Fonte: [29]. b) Aço AISI 316LN envelhecido a 650ºC por 100h. Fonte: [30].

A precipitação de $M_{23}C_6$ nos contornos de grãos resulta na redução de Cr nas regiões adjacentes aos contornos de grãos (Figura 12.13). Os átomos de C, sendo pequenos, difundem-se rapidamente através do cristal de austenita, enquanto os átomos maiores de Cr se movem a uma taxa muito mais lenta. Isso significa que, enquanto os átomos de C que formam o carboneto migram para o contorno de grão de todas as partes do cristal, os átomos de Cr se movem de regiões mais próximas dos contornos. A película de óxido superficial nessas regiões fica reduzida em Cr (% de Cr < 10,5%, que o limite de passivação), resultando na corrosão intergranular (Figura 12.14).

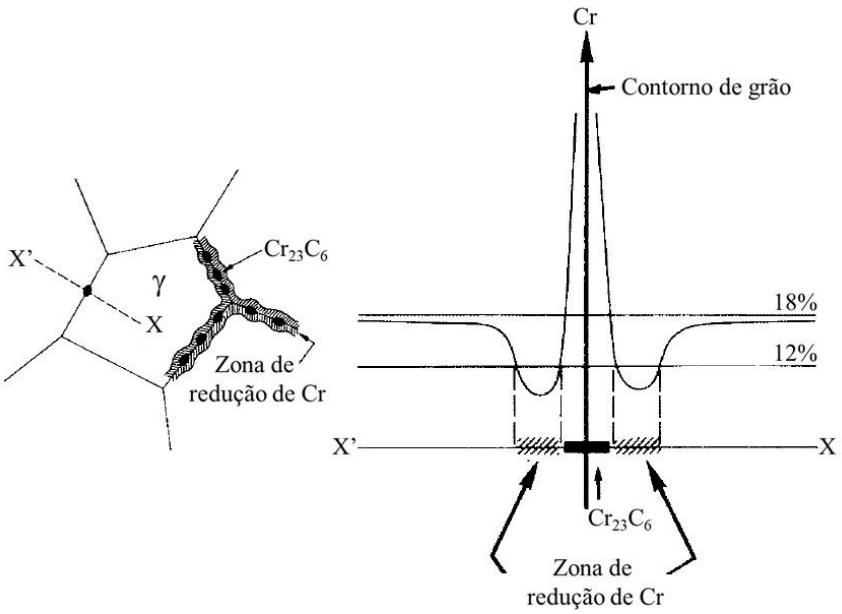


Figura 12.13- Figura esquemática mostrando a redução de Cr na austenita próxima aos contornos de grãos devido à precipitação de carbonetos de Cr. Fonte: adaptada de [18].

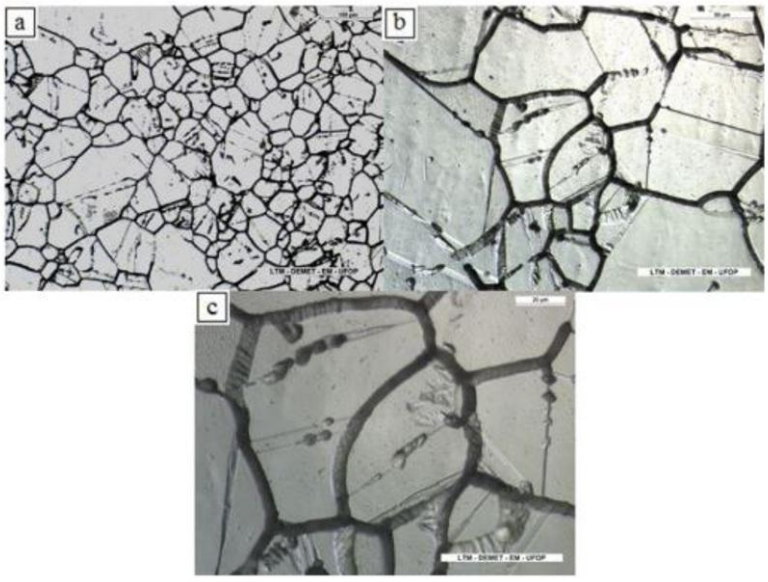


Figura 12.14- Micrografia óptica revelando intensa corrosão intergranular em um aço inoxidável AISI 304 solubilizado por 1h a 1000°C seguido de resfriamento em água e finalmente sensitizado a 700°C por 1h: (a) 200X, (b) 500X, (c) 1000X. Ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%. Fonte: [31].

A faixa crítica de temperatura para a nucleação e crescimento dos carbonetos de Cr está entre 500ºC e 850ºC, e qualquer processo que permita o aço passar lentamente através dessa faixa de temperatura o tornará sensível à corrosão intergranular em serviço. A soldagem, em particular, fornece essas condições nas zonas termicamente afetadas, levando ao ataque localizado em certos meios químicos. Portanto, é importante ter informações sobre a cinética de precipitação do $M_{23}C_6$ [15,18].

Curvas tempo-temperatura-sensitização estão disponíveis para vários aços inoxidáveis austeníticos e elas fornecem uma orientação para evitar a sensitização, bem como ilustram o efeito do carbono nesse fenômeno (Figura 12.15). Observa-se na Figura 12.15 que o aço inoxidável AISI 304 com 0,062% de C deveria ser resfriado abaixo de 600ºC em aproximadamente 5min para evitar a sensitização, mas o aço AISI 304L com 0,03% de C poderia levar aproximadamente 20h para ser resfriado abaixo de 480ºC sem torna-se sensitizado.

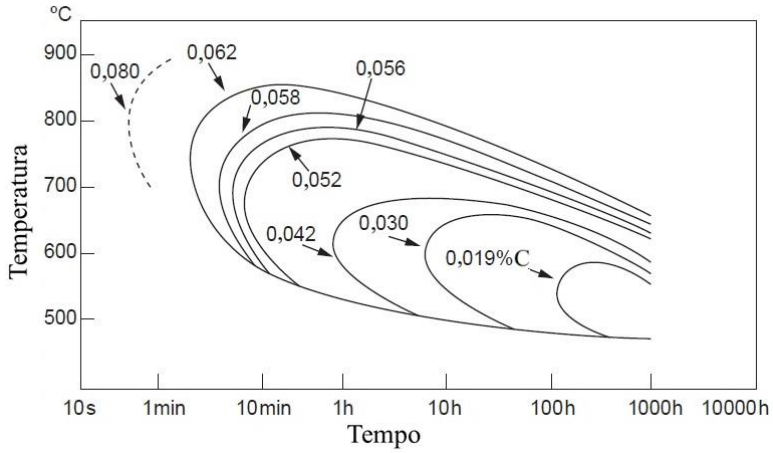


Figura 12.15- Diagrama tempo-temperatura-sensitização para o aço inoxidável austenítico AISI 304 com vários teores de carbono. Fonte: adaptada de [18].

Vários procedimentos têm sido desenvolvidos para reduzir ou eliminar a formação dos precipitados $M_{23}C_6$ e eles são baseadas na modificação da composição química do aço e em tratamentos térmicos [4,17,18].

1. Tratamento térmico de solubilização: após a soldagem, o aço pode ser reaquecido para a faixa de temperatura entre 950ºC e 1100ºC para permitir que os precipitados $M_{23}C_6$ redissolvam e a posterior precipitação é inibida por um rápido resfriamento.
2. Usar um aço de mais baixo teor de C (<0,03%) para reduzir a quantidade de carbonetos de Cr e a extensão da redução de Cr nas vizinhanças dos contornos de grãos. Os aços inoxidáveis austeníticos de ultrabaixo carbono, tais como: AISI 304L, 316L e 317L, foram projetados para esse propósito. Como consequência, o tempo necessário para a

incubação e a formação de carbonetos de Cr muda de alguns minutos para várias horas, o que torna praticamente insignificante a sensitização do material (Figura 12.15). O uso de um aço com alto teor de Cr ou adições de Mo minimiza a perda localizada de Cr.

3. A adição ao aço inoxidável de elementos que são fortes formadores de carbonetos, tais como o Ti e Nb, que têm uma tendência preferencial a formar carbonetos muito mais estáveis do que o $M_{23}C_6$. Os aços inoxidáveis austeníticos, tais como o AISI 321, 347 e 348, são referidos como aços inoxidáveis estabilizados. Os elementos de liga adicionados preferencialmente combinam com o carbono formando carbonetos, tais como: TiC e NbC, e reduzem o carbono disponível para a nucleação de $M_{23}C_6$.

b) Formação da martensita nos aços inoxidáveis austeníticos

A estabilidade da austenita em relação à transformação martensítica é usualmente medida pelas temperaturas M_S e M_d, onde M_S é a temperatura na qual a austenita inicia sua transformação em martensita no resfriamento, enquanto M_d é a temperatura abaixo da qual a austenita deformada plasticamente se transforma em martensita. Dois tipos de martensita podem se formar nos aços inoxidáveis austeníticos: α' (cúbica de corpo centrado – CCC ou TCC), ferromagnética) e ε (hexagonal compacta – HC, paramagnética).

Nos aços inoxidáveis austeníticos, a temperatura M_S é, usualmente, inferior a 0ºC e, por isso, não se espera que a fase martensita se forme espontaneamente no resfriamento. Em contraste, a temperatura M_d da maioria dos aços inoxidáveis austeníticos é maior que a temperatura ambiente. Assim, a deformação a frio desses aços pode resultar na formação de martensita induzida por plasticidade [29].

Eichelman e Hull [32] desenvolveram, por meio de regressões lineares múltiplas, a Equação (12.3) para se estimar a temperatura M_S dos aços inoxidáveis austeníticos com base nos percentuais em peso dos elementos químicos que os constituem.

$$M_S(°C)=1305-1667(C+N)-41{,}7Cr-61{,}1Ni-33{,}3Mn-27{,}8Si-36{,}1Mo \qquad (12.3)$$

Observa-se nesta equação que os elementos de liga substitucionais Cr e Ni têm um efeito moderado sobre a temperatura M_S comparado com o forte efeito do N e C. Os teores residuais de N nos aços inoxidáveis austeníticos variam de 0,03 a 0,07% e, quando o N combina com o C, eles têm um forte efeito sobre a estabilização da austenita em relação a formação da martensita. Por exemplo, a temperatura M_S do aço AISI 304 (Fe-0,07C-18,3Cr-8,46Ni-1,32Mn-0,72Si-0,015P-0,006S-0,08Co; % em peso), calculada por meio da Equação (12.3), é de aproximadamente -156ºC.

A precipitação dos carbonetos $M_{23}C_6$ nos contornos de grãos austeníticos resulta na redução

dos teores de cromo, carbono e outros elementos na austenita vizinha aos contornos de grãos. Isso leva a um maior valor da temperatura M_S, tornando o material mais susceptível à formação da martensita α' próxima aos contornos de grãos durante o resfriamento [5,14].

O caso mais frequente de formação de martensita à temperatura ambiente nos aços inoxidáveis austeníticos é a martensita induzida por deformação. A formação e quantidade de martensita α' e martensita ε depende da composição química do aço, de sua energia de falha de empilhamento, da temperatura e da quantidade e taxa de deformação. Quando a quantidade de deformação aumenta, a fração de martensita α' aumenta pelo consumo da martensita ε e da austenita. De fato, enquanto a quantidade de martensita α' aumenta continuamente com o aumento da quantidade de deformação, a quantidade de martensita ε atinge um máximo e depois diminui [33,34].

Existem várias equações empíricas que relacionam a temperatura M_d com a composição química, sendo a Equação 12.4, proposta por Angel [35], frequentemente empregada.

$$M_d(30/50)(°C)=413-462(C+N)-13,7Cr-9,5Ni-8,1Mn-9,2Si-18,5Mo \quad (12.4)$$

onde os teores dos elementos são dados em % em peso, $M_d(30/50)(^oC)$ é a temperatura na qual a fração volumétrica de 50% de martensita é formada após uma deformação verdadeira de 30% em tração. A temperatura $M_d(30/50)(^oC)$ é uma medida da estabilidade da austenita em relação à transformação martensítica induzida por deformação; uma temperatura $M_d(30/50)(^oC)$ menor implica em uma maior estabilidade da austenita. Para a maioria dos aços inoxidáveis austeníticos a temperatura M_d está acima da temperatura ambiente. Por exemplo, a temperatura $M_d(30/50)(^oC)$ do aço AISI 304 (Fe-0,07C-18,3Cr-8,46Ni-1,32Mn-0,72Si-0,015P-0,006S-0,08Co; % em peso), calculada por meio da Equação (12.4), é de ≈32ºC.

O aumento nos teores de C e N torna a austenita mais resistente à transformação martensítica induzida pela deformação. Portanto, o aço AISI 304L (<0,03% de C) é mais susceptível essa transformação do que o aço AISI 304 (<0,08%C), ou seja, uma alta fração volumétrica de martensita se forma no aço AISI 304L a baixas reduções de espessura na laminação (Figura 12.16a).

Na Figura 12.16b é mostrado o efeito da temperatura e da quantidade de deformação sobre a formação da martensita induzida por deformação em aços AISI 304. Observa-se que, durante a deformação em baixas temperaturas, grandes frações volumétricas de martensita se formam sob baixas deformações, enquanto acima de 25ºC a fração volumétrica de martensita induzida por deformação torna-se desprezível.

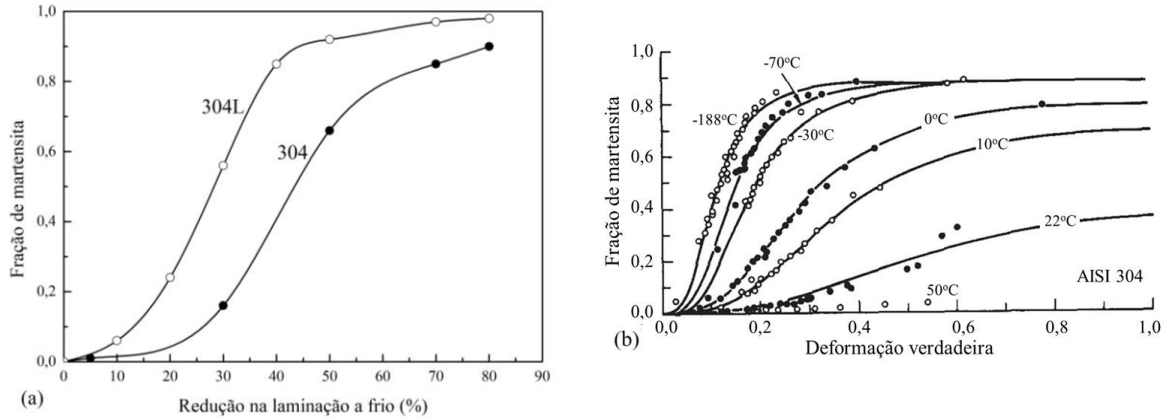


Figura 12.16- a) Efeito da redução de espessura na laminação a frio (0ºC) sobre a fração volumétrica de martensita induzida por deformação. Fonte: dados de [36,37]. b) Formação da martensita induzida por deformação como uma função da deformação em tração a várias temperaturas: Fonte: adaptada de [38].

c) Fases intermetálicas nos aços inoxidáveis austeníticos

Os aços austeníticos ricos em Ni e com maiores teores de Cr e Mo têm uma tendência a formar fases intermetálicas, tais como: sigma (σ), chi (χ) e Laves (η), além de carbonetos (como o $M_{23}C_6$), durante a exposição prolongada (tempos >100h) na faixa de temperatura entre 550ºC e 900ºC (Figura 12.17). Das fases intermetálicas, a fase σ é a mais comum e é conhecida por reduzir a tenacidade e a ductilidade do aço, além de aumentar a fragilidade. A formação da fase σ é favorecida em ligas com altos teores de Cr e Mo [39].

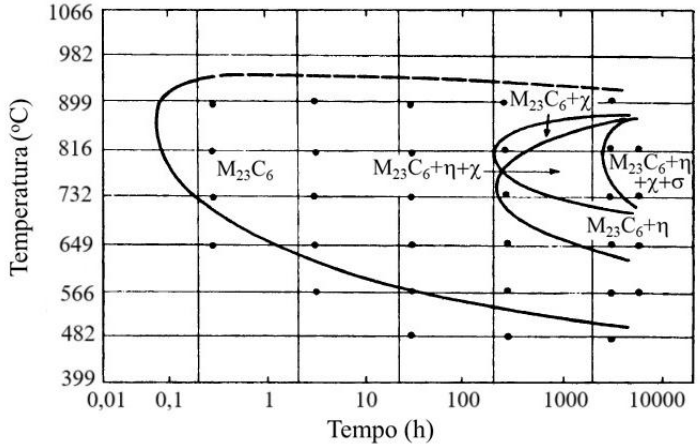


Figura 12.17- Diagrama tempo-temperatura-precipitação do aço inoxidável austenítico AISI 316 recozido por 1,5h a 1260ºC e resfriado em água antes do envelhecimento. As regiões de estabilidade das várias fases precipitadas (σ=fase sigma; χ=fase chi; η=fase Laves) e do carboneto $M_{23}C_6$ são representadas pelas curvas "C". Fonte: adaptada de [40].

A composição da fase σ nos aços inoxidáveis austeníticos pode ser escrita, aproximadamente, como: $(Fe, Ni)_3(Cr,Mo)_2$. Elementos de liga, tais como: Cr, Mn, Mo, W, V, Si, Ti, Nb e Ta, favorecem a formação da fase σ, enquanto Ni, Co, Al, C e N inibem sua

precipitação. A fase χ tem composição similar à fase σ, mas em contraste à fase σ, carbono pode se dissolver na fase χ. As fases Laves mais comuns são Fe_2Mo, Fe_2Nb e Fe_2Ti ou a combinação das três, por exemplo: $Fe_2(Mo,Nb,Ti)$ [17].

O mecanismo de formação a fase σ depende da composição química, duração e temperatura de envelhecimento ou serviço e da microestrutura do aço. O processo mais favorável de formação dessa fase é por meio da decomposição da ferrita δ ($\delta \rightarrow \sigma + \gamma$), onde a fase σ nucleia em contornos de fases entre a ferrita e a austenita (γ) (Figura 12.18). Alguns autores afirmam que esta transformação é eutetoide. A transformação da ferrita δ na fase σ é lenta e é frequentemente encontrada em peças de aços inoxidáveis austeníticos que têm sido submetidas a um longo tempo de serviço na faixa de temperaturas ente 500 e 700ºC. A ferrita δ tende a se formar durante a solidificação devido à segregação e é comumente encontrada nos aços inoxidáveis austeníticos após a solidificação ou após exposição acima de 1100ºC, sendo muito comum em peças brutas de fundição ou em componentes soldados [15,18].

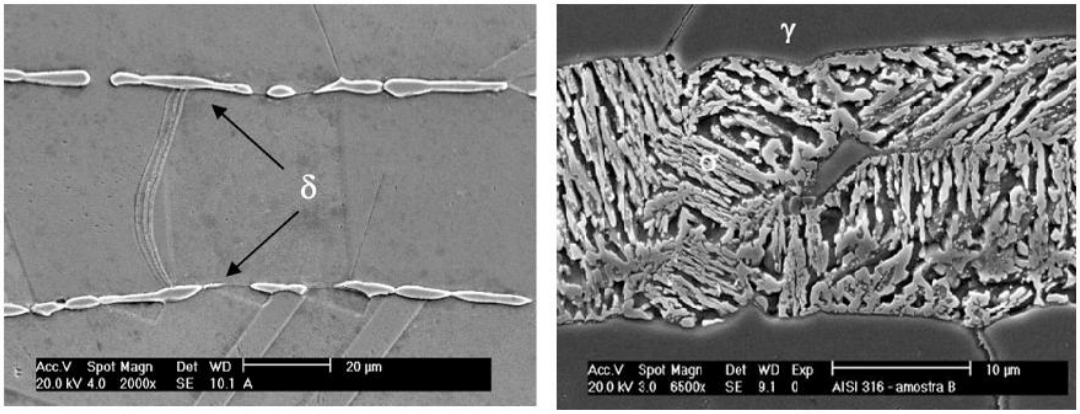


Figura 12.18- Microestrutura do aço inoxidável austenítico AISI 316L obtida por microscopia eletrônica de varredura: a) ilhas de ferrita δ alongadas na direção de laminação; b) precipitação da fase σ dentro das ilhas da ferrita, em uma amostra submetida a ensaio de fluência com carga de 150MPa a 550ºC por 85000h. Fonte: [41].

Apesar da fase σ ser, na maioria dos casos, apontada como uma fase deletéria em função de sua influência negativa sobre a tenacidade do material, algumas aplicações recentes têm se beneficiado de sua presença. Um exemplo é o de certos tubos formadores de espiras empregados em processos de laminação de fio-máquina. Atualmente, esses tubos são fabricados a partir de aços inoxidáveis duplex que, no início da operação, apresentam microestrutura solubilizada composta por aproximadamente 50% de austenita e 50% de ferrita. Nessa condição, a resistência ao desgaste é relativamente baixa. Durante o processo, o fio-máquina em movimento provoca a formação de um pequeno canal por desgaste na parede interna do tubo. Esse canal, inicialmente, é benéfico, pois estabiliza a trajetória do material durante a

formação das espiras. Entretanto, seu crescimento contínuo é indesejável, uma vez que pode comprometer a integridade do tubo. Estudos indicam que, como o processamento do fio-máquina ocorre em temperaturas elevadas (≈950 °C), nos primeiros minutos de operação ocorre, na superfície do canal, a decomposição da ferrita em fase σ e austenita. Esse fenômeno resulta no aumento local da dureza e da resistência ao desgaste, promovendo uma melhora autógena no desempenho do tubo e estabilizando o canal formado, o que evita seu crescimento excessivo e a consequente fratura prematura do componente. A Figura 12.19 ilustra a formação benéfica de fase σ na região superficial do canal de um tubo formador de espiras manufaturado em um aço inoxidável duplex UNS S32750.

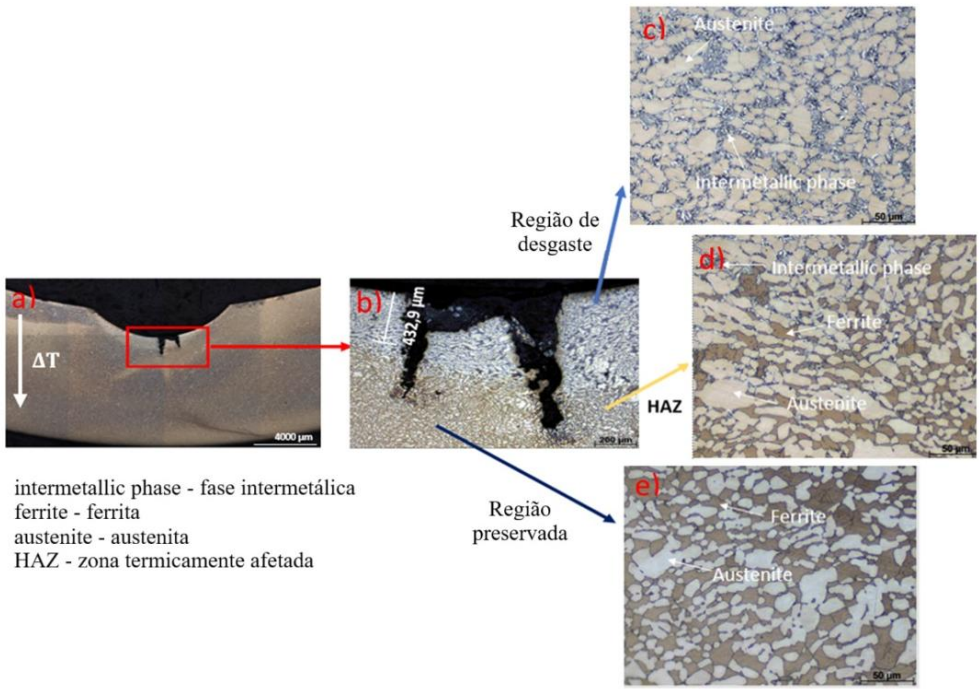


Figura 12.19- Micrografias ópticas da região de um canal de desgaste de um tubo formador de espiras utilizado em uma linha de laminação de fio máquina (aço inoxidável duplex UNS S32750): a) visão geral do canal formado; b) micrografia em baixa ampliação mostrando a presença das três regiões; c) região de desgaste; d) região termicamente afetada com decomposição de ferrita em σ e austenita; e) região onde a microestrutura solubilizada foi preservada. MO – Ataque: Behara. Fonte: [42]

d) Tratamentos térmicos dos aços inoxidáveis austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos não são passíveis de endurecimento por tratamentos térmicos, tais como a têmpera para formar martensita, ou por precipitação. Isso significa que, para melhorar suas propriedades mecânicas, é necessário recorrer a outros métodos, como a deformação a frio após a recozimento de solubilização. Durante a deformação plástica, dependendo da composição química do aço e das variáveis de deformação a frio, pode ocorrer a formação de uma certa fração de martensita induzida por deformação. Usualmente esses aços são submetidos aos tratamentos térmicos de recozimento de solubilização, recozimento de

estabilização e recozimento para alívio de tensões.

Recozimento de solubilização

O recozimento de solubilização é o tratamento térmico usualmente especificado para aços inoxidáveis austeníticos antes de sua utilização. O objetivo desse tratamento é dissolver as fases que precipitaram durante o processamento termomecânico anterior do material ou nas operações de soldagem, especialmente os carbonetos ricos em Cr ($M_{23}C_6$). Como a precipitação de $M_{23}C_6$ ocorre na faixa de temperatura entre 500ºC e 850ºC, a temperatura mínima para o recozimento de solubilização deve ser maior que 900ºC. O crescimento de grão limita a temperatura máxima de recozimento de solubilização, devendo-se evitar o crescimento anormal de grão [17,43].

As temperaturas de recozimento de solubilização dependem da composição química do aço inoxidável austenítico e os valores recomendados para alguns aços são [43]:

- ✓ AISI 201, 202, 301, 304, 304L, 305 e 308: 1010 a 1120ºC;
- ✓ AISI 309 e 310 (mais alto C), AISI 316, 316L, 317 e 317L (contêm Mo): 1040 a 1120ºC;
- ✓ AISI 321 (estabilizado com Ti; propenso a crescimento anormal de grão): 955 a 1065ºC;
- ✓ AISI 347 e 348 (estabilizado com Nb; propenso a crescimento anormal de grão): 980 a 1065ºC.

O tempo à temperatura de recozimento de solubilização depende das dimensões das peças e deve ser o mínimo necessário. No entanto, 50 a 60min para cada 25mm de espessura da peça é a regra geral [44].

O resfriamento da temperatura de recozimento para a ambiente deve ser rápido para evitar a precipitação de carbonetos de Cr e/ou de outras fases deletérias, mas deve ser compatível com as limitações de distorções. Os aços inoxidáveis austeníticos, tais como: AISI 201, 202, 301, 302, 303, 304, 305, 308, 316 e 317, quando são permitidas distorções, o resfriamento em água deve ser utilizado. Os aços AISI 309 e 310, que contêm teores mais altos de carbono, devem ser resfriados em água. No caso dos aços estabilizados AISI 321, 347 e 348, o resfriamento ao ar é suficiente para evitar a precipitação de carbonetos de Cr. Os aços contendo Mo, AISI 316, 316L, 317 e 317L, apresentam uma tendência intermediária à precipitação de carbonetos de Cr e não necessitam de serem resfriados em água, no entanto seu uso na faixa de temperatura de 540 a 760ºC deve ser evitado devido à sua susceptibilidade para formação de fases fragilizantes, como a σ [17,43].

O tratamento térmico de recozimento de solubilização tem também a função de remover os efeitos da deformação a frio nos aços inoxidáveis austeníticos, por meio da recristalização.

Recozimento de estabilização

Os aços austeníticos inoxidáveis estabilizados, tais como: AISI 321, 347 e 348, contêm quantidades controladas de Ti ou Nb, que tornam o aço quase imune à precipitação de carbonetos de Cr e de seu efeito prejudicial sobre a resistência à corrosão. Os finos precipitados intergranulares de TiC e NbC têm duas funções: - inibir a sensitização e a corrosão intergranular; - melhorar a resistência à fluência do aço, tornando adequado para aplicações a altas temperaturas.

Quando for necessária a máxima resistência à corrosão dos aços austeníticos estabilizados, deve-se empregar o tratamento de recozimento de estabilização, antes de serem usados na faixa de temperatura entre 500ºC e 800ºC. O recozimento de estabilização consiste em aquecer o aço a uma temperatura na faixa de 845 a 900ºC por até 5h (depende da espessura da seção da peça), o que favorece a precipitação de todo o C presente no aço como carbonetos TiC ou NbC, preservando o Cr em solução sólida [43].

Na Figura 12.20 é mostrada de forma esquemática as curvas tempo-temperatura-precipitação dos carbonetos: TiC e $Cr_{23}C_6$. A posição exata do tempo (eixo de abscissas) depende da composição química do aço. A precipitação de $Cr_{23}C_6$ é retardada pela redução do teor de C em solução sólida (Figura 12.15), enquanto a cinética e termodinâmica de formação de TiC são favorecidas por um excesso de Ti no aço [45].

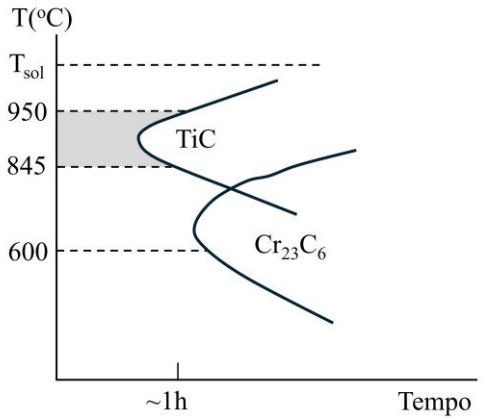


Figura 12.20- Curvas esquemáticas tempo-temperatura-precipitação (TTP) para os precipitados TiC e $Cr_{23}C_6$; T_{sol} -temperatura de solubilização. Fonte: adaptada de [45].

Observa-se na Figura 12.20 que, caso o aço solubilizado a ≈1100ºC seja utilizado na faixa de temperatura de 500 a 800ºC, ocorrerá a precipitação de $Cr_{23}C_6$ e não de TiC, pois a cinética de precipitação de $Cr_{23}C_6$ é mais rápida nessa faixa de temperatura. Essa é a principal razão de fazer o recozimento de estabilização na faixa de temperatura entre 845 e 900ºC.

Recozimento para alívio de tensões

O objetivo do tratamento de recozimento para alívio de tensões é eliminar, total ou parcialmente, as tensões residuais que surgem nas peças durante sua deformação plástica a frio ou durante a soldagem. O processo mais efetivo para alívio de tensões residuais é o resfriamento lento da temperatura de recozimento de solubilização, mas poderá ocorrer a precipitação de carbonetos de Cr e a sensitização. Um resfriamento mais rápido da temperatura de recozimento pode reintroduzir tensões residuais, o que torna a peça susceptível a trincas de corrosão sob tensão [17,43].

Uma solução mais apropriada é selecionar um aço de baixo C ou estabilizado com Ti ou Nb, de modo que o resfriamento a partir da temperatura de solubilização possa ser lento. Uma alternativa, para reduzir (não eliminar) as tensões residuais, é o recozimento a temperaturas mais baixas, na faixa entre 230ºC e 400ºC (por várias horas, dependendo das dimensões da peça), onde a precipitação de $M_{23}C_6$ é muito lenta [43].

12.2.3 Aços inoxidáveis ferríticos

Os aços inoxidáveis ferríticos são ligas com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) e têm um comportamento ferromagnético. O teor de Cr nesses aços varia de 10,5% a 30% e de C é usualmente menor do que 0,12% (% em peso). Algumas classes dos aços ferríticos podem conter a adição de outros elementos de liga, tais como: Mo, Ti e Nb. Os aços inoxidáveis ferríticos são economicamente mais interessantes do que os austeníticos devido à ausência ou ao baixo teor de Ni na liga, pois esse elemento representa um custo muito significativo na fabricação dos aços.

Os aços inoxidáveis ferríticos são mecanicamente um pouco mais resistentes que os austeníticos, com limite de escoamento à tração na faixa de 240 a 300MPa, mas os limites de resistência desses aços são similares, entre 420 e 600MPa. Os aços ferríticos têm menor ductilidade (alongamento entre 20 e 35%) do que os aços austeníticos (alongamento aproximado de 40%) [15]. Os aços inoxidáveis ferríticos têm menor resistência à corrosão generalizada do que os aços austeníticos, no entanto, são amplamente utilizados em ambientes onde a corrosão sob tensão é um problema, pois os aços austeníticos não apresentam bom desempenho nessas condições [3,18].

Alguns aços inoxidáveis ferríticos apresentam problemas de soldabilidade devido à formação de martensita intergranular, associada à formação de uma certa quantidade de austenita a altas temperaturas na zona termicamente afetada. A adição de elementos de liga, tais como o Ti e Nb, que são fortes formadores de carbonetos e nitretos, retiram C e N da solução

sólida, restringindo ou impedindo a formação da austenita na faixa de temperatura entre 900ºC e 1200ºC (os aços ferríticos estabilizados mantêm a estrutura completamente ferrítica) e, por consequência, inibe a formação de martensita no resfriamento [15,18].

As composições químicas de alguns aços inoxidáveis ferríticos, sua nomenclatura AISI e outras denominações, estão listadas na Tabela 12.2.

Tabela 12.2- Composições químicas de aços inoxidáveis ferríticos selecionados [18,46].

AISI	Composição química (% em peso)							
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Ti	Outros*
409	0,08	1,0	1,0	10,5-11,7	0,5		6x(C+N) a 0,75	
409L	0,03	1,0	1,0	10,5-11,7	0,5		6x(C+N) a 0,50	0,17Nb
410L	0,03	1,5	1,0	10,5-12,5	1,5			
429	0,12	1,0	1,0	14,0-16,0	0,75			
430	0,12	1,0	1,0	16,0-18,0	0,75			
434	0,12	1,0	1,0	16,0-18,0		0,75-1,25		
436	0,12	1,0	1,0	16,0-18,8		0,75-1,25		Nb+Ta=5xC a 0,7
439	0,07	1,0	1,0	17,0-19,0	0,5		0,2+4x(C+N) a 1,1	Nb=9xC (0,3 a 1,0)
441	0,03	1,0	1,0	17,5-18,5			0,1-0,6	
444	0,025	1,0	1,0	17,5-19,5	1,0	0,75-1,25	0,2+4x(C+N) a 0,8	Nb=0,2+4x(C+N) a 0,8
447	0,01	0,3	0,2	28,0-30,0	0,15	3,5-4,2		(C+N)<0,025
Ligas								
11 Cr-Nb	0,01	0,25	1,3	11,35	0,2			0,35Nb
18 Cr-Nb	0,02	0,3	0,45	18,0			0,25	0,55Nb
18SR	0,015	0,3		17,3	0,25		0,25	1,7Al
Monit	0,025	1,0	0,75	24,5-26,0	3,5-4,5	3,5-4,5	Ti+Nb=0,20+4x(C+N) até 0,8	

Valores únicos são valores máximos, salvo indicação em contrário; *P < 0,04% e S < 0,03%

Os aços inoxidáveis ferríticos, de acordo com sua composição química e propriedades, podem ser divididos em cinco grupos [46]:

- ✓ Grupo 1: os aços, tais como o AISI 409, 409L e 410L, têm menores teores de Cr (10,5 a 14,0%) e são os aços inoxidáveis de menor custo. Por exemplo, o aço AISI 409 é utilizado em sistemas de exaustão (tubos, silenciadores e capas de catalisadores) de automóveis e o aço AISI 410L é geralmente utilizado em containers, vagões de trem, estruturas de ônibus etc.
- ✓ Grupo 2: os aços com 14 a 18% de Cr, como o AISI 430 (ferrítico mais utilizado), apresentam uma melhor resistência à corrosão devido ao teor mais alto de Cr e são usados em mesas de fogões, pias, garfos, colheres etc.
- ✓ Grupo 3: os aços com 17% a 19% de Cr e estabilizados com Ti e/ou Nb, tais como: AISI 439 e 441, têm melhor soldabilidade e conformabilidade, e são utilizados nas indústrias de açúcar e álcool, revestimentos externos de geladeiras, fogões etc.
- ✓ Grupo 4: aços com adições de Mo, como o AISI 434, 436 e 444, têm maior resistência a corrosão, principalmente em meios contendo cloretos. As aplicações típicas incluem

tanques de água quente, painéis para revestimentos externos de prédios etc.

- ✓ Grupo 5: aços com 19 a 30% de Cr e maiores teores de Mo, como o AISI 447, são muito resistentes a corrosão em diferentes meios e resistentes à oxidação a altas temperaturas, e são utilizados em aplicações em ambientes marinhos e industriais altamente corrosivos.

Na Figura 12.21 é mostrada a microestrutura típica de um aço inoxidável ferrítico AISI 430 laminado a quente e recozido, constituída por grãos ferríticos alongados com precipitados escuros nos contornos de grãos.

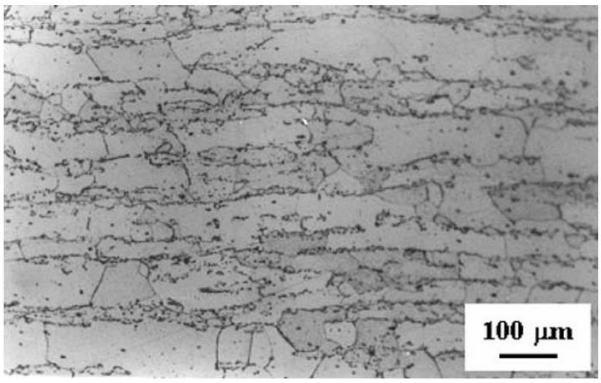


Figura 12.21- Microestrutura de um aço inoxidável ferrítico AISI 430. Fonte: [47].

a) Fragilização a 475ºC nos aços inoxidáveis ferríticos

Os aços inoxidáveis ferríticos contendo mais de 15% de Cr são fragilizados quando aquecidos a temperaturas na faixa de 400 a 550ºC por um longo intervalo de tempo ou resfriados lentamente nessa faixa de temperatura, com a taxa máxima de fragilização ocorrendo a aproximadamente 475ºC. A causa mais provável da fragilização a 475ºC é a precipitação de uma fase fina e coerente (20 a 200Å), rica em Cr com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (denominada de fase α'), que surge da falha de miscibilidade no sistema Fe-Cr (Figura 12.1), possivelmente por decomposição espinodal [48].

O efeito mais importante da fragilização a 475ºC é na redução da tenacidade ao impacto do aço, com a mudança na temperatura dúctil-frágil para temperaturas mais altas e na queda da energia absorvida no ensaio Charpy de 100J para menos de 5J. O fenômeno torna-se mais pronunciado com o aumento do teor de Cr: aço ferrítico com 18% de Cr sofrerá uma redução acentuada na tenacidade ao impacto após ≈100h a 475ºC, mas o aço ferrítico com 14% de Cr exibe pouca mudança na tenacidade até ≈1000h a 475ºC [48,49].

b) Fases intermetálicas e carbonetos nos aços inoxidáveis ferríticos

Fases intermetálicas, tais como: σ, χ e Laves, podem se formar a altas temperaturas (595 a

1000ºC) nos aços inoxidáveis ferríticos contendo mais do que 14% de Cr e/ou adição de elementos de ligas, como o Mo e Nb, além de carbonetos, como o $M_{23}C_6$. Essas fases intermetálicas aumentam a dureza e diminuem a ductilidade, tenacidade e resistência à corrosão dos aços inoxidáveis ferríticos.

A mais importante das fases intermetálicas é a **fase σ**, que se forma nos aços inoxidáveis ferríticos de alto teor de Cr (Cr + Mo >20%) quando mantidos entre 500 e 800ºC. Ela é uma fase dura, frágil e com quantidades iguais de Fe e Cr, e a sua formação reduz o teor de Cr na ferrita adjacente. A formação da fase σ requer a difusão substitucional de Cr e ocorre preferencialmente nos contornos de grãos (Figura 12.22). Ela pode ser redissolvida por meio do recozimento de solubilização [17,18].

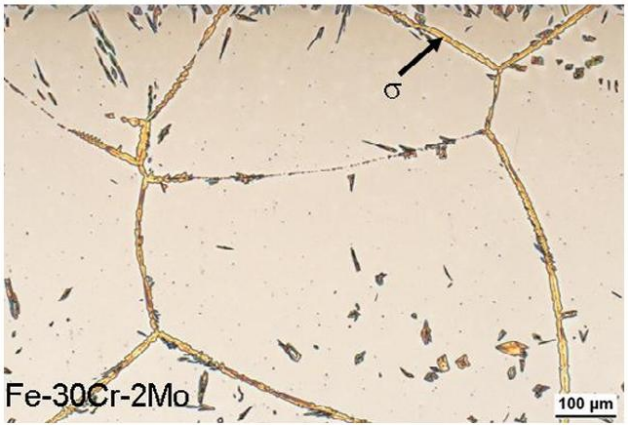


Figura 12.22- Precipitação da fase σ em amostras aço inoxidável ferrítico Fe-30Cr-2Mo (% em peso) envelhecida a 650ºC por 3000h. Fonte: [50].

A fração volumétrica e a taxa de precipitação da fase σ em aços inoxidáveis ferríticos dependem fortemente da composição química do aço, especialmente dos teores de Cr e Mo. O aumento dos teores de Cr e Mo desloca o início da precipitação para tempos mais curtos e temperaturas mais altas. Por exemplo: - para o aço contendo 18% de Cr, a precipitação de σ ocorre em torno de 550°C e demanda de 1000 a 10000h; - para o aço contendo 17% de Cr e 2% de Mo, a precipitação de σ ocorre a 600°C em apenas 200h; - para o aço contendo 28% de Cr e 5% de Mo, grandes quantidades de σ precipitam em poucos minutos a 900ºC [17,51].

A **fase χ** pode se formar nos aços inoxidáveis ferríticos e sua precipitação está associada com efeitos negativos sobre as suas propriedades. A fase σ está presente no sistema binário Fe-Cr, enquanto a fase χ aparece somente nos sistemas ternário Fe-Cr-Mo e no quartenário Fe-Cr-Ni-Mo, ou seja, a fase χ está associada à presença de Mo na liga. A fase χ é mais rica em Mo comparada com a fase σ [17,51]. O efeito do Mo em promover as fases σ e χ torna-se mais

claro ao se comparar as várias curvas TTT para o início de precipitação dessas fases (Figura 12.23). O aumento do teor de Mo desloca a precipitação para tempos menores e temperaturas mais altas.

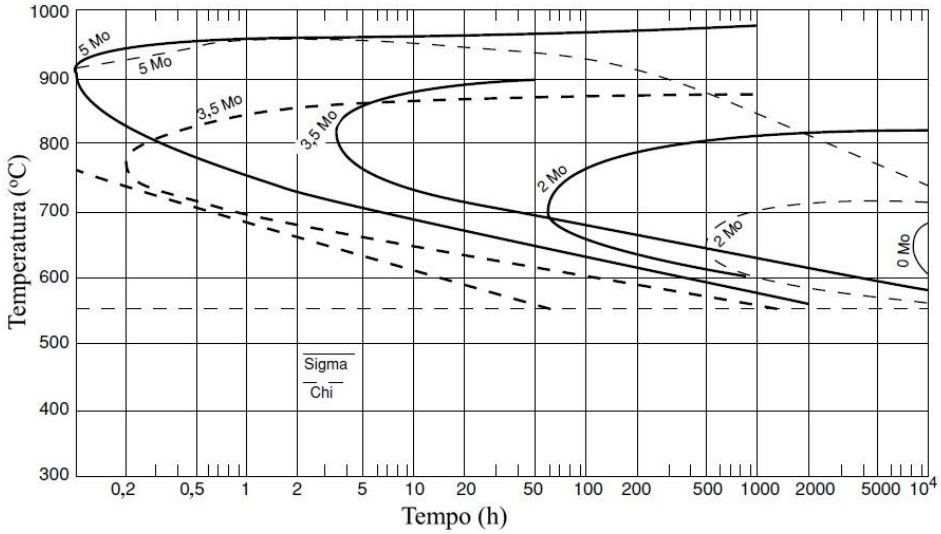


Figura 12.23- Efeito do Mo sobre a precipitação das fases sigma (σ) e chi (χ) no sistema Fe-28Cr-Mo (% em peso). Fonte: adaptada de [51].

A **corrosão intergranular** é um fenômeno menos importante nos aços inoxidáveis ferríticos do que nos austeníticos, porque: - a difusividade na ferrita é duas ordens de grandeza maior do que na austenita, reduzindo a possibilidade de ocorrência de gradientes de composição; - o teor de C nos aços inoxidáveis ferríticos é usualmente mais baixo do que nos aços austeníticos, devido ao seu efeito negativo sobre a tenacidade; - alguns aços inoxidáveis ferríticos têm teores de Cr acima de 25% (denominados de aços inoxidáveis superferríticos).

A difusividade elevada na ferrita não só acelera a precipitação dos **carbonetos $M_{23}C_6$**, mas também implica que os gradientes de Cr na vizinhança dos precipitados nos contornos de grãos sejam menos acentuados. Como resultado, os aços inoxidáveis ferríticos são menos suscetíveis à corrosão intergranular comparativamente aos aços inoxidáveis austeníticos, onde os gradientes de Cr são mais pronunciados nas vizinhanças dos contornos de grãos.

c) Tratamentos térmicos dos aços inoxidáveis ferríticos

Os aços inoxidáveis ferríticos não podem ser endurecidos por aquecimento e têmpera, portanto, o principal tratamento térmico aplicado a esses aços é o recozimento. Na condição recozido, os aços inoxidáveis ferríticos desenvolvem máxima ductilidade e resistência à corrosão. O recozimento alivia tensões residuais desenvolvidas durante a deformação a frio ou soldagem e dissolve produtos de transformação (fases intermetálicas, carbonetos etc.) formados

durante o processamento prévio.

Os aços inoxidáveis ferríticos são usualmente utilizados somente após o tratamento térmico de recozimento. A temperatura do tratamento térmico de recozimento varia em função da composição química do aço e o tempo de permanência na temperatura de recozimento depende da espessura da seção, mas usualmente é de 1 a 2h. Por exemplo, os aços AISI 409 e 439 são recozidos na faixa de temperatura de 870 a 925ºC, os aços AISI 430 e 434 na faixa de temperatura de 705 a 790ºC e o aço AISI 444 na faixa de temperatura de 955 a 1010ºC. Aços com mais de 20% de Cr devem ser resfriados em água para evitar a fragilização a 475ºC, devido à formação da fase α' e a formação da fase σ [4,17].

12.2.4 Aços inoxidáveis martensíticos

Os aços inoxidáveis martensíticos são essencialmente ligas Fe-Cr-C, contendo usualmente de 11,5 a 18% de Cr, de 0,1 a 1,2% de C (% em peso) e algumas vezes com pequenas adições de Mo e/ou Ni. O cromo é um elemento fortemente α-gêneo, portanto, a sua concentração restringe as faixas de temperatura e de composição química onde é possível obter uma estrutura completamente austenítica (Figura 12.2), da qual a martensita se forma no resfriamento. A expansão do campo austenítico ocorre com a adição de elementos de liga γ-gêneos, tais como: C, N e Ni (Figura 12.4).

Na Figura 12.24 é mostrado o efeito do C na expansão do campo austenítico e observa-se que um aumento no teor de Cr implica na necessidade de aumento do teor de C para estabilizar a austenita a altas temperaturas. Por exemplo, para uma completa austenitização de um aço contendo 13% de Cr é necessário um teor de C de pelo menos 0,15% e o aço deve ser aquecido a uma temperatura mínima de 950ºC [17].

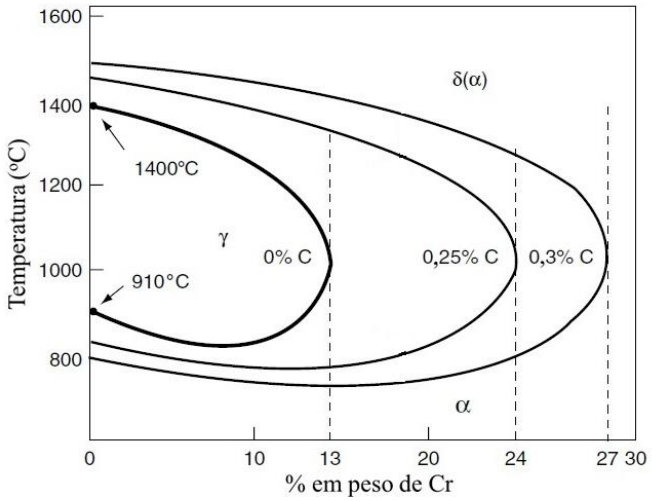


Figura 12.24- Efeito do teor de C na estabilidade da fase austenítica no sistema Fe-Cr. Fonte: adaptada de [6].

Os aços inoxidáveis martensíticos têm as seguintes características: - deve conter pelo menos 10,5% de Cr; - deve ser totalmente austenítico em alguma faixa de temperatura; - a temperatura na qual a austenita se forma durante o aquecimento deve ser suficientemente alta para permitir o tratamento térmico de revenimento acima da faixa de fragilização ao revenido.

Os aços inoxidáveis martensíticos têm menor resistência à corrosão do que os aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos, não sendo adequados para aplicações em meios mais agressivos. A necessidade de que eles sejam completamente austeníticos a altas temperaturas limita a quantidade de Cr e Mo que eles podem conter, que são elementos de liga que tornam o aço mais resistente à corrosão.

Os aços inoxidáveis martensíticos têm comportamento ferromagnético e são endurecidos pelos tratamentos térmicos de têmpera e revenimento. Outros elementos de liga frequentemente observados nesses aços são: Ni e Mo. O Ni permite a utilização de menores teores de carbono e, como consequência, pode-se obter maior tenacidade e resistência à corrosão. O Mo também melhora a resistência à corrosão, além de melhorar a tenacidade.

As composições químicas de alguns aços inoxidáveis martensíticos selecionados estão listadas na Tabela 12.3. Os aços inoxidáveis martensíticos representam uma porção das séries AISI 400 de aços inoxidáveis, o restante consiste em aços inoxidáveis ferríticos.

Tabela 12.3- Composições químicas de aços inoxidáveis martensíticos selecionados [18].

AISI	Composição química (% em peso)							
	C	Mn	Si	Cr	N	Ni	Mo	Outros
403	0,15	1,0	0,5	11,5-13,0			0,60	
410	0,15	1,0	1,0	11,5-13,0				S≥0,15
416	0,15	1,25	1,0	12,0-14,0		1,25-2,50		
420	≥0,15	1,0	1,0	12,0-14,0			0,75	
431	0,20	1,0	1,0	12,0-17,0			0,75	
440A	0,60-0,75	1,0	1,0	16,0-18,0			0,75	
440B	0,75-0,95	1,0	1,0	16,0-18,0		0,40-0,60		
440C	0,95-1,20	1,0	1,0	16,0-18,0			0,75	
440F	0,95-1,20	1,25	1,0	16,0-18,0	≤0,08			S=0,10-0,35
Ligas								
11Cr-2,5Ni	0,011	1,77	0,10	10,6	0,006	2,4	0,06	Cu=0,48
12Cr-4,5Ni-1,5Mo	0,017	1,77	0,20	11,7	0,011	4,9	1,39	Cu=0,51
12Cr-6,5Ni-2,5Mo	0,018	1,72	0,09	12,6	0,011	6,5	2,32	Cu=0,49

Valores únicos são valores máximos, salvo indicação em contrário

As propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis martensíticos são mais importantes quando eles estão temperados e revenidos, que é a condição final de uso do material. A temperatura de revenimento é um fator determinante para essas propriedades, pois uma maior temperatura de revenimento reduz a resistência mecânica e aumenta a ductilidade do material.

A maioria desses aços é produzida por laminação a quente, seguida de laminação a frio e recozimento. Eles são fornecidos ao cliente intermediário (responsável pelo tratamento térmico final da peça para o cliente final) na condição recozida, apresentando microestrutura predominantemente ferrítica, apesar da designação "martensítico". Nessa condição, os aços inoxidáveis martensíticos tem uma limite de escoamento em tração em torno de 275MPa. Essas ligas quando submetidas ao tratamento térmico de têmpera e revenimento, alcançam limites de escoamento que podem atingir até 1900MPa [15].

Os aços inoxidáveis martensíticos podem ser divididos em três subgrupos: aços de baixo carbono para turbinas, de médio carbono para cutelaria e de alto carbono resistente ao desgaste. Os aços de baixo carbono, tais como o AISI 403 e 410, são aplicados na fabricação de lâminas ou outros componentes de turbinas a vapor, eixos de bombas e outros componentes para as indústrias petroquímica e de papel.

Os aços de médio carbono, como o AISI 420 (0,35C e 13Cr, % em peso), que têm maior dureza e resistência mecânica, menor tenacidade e soldabilidade devido ao maior teor de carbono, são empregados em cutelaria, instrumentos odontológicos e cirúrgicos, válvulas, mancais de esferas etc.

Os aços de alto carbono, como os da série AISI 440, devido ao mais alto teor de Cr, são adequados para serem usados em atmosferas marinhas ou em água do mar. Um teor mais elevado de Cr é necessário nesses aços com alto teor de C, a fim de compensar a quantidade de Cr que se combina com o C para formar as partículas de carboneto de Cr. O carbono estabiliza a austenita, aumenta a dureza, resistência mecânica e a resistência ao desgaste abrasivo. Aplicações típicas desses aços são: mancais de rolamento, agulhas de válvulas, bicos de pulverização etc.

Os aços inoxidáveis listados na Tabela 12.3 (11Cr-2,5Ni, 12Cr-4,5Ni-1,5Mo e 12Cr-6,5Ni-2,5Mo) são denominados **aços inoxidáveis supermartensíticos** e apresentam resistência superior à corrosão generalizada e localizada, bem como à corrosão sob tensão induzida pelo enxofre à temperatura ambiente, em comparação aos aços inoxidáveis martensíticos, devido às adições de Ni e Mo à liga.

a) Tratamentos térmicos dos aços inoxidáveis martensíticos

Os tratamentos térmicos aplicados aos aços inoxidáveis martensíticos incluem o recozimento, têmpera e revenimento.

Recozimento

Antes dos tratamentos térmicos finais de têmpera e revenido, os aços inoxidáveis martensíticos são recozidos para posterior usinagem ou conformação a frio. Os tratamentos térmicos de recozimento incluem: - o recozimento pleno contínuo e o recozimento pleno isotérmico, que são recomendados onde o máximo amaciamento é necessário (quando se pretende realizar severas deformações a frio); - o recozimento subcrítico envolve o aquecimento do aço entre 650°C e 760°C e é recomendado para todos os aços, quando não é necessário o máximo amaciamento, ou seja, o recozimento subcrítico alivia tensões residuais e melhora a ductilidade sem alterar significativamente as propriedades mecânicas gerais. O recozimento pleno dos aços inoxidáveis martensíticos depende da composição química da liga. Se a formação da martensita não pode ser evitada no resfriamento no forno da temperatura austenítica, então somente o recozimento subcrítico é recomendado.

O recozimento promove a formação de carbonetos grosseiros na matriz ferrítica e a microestrutura dos aços inoxidáveis martensíticos na condição recozida é constituída de ferrita e carbonetos esferoidizados (Figura 12.25). As temperaturas e durezas resultantes associadas ao recozimento subcrítico, recozimento pleno contínuo e recozimento pleno isotérmico de alguns aços inoxidáveis martensíticos são listadas na Tabela 12.4.

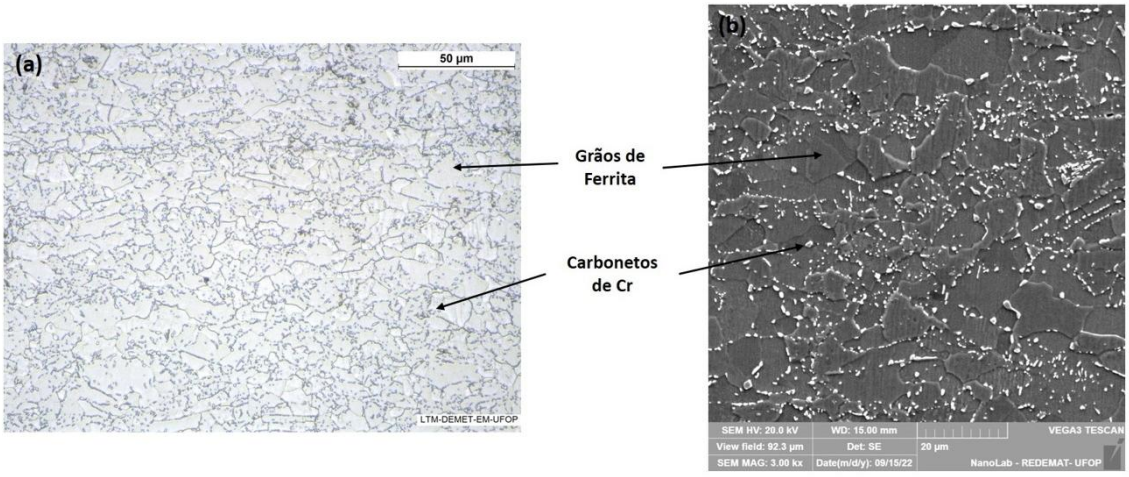


Figura 12.25- Micrografias ilustrando a microestrutura de um aço AISI 420 recozido: a) microscopia óptica; b) microscopia eletrônica de varredura. Fonte: Autor.

Têmpera e revenimento

Os aços inoxidáveis martensíticos apresentam elevada temperabilidade em função do alto teor de Cr, de modo que a formação de uma microestrutura mais estável, composta de ferrita e carbonetos, requer taxas de resfriamento muito baixas. Assim, a maioria desses aços formam martensita no resfriamento ao ar, mesmo em peças com até 300mm de espessura. Os meios de

têmpera usuais são ar ou óleo. Enquanto o resfriamento em óleo é preferível para evitar a precipitação de carbonetos, que diminui a resistência à corrosão, o resfriamento ao ar pode ser necessário para evitar distorções em peças com seções mais complexas. Na Figura 12.26 é mostrada a microestrutura martensítica do aço inoxidável martensítico AISI 420.

Tabela 12.4- Durezas e temperaturas de recozimento de aços inoxidáveis martensíticos selecionados [18].

AISI	Recozimento subcrítico		Recozimento pleno contínuo		Recozimento pleno isotérmico	
	T (ºC)	Dureza	T (ºC)	Dureza	T (ºC)	Dureza
403, 410, 416	650-760	86-92 R_B	830-885	75-85 R_B	aquecer a 830-885; manter por 6h a 705ºC	85 R_B
414	650-730	99 R_B-24 R_C	não recomendado		não recomendado	
420	675-760	94-97 R_B	830-885	86-95 R_B	aquecer a 830-885; manter por 2h a 705ºC	95 R_B
431	620-705	99 R_B-24 R_C	não recomendado		não recomendado	
440A	675-760	90 R_B-22 R_C	845-900	94-98 R_B	aquecer a 845-900; manter por 4h a 690ºC	98 R_B
440B	675-760	98 R_B-23 R_C	845-900	95 R_B-20 R_C	o mesmo de 440A	20 R_C
440C, 440F	675-760	98 R_B-23 R_C	845-900	98 R_B-25 R_C	o mesmo de 440A	25 R_C

R_B – Dureza Rockwell B; R_C – Dureza Rockwell C

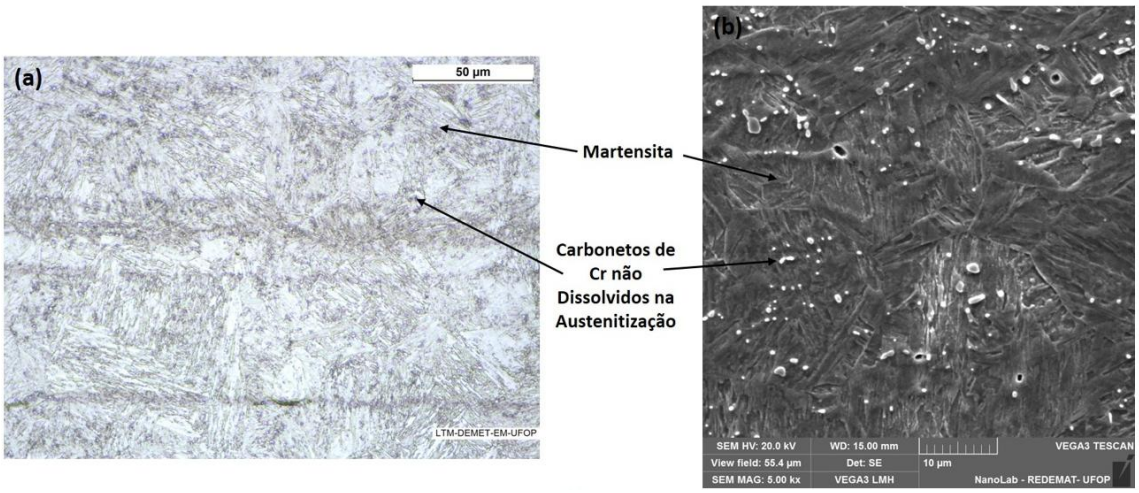


Figura 12.26- Micrografias ilustrando a microestrutura de um aço AISI 420 temperado: a) microscopia óptica; b) microscopia eletrônica de varredura.

Como aços inoxidáveis martensíticos têm uma baixa condutividade térmica, recomenda-se um pré-aquecimento na faixa de temperatura entre 550 e 800ºC antes da temperatura final de austenitização, dependendo do tamanho e complexidade das peças.

Na Tabela 12.5 são sumarizadas as temperaturas de austenitização, os meios de têmpera e as temperaturas de revenimento usualmente empregadas nos aços inoxidáveis martensíticos para se alcançar uma determinada dureza e outras propriedades mecânicas. O tempo de permanência na temperatura de austenitização varia de 30 a 90min. Quando máxima resistência

à corrosão e dureza são desejadas, os aços devem ser austenitizados no limite superior da faixa de temperatura.

Tabela 12.5- Procedimentos de têmpera e revenimento para os aços inoxidáveis martensíticos para níveis específicos de limite de resistência e dureza [4].

AISI	Austenitização		Temperatura de revenimento (ºC)		LR (MPa)	Dureza Rockwell C
	Temperatura (ºC)	Meio de têmpera	Mínima	Máxima		
403, 410	925-1010	ar ou óleo	205	370	1105-1515	38 - 47
			565	605	760 - 965	25 - 31
414	925-1050	ar ou óleo	230	370	1105-1515	38 - 49
			595	650	760 - 965	25 - 31
416	925-1010	óleo	230	370	1105-1515	35 - 45
			565	605	760 - 965	25 - 31
420	980-1065	ar ou óleo	205	370	1550-1930	48 - 56
431	980-1065	ar ou óleo	230	370	1210 - 1515	40 - 47
			565	605	860 - 1035	26 - 34
440A	1010-1065	ar ou óleo	150	370	---	49 - 57
440B	1010-1065	ar ou óleo	150	370	---	53 - 59
440C, 440F	1010-1065	ar ou óleo	---	160	---	>60
				355	---	52 - 56

O efeito da temperatura de revenimento sobre propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis martensíticos tem a mesma tendência geral dos aços de baixa liga, onde uma maior temperatura de revenimento resulta na diminuição da dureza, da resistência mecânica e no aumento da ductilidade e tenacidade. Usualmente, a faixa de temperatura de revenimento entre 150 e 370ºC é recomendada para uma dureza maior, com um tempo de revenimento de 1 a 3h. O revenimento na faixa de temperatura entre 400 e 565ºC não é recomendado, devido a fragilização ao revenido e da diminuição da resistência à corrosão [4,17].

Para os aços inoxidáveis martensíticos de baixo carbono, as temperaturas M_S e M_F são relativamente altas (por exemplo: para o aço AISI 410 M_S=350ºC e M_F=250ºC). Já as ligas com teores mais altos de Cr e C, tais como os aços AISI 440, podem conter frações volumétricas significativas de austenita retida após a têmpera. Uma porção da austenita retida pode ser transformada pelo resfriamento a temperaturas da ordem de -75ºC imediatamente após a têmpera. Para se obter o máximo de transformação da austenita retida é necessário realizar o duplo revenimento, especialmente em peças que requerem máxima estabilidade dimensional, tais como: corrediças e mancais.

Devido à alta temperabilidade dos aços inoxidáveis martensíticos, o tratamento térmico de **martêmpera** pode ser realizado em substituição à têmpera direta.

12.2.5 Aços inoxidáveis duplex

A composição química dos aços inoxidáveis duplex, ou austenítico-ferríticos, é projetada para fornecer uma microestrutura bifásica, composta por austenita e ferrita, combinando características dos aços austeníticos e ferríticos. Esses aços são conhecidos por sua excelente resistência à corrosão, especialmente em ambientes agressivos, e limite de escoamento geralmente duas vezes maiores do que os dos aços inoxidáveis austeníticos (Figura 12.8). A maioria dos aços inoxidáveis duplex apresenta tenacidade superior à dos aços inoxidáveis ferríticos e inferior à dos aços austeníticos (Figura 12.9).

Os aços inoxidáveis duplex de mais baixo carbono solidificam na estrutura ferrítica (abaixo de 1450ºC) e a austenita se forma no estado sólido durante o resfriamento, como pode ser observado no diagrama pseudo-binário Fe-Cr-Ni para aproximadamente 70% de Fe (Figura 12.5b). A quantidade de austenita formada depende da taxa de resfriamento e, quanto menor essa taxa, maior a quantidade de austenita formada. Além disso, pequenas mudanças na composição química do aço podem ter um efeito significativo sobre a frações volumétricas das fases.

A maioria dos aços inoxidáveis duplex apresenta uma microestrutura constituída de quantidades aproximadamente iguais de ferrita e austenita, que proporciona uma combinação favorável de propriedades. Essa microestrutura é produzida por meio de um correto balanço nos teores dos elementos de liga formadores de ferrita (Mo, Ti, Nb, Si, Al) e dos elementos formadores de austenita (Ni, Mn, C, N). Para a formação da microestrutura duplex é necessário um teor de Cr acima de 20% (% em peso). No entanto, as quantidades exatas das fases são determinadas no processo de tratamento térmico, por meio do controle da temperatura de aquecimento, tempo de encharque e taxa de resfriamento. Na Figura 12.27 é mostrada a microestrutura de um aço inoxidável duplex, constituída de ilhas de austenita em matriz ferrítica.

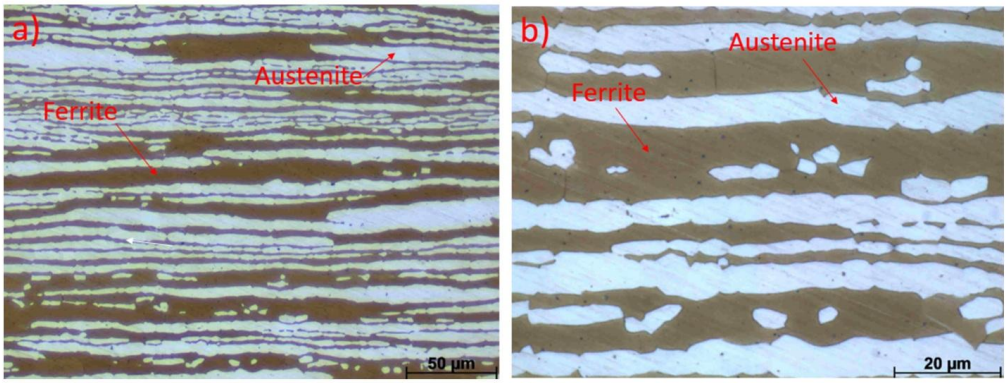


Figura 12.27- Microestrutura de um aço inoxidável duplex UNS S32750 solubilizado a 1150°C. Ferrite – ferrita; Austenite – austenita. Fonte: [19].

Os aços inoxidáveis duplex são classificados de acordo com a sua composição química (Tabela 12.6) e contêm de 18 a 30% de Cr e 3 a 13% de Ni, além de adições de Mo (1,0 a 5,0%) e de N (0,0 a 0,32%). Devido à adição dos elementos de liga Cr, Mo e N, esses aços são particularmente resistentes à corrosão por pites (corrosão localizada) e podem ser diferenciados de acordo com o número equivalente à resistência por pite (PREN - "*pitting resistance equivalent number*") (Equação 12.5; teores dos elementos em % em peso).

$$PREN=\%Cr+3,3\times\%Mo+16\times\%N \quad (12.5)$$

Tabela 12.6- Composições químicas de aços inoxidáveis duplex selecionados [27,52].

Ligas	Composição química (% em peso)								
	C	Mn	Si	Cr	Ni	N	Mo	Outros*	PREN
2205	0,03	2,0	1,0	22,0-23,0	4,5-6,5	0,14-0,20	3,0-3,5		34-38
2304	0,03	2,5	1,0	21,5-24,5	3,0-5,5	0,05-0,20		Cu=0,05-0,6	22-28
2507	0,03	1,20	0,8	24,0-26,0	6,0-8,0	0,24-0,32	3,0-5,0	Cu=0,5	38-48
329	0,20	1,0	0,75	23,0-28,0	2,5-5,0		1,0-2,0		26-35
S82121	0,035	1,0-2,5	1,0	21,0-23,0	2,0-4,0	0,15-0,25	0,3-1,3	Cu=0,2-1,2	24-31
S82122	0,03	2,0-4,0	0,75	20,5-21,5	1,5-2,5	0,15-0,2	0,6	Cu=1,5	25-27
S81921	0,03	2,0-4,0	1,0	19,0-22,0	2,0-4,0	0,14-0,2	1,0-2,0		25-32
7-Mo Plus	0,03	2,0	0,6	26,0-29,0	3,5-5,2	0,15-0,35	1,0-2,5		32-43
Ferralium 255	0,04	1,5	1,0	24,0-27,0	4,5-6,5	0,1-0,25	2,0-4,0	Cu=1,5-2,5	32-44
3RE60	0,03	1,5-2,0	1,4-2,0	18,0-19,0	4,5-5,25		2,5-3,0		26-29
NAS 64	0,03	1,0	0,9	24,0-26,0	5,5-7,2	0,08-0,2	3,0-3,5	W=0,5-2,0	35-41

Valores únicos são valores máximos, salvo indicação em contrário; *P<0,04 e S<0,04

Os aços inoxidáveis duplex com PREN>40 são extremamente resistentes à corrosão por pites e são denominados de **aços inoxidáveis superduplex**. Eles têm teores mais elevados de Cr, Mo e N. Para manter a microestrutura balanceada ferrita + austenita, é necessário também aumentar o teor de elementos estabilizadores da austenita, tal como o Ni. Os aços inoxidáveis superduplex contêm usualmente 27Cr-7Ni-4Mo-0,3N (% em peso).

Os aços inoxidáveis duplex são empregados nas indústrias de óleo e gás, petroquímica, papel e celulose e geração de energia, usualmente em tubulações, tanques, trocadores de calor, bombas, revestimentos etc.

a) Fases intermetálicas, carbonetos e nitretos nos aços inoxidáveis duplex

A exposição dos aços inoxidáveis duplex a temperaturas na faixa de 600 a 1000ºC pode resultar na formação de compostos intermetálicos indesejáveis, tais como as fases σ e χ, bem

como de carbonetos e nitretos. A ocorrência desses compostos é usualmente associada a operações de soldagem ou resfriamento lento após os tratamentos térmicos de recozimento de solubilização. Além disso, a exposição dos aços na faixa de temperatura de 350 a 500ºC pode resultar na precipitação da fase α': fragilização a 475ºC da ferrita.

A fase σ é um composto complexo contendo Fe, Cr, Mo e Ni, que precipita dentro da ferrita e aumenta a dureza e diminui a ductilidade e tenacidade. A cinética de precipitação da fase σ é mais rápida na faixa de temperatura entre 815 e 925ºC (Figura 12.28).

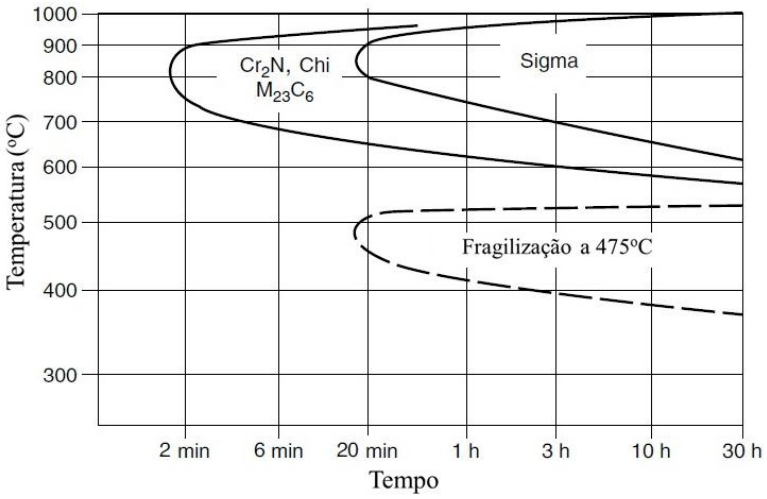


Figura 12.28- Diagrama esquemático TTT mostrando a precipitação das fases σ, α' e outras fases no aço inoxidável duplex 2205. Fonte: adaptada de [53].

A fase α' é uma outra fase indesejável que pode se formar na ferrita a temperaturas entre 315 e 525ºC (Figura 12.28) e sua presença resulta na perda de tenacidade da ferrita à temperatura ambiente. O aumento do teor de Cr na liga e, portanto, da fração volumétrica de ferrita, eleva a sensibilidade do material a esse tipo de fragilização (Figura 12.29). A extensão da fragilização aumenta com o tempo de envelhecimento na faixa de temperatura entre 315 e 525ºC, enquanto um máximo ocorre a aproximadamente 475ºC. Devido a necessidade de evitar a precipitação de α', muitos aços inoxidáveis duplex têm uma temperatura máxima de serviço de aproximadamente 315ºC [27].

Nos aços inoxidáveis duplex com maior teor de carbono, podem formar-se carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ na faixa de temperatura entre 650ºC e 950ºC, sendo que, 800ºC, sua formação pode ocorrer em menos de 1min (Figura 12.28). No entanto, os aços inoxidáveis duplex são produzidos com teor de carbono muito baixo, de modo que a formação de carbonetos em uma extensão prejudicial não é uma preocupação. Como o teor de nitrogênio mais alto estabiliza mais a fase austenita, que tem uma alta solubilidade para o nitrogênio, os aços inoxidáveis duplex modernos raramente contêm quantidades significativas de nitretos de Cr [27].

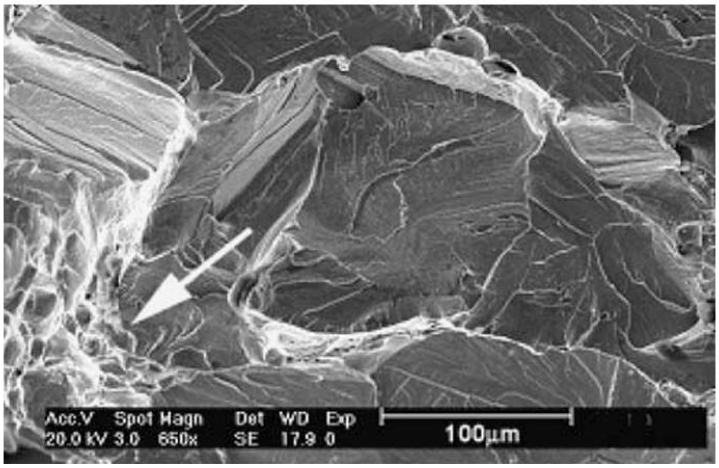


Figura 12.29- Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da área de fratura de um aço inoxidável duplex envelhecido a 475ºC por 1h: regiões de fraturas frágil e dúctil (indicada pela flecha). Fonte: [54].

Uma atenção especial deve ser dada à soldagem dos aços inoxidáveis duplex. Devido à sua complexa termodinâmica e cinética de transformação de fases, tanto a região fundida como a região termicamente afetada podem dar origem a estruturas majoritariamente ferríticas, com pequena fração de austenita reformada. Geralmente, devido a elevada taxa de resfriamento imposta após a soldagem, esta austenita se forma com morfologias predominantemente alotriomórfica e de Widmanstätten (Figura 12.30). Em função da baixa solubilidade no nitrogênio da ferrita, pode haver intensa precipitação nanométrica de nitretos de cromo, especialmente em contornos de subgrão da ferrita (Figura 12.30 e Figura 12.31). O desbalanceamento das proporções de ferrita e austenita, assim como a precipitação de nitretos de cromo afetam negativamente as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão deste tipo de aço quando soldado [55,56].

b) Tratamentos térmicos dos aços inoxidáveis duplex

Os aços inoxidáveis duplex conformados ou fundidos têm aproximadamente frações volumétricas equivalentes de ferrita e austenita. A etapa final do processamento termomecânico dos aços inoxidáveis duplex conformados é o recozimento. Ele é realizado no campo bifásico e as frações volumétricas das fases ferrita e austenita formadas durante recozimento são uma função da temperatura, para uma dada composição química do aço.

O recozimento nos aços inoxidáveis duplex tem a função de: - remover os efeitos da deformação a frio; - restaurar o balanço entre as frações volumétricas das fases ferrita e austenita; - dissolver as fases intermetálicas indesejadas; - ajustar a redistribuição dos elementos de liga nas duas fases.

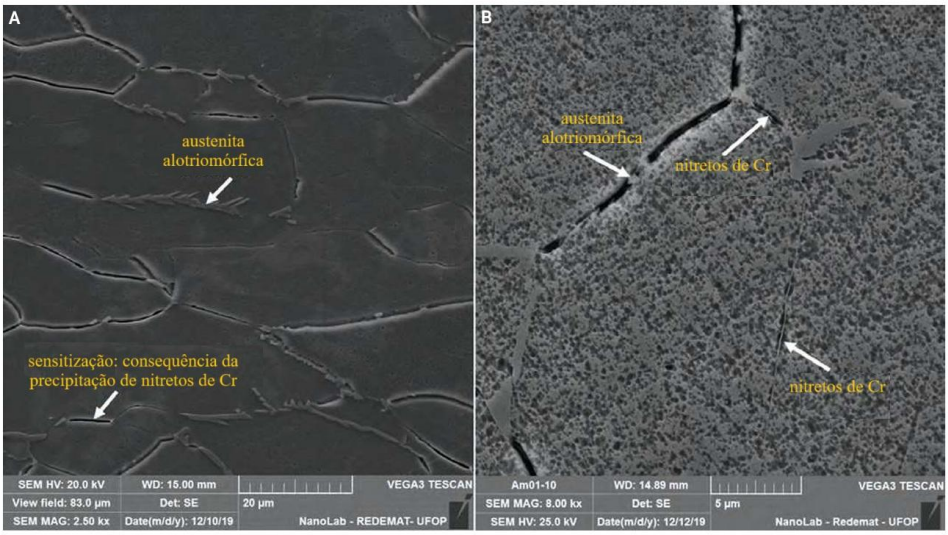


Figura 12.30- Micrografia eletrônica de varredura da zona fundida de uma junta soldada de aço inoxidável duplex 2205: a) ataque com reativo à base de ácido oxálico; b) ataque com o reativo Behara II. Fonte: adaptada de [55].

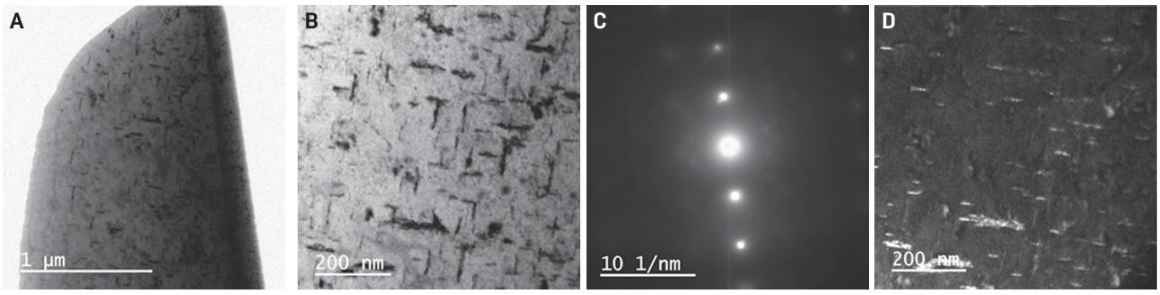


Figura 12.31- Micrografia eletrônica de transmissão mostrando precipitados nanométricos de nitreto de cromo na matriz ferrítica de uma junta soldada de aço inoxidável duplex 2205: a) imagem de transmissão; b) detalhe da morfologia acicular dos nitretos de cromo; c) perfil de difração da matriz ferrítica e de nitretos do tipo Cr_2N; d) imagem de espalhamento elástico correspondente à imagem (c). Fonte: [55].

As temperaturas de recozimento recomendadas para alguns aços inoxidáveis duplex são listas na Tabela 12.7. Como temperaturas de recozimento mais altas produzem quantidades maiores de ferrita, a temperatura e o tempo de recozimento devem ser controlados para manter o balanço desejado das quantidades de ferrita e austenita (Figura 12.32). O resfriamento da temperatura de recozimento deve ser rápido o suficiente para evitar a precipitação das fases intermetálicas indesejáveis, mas também deve ser consistente com as limitações de distorções da peça. Usualmente o meio de resfriamento utilizado é a água, cuja taxa de resfriamento não resulta em quantidades excessivas de ferrita. Após a soldagem, o tratamento térmico de recozimento é também recomendado.

Tabela 12.7- Temperaturas de recozimento recomendadas de aços inoxidáveis duplex selecionados [27].

Tipo	3RE60	2205	2304	NAS 64	2507	329	7-Mo Plus
T (ºC)	975 a 1025	1040	980	1020 a 1120	1025 a 1125	940 a 970	995 a 1025

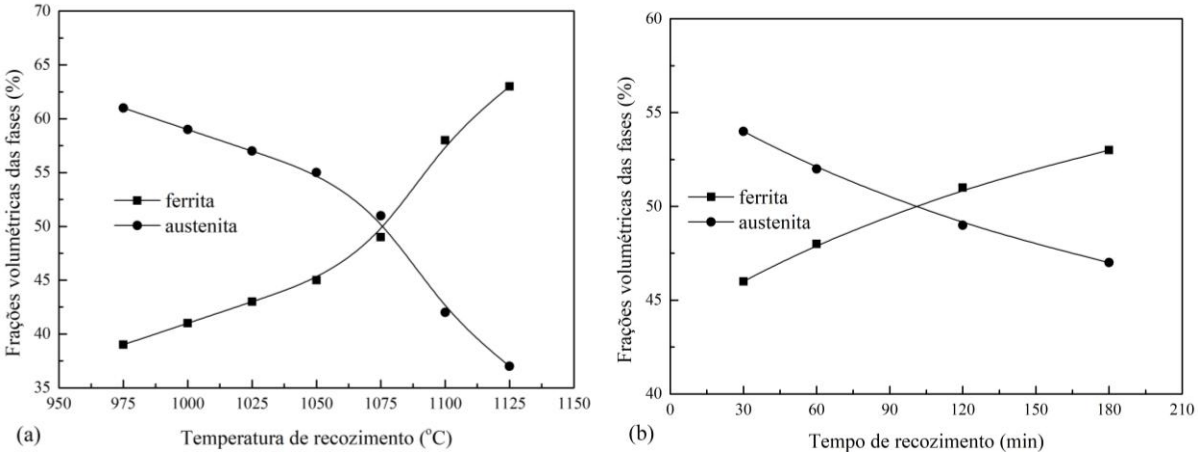


Figura 12.32- Frações volumétricas de ferrita e austenita em função: a) da temperatura de recozimento por 2h; b) do tempo de recozimento isotérmico a 1075ºC. Fonte: dados de [57].

12.2.6 Aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação

Comparando os quatro aços inoxidáveis que foram descritos nos itens anteriores, em geral eles apresentam as seguintes propriedades: - os aços austeníticos têm a mais alta resistência à corrosão, uma alta tenacidade, mas sua resistência mecânica e dureza só podem ser aumentadas por deformação a frio; - os aços ferríticos têm resistência à corrosão menor do que os austeníticos e não há um processo prático de aumentar sua resistência mecânica e dureza após a fabricação; - os aços duplex apresentam uma boa combinação de resistência mecânica e resistência à corrosão, e não há um processo prático de aumentar sua resistência mecânica e dureza após a fabricação; - os aços martensíticos podem ser endurecidos por tratamento térmico de têmpera, mas apresentam a mais baixa resistência à corrosão. Embora cada grupo desses aços inoxidáveis possua suas próprias aplicações, nenhum deles é ideal para aplicações que requerem uma combinação de alta resistência mecânica e alta resistência à corrosão.

Os aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação ou aços inoxidáveis PH ("*Precipitation-Hardening Stainless Steels*") foram desenvolvidos para atender às exigências de indústrias que necessitam de materiais com alta resistência mecânica e à corrosão em temperaturas elevadas, como a aeronáutica e a aeroespacial. Esses aços apresentam uma combinação única de propriedades, devido à presença de precipitados intermetálicos que endurecem a liga e melhoram o seu desempenho em ambientes severos.

Os aços inoxidáveis PH apresentam superior ductilidade, tenacidade e resistência à corrosão quando comparados aos aços inoxidáveis martensíticos. Algumas ligas têm limite de escoamento de até 1700MPa. Essas propriedades tornam os aços inoxidáveis endurecíveis por

precipitação adequados para uso em componentes de alto desempenho, nos quais tanto a resistência mecânica quanto resistência à corrosão são cruciais [57].

Os aços inoxidáveis PH podem ser classificados de acordo com as suas microestruturas resultantes do tratamento térmico de recozimento de solubilização em: aços inoxidáveis PH austenítico, semiaustenítico e martensítico. Praticamente os aços inoxidáveis PH tem baixo teor de carbono (≤0,1%), com adições de Ni. O endurecimento por precipitação nesses aços está associado à adição de elementos de ligas, tais como: Al, Ti, Nb ou Cu, que formam precipitados intermetálicos [57].

Embora a designação padrão AISI dos aços inoxidáveis PH seja as séries 600, a tendência na indústria é identificá-los pelos seus nomes comerciais. Na Tabela 12.8 são listadas as composições químicas de alguns aços inoxidáveis PH, de acordo com suas microestruturas.

Tabela 12.8- Composições químicas de aços inoxidáveis PH selecionados [57].

AISI	Nome comercial	Composição química (% em peso)						
		C	Mn	Si	Cr	Ni	Cu	Outros*
Martensítico								
630	17-4 PH	0,07	1,0	1,0	15,0-17,0	3,0-5,0	3,0-5,0	Nb+Ta=0,15-0,45
	15-5 PH	0,07	1,0	1,0	14,0-15,5	3,5-5,5	2,5-4,5	Nb+Ta=0,15-0,45
	13-8 PH	0,05	0,1	0,1	12,25-13,25	7,5-8,5		Mo=2,0-2,5; Al=0,9-1,35
	Custom 450	0,05	1,0	1,0	14,0-16,0	5,0-7,0		Mo=0,5-1,0; Nb=8xC
	Custom 455	0,05	0,5	0,5	11,0-12,5	7,5-9,5	1,5-2,5	Mo=0,5; Ti=0,8-1,4; Nb=0,1-0,5
Austenítico								
660	A-286	0,05	1,3	0,5	15,0	26,0		Al=0,2; Ti=2,0; Mo=1,3; B=0,015
	Discalloy	0,04	1,6	0,5	14,0	26,0		Ti=1,7; Mo=3,0
	17-10 P	0,07	0,75	0,28	17,0	10,5		
Semiaustenítico								
631	17-7 PH	0,09	1,0	1,0	16,0-18,0	6,5-7,5		Al=0,75-1,5
632	15-7 PH	0,09	1,0	1,0	14,0-16,0	6,5-7,75		Al=0,75-1,5; Mo=2,0-3,0
633	AM 350	0,07-0,11	0,5-1,25	0,5	16,0-17,0	4,0-5,0		Mo=2,5-3,25; N=0,07-0,13
634	AM 355	0,10-0,15	0,5-1,25	0,5	15,0-16,0	4,0-5,0		Mo=2,5-3,25

Valores únicos são valores máximos, salvo indicação em contrário; *P<0,04 e S<0,04

Os aços inoxidáveis PH contêm elementos de liga (Al, Ti, Nb ou Cu) que formam precipitados, tais como as fases intermetálicas ricas em Ni do tipo Ni_xM, onde M=Al, Ti, Nb ou Mo, e as fases ricas em Cu (Figura 12.33) [58,59]. Esses precipitados resultam no efetivo endurecimento do aço.

O princípio básico do endurecimento por precipitação é que a solubilidade de certos elementos diminui drasticamente com a diminuição da temperatura, formando uma solução sólida supersaturada durante o rápido resfriamento. As três etapas que compõem o processo de endurecimento por precipitação são: tratamento térmico de solubilização, rápido resfriamento e precipitação (ou envelhecimento).

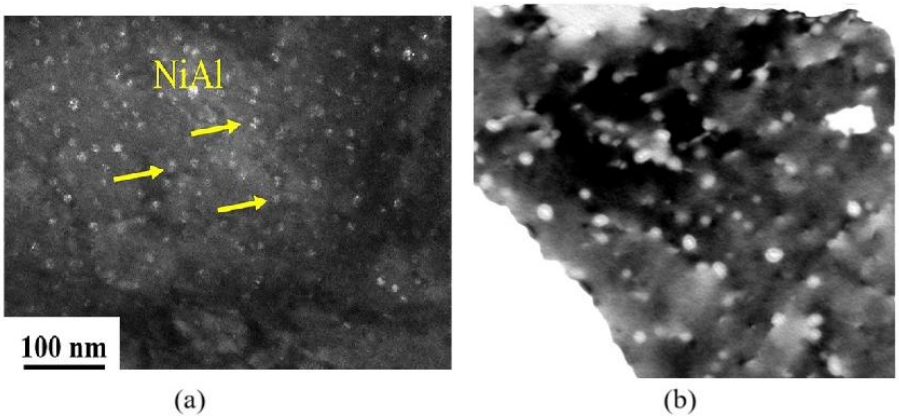


Figura 12.33- a) Precipitados de NiAl em uma amostra de aço inoxidável PH 13-8Mo envelhecido por 5h a 566ºC; microscopia eletrônica de transmissão (MET). Fonte: [58]. b) Precipitados de Cu (branco) em uma ripa de martensita do aço inoxidável 15-5PH envelhecido a 505ºC; MET. Fonte: [59].

Práticas de tratamento térmicos recomendadas são sumarizadas para alguns aços inoxidáveis PH e uma descrição mais completa podem ser encontradas nas referências: Chandler [43] e Li [57].

Os **aços inoxidáveis PH martensíticos** têm uma microestrutura essencialmente martensítica à temperatura ambiente (M_F está acima da temperatura ambiente), que é relativamente macia, pois esses aços têm baixo teor de carbono (<0,07%). Dentre os aços inoxidáveis PH martensíticos, o mais popular é o 17-4 PH, contendo aproximadamente: Fe-17Cr-4Ni-4Cu-0,3Nb (% em peso). O resfriamento ao ar da temperatura de solubilização (1040±15ºC por 30min + 30min para cada 25mm de espessura da peça) resulta em uma microestrutura martensítica sem a presença de austenita retida, podendo conter alguma ferrita δ. O tratamento térmico de envelhecimento é realizado na faixa de temperatura entre 480ºC e 620ºC, tempo de 1 a 4h, e leva a precipitação de finas partículas de Cu. O limite de escoamento em tração após a solubilização é de ≈750MPa e após o envelhecimento pode alcançar 1200MPa [17,43,57].

A liga A-286 é provavelmente a mais conhecida dos **aços inoxidáveis PH austeníticos** e ela contém aproximadamente (% em peso): Fe-15Cr-25Ni-1,25Mo-2,0Ti-0,3Al. Sua temperatura M_S é muito baixa, o que resulta em uma matriz austenítica muito estável, que não se transforma em martensita, mesmo sob grande deformação a frio. O tratamento térmico de solubilização é realizado a ≈900ºC por 2h (dependendo da espessura da peça), seguido de resfriamento em óleo. A etapa de envelhecimento requer temperaturas mais altas (700 a 760ºC) e tempos mais longos (≈16h), devido à baixa difusividade dos elementos de liga na austenita. O envelhecimento leva a precipitação de fases intermetálicas, como o $Ni_3(Ti,Al)$. O limite de escoamento após o completo envelhecimento é de ≈600MPa, muito menor do que dos demais

aços inoxidáveis PH [17,43,57].

O termo semiaustenítico, na denominação dos **aços inoxidáveis PH semiausteníticos**, significa que a austenita nessas ligas é metaestável à temperatura ambiente, ou seja, ela pode ser transformada em martensita (desestabilização da austenita) por deformação a frio ou tratamento térmico. Nesses aços, a microestrutura contém até 20% de ferrita δ em sua microestrutura predominantemente austenítica após o recozimento. A liga mais conhecida dos aços inoxidáveis PH semiaustenítico é a 17-7 PH, que contém aproximadamente (% em peso): Fe-17Cr-7Ni-1,2Al. Ao ser resfriada a partir da temperatura de solubilização (≈1050ºC), na qual todos os elementos de liga encontram-se em solução sólida, a temperatura M_S situa-se abaixo da temperatura ambiente. Portanto, essa liga é predominantemente austenítica à temperatura ambiente, tem alta ductilidade e é conformada nesta condição. Após a conformação, a transformação da austenita em martensita pode ser realizada por: - tratamento térmico de condicionamento a uma temperatura mais baixa, entre 730ºC e 760ºC por 90min, que elevam as temperaturas M_S e M_F pela redução de carbono e elementos liga da solução sólida (ocorre a precipitação carbonetos e fases intermetálicas); - tratamento térmico de condicionamento a uma maior temperatura, entre 950ºC e 955ºC por 10min (menos carbono precipita e M_F<<0ºC), seguido de resfriamento a temperaturas subzero; - deformação a frio. O tratamento de envelhecimento final da estrutura martensítica é desenvolvido na faixa de temperatura entre 455ºC e 465ºC por um período de 1 a 3h, quando ocorre a precipitação de compostos intermetálicos ricos em Ni e Al. Após uma intensa deformação a frio e envelhecimento, o limite de escoamento da liga 17-7 PH é ≈1600MPa [17,43,57].

12.2.7 Aços inoxidáveis ENDUR

Os **aços Inoxidáveis ENDUR**, desenvolvidos em 2019, são aços que podem ser obtidos por tratamentos térmicos ou termomecânicos a partir de aços inoxidáveis originalmente ferríticos com adição de Cr menor do que o usual. Por possuírem menor teor do referido elemento, eles podem, a depender do teor de carbono, ser totalmente ou parcialmente austenitizados. Portanto, por tratamentos térmicos, é possível produzir estruturas bifásicas constituídas por ferrita e martensita após um resfriamento relativamente rápido. A depender da proporção destas fases e do nível de refino microestrutural alcançado, diferentes combinações de propriedades mecânicas e resistência ao desgaste podem ser obtidas [11,20,60].

Neste contexto, foi desenvolvido o aço comercial ENDUR 300, que é um aço inoxidável majoritariamente martensítico, com resistência mecânica relativamente elevada, boa resistência ao desgaste, bom desempenho em corrosão em ambientes menos agressivos (devido ao teor de

Cr relativamente baixo), e custo relativamente baixo comparado a outras famílias de aços inoxidáveis. A liga ENDUR 300 comercial é fabricada por meio de um tratamento termomecânico aplicado à liga UNS S41003, que originalmente possui estrutura ferrítica. O seu processo de fabricação industrial consiste em austenitizar completamente o material e aplicar sucessivos passes de deformação para induzir o refinamento de grãos austeníticos por recristalização. Com a diminuição contínua da temperatura, passes de deformação são estrategicamente aplicados na região intercrítica, induzindo a nucleação de ferrita. A proporção de ferrita-austenita desejada é controlada pela temperatura dos últimos passes de deformação. Finalmente, a liga é então submetida a um resfriamento acelerado, resultando em uma microestrutura bifásica ferrita-martensita muito refinada. No caso do aço ENDUR 300 a martensita é a fase majoritária [11,61]. A Figura 12.34 ilustra uma microestrutura do aço ENDUR 300.

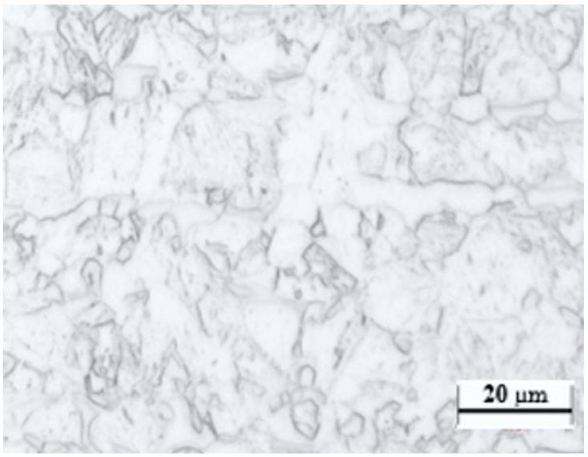


Figura 12.34- Micrografia óptica ilustrando a estrutura bifásica do aço ENDUR 300. Fonte: [61]

12.2.8 Nitretação dos aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são materiais amplamente utilizados em aplicações onde a resistência à corrosão é importante. A natureza da resistência à corrosão está associada à presença de Cr, que forma uma camada passiva estável que protege o aço. Os aços inoxidáveis martensíticos e os endurecidos por precipitação têm níveis mais altos de dureza, enquanto os demais possuem baixa dureza e, consequentemente, baixa resistência ao desgaste, especialmente os aços inoxidáveis austeníticos que são os mais utilizados. Uma das práticas comuns para aumentar a resistência ao desgaste desses aços é o tratamento termoquímico de nitretação sob plasma, sem a degradação de sua resistência à corrosão.

A sensibilidade dos aços inoxidáveis à temperatura e a existência da camada de óxido protetora são os principais fatores que diferenciam o tratamento de nitretação dos aços

inoxidáveis do tratamento de nitretação usado nos aços comuns. A camada de óxido protetora impede a difusão do nitrogênio para o interior do metal. Além disso, é necessário manter a temperatura do tratamento térmico abaixo da temperatura de precipitação de fases de equilíbrio: nitretos e/ou carbonetos. Portanto, no processo de nitretação dos aços inoxidáveis a camada de óxido protetora precisa ser removida e ele deve ser realizado a temperaturas abaixo de 450ºC, pois a nitretação a temperaturas superiores resulta em uma intensa precipitação de nitretos de Cr e Fe na zona de difusão, aumentando a dureza superficial, mas deteriorando a resistência à corrosão [62].

O processo de nitretação gasosa tem aplicabilidade restrita quando usado nos aços inoxidáveis, devido a duas limitações: - a temperatura mínima do processo é de 500ºC, que resulta na formação de camadas de nitreto de cromo, resultando na diminuição da resistência à corrosão; - tratamentos adicionais são necessários para remover a camada de óxido protetora, que age como uma barreira contra a penetração de átomos de nitrogênio durante o processo de nitretação [62].

A nitretação sob plasma, por outro lado, pode ser realizada a temperaturas mais baixas, utilizando uma mistura gasosa de $N_2 + H_2$. A primeira etapa do processo é a remoção da camada de óxido protetora, que é realizada por bombardeamento ("*sputtering*") a ≈350ºC, utilizando uma mistura gasosa de argônio mais 15% de hidrogênio. A remoção da camada e o tratamento de nitretação ocorre na mesma câmara. Esse processo é o mais comumente utilizado para nitretação de aços inoxidáveis [62].

A nitretação sob plasma a baixas temperaturas (<450ºC) de aços inoxidáveis austeníticos resulta na formação de uma camada de austenita expandida ou supersaturada (fase S), que é uma fase metaestável resultante da difusão intersticial de átomos de N para o reticulado cristalino da austenita, o que causa expansão da rede. Os teores de N em solução sólida na austenita podem atingir aproximadamente 35% (% atômica) na superfície. A adição do nitrogênio gera tensões de compressão na camada, o que ocasiona aumento de falhas de empilhamento e o surgimento de maclas de deformação, promovendo assim o aumento da dureza superficial, melhorias nas propriedades tribológicas e na resistência à fadiga [62-64].

Se a nitretação sob plasma é realizada em temperaturas superiores a 450ºC, além da difusão intersticial do nitrogênio na austenita e da decomposição da austenita expandida em fases mais estáveis, ocorre também a difusão substitucional, que facilita a formação de nitretos de cromo e resulta na diminuição da resistência à corrosão.

Na Figura 12.35a é apresentada a microestrutura do aço inoxidável austenítico, AISI 316, nitretado sob plasma a 400ºC por 4h, destacando a camada constituída apenas da fase S (cor

branca). O processo de nitretação resulta em uma dureza superficial (dureza da fase S) variando de 1300 a 1500 Vickers para aço inoxidável austenítico (dureza da amostra não nitretada é de ≈200 Vickers) e até 2000 Vickers para os aços inoxidáveis martensítico e endurecido por precipitação. A fase S exibe um aumento de dureza e de resistência ao desgaste combinados com excelente resistência à corrosão [62].

Como todo processo difusivo, a nitretação depende dos fatores tempo e temperatura de nitretação. O aumento do tempo e da temperatura de tratamento resulta em maiores taxas difusivas e, por consequência, em uma maior espessura da camada nitretada (Figura 12.35b). Como a difusividade do nitrogênio na fase austenita é muito menor do que na fase ferrítica, a camada da fase S obtida em um tratamento a baixa temperatura (<450ºC) tem uma grande quantidade de nitrogênio, mas tem uma espessura pequena (10 a 20μm).

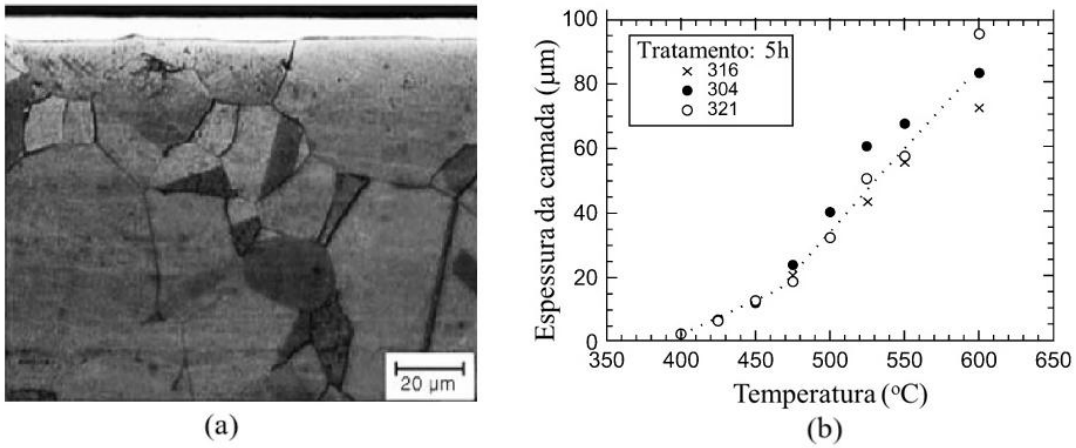


Figura 12.35- a) Micrografia do aço AISI 316 nitretado a 400ºC por 4h mostrando a camada da fase S (branca) acima da matriz austenítica. Fonte: [62]. b) Espessura da camada nitretada em função da temperatura de nitretação sob plasma para os aços inoxidáveis austeníticos AISI 316, 304 e 321. Fonte: adaptada de [65].

O aumento significativo na resistência à corrosão associado à formação fase S na nitretação de aços inoxidáveis austeníticos se deve à configuração eletrônica promovida pelos átomos de nitrogênio no retículo do metal, que aumenta a componente metálica das ligações interatômicas e propicia uma distribuição mais homogênea dos solutos substitucionais através do ordenamento de curto alcance dos átomos de nitrogênio. Essa maior homogeneidade da distribuição de Cr promove uma formação de uma camada de óxido protetora mais estável, pois diminui a probabilidade de depleção localizada de cromo. Além disso, a forte interação entre o nitrogênio e os elementos de liga resulta em uma alta estabilidade do nitrogênio nos aços inoxidáveis austeníticos [62,66].

12.3 AÇOS FERRAMENTA

O termo aços ferramenta, ou aços para ferramentas, refere-se a aços especiais projetados para serem utilizados como ferramentas de corte, moldes e matrizes. Esses aços representam um pequeno, mas importante segmento entre todos os aços produzidos, e são projetados para apresentarem, dependendo da composição química e do tratamento térmico aplicado, elevada resistência mecânica, alta dureza a frio e a quente, alta resistência ao desgaste e elevada durabilidade em condições severas de uso.

Os aços ferramenta são endurecidos por têmpera e revenimento e, em geral, a composição química dos desses aços é caracterizada pelo elevado teor de vários elementos: C até 2,25%, Cr até 12%, Mo até 12%, W até 20%, V até 5% e Co até 20% (% em peso). Os elementos de liga Cr, W, Mo e V formam carbonetos muitos duros e o Co é adicionado para melhorar a resistência ao revenimento a altas temperaturas.

A produção dos aços ferramenta tem início com a fusão da carga metálica (sucata cuidadosamente selecionada) em um forno elétrico a arco ou em um forno a indução, seguida do processo de refino (ajuste da composição química e adição dos elementos de liga, tais como: Cr, W, Mo e V). A seguir, o aço líquido é solidificado em lingotes ou tarugos, usualmente pelo lingotamento convencional. Uma segunda rota de produção de aços ferramenta é a técnica da metalurgia do pó, na qual o aço em pó é compactado em barras completamente densas por meio de prensagem isostática a quente. A principal vantagem da produção dos aços ferramenta por meio da metalurgia do pó é a distribuição muito fina e uniforme dos carbonetos [67].

12.3.1 Classificação dos aços ferramenta

Os aços ferramenta podem ser organizados em grupos associados às suas funções específicas, tais como: forjamento, trabalho a frio, fundição sob pressão e usinagem sob alta velocidade. O sistema de classificação mais utilizado foi desenvolvido pela American Iron and Steel Institute (AISI) e é baseado em características dos aços ferramenta, tais como a composição química, aplicação ou tratamento térmico. Os principais grupos de aços ferramenta são [5,67,68]:

- ✓ Aços para trabalho a quente: AISI tipo H, têm como principais elementos de liga o Cr, W e/ou Mo. Eles são empregados na fabricação de matrizes para forjamento a quente, extrusão a quente e para fundição sob pressão de metais. O teor médio de carbono e o teor relativamente elevado de elementos de liga tornam esses aços temperáveis ao ar e resistentes ao impacto e amaciamento durante exposição repetida a operações de trabalho a quente.

- ✓ Aços ferramenta para trabalho a frio: AISI tipos O, A e D. Eles têm elevado teor de carbono, que confere a esses aços alta dureza e elevada resistência ao desgaste em aplicações de trabalho a frio, mas eles diferem nos teores de elementos de liga e na distribuição de carbonetos incorporados à microestrutura endurecida. Os aços tipos D e A são temperáveis ao ar (menos susceptíveis à distorção e trincas durante a têmpera) e os elevados teores de Cr e Mo contribuem para alta fração de carbonetos e excelente resistência ao desgaste. O aço tipo O tem menores teores de elementos de liga e é temperável em óleo. Eles são empregados em operações de conformação a frio ou ferramentas que exigem rigoroso controle dimensional, como matrizes para estampagem, matrizes para compactação de pós-metálicos, além de alguns tipos de ferramentas como alargadores, punções etc.
- ✓ Aços ferramenta rápidos: AISI tipos T (ligados ao W) e M (ligados ao Mo). O W, Mo, Cr e V nesses aços produzem altas densidades de carbonetos estáveis e esses aços são capazes de reter dureza a temperaturas tão altas quanto 600ºC e são muito utilizados em aplicações de corte e usinagem a alta velocidades.
- ✓ Aços ferramenta para moldes: AISI tipo P de baixo carbono. Eles são empregados em moldes de plásticos, sendo o requisito mais importante o bom acabamento superficial. O aço inoxidável martensítico 420 é também usado para moldes plásticos, quando a corrosão é um fator que limita o emprego dos aços P.
- ✓ Aços ferramenta resistentes ao impacto: AISI tipo S. O teor médio de carbono (≈0,5%) melhora tenacidade e torna esses aços bons para aplicações com carga de impacto. Aplicações desses aços incluem cinzéis, cinzéis pneumáticos, punçoes e lâminas de cisalhamento.
- ✓ Aços ferramenta temperáveis em água: AISI tipo W. São essencialmente aços carbono (baixo custo) e, portanto, têm a mais baixa temperabilidade dos aços ferramenta. Eles são usualmente temperados em água. Eles têm alto teor de carbono (0,6 a 1,40%) e são caracterizados pela alta dureza e resistência mecânica, baixa resistência a temperaturas elevadas, baixa ductilidade e tenacidade. Aplicações desse aços incluem matrizes de cunhagem, ferramentas de corte, lâminas de faca, martelos e ferramentas para madeira.

Na Tabela 12.9 é listada a classificação AISI e as composições químicas nominais de vários aços ferramenta. Uma lista mais completa referente à classificação de aços ferramenta está disponível nas referências [4,67,69,70].

Tabela 12.9- Composições químicas de aços ferramenta selecionados [4,67,69,70].

AISI	Composição química (% em peso)								
	C	Mn	Si	Cr	V	W	Mo	Co	Ni
Aços ferramenta para trabalho a quente									
H10	0,40	...	...	3,25	0,40	...	2,50	...	...
H11	0,35	...	...	5,00	0,40	...	1,50	...	...
H12	0,35	...	...	5,00	0,40	1,50	1,50	...	...
H13	0,35	...	...	5,00	1,00	...	1,50	...	...
H19	0,40	...	...	4,25	2,00	4,25	...	4,25	...
H21	0,35	...	...	3,50	...	9,00	...	...	...
H24	0,45	...	...	4,00	...	15,00	...	...	...
H42	0,60	...	...	4,00	2,00	6,00	5,00	...	...
Aços ferramenta para trabalho a frio									
O1	0,90	1,00	...	0,50	...	0,50	...	...	...
O2	0,90	1,60	...	...	...	...	...	...	...
O7	1,20	...	...	0,75	...	1,75	...	...	...
A2	1,00	...	...	5,00	...	...	1,00	...	...
A3	1,25	...	...	5,00	1,00	...	1,00	...	...
A7	2,25	...	...	5,25	4,75	1,00	1,00	...	...
D2	1,50	...	...	12,00	1,00	...	1,00	...	...
D3	2,25	...	...	12,00	...	...	...	...	...
D5	1,50	...	...	12,00	...	...	1,00	3,00	...
Aços ferramenta rápidos									
T1	0,75	...	...	4,00	1,00	18,00	...	...	...
T5	0,80	...	...	4,00	2,00	18,00	...	8,00	...
T15	1,50	...	...	4,00	5,00	12,00	...	5,00	...
M1	0,80	...	...	4,00	1,00	1,50	8,00	...	...
M3	1,20	...	...	4,00	3,00	6,00	5,00	...	...
M4	1,30	...	...	4,00	4,00	5,50	4,50	...	...
M36	0,80	...	...	4,00	2,00	6,00	5,00	8,00	...
M42	1,20	...	...	3,75	1,15	1,50	9,50	8,00	...
Aços ferramenta para moldes									
P2	0,07	...	...	2,00	...	...	0,20	...	0,50
P3	0,10	...	...	0,60	...	...	...	...	1,25
P20	0,35	...	...	1,70	...	...	0,40	...	...
Aços ferramenta resistentes ao impacto									
S1	0,50	...	...	1,50	...	2,50	...	...	...
S2	0,50	...	1,00	...	...	...	0,50	...	...
S7	0,50	...	...	3,25	...	...	1,40	...	...
Aços ferramenta temperáveis em água									
W1	0,60-1,40	...	...	...	...	...	...	...	...
W2	0,60-1,40	...	...	...	0,25	...	...	...	...
W5	1,10	...	...	0,50	...	...	...	...	...

12.3.2 Carbonetos nos aços ferramenta

O projeto de liga dos aços ferramenta se baseia na adição de elementos de liga que são fortes formadores de carbonetos e que aumentam a temperabilidade do aço, tais como: Cr, Mo, W e V. Esses elementos particionam entre os carbonetos e a matriz austenítica durante a solidificação, conformação a quente, recozimento, austenitização para a têmpera e revenimento. Durante a austenitização, os carbonetos formados na austenita são retidos e a matriz austenítica se transforma em martensítica na têmpera. Uma posterior partição de elementos de liga ocorre durante o revenimento, quando a austenita retida se transforma e finos carbonetos precipitam

na martensita revenida. Esses carbonetos fornecem alta dureza e resistência ao desgaste aos aços ferramenta [5].

A quantidade e o tipo de carbonetos nos aços ferramenta dependem da composição química (teores de carbono e dos elementos de liga) e das temperaturas de processamento. As características dos principais carbonetos encontrados nos aços ferramenta são [5,67,69]:

- ✓ M_3C: carboneto do tipo cementita (Fe_3C), onde M pode ser Fe, Mn, Cr e menos frequente W, Mo, V;
- ✓ M_7C_3 e $M_{23}C_6$: carbonetos ricos em Cr e mais encontrados nos aços de alto teor de Cr (o teor de Cr determinará o tipo de carboneto que se formará, se M_7C_3 ou $M_{23}C_6$);
- ✓ M_6C: carboneto rico em W ou Mo, ele é extremante resistente à abrasão;
- ✓ M_2C: carboneto rico em W ou Mo e se forma durante o revenimento;
- ✓ MC: carboneto rico em V.

A dureza da martensita e da cementita (carboneto tipicamente encontrado em aços carbono e aços de baixa de liga) é muito menor do que a dureza dos carbonetos de elementos de liga, como mostrado na Figura 12.36. Portanto, a incorporação de carbonetos de elementos de liga dispersos na matriz martensítica revenida contribui significativamente para aumentar a resistência ao desgaste dos aços ferramenta. Por exemplo, os aços ferramenta rápidos podem conter uma fração volumétrica de até 30% de carbonetos, que consistem em uma mistura de MC, $M_{23}C_6$ e M_6C [5].

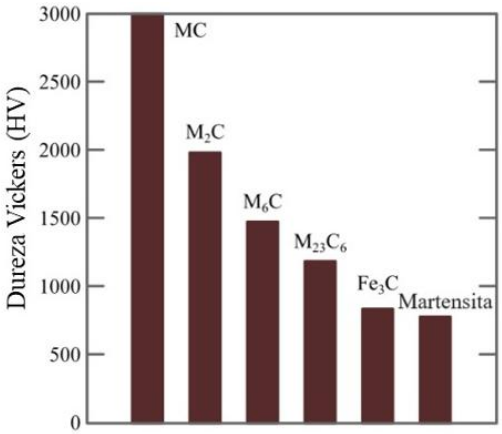


Figura 12.36- Dureza Vickers de diferentes tipos de carbonetos complexos em aço ferramenta rápidos. Fonte: adaptada de [69].

12.3.3 Tratamentos térmicos dos aços ferramenta

As propriedades dos aços ferramenta são fortemente influenciadas pelos processos de tratamentos térmicos, que, por sua vez, dependem da composição química e da aplicação específica do material. Por exemplo, o processo de austenitização, têmpera e revenimento pode

ser ajustado para otimizar a dureza e a resistência ao desgaste para as diferentes aplicações dos aços ferramenta. Os tratamentos térmicos permitem controlar a distribuição, o tamanho e a morfologia dos carbonetos, bem como as transformações de fases na matriz do aço. Dessa forma, é possível obter um equilíbrio entre dureza, tenacidade e resistência ao desgaste, garantindo que os aços ferramenta tenham um desempenho eficiente nas condições mais exigentes de aplicação.

Diagramas esquemáticos das etapas dos processos de tratamentos térmicos utilizados para produzir os aços ferramenta são ilustrados nas Figuras 12.37 e 12.38. Após a solidificação/fundição e conformação a quente (laminação/forjamento), as etapas dos processos de tratamentos térmicos incluem: - normalização e recozimento para produzir uma condição de baixa dureza, que são realizados antes da usinagem; - alívio de tensões; - têmpera e revenimento. A geometria final dos aços ferramenta por conformação e usinagem é desenvolvida antes dos tratamentos térmicos de têmpera e revenimento.

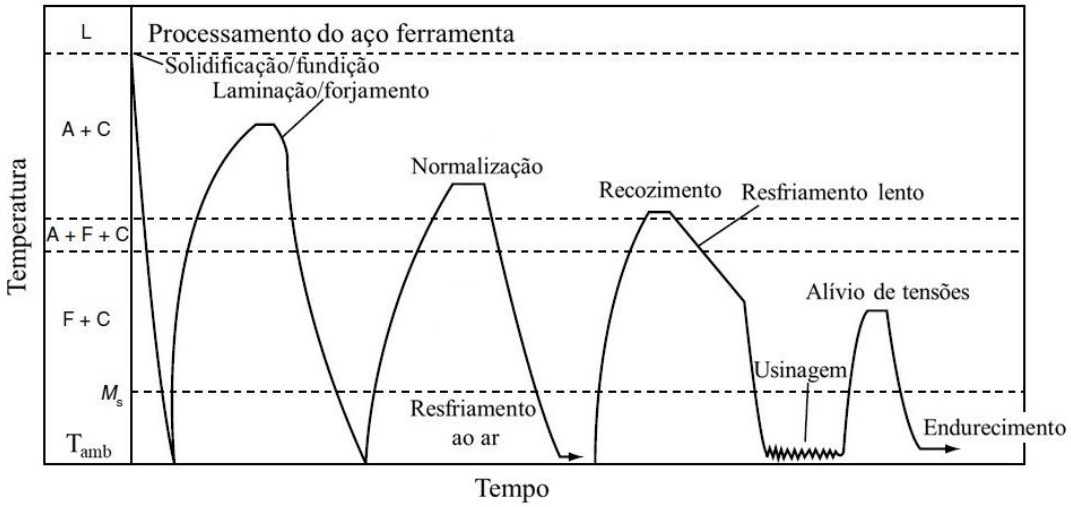


Figura 12.37- Diagrama esquemático do processamento do aço ferramenta e tratamentos térmicos antes da etapa final de endurecimento. Fonte: adaptada de [71].

a) Normalização dos aços ferramenta

O tratamento térmico de normalização dos aços ferramenta requer aquecimento lento e uniforme acima da temperatura de transformação, para promover a austenitização e a dissolução de carbonetos, seguido de resfriamento ao ar calmo. Esse tratamento térmico pode ser aplicado aos aços ferramentas laminados a quente ou forjados a quente para produzir microestruturas mais uniformes e com grãos refinados, para posterior tratamentos térmicos de recozimento, têmpera e revenimento. Além disso, a normalização ajuda a produzir uma distribuição mais

uniforme de carbonetos, especialmente em aços com alta fração volumétrica de carbonetos estáveis.

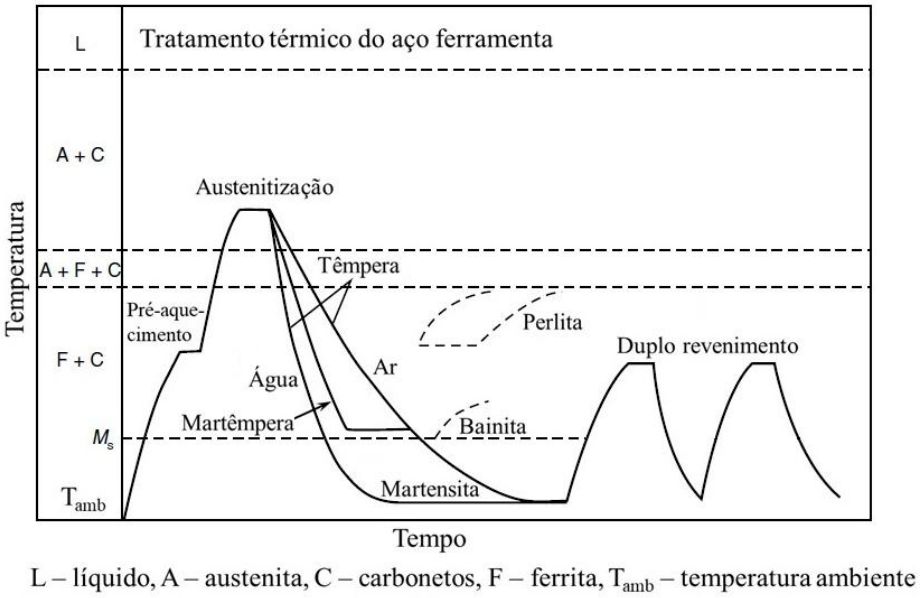


Figura 12.38- Diagrama esquemático dos tratamentos térmicos de têmpera e revenimento dos aços ferramenta. Fonte: adaptada de [71].

Muitos aços ferramenta não são submetidos ao tratamento térmico de normalização, pois quando resfriados ao ar ocorre a formação de martensita, ou seja, eles são endurecidos quando resfriados ao ar. Os aços ferramenta que não deveriam ser normalizados incluem todos os aços rápidos, todos os aços resistentes ao impacto, todos os aços para trabalho a quente, os aços para trabalho a frio do tipo A e D e os aços para moldes com teores de elementos de liga acima de 5% em peso [67,72].

Para os aços que podem ser normalizados, a prática padrão consiste em: - aquecer o aço para a temperatura de normalização, usualmente 28 a 56^{o}C ou mais, acima da temperatura de fim de formação da austenita; - manter o aço na temperatura de austenitização para que tenha tempo suficiente para se tornar uniformemente aquecido e totalmente austenítico, após o qual é resfriado ao ar até a temperatura ambiente. Durante o aquecimento, o aço deve ser protegido contra a descarbonetação [4]. Na Tabela 12.10 são listadas as temperaturas típicas de normalização para alguns aços ferramenta, onde também são identificados os aços ferramenta não normalizados.

b) Recozimento dos aços ferramenta

Os tratamentos térmicos de recozimento são projetados para reduzir a dureza dos aços ferramenta, antes da etapa de usinagem no processo de fabricação. Além disso, o recozimento

promove uniformidade microestrutural para os subsequentes tratamentos térmicos de têmpera e revenimento. A microestrutura do aço ferramenta no estado recozido consiste em carbonetos esferoidizados uniformemente dispersos em matriz ferrítica (Figura 12.39). Tal microestrutura tem baixa dureza (<29 Rockwell C ou <280 Brinell, dependendo da composição química do aço), que torna o aço ferramenta usinável e reduz o desgaste das ferramentas de corte.

Tabela 12.10- Temperaturas de normalização e recozimento típicas de alguns aços ferramenta [67,69,70].

Tipo	Normalização	Recozimento		
	T(ºC)	T(ºC)	Taxa de resfriamento máxima (ºC/h)	Dureza Brinell
Aços ferramenta para trabalho a quente				
H10	...	845-900	22	192-229
H11	...	845-900	22	192-229
H12	...	845-900	22	192-229
H13	...	845-900	22	192-229
H19	...	870-900	22	207-241
H21	...	870-900	22	207-235
H24	...	870-900	22	217-241
H42	...	845-900	22	207-235
Aços ferramenta para trabalho a frio				
O1	870	760-790	22	183-212
O2	845	745-775	22	183-212
O7	900	790-815	22	192-217
A2	...	845-870	22	201-229
A3	...	845-870	22	207-229
A7	...	870-900	14	235-262
D2	...	870-900	22	217-255
D3	...	870-900	22	217-255
D5	...	870-900	22	223-255
Aços ferramenta rápidos				
T1	...	870-900	22	217-255
T5	...	870-900	22	235-277
T15	...	870-900	22	241-277
M1	...	870-900	22	207-235
M3	...	870-900	22	223-255
M4	...	870-900	22	223-255
M36	...	870-900	22	235-269
M42	...	870-900	22	235-269
Aços ferramenta para moldes				
P2	...	730-815	22	103-123
P3	...	730-815	22	109-137
P20	900	760-790	22	149-179
Aços ferramenta resistentes ao impacto				
S1	...	790-815	22	183-229
S2	...	760-790	22	192-217
S7	...	815-845	14	187-223
Aços ferramenta temperáveis em água				
W1	790-925	740-790	22	156-201
W2	790-925	740-790	22	156-201
W5	870-925	760-790	22	163-201

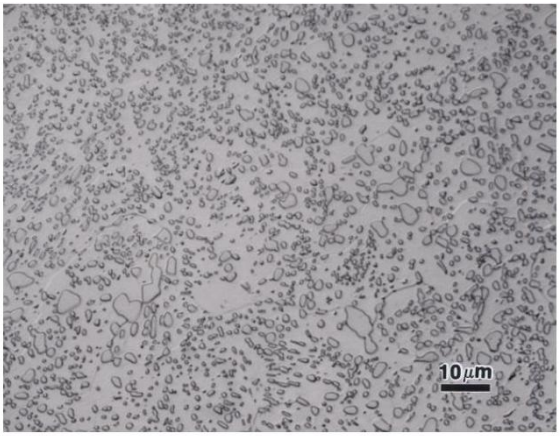


Figura 12.39- Microestrutura esferoidizada do aço ferramenta temperável em água, tipo W1 recozido. Carbonetos - cementita. Ataque: picral 4%. Fonte: [73].

O recozimento é realizado por meio do aquecimento a uma temperatura onde toda a martensita, bainita e/ou ferrita se transforma em austenita. As partículas de carbonetos são retidas e esferoidizadas e no resfriamento a austenita se transforma em ferrita e carbonetos adicionais. Se os aços ferramenta são recozidos a temperaturas muitos altas, os carbonetos de elementos de liga dissolvem e a austenita enriquecida pode formar carbonetos nos contornos de grãos ou transformar-se em perlita ou martensita no resfriamento, produzindo uma microestrutura muito dura e dificultando a usinabilidade [5,69].

Na Tabela 12.10 estão listadas as temperaturas de recozimento, taxas de resfriamento e as faixas de dureza resultantes para alguns aços ferramenta. O limite inferior de temperatura deve ser usado para peças pequenas e o limite superior para peças grandes. O tempo à temperatura de recozimento varia de 15min para peças pequenas a 1h para peças grandes [69].

Em função da elevada temperabilidade dos aços ferramenta, torna-se necessário adotar taxas de resfriamento extremamente lentas no forno a partir das temperaturas de recozimento, a fim de promover a formação da microestrutura esferoidizada. Essas taxas variam tipicamente de 8 a 22 °C/h, em função da composição química do aço. Quando o aço resfria para 500ºC, toda a transformação já ocorreu e o resfriamento ao ar pode ser usado para resfriar o aço até a temperatura ambiente. Fornos com atmosfera controlada, banhos de sais e fornos a vácuo são usados para proteger os aços ferramenta de oxidação e descarbonetação durante o recozimento [69].

c) Recozimento para alívio de tensões dos aços ferramenta

O tratamento térmico de recozimento para alívio de tensões remove ou reduz tensões residuais induzidas nos aços ferramenta por deformação plástica associada à remoção de

material na etapa de usinagem. Esse tratamento diminui a probabilidade de distorção ou trinca durante o aquecimento e têmpera, sendo realizado a baixa temperatura e é recomendado para peças que têm mais de 30% de material removido [67]. O tratamento térmico para alívio de tensões é realizado usualmente a 650ºC, onde a ferrita e carbonetos são estáveis, e nesse processo ocorre uma redução na densidade de discordâncias na ferrita por recuperação e/ou recristalização, sendo que os carbonetos não são afetados. A duração do tratamento é de 1h a 2h e para peças grandes de 1h para cada 25mm de espessura da peça. O resfriamento de 650ºC até a temperatura ambiente deve ser lento, especialmente para peças grandes [67,70].

d) Têmpera e revenimento dos aços ferramenta

Os tratamentos térmicos de têmpera e revenimento são processos críticos para o processamento final dos aços ferramenta. A têmpera envolve o aquecimento do aço até austenitização completa, seguido por um rápido resfriamento, geralmente em água, óleo ou ar, promovendo a formação de uma microestrutura martensítica dura e frágil. Para atingir a dureza desejada e conferir resistência ao desgaste, a têmpera é frequentemente seguida pelo revenimento, permitindo o alívio de tensões internas, a transformação da martensita em martensita revenida e a precipitação de finos carbonetos secundários. O revenimento melhora a ductilidade e a tenacidade do aço, além de reduzir a fragilidade, tornando-o adequado para aplicações industriais exigentes.

Observa-se na Figura 12.38 que o processamento final dos aços ferramenta consiste em várias etapas: pré-aquecimento, austenitização, têmpera e revenimento. Algumas vezes a martêmpera é realizada em substituição à têmpera convencional.

Pré-aquecimento

Se o aço ferramenta for simplesmente aquecido até a temperatura de austenitização em uma etapa rápida, as tensões associadas à expansão térmica e às mudanças de fases ocorrem simultaneamente em diferentes regiões da peça e essas tensões internas combinadas podem causar distorções e trincas. Por isso, o pré-aquecimento é aplicado aos aços ferramenta para estabelecer a homogeneidade térmica ao longo do volume da peça antes do aquecimento final para a temperatura de austenitização, ou seja, durante o pré-aquecimento apenas tensões internas de expansão térmica ocorrem na peça e essas tensões relaxam quando toda peça atinge a temperatura de pré-aquecimento. Embora o pré-aquecimento antes da austenitização seja uma prática comum, nem sempre ele é necessário, especialmente para peças pequenas e com formatos simples.

Austenitização

A austenitização, etapa que precede o processo de têmpera, é a mais crítica dentre todas as operações aplicadas aos aços ferramenta. Ela ocorre por meio do aquecimento das microestruturas presentes no estado recozido, compostas por ferrita e carbonetos esferoidizados, até uma temperatura adequada de austenitização. É nessa etapa onde ocorre a partição dos elementos de liga entre a matriz austenítica (que se transformará em martensita) e os carbonetos retidos. Essa partição define a composição química, fração volumétrica e dispersão dos carbonetos retidos. Os carbonetos retidos contribuem para a dureza e resistência ao desgaste dos aços ferramenta, bem como controlam o crescimento de grão austenítico. Se a temperatura de austenitização é muito alta, pode ocorrer um crescimento exagerado de grão, quando os carbonetos coalescem ou dissolvem na austenita [5].

Na Figura 12.40 é mostrado um exemplo da dissolução de carbonetos em alguns aços ferramenta rápidos, indicando como a fração volumétrica de carbonetos gradualmente diminui com o aumento da temperatura de austenitização, ou seja, os carbonetos gradualmente dissolvem quando a temperatura de austenitização aumenta.

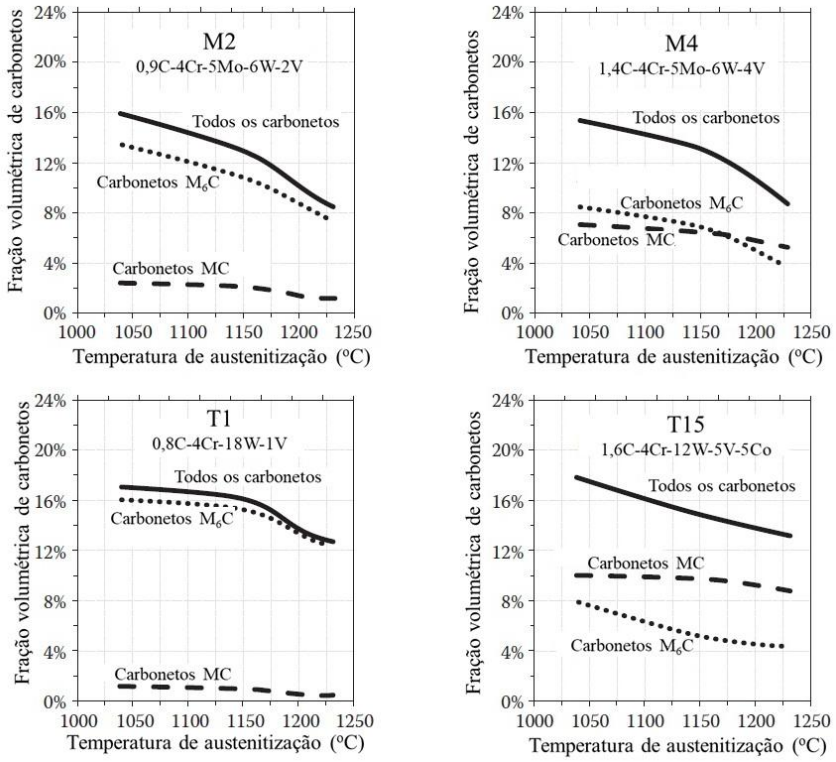


Figura 12.40- Fração volumétrica de carbonetos não dissolvidos em quatro tipos de aços ferramenta rápidos; composição química em % em peso. Fonte: adaptada de [67].

Os elementos de liga não aprisionados em carbonetos retidos estão em solução na austenita, o que resulta em aumento na temperabilidade, redução da temperatura M_S, aumento na fração

volumétrica de austenita retida e no potencial endurecimento secundário durante o revenimento de um aço ferramenta [5].

Na Figura 12.41 é mostrado o efeito do aumento da temperatura de austenitização sobre a dureza de um aço ferramenta A2 em função da temperatura de revenimento, em duas situações: - após a têmpera até a temperatura ambiente; - temperado e resfriado a uma temperatura subzero. A mais alta dureza após a têmpera é produzida pela austenitização a 950ºC, que é a temperatura recomendada para o aço ferramenta A2 (Figura 12.41a). Para essa temperatura de austenitização, a fração volumétrica de austenita retida finamente dispersa é mínima após a têmpera e, portanto, o resfriamento a uma temperatura subzero tem pouco efeito sobre a dureza. Quando a temperatura de austenitização aumenta para 1050ºC (Figura 12.41b), mais elementos de liga estarão em solução na austenita, a temperatura M_S diminui e tem-se uma maior fração volumétrica de austenita retida à temperatura ambiente. Como resultado, a dureza à temperatura ambiente diminui após a têmpera e o resfriamento a uma temperatura subzero tem um efeito maior, devido a maior fração volumétrica de austenita retida que se transforma em martensita. Observa-se na Figura 12.41b que a temperaturas mais altas de revenimento ocorre um aumento na dureza, devido ao efeito combinado da transformação da austenita retida e endurecimento secundário [74].

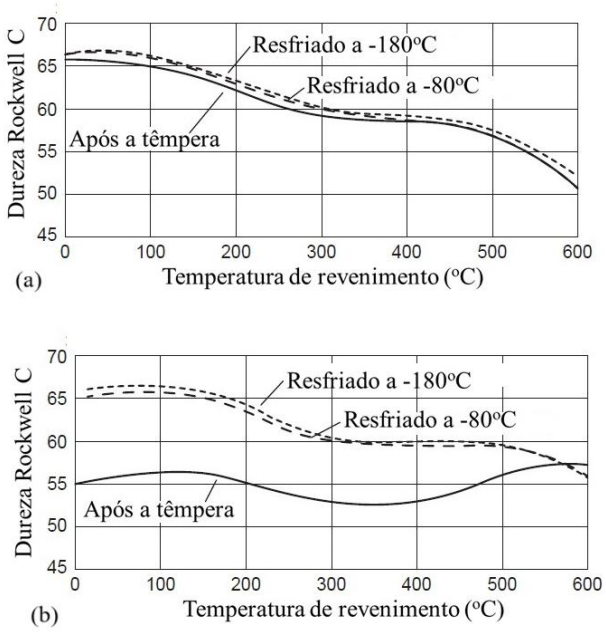


Figura 12.41- Efeito da temperaturas de austenitização e revenimento sobre a dureza do aço ferramenta A2: a) austenitização a 950ºC; b) austenitização a 1050ºC. Fonte: adaptada de [74].

Fornos com atmosfera controlada, banhos de sais e fornos a vácuo são usados para proteger os aços ferramenta de oxidação e descarbonetação durante o processo de austenitização, na faixa de temperatura de 760 a 1300ºC, sendo que os banhos de sais podem ser usados até 1250ºC

[72]. Na Tabela 12.11 são listadas as temperaturas de austenitização recomendadas para alguns aços ferramenta.

Tabela 12.11- Temperaturas de pré-aquecimento e austenitização, tempo de encharque, meios de têmpera, temperaturas de revenimento de alguns aços ferramenta [43,69].

Tipo	Pré-aquecimento	Austenitização		Meios de	Revenimento
	T(ºC)	T(ºC)	Tempo (min)	Têmpera (a)	T(ºC)
Aços ferramenta para trabalho a quente					
H10	815	1010-1040	15-40(b)	A	540-650
H11	815	995-1025	15-40(b)	A	540-650
H12	815	995-1025	15-40(b)	A	540-650
H13	815	995-1040	15-40(b)	A	540-650
H19	815	1095-1205	2-5	A ou O	540-705
H21	815	1095-1205	2-5	A ou O	595-675
H24	815	1095-1230	2-5	A, O ou S	565-650
H42	730-845	1120-1220	2-5	A, O ou S	565-650
Aços ferramenta para trabalho a frio					
O1	650	790-815	10-30	O	175-260
O2	650	760-800	5-20	O	175-260
O7	650	790-830	10-30	O ou W	175-290
A2	790	925-980	20-45	A	175-540
A3	790	955-980	25-60	A	175-540
A7	815	955-980	30-60	A	150-540
D2	815	980-1025	15-45	A	205-540
D3	815	925-980	15-45	O	205-540
D5	815	980-1025	15-45	A	205-540
Aços ferramenta rápidos					
T1	815-870	1260-1300	2-5	A, O ou S	540-595(c)
T5	815-870	1275-1300	2-5	A, O ou S	540-595(c)
T15	815-870	1205-1260	2-5	A, O ou S	540-650(c)
M1	730-845	1175-1220	2-5	A, O ou S	540-595(c)
M3	730-845	1205-1230	2-5	A, O ou S	540-595(c)
M4	730-845	1205-1230	2-5	A, O ou S	540-595(c)
M36	730-845	1220-1245	2-5	A, O ou S	540-595(c)
M42	730-845	1190-1210	2-5	A, O ou S	540-595(d)
Aços ferramenta para moldes					
P2	900-925(e)	830-845(f)	15	O	175-260
P3	900-925(e)	800-830(f)	15	O	175-260
P20	870-900(e)	815-870(f)	15	O	175-230(g)
Aços ferramenta resistentes ao impacto					
S1	...	900-955	15-45	O	205-650
S2	760	845-900	5-20	B ou W	175-425
S7	650-705	925-955	15-45	A ou O	205-620
Aços ferramenta temperáveis em água					
W1	565-650	760-815	10-30	B ou W	175-345
W2	565-650	760-815	10-30	B ou W	175-345
W5	565-650	760-845	10-30	B ou W	175-345

a) Resfriamento em: O- óleo, A- ar, S- banho de sais, W- água; B- salmoura; b) tempos se aplicam tratamento térmico com forno aberto; c) duplo revenimento por pelo menos 1h na temperatura em cada operação; d) triplo revenimento por pelo menos 1h na temperatura em cada operação; e) temperatura de cementação; f) temperatura após a cementação; g) se não cementado revenir entre 480ºC e 595ºC.

Os aços ferramenta para moldes (tipos P) têm baixo teor de carbono e menos de 5% de elementos de liga. Esses aços somente apresentam resistência mecânica ao desgaste necessária

para as aplicações a que se destinam após tratamento termoquímico de cementação. As temperaturas de cementação variam de 870 a 925ºC e o tempo de cementação varia de 2 a 24h. A dureza superficial após a têmpera atinge valores de até 65 Rockwell C.

Têmpera

A temperabilidade da maioria dos aços ferramenta é alta, determinada pela composição química e temperatura de austenitização. Portanto, o resfriamento ao ar ou óleo, dependendo da temperabilidade e tamanho da peça, é suficiente para produzir as microestruturas e propriedades demandadas, com mínimo de distorção e trincas nas peças. A extensão da martensita formada na peça, para uma dada taxa de resfriamento, depende da temperabilidade e tamanho de peça. Por exemplo, os aços ferramenta temperáveis em água tem baixa temperabilidade e formará na têmpera em água apenas uma camada superficial de martensita com dureza de aproximadamente 65 Rockwell C, enquanto o centro da peça terá uma dureza de aproximadamente 30 Rockwell C [69]. O efeito do endurecimento superficial é uma vantagem para ferramentas que necessitam de uma dureza e resistência ao desgaste superficial com um centro tenaz e dúctil.

Os meios de resfriamento usualmente utilizados para temperar os aços ferramenta são a água, salmoura, óleo, banho de sais, gases inertes ou ar, dependendo da temperabilidade do aço e da espessura da seção da peça. Na Tabela 12.11 estão listados os meios de têmpera usados em alguns aços ferramenta selecionados.

Após a têmpera, a microestrutura dos aços ferramenta consiste em martensita, austenita retida e carbonetos (Figura 12.42). A austenita retida reduz a dureza do aço e afeta as propriedades das ferramentas em serviço. A quantidade de austenita retida, que é relacionada com a redução da temperatura M_S, depende da composição química, da temperatura de austenitização e taxa de resfriamento. Quanto mais alto os teores de elementos de liga na austenita, mais baixa é a temperatura M_S e maior é a quantidade de austenita retida.

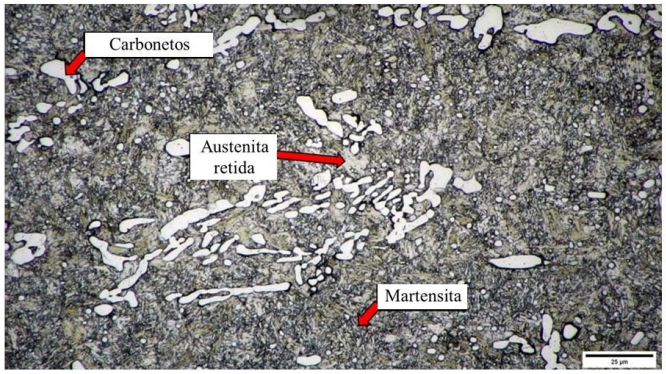


Figura 12.42- Microestrutura após a têmpera do aço ferramenta AISI D2. Fonte: adaptada de [75].

Revenimento

O revenimento é o tratamento térmico final aplicado aos aços ferramenta, cuja função é modificar as propriedades do aço após a têmpera, para produzir uma combinação mais adequada de resistência mecânica, dureza e tenacidade. Na maioria dos casos, o revenimento deve começar imediatamente após a peça de aço ferramenta ter sido temperada, preferencialmente antes da peça atingir a temperatura ambiente (≈50ºC) [43]. Os efeitos do revenimento são: - aliviar tensões residuais; - reduzir a dureza do aço ferramenta, aumentando a sua tenacidade; - eliminar ou reduzir a quantidade de austenita retida; - precipitar carbonetos nos aços ferramenta altamente ligados.

Nos aços ferramenta altamente ligados, a austenita não se transforma completamente em martensita durante a têmpera, ou seja, a microestrutura após a têmpera apresenta uma certa quantidade de austenita retida. A austenita retida no aço precisa ser eliminada ou reduzida, pois ela pode se transformar em martensita posteriormente, resultando em mudanças dimensionais e trincas enquanto a peça de aço ferramenta está em serviço. Ciclos de revenimento, duplo ou triplo, são utilizados para eliminar ou reduzir a quantidade de austenita retida nos aços ferramenta e garantir estabilidade dimensional.

Para o caso de duplo revenimento, as microestruturas observadas são:

- ✓ após a têmpera: martensita, austenita retida e carbonetos não dissolvidos na temperatura de austenitização;
- ✓ 1º revenimento, seguido de resfriamento rápido: martensita revenida, carbonetos e martensita formada a partir da austenita retida com menos elementos de liga em solução (ocorre a precipitação de finos carbonetos na austenita retida);
- ✓ 2º revenimento: martensita revenida e carbonetos.

As mudanças microestruturais que ocorrem durante do revenimento de aços ferramenta temperados são dependentes do tempo e da temperatura, sendo que o tempo à temperatura de revenimento deve ser no mínimo de 1h para um dado ciclo [62]. Na Tabela 12.11 estão listadas as temperatura de revenimento recomendadas para alguns aços ferramenta.

Nos aços ferramenta contendo W, V, Cr e/ou Mo, o endurecimento secundário ou a precipitação de finos carbonetos de elementos de liga ocorre a altas temperaturas de revenimento. Para que ocorra o endurecimento secundário, esses elementos devem estar dissolvidos na austenita durante a austenitização para serem incorporados à martensita durante a têmpera e precipitarem como carbonetos durante o revenimento. O pico de dureza associado com o endurecimento secundário ocorre a aproximadamente 500ºC (Figura 12.43) e aumenta com o aumento do teor de elementos de liga e depende do balanço de carbonetos retidos,

austenita retida e composição química da martensita após a têmpera, ou seja, depende da temperatura de austenitização. As temperaturas de revenimento de aços ferramenta que contêm teores significativos de Mo, W ou V são normalmente acima de 540ºC (Tabela 12.11). Nos aços ferramenta rápidos, o endurecimento secundário pode resultar em uma dureza maior do que a dureza após a têmpera (Figura 12.43).

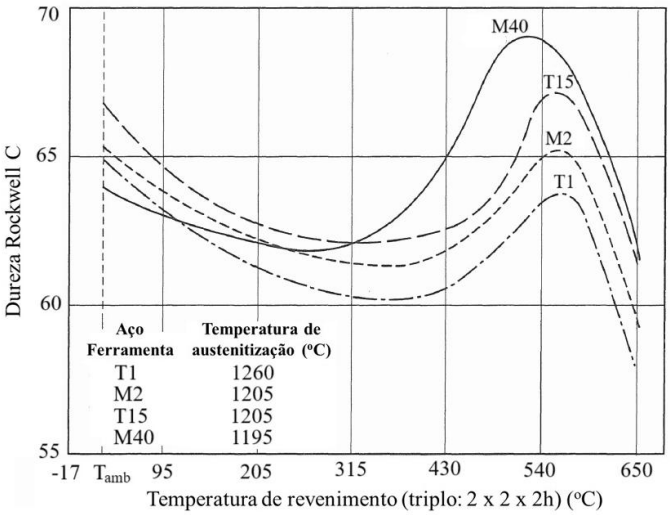


Figura 12.43- Dureza como uma função da temperatura de revenimento para vários aços ferramenta rápidos; endurecimento secundário. T_{amb} – temperatura ambiente. Fonte: adaptada de [73].

Os valores de dureza de alguns aços ferramenta, após o revenimento a diferentes temperaturas, estão listados na Tabela 12.12.

Tabela 12.12- Dureza Rockwell C de alguns aços ferramenta após o duplo revenimento (2 x 2h) [67].

Tipo	Austenitização T(ºC)	Temperatura de revenimento							
		Após a têmpera	200ºC	250ºC	500ºC	525ºC	550ºC	600ºC	625ºC
Aços ferramenta para trabalho a quente									
H10	1020	52	51	50	52	52	52	50	48
H11	1010	55	54	53	55	54	53	46	41
H13	1020	55	54	53	55	55	53	47	42
H21	1100	50	49	49	51	52	51	50	48
Aços ferramenta para trabalho a frio									
O1	820	64	62	60	46	45	42	39	36
A2	950	64	62	60	58	57	54	47	42
D2	1020	64	63	59	59	57	54	45	40
D3	960	65	61	60	56	53	51	44	40
Aços ferramenta rápidos									
T1	1260	64	61	62	64	65	65	62	60
M2	1200	65	61	62	64	65	65	62	60
M42	1180	64	61	60	69	68	67	63	61
Aços ferramenta para moldes									
P20	850	52	51	50	42	40	37	34	33
Aços ferramenta resistentes ao impacto									
S1	925	59	56	55	46	45	44	42	...
S7	950	60	57	55	52	48	45	42	...
Aços ferramenta temperáveis em água									
W1	800	64	62	59	...	...	...	...	...

e) Nitretação de aços ferramenta

O tratamento termoquímico de nitretação tem sido usado em muitos aços ferramenta para trabalho a quente, especialmente em ferramentas de forjamento e em matrizes de extrusão. O aumento na dureza superficial nesses aços é significativo, especialmente nos aços com 5% de Cr, onde a dureza superficial é maior do que 1000 Vickers, para uma espessura da camada nitretada entre 0,10 e 0,20mm. A nitretação gasosa ou a nitretação sob plasma é usualmente empregada na nitretação de aços ferramenta [72].

REFERÊNCIAS

1. *Design Guidelines for the Selection and Use of Stainless Stee*l. Specialty Steel Industry of the United States. Nickel Development Institute, AISI.
2. ADAMS, R. O. A review of the stainless steel surface. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, v.1(1), p.12–18, 1983.
3. GRUBB, J. F.; DEBOLD, T.; FRITZ, J. D. *Corrosion of Wrought Stainless Steels*. ASM Handbook, v.13B, Corrosion: Materials, p.54-77, 2005.
4. DOSSETT, J. L. *Practical Heat Treating - Basic Principles*. ASM International, 2020.
5. KRAUSS, G. *Steels: Processing, Structure and Performance*. 2. ed. ASM International, 2015.
6. BONIARDI, M.; CASAROLI, A. *Stainless Steels*. Lucefin S.p.A, 2014.
7. LOZANO-PEREZ, S. et al. Atom-probe tomography characterization of the oxidation of stainless steel. *Scripta Materialia*, v.62, p.855-858, 2010.
8. THE BUSINESS RESEARCH COMPANY. *Stainless Steel Global Market Report 2025*. Disponível em: https://www.thebusinessresearchcompany.com/report/stainless-steel-global-market-report. January 2025, 175p.
9. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO AÇO INODIDÁVEL (ABINOX). *Estatísticas anuais do inox*. São Paulo: ABINOX, 2024. Disponível em: https://abinox.org.br/estatisticas.
10. JIN, S.; ATRENS, A. Passive films on stainless steels in aqueous media. *Applied Physics A*, v.50(3), p.287–300, 1990.
11. APERAM SOUTH AMERICA. *ENDUR 300: Aço Inoxidável de Alta Resistência para Aplicações Antidesgaste.* APERAM 2022. Disponível em: https://brasil.aperam.com/wp-content/uploads/biblioteca/Aperam%20-%20Ficha%20Técnica%20ENDUR%20300%202022%202.pdf
12. DAVIS, J. R. (Ed.). *ASM Speciality Handbook: Stainless Steels*. ASM International, Materials Park, OH, 1994.

13. BAIN, E. C.; PAXTON, H. W. *Alloying Elements in Steel*. 2. ed. American Society for Metals, 1961.
14. NELSON, P. G. *Constitution and Heat Treatment of Stainless Steels*. Metals Engineering Institute, American Society for Metals, 1969.
15. PECKNER, D.; BERNSTEIN, I. M. *Handbook of Stainless Steels*. McGraw Hill, USA, 1977.
16. LIPPOLD, J. C.; KOTECKI, D. J. *Welding metallurgy and weldability of stainless steels*. John Wiley & Sons, 2005.
17. PADILHA, A. F.; PLAUT, R. L.; RIOS, P. R. *Stainless Steel Heat Treatment*. Steel Heat Treatment Handbook. Edited by TOTTEN, G. E.; 2. ed. Taylor & Francis Group, 2007, p.695-740.
18. McGUIRE, M. *Stainless Steels for Design Engineers*. ASM International, 2008.
19. FARIA, G. L. et al. Effect of martensite volume fraction on the mechanical behavior of an UNS S41003 dual-phase stainless steel. *Materials Science & Engineering A*, v.797, 2020, 140208.
20. FARIA, G. L. et al. Effect of Microstructure and Surficial Oxidation on the Wear Behavior of an UNS S41003 Stainless Steel. *Steel Research International*, 2023. Doi: https://doi.org/10.1002/srin.202200792.
21. LEFFLER, B. Stainless: stainless steels and their properties. https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/iss/kap_9/articles/stainless_steel.pdf
22. AFZALI, N. et al. A comparative study into the fracture toughness properties of duplex stainless steels. *Journal of Constructional Steel Research*, v.212, Article 108283, 2024.
23. VAN ZWIETEN, A. C. T. M.; BULLOCH, J. H. Some Considerations on the Toughness Properties of Ferritic Stainless Steels: A Brief Review. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, v.56, p.1-31, 1993.
24. KAHAR, S. D. Duplex Stainless Steels - An overview. *International Journal of Engineering Research and Application*, v.7(4), p.27-36, 2017.
25. MAZNICHEVSKY, A. N.; SPRIKUT, R. V.; GOIKHENBERG, Y. N. Investigation of Nitrogen Containing Austenitic Stainless Steel. *Materials Science Forum*, v.989, p.152-159, 2020.
26. MILAD, M. et al. The effect of cold work on structure and properties of AISI 304 stainless steel. *Journal of Materials Processing Technology*, v.203, p.80–85, 2008.
27. FRITZ, J. D. *Heat Treating of Austenitic and Duplex Stainless Steels*. ASM Handbook, v.4D, Heat Treating of Irons and Steels, p.370-381, 2014.

28. ZATKALÍKOVÁ, V.; MARKOVIČOVÁ, L. Corrosion resistance of electropolished AISI 304 stainless steel in dependence of temperature. IOP Conference Series: *Materials Science and Engineering*, 465, 2019. Doi: 10.1088/1757-899X/465/1/012011.
29. PADILHA, A. F.; RIOS, P. R. Decomposition of Austenite in Austenitic Stainless Steels. *ISIJ International*, v.42(4), p:325-337, 2002.
30. HALL, E. L.; BRIANT, C. L. Chromium depletion in the vicinity of carbides in sensitized austenitic stainless steels. *Metallurgical Transactions A*, v.15(5), p.793–811, 1984.
31. FARIA, G. L. et al. Avaliação da susceptibilidade à corrosão em aços inoxidáveis aplicados em chapas expandidas. *22° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*. Natal (RN). 2016.
32. EICHELMAN Jr., A. H.; HULL, F. C. The Effect of Composition on the Temperature of Spontaneous Transformation of Austenite to Martensite in 18-8 Type Stainless Steel. *Transactions of the American Society for Metals*, v.45, p.77-104, 1953.
33. DE, A. K. et al. Deformation-induced phase transformation and strain hardening in type 304 austenitic stainless steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.37(6), p.1875-1886, 2006.
34. SOHRABI, M. J.; NAGHIZADEH, M.; MIRZADEH, H. Deformation-induced martensite in austenitic stainless steels: A review. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, v.20(4), 2020. Doi:10.1007/s43452-020-00130-1
35. ANGEL, T. Formation of Martensite in Austenitic Stainless Steels. *Journal of the Iron Steel Institute*, v.177, p.165–174, 1954.
36. NAGHIZADEH, M.; MIRZADEH, H. Microstructural Evolutions During Annealing of Plastically Deformed AISI 304 Austenitic Stainless Steel: Martensite Reversion, Grain Refinement, Recrystallization, and Grain Growth. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.47 (8), p.4210-4216, 2016.
37. HEDAYATI, A. et al. The effect of cold rolling regime on microstructure and mechanical properties of AISI 304L stainless steel. *Journal of Materials Processing Technology*, v.210(8), p.1017-1022, 2010.
38. OLSON, G. B.; COHEN, M. Kinetics of Strain-Induced Martensitic Nucleation. *Metallurgical Transactions A*, v.6, p.791-795, 1975.
39. LESCUR, A. Microstructural investigation and identification of intermetallic σ-phase in solution annealed 316L-type austenitic stainless steel. *Materials Characterization*, v.182, 111524, 2021.
40. WEISS, B.; STICKLER, R. Phase instabilities during high temperature exposure of 316

austenitic stainless steel. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v.3(4), p.851–866, 1972.

41. VILLANUEVA, D. M. E. et al. Comparative study on sigma phase precipitation of three types of stainless steels: austenitic, superferritic and duplex. *Materials Science and Technology*, v.22(9), p.1098-1104, 2006.
42. MOREIRA, G. D.; MAIA, J. F.; Faria, G. L. Premature failure in UNS S32750 duplex stainless steel laying head pipes: The role of sigma phase precipitation. *Engineering Failure Analysis*. v.169, 2025, 109237.
43. CHANDLER, H. *Heat Treater's Guide: Practices and Procedures for Irons and Steels*. 2. ed. ASM International, 1995.
44. BANERJEE, M. K. *Heat Treatment of Commercial Steels for Engineering Applications. Comprehensive Materials Finishing*, p.180–213, 2017. Doi: 10.1016/b978-0-12-803581-8.09190-6
45. MOURA, V. et al. Influence of stabilization heat treatments on microstructure, hardness and intergranular corrosion resistance of the AISI 321 stainless steel. *Journal of Materials Science*, v.43, p.536-540, 2008.
46. ISSF – International Stainless Steel Forum. *The Ferritic Solution*, 2007.
47. REDDY, M. G.; RAO, S. K. Microstructure and mechanical properties of similar and dissimilar stainless steel electron beam and friction welds. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, v.45(9-10), p.875–888, 2009.
48. GROBNER, P. J. The 885°F (475°C) embrittlement of ferritic stainless steels. *Metallurgical Transactions*, v.4(1), p.251–260, 1973.
49. CORTIE, M. B.; POLLAK, H. Embrittlement and aging at 475°C in an experimental ferritic stainless steel containing 38 wt.% chromium. *Materials Science and Engineering: A*, v.199(2), p.153-163, 1995.
50. NIEWOLAK, L. et al. Sigma-phase formation in high chromium ferritic steels at 650°C. *Journal of Alloys and Compounds*, v.638, p.405–418, 2015.
51. CAMPBELL, R. D. Ferritic Stainless Steel Welding Metallurgy. *Key Engineering Materials*, v.69-70, p.167–216, 1992.
52. GUNN, R. N. *Duplex stainless steels: Microstructure, properties and applications*. Abington Publishing, 2003.
53. CHARLES, J. Duplex Stainless Steels: A Review after DSS '07 held in Grado. *Steel Research International*, v.79. p.455-465, 2008.
54. TERADA, M. et al. Effect of alpha prime due to 475°C aging on fracture behavior and

corrosion resistance of DIN 1.4575 and MA 956 high performance ferritic stainless steels. *Journal of Materials Science*, v.43, p.425-433, 2008.

55. MAGALHÃES, A. S. et al. Effect of PWHT on Laser-Welded Duplex Stainless Steel. *Welding Journal*, v.99(7), p.185s–202s, 2020.
56. MAGALHÃES, C. H. X. M. et al. Characterization of the Austenite Reformation Mechanisms as a Function of the Initial Ferritic State in a UNS S32304 Duplex Stainless Steel. *Materials Research*, v.20(6), p.1470-1479, 2017.
57. ZHANG, J. et al. Effect of solution annealing on the microstructure evolution and corrosion behavior of 2205 duplex stainless steel. *Materials and Corrosion*, 2018. Doi: 10.1002/maco.201810536
58. LI, L. *Heat Treating of Precipitation-Hardenable Stainless Steels and Iron-Base Superalloys*. ASM Handbook, v.4D, Heat Treating of Irons and Steels, p.397-417, 2014.
59. CUI, P. et al. Unveiling the precipitate evolutions and relationships between the nano-precipitates and mechanical properties in PH13–8Mo stainless steel. *Materials Science & Engineering A*, v.856, 2022. Doi: 10.1016/j.msea.2022.143986
60. COUTURIER, L. et al. Evolution of the microstructure of a 15-5PH martensitic stainless steel during precipitation hardening heat treatment. *Materials & Design*, v.107, p.416-425, 2016.
61. FARIA, G. L. et al. Effect of martensite volume fraction on the mechanical behavior of an UNS S41003 dual-phase stainless steel. *Materials Science & Engineering A*, v.797, 2020, 140208.
62. QUINTÃO, B. M. et al. Avaliação da Influência do Aporte Térmico na Microestrutura da Zona Afetada pelo Calor (ZAC) de Juntas Soldadas do Aço Inoxidável ENDUR 300. *Revista de Soldagem & Inspeção*, v.29:e2905, 2024.
63. CASTELETTI, L. C.; NETO, A. L.; TOTTEN, G. E. Nitriding of Stainless Steels. *Metallography, Microstructure, and Analysis*, v.3(6), p.477-508, 2014.
64. FERNANDES, F. A. P. et al. On the determination of stress profiles in expanded austenite by grazing incidence X-ray diffraction and successive layer removal. *Acta Materialia*, v.94, p.271-280, 2015.
65. MÄNDL, S.; RAUSCHENBACH, B. Nitrogen diffusion in austenitic stainless steel and the formation of expanded austenite. *Defect and Diffusion Forum*, v.188-190, p.125-136, 2001.
66. SUN, Y. et al. The response of austenitic stainless steels to low-temperature plasma Nitriding. *Heat Treatment of Metals*, v.1, p.9–16, 1999.
67. GAVRILJU, V. G. Nitrogen in Iron and Steel. *ISIJ International*, v.36(7), p.738-745, 1996.

68. MESQUITA, R. A. *TOOL STEELS: Properties and Performance*. CRC Press, 2017.
69. CHIAVERINI, V. *Tratamentos térmicos das ligas metálicas*. ABM, 2. ed. 2008.
70. ROBERTS, G.; KRAUSS, G.; KENNEDY, R. *Tool Steels*. ASM International, 5. ed. 1998.
71. ESSADIQI, E. *Tool Steels*. Steel Heat Treatment Handbook. Edited by TOTTEN, G. E.; 2. ed. Taylor & Francis Group, 2007, p.651-694.
72. BRANCO, J. R. T.; KRAUSS, G. *Heat Treatment and Microstructure of Tool Steels for Molds and Dies*. Tool Materials for Molds and Dies, Edited by KRAUSS, G. and NORDBERG, H., Colorado School of Mines Press, Golden, CO, 1987, p.94–117.
73. MESQUITA, R. A.; SCHNEIDER, R. E. *Introduction to Heat Treatment of Tool Steels*. ASM Handbook, v.4D, Heat Treatment of Irons and Steels, p.274-287, 2014.
74. VANDER VOORT, G. F.; MANILOVA, E. P. *Metallographic Characterization of the Microstructure of Tool Steels*. https://www.researchgate.net/publication/229048653, 2004.
75. THELNING, K. E. *Steel and Its Heat Treatment*. 2. ed. Butterworth-Heinemann, 2000.
76. MOCHTAR, M. A.; PUTRA, W. N.; ABRAM, M. Effect of tempering temperature and subzero treatment on microstructures, retained austenite, and hardness of AISI D2 tool steel. *Materials Research Express*, v.10, 2023. Doi: 10.1088/2053-1591/acd61b
77. FLETCHER, S. G.; WENDELL, C. R. *New Generation of High-Speed Steels: Their Metallurgical Characteristics*. ASM Metals Engineering Quarterly, v.1, p.146, 1966.

EXERCÍCIOS

12.1) Discuta a função do:

a) Ni nos aços inoxidáveis;

b) Cr nos aços inoxidáveis e nos aços ferramenta;

c) Mo nos aços inoxidáveis e nos aços ferramenta.

12.2) Explique o que é sensitização. Que procedimentos podem ser utilizados para evitar a corrosão intergranular?

12.3) Quais são as funções dos elementos estabilizadores adicionados aos aços inoxidáveis ferríticos estabilizados?

12.4) Por que os aços inoxidáveis ferríticos são menos susceptíveis à corrosão intergranular comparados aos aços inoxidáveis austeníticos?

12.5) Quais são os objetivos do tratamento térmico de recozimento aplicado aos aços inoxidáveis duplex?

12.6) Quais são as principais alterações microestruturais produzidas na soldagem de aços inoxidáveis duplex? Como elas podem influenciar as propriedades do material?

12.7) a) Por que os aços inoxidáveis austeníticos não podem ser submetidos ao tratamento térmico de têmpera para formar martensita (processo de endurecimento)? b) Explique como é possível aumentar a resistência mecânica de aços inoxidáveis austeníticos.

12.8) No tratamento térmico de recozimento de um aço inoxidável austenítico, quais são as precauções necessárias para preservar a resistência à corrosão no aço?

12.9) Quais são os procedimentos que podem ser utilizados para transformar a austenita em martensita nos aços inoxidáveis PH semiausteníticos?

12.10) Defina o que é um aço inoxidável ENDUR. Quais artifícios foram utilizados para o desenvolvimento de um aço com bom comportamento mecânico e ao desgaste, boa resistência à corrosão em ambientes menos agressivos, porém com um custo de fabricação menor do que o de outras famílias de aços inoxidáveis?

12.11) a) Qual é a função dos elementos de liga adicionados aos aços ferramenta?
b) Como a presença da austenita retida na microestrutura de aços ferramenta afeta as propriedades mecânicas?
c) Quais são os procedimentos para se eliminar a austenita retida nos aços ferramenta?

12.12) Liste os principais carbonetos que se formam nos aços ferramenta, com suas composições químicas e durezas.

12.13) Por que é recomendado o pré-aquecimento de peças de aço ferramenta em uma ou mais etapas durante o procedimento de austenitização?

12.14) Quais são os efeitos da temperatura de austenitização sobre as frações volumétricas de austenita retida e carbonetos retidos após a têmpera nos aços ferramenta?

12.15) Para a fabricação de uma broca, foi escolhido o aço rápido AISI M2. Após a confecção da broca, foram realizados os seguintes tratamentos térmicos no material na condição recozido:

- ✓ austenitização a 1100ºC por 10 minutos;
- ✓ resfriamento ao ar agitado;
- ✓ revenimento a 550ºC por 2,5h, seguido de resfriamento rápido;
- ✓ novo revenimento a 550ºC por 2,5h, seguido de resfriamento rápido.

a) Quais são as alterações microestruturais no aço em cada uma das quatro etapas de tratamentos térmicos? Indique-as num ciclo térmico traçado em escala.

b) O que cada uma das microestruturas discutidas no item anterior fornece à ferramenta em termos de comportamento mecânico em serviço?

c) Quais seriam as consequências (nos procedimentos de tratamento térmico, nas microestruturas resultantes e no comportamento mecânico em serviço) de reduzir a temperatura de austenitização de 1100ºC para 920ºC?

Capítulo 13. Tratamentos Térmicos dos Ferros Fundidos

13.1 INTRODUÇÃO

Os ferros fundidos são essencialmente ligas Fe-C com teor de carbono acima de 2,0%, abrangendo uma faixa de composição química que propicia solidificação eutética (Figura 3.14). Contudo, devido à elevada fragilidade conferida pelo alto teor de carbono, muitas aplicações comerciais utilizam ferros fundidos com teores de carbono ajustados entre 2,5 e 4,5% em peso. Além do carbono, o ferro fundido comum contém silício numa faixa de 0,5 a 3,0%, elemento que exerce uma influência significativa na sua constituição estrutural. Como resultado, o ferro fundido é amplamente reconhecido como uma liga Fe-C-Si que pode incluir outros elementos de liga, dependendo das propriedades desejadas para aplicações específicas.

Devido ao alto teor de carbono, a ductilidade do ferro fundido é relativamente baixa, impedindo que ele seja laminado, trefilado ou conformado à temperatura ambiente. Contudo, os ferros fundidos oferecem uma combinação praticamente única de baixo custo e versatilidade para aplicações em engenharia (variedade de aplicações, propriedades ajustáveis e facilidade de fabricação). Eles apresentam excelentes propriedades metalúrgicas, como alta fundibilidade, boa dureza, resistência ao desgaste, usinabilidade e, em alguns casos, boa condutividade térmica. Essas características os tornam competitivos em diversas aplicações industriais, especialmente quando se busca economia, rigidez e desempenho térmico, embora sua resistência à corrosão e à tração possa ser limitada em comparação a outras ligas de fundição. Além disso, os ferros fundidos destacam-se por sua capacidade de serem fundidos em geometrias complexas que, posteriormente, podem ser usinadas para alcançar as dimensões finais desejadas.

Dependendo do tipo e de suas propriedades específicas, as aplicações típicas dos ferros fundidos abrangem uma variedade de componentes industriais e automotivos, como moinhos de bolas, equipamentos de mineração, discos de freios, blocos de motores, válvulas de comando, carcaças e componentes de bombas, rodas dentadas, anéis de pistão, peças para motores a diesel, coletores de escapamentos etc.

Os ferros fundidos, devido às suas características químicas e estruturais, podem ser utilizados diretamente na condição como fundidos ou passar por tratamentos térmicos específicos que modificam suas propriedades para atender melhor às exigências das aplicações. Esses tratamentos incluem o recozimento pleno, normalização, têmpera e revenimento, que permitem ajustar a dureza, a resistência ao desgaste e outras propriedades mecânicas e térmicas.

13.2 METALURGIA FÍSICA DOS FERROS FUNDIDOS

13.2.1 Diagramas de fases Fe-C-Si

Ao se solidificar, o ferro fundido passa por uma reação eutética que resulta na formação de uma estrutura com uma fase rica em carbono. Dependendo da composição química e das condições de resfriamento, essa fase pode se manifestar como grafita, que é a forma termodinamicamente estável no sistema Fe-C, ou como cementita, uma fase metaestável pertencente ao sistema Fe-Fe_3C. Essa dualidade estrutural desempenha um papel crucial na definição das propriedades mecânicas e térmicas do material, influenciando diretamente sua aplicabilidade em diferentes contextos industriais.

Devido aos teores relativamente altos de Si, os ferros fundidos são usualmente considerados ligas ternárias Fe-C-Si e, como um resultado, as temperaturas críticas dos ferros fundidos diferem das temperaturas críticas dos aços carbono. Como mostrado na Figura 13.1, o Si muda todas as composições químicas e temperaturas características (eutética, eutetoide e máxima solubilidade na austenita). As temperaturas eutética e eutetoide mudam de valores únicos no sistema binário Fe-C para uma faixa de temperatura no sistema ternário (devido ao grau de liberdade extra na regra das fases de Gibbs com a adição de Si). Os pontos eutéticos e eutetoides mudam para menores teores de carbono, que têm implicações importantes nos processos de solidificação e de tratamento térmico no estado sólido.

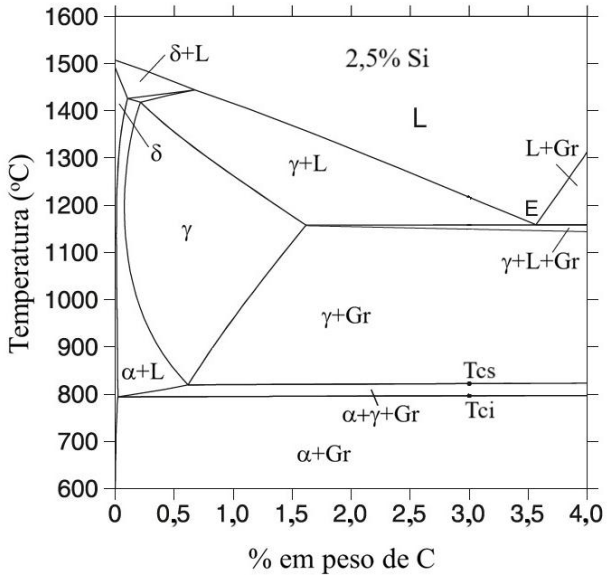


Figura 13.1- Seção isoplética do diagrama de fases Fe-C-Si com 2,5% de Si. Gr- grafita. Fonte: adaptada de [1].

O Si que está presente no ferro fundido fica em solução sólida na estrutura constituída pelo ferro como solvente, tanto na ferrita quanto na austenita, de modo que ele afeta somente as

condições e a cinética de formação de carboneto no resfriamento, mas não a sua composição química. Portanto, as designações, tais como: ferrita (α) e austenita (γ), são também usadas no sistema ternário para identificar as fases que ocorrem no sistema binário.

Durante a solidificação, se o excesso de carbono precipita como grafita (carbono livre) obtém-se o ferro fundido cinzento (diagrama de equilíbrio estável Fe-Si-C) ou se o carbono está na fase combinada (Fe_3C) obtém-se o ferro fundido branco (diagrama de equilíbrio metaestável Fe-Si-Fe_3C). Verifica-se por meio da interpretação da Figura 13.1 que a microestrutura do ferro fundido cinzento à temperatura ambiente é constituída de grafita (a morfologia da grafita depende da composição química e da taxa de resfriamento) em matriz ferrítica.

A morfologia da grafita desenvolvida durante a solidificação dos ferros fundidos não pode ser alterada por meio de aquecimento no estado sólido. No entanto, a transformação da cementita metaestável pode ocorrer por meio de tratamentos térmicos. A única maneira de dissolver completamente todos os constituintes deste material é por meio da fusão completa, daí o seu nome ferro fundido.

13.2.2 Temperaturas críticas dos ferros fundidos

Observa-se na Figura 13.1 que existe uma faixa de temperatura em que coexistem em equilíbrio a ferrita, a austenita e grafita, delimitada pelas temperaturas críticas inferior (Tci) e superior (Tcs), definidas como as temperaturas de início e fim formação da austenita no aquecimento, respectivamente. Em quase todos os tipos de tratamentos térmicos, o mais importante é a seleção da temperatura de austenitização para desenvolver uma matriz austenítica acima da temperatura crítica superior. No contexto dos ferros fundidos, a determinação das temperaturas críticas pode ser realizada por técnicas, como a dilatometria, ou por meio de equações empíricas que permitem estimar a temperatura crítica inferior, como a descrita pela Equação 13.1 [2].

$$Tci\ (°C) = 730 + 28Si - 25Mn \qquad (13.1)$$

onde a composição química é inserida em % em peso.

O teor de carbono da matriz austenítica do ferro fundido é determinado pela temperatura de austenitização e pelo equilíbrio termodinâmico entre a austenita e grafita. Uma temperatura de austenitização mais alta resulta em um maior teor de carbono na austenita, que é um fator importante na profundidade e na capacidade de endurecimento durante a têmpera.

O efeito do teor de Si sobre as temperaturas críticas é mostrado na Figura 13.2 para taxas de resfriamento de 5°C/h, onde a temperatura crítica superior é mostrada como a temperatura onde a ferrita começa a se formar no resfriamento (primeira ferrita) e a temperatura crítica

inferior é a temperatura onde não existe mais a austenita (última austenita). Um maior teor de Si no ferro fundido implica no aumento dos valores das temperaturas críticas. As temperaturas críticas para o aquecimento à taxa de 5ºC/h podem ser obtidas pela adição de 33ºC aos valores das temperaturas críticas no resfriamento.

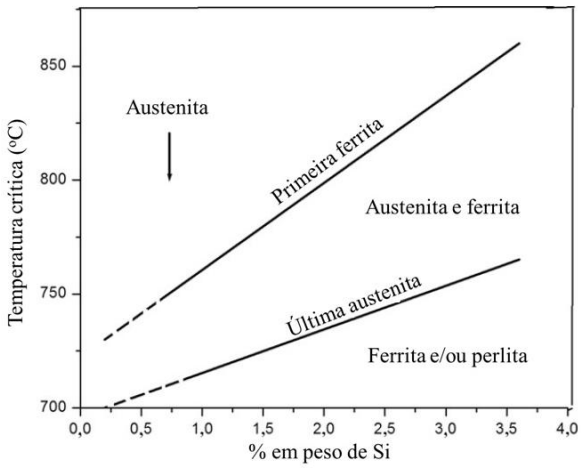


Figura 13.2- Efeito do teor de Si nas temperaturas críticas dos ferros fundidos cinzento, maleável e dúctil quando resfriados a 5ºC/h. Fonte: adaptada de [3].

13.2.3 Fatores que influenciam a estrutura dos ferros fundidos

No processo de solidificação do ferro fundido, a formação do eutético estável (austenita + grafita) ou metaestável (austenita + cementita) é uma função de vários fatores, incluindo o potencial de nucleação do líquido, sua composição química e a taxa de resfriamento. Os dois primeiros fatores determinam o potencial de grafitização (tendência da liga para formar grafita durante a solidificação) do ferro fundido. Um alto potencial de grafitização resulta em ferros fundidos com grafita como fase rica em carbono, enquanto um baixo potencial de grafitização resulta em ferros fundidos com cementita.

Todos os elementos presentes na **composição química** do ferro fundido afetam seu potencial de grafitização, bem como a estrutura e propriedades da matriz à temperatura ambiente. O efeito de vários elementos sobre o potencial de grafitização depende se eles aumentam (estabilizadores de carbonetos) ou diminuem (estabilizadores da grafita) a solubilidade do carbono no metal líquido durante a solidificação.

Para ferros fundidos comuns, os principais elementos da composição química são o C e Si: o C determina a quantidade de grafita ou cementita que pode se formar e o Si é essencialmente um elemento grafitizante, favorecendo a decomposição da cementita. Teores altos de C e Si aumentam o potencial de grafitização do ferro fundido. O efeito combinado do C e Si sobre a estrutura do ferro fundido é usualmente avaliado pelo carbono equivalente (Equação 13.2), incluindo também o efeito do P. A presença de Si e do P diminui os teores de C no ponto

eutético, tanto no diagrama de fases estável quanto no metaestável.

$$CE=\%C+\frac{1}{3}(\%Si+\%P) \tag{13.2}$$

Os elementos químicos presentes na composição dos ferros fundidos exercem influência direta sobre o potencial de grafitização e, consequentemente, na estrutura final obtida. Os elementos grafitizantes, como o Si, P, Al, Ni e Cu, listados em ordem decrescente de eficiência, promovem a formação de grafita durante as transformações eutética e eutetoide, aumentando o potencial de grafitização. Por outro lado, elementos como o Mn, Cr, Mo e V diminuem esse potencial, favorecendo a formação de carbonetos. Em particular, o Mn atua como estabilizador de perlita, permitindo a obtenção de uma matriz predominantemente perlítica, mesmo em peças espessas.

Na prática industrial, o silício (Si) é o principal e mais amplamente utilizado elemento grafitizante nos ferros fundidos, devido à sua alta eficiência e custo relativamente baixo. Ele reduz a solubilidade do carbono no ferro líquido e estabiliza a grafita, favorecendo a formação de estruturas ferríticas ou ferrítico-perlíticas a depender do teor de carbono e das condições de resfriamento. Entretanto, teores excessivos de Si (acima de ~3,0% em ferros fundidos cinzentos comuns) podem causar fragilidade, aumentar a tendência à oxidação e reduzir a usinabilidade, exigindo controle rigoroso principalmente em peças com paredes finas ou sujeitas a esforços de impacto.

O fósforo (P), embora também grafitizante, é atualmente menos utilizado intencionalmente, pois acima de 0,1% tende a formar eutéticos fosforosos (steadita), que promovem aumento de dureza localizado e aumentam a fragilidade. Por essa razão, seu uso é restrito a aplicações específicas, como ferros fundidos para peças decorativas ou componentes de alta fluidez de molde, onde o efeito do fósforo é benéfico para o preenchimento. O alumínio (Al) é um grafitizante forte, mas é raramente empregado devido à sua forte tendência à formação de óxidos e nitretos, o que prejudica a qualidade superficial e pode gerar porosidade. Pequenas adições (menores que 0,1%) podem ser usadas para refinar a grafita, mas sua aplicação é limitada a ligas especiais de maior valor agregado.

Elementos como níquel (Ni) e cobre (Cu) são amplamente usados como grafitizantes secundários. Eles não apenas ajudam na formação de grafita, mas também melhoram a tenacidade e a resistência mecânica, especialmente em ferros fundidos nodulares e maleáveis. O níquel, por exemplo, estabiliza a austenita e diminui a dureza da matriz sem comprometer a grafitização, enquanto o cobre aumenta a resistência mecânica e a resistência à corrosão, sendo preferido quando se busca equilíbrio entre grafitização e propriedades mecânicas. No entanto,

ambos são elementos relativamente caros e usados em teores moderados (Ni: 0,5-2%; Cu: 0,2-1,0%) [3-7]. A Tabela 13.1 resume os principais efeitos desejáveis, riscos e limitações da adição de elementos de ligas no que tange à grafitização dos ferros fundidos.

Tabela 13.1- Efeito de elementos de liga quanto à grafitização nos ferros fundidos. Fonte: adaptada de [3-7]

Elemento	Efeito na Grafitização	Faixa Típica de Adição (% em peso)	Efeitos Desejáveis / Aplicações	Riscos e Limitações
Silício (Si)	Forte grafitizante	1,5 - 3,0 (até 4,5 em ligas especiais)	Principal promotor da grafita; estabiliza a ferrita; aumenta fluidez e resistência à corrosão.	Teores altos fragilizam; aumentam tendência à oxidação e reduzem usinabilidade.
Fósforo (P)	Grafitizante secundário	0,05 - 0,2 (até 0,5 em ligas para boa fluidez)	Melhora fluidez do metal líquido; útil em peças finas e decorativas.	Formação de steadita (Fe_3P), aumento da fragilidade e segregação interdendrítica.
Alumínio (Al)	Forte grafitizante, porém instável	<0,1 (até 1% em ligas especiais)	Pode refinar a grafita e desoxidar o banho.	Gera óxidos e nitretos; provoca porosidade e instabilidade da microestrutura.
Níquel (Ni)	Grafitizante moderado	0,5 - 2,0 (até 5% em ligas resistentes)	Melhora tenacidade, ductilidade e resistência à corrosão; estabiliza austenita.	Custo elevado; excesso reduz resistência ao desgaste e à tração.
Cobre (Cu)	Grafitizante leve	0,2 - 1,0	Estabiliza perlita; aumenta resistência e dureza sem prejudicar a grafita.	Excesso pode endurecer a matriz e causar segregações.
Manganês (Mn)	Antigrafitizante leve	0,3 - 1,0 (até 1,5 em ferros perlíticos)	Estabiliza perlita; neutraliza enxofre (forma MnS).	Excesso forma carbonetos e reduz a grafitização; aumenta dureza e fragilidade.
Cromo (Cr)	Forte antigrafitizante	0,1 - 1,5 (até 10% em ferros brancos)	Melhora resistência ao desgaste e à corrosão; forma carbonetos duros (Cr_7C_3).	Suprime a grafita; favorece estrutura cementítica e aumenta fragilidade.
Molibdênio (Mo)	Antigrafitizante	0,1 - 0,5 (até 1,0 em ligas resistentes)	Melhora resistência ao calor e à fluência; estabiliza carbonetos finos.	Reduz a grafitização; risco de fragilidade térmica se mal controlado.
Vanádio (V)	Forte antigrafitizante	0,05 - 0,3	Refina carbonetos e aumenta dureza e resistência ao desgaste.	Favorece a formação de carbonetos primários; dificulta usinagem.
Titânio (Ti)	Antigrafitizante leve	0,02 - 0,1	Forma carbonetos finos (TiC) e refina grafita; útil em nodular.	Excesso suprime grafita e reduz tenacidade.
Estanho (Sn)	Antigrafitizante leve	0,02 - 0,1	Melhora resistência à tração e dureza; estabiliza perlita.	Excesso endurece demais e causa fragilidade.

A **inoculação** é um dos processos mais importantes e amplamente utilizados na produção de ferro fundido, cujo objetivo é aumentar o potencial de nucleação de fase sólida no líquido, alterando as condições de nucleação e crescimento da grafita durante a solidificação. A adição

de uma pequena quantidade de inoculante ao metal líquido permite controlar o tamanho, forma e/ou distribuição das partículas de grafita, aumentando o potencial de grafitização. Os inoculantes utilizados na produção de ferros fundidos são materiais sólidos introduzidos em pequenas quantidades no metal líquido, geralmente entre 0,1 e 0,5% em massa, pouco antes do vazamento. A temperatura de fusão desses materiais é superior à do ferro fundido, de modo que eles permanecem no estado sólido no momento da adição. Essa característica é essencial, pois permite que as partículas atuem como superfícies sólidas de nucleação heterogênea durante a solidificação, servindo de base para o início da precipitação da grafita.

Ao entrarem em contato com o banho, os inoculantes reagem parcialmente com o ferro líquido e com impurezas como oxigênio e enxofre, formando compostos complexos de oxissulfetos, silicatos e carbonetos, que apresentam compatibilidade cristalina com a grafita ou com a austenita (ferro γ). Essas partículas reduzem a energia necessária para a nucleação da grafita, aumentando significativamente o número de núcleos formados e, consequentemente, refinando a estrutura e tornando a distribuição da grafita mais uniforme. O resultado é uma microestrutura mais controlada e homogênea, com melhora das propriedades mecânicas, da usinabilidade e da estabilidade dimensional do material.

Além de promover a nucleação da grafita, os inoculantes também reduzem a tendência à formação de cementita (Fe_3C), elevando o potencial de grafitização do ferro fundido. Assim, eles são um artifício importante tanto para a obtenção de ferros fundidos cinzentos, de grafita lamelar ou compactada, quanto na produção de ferros nodulares, nos quais o controle da morfologia da grafita é determinante para o desempenho do material.

Um bom inoculante deve apresentar algumas propriedades desejáveis. Ele precisa ter baixa solubilidade no ferro líquido, garantindo que partículas sólidas estejam ativas por tempo suficiente como sítios de nucleação; ponto de fusão elevado, superior ao do ferro; e presença de elementos ativos como cálcio, bário, estrôncio, alumínio, zircônio ou terras raras (cério, lantânio), que formam compostos muito reativos e eficazes para a nucleação. Esses materiais também devem possuir alta estabilidade térmica e resistência à oxidação, para que seus efeitos se mantenham em temperaturas relativamente elevadas. Além disso, eles devem apresentar granulometria adequada (tipicamente entre 0,2 e 2mm), o que favorece a dispersão uniforme e o contato eficiente com o metal líquido.

Na prática industrial, os inoculantes mais comuns são ligas Fe-Si modificadas com elementos ativos. As ligas Fe-Si-Ca são amplamente usadas por promoverem boa nucleação e uniformidade dos veios de grafita. As ligas Fe-Si-Ba são preferidas quando se deseja maior estabilidade térmica e efeito inoculante mais duradouro, pois o bário reduz a velocidade de

dissolução dos núcleos, fenômeno conhecido como *fade* (perda do efeito inoculante com o tempo). Já as ligas Fe-Si-Sr são muito empregadas na produção de ferros fundidos cinzentos, promovendo grafita lamelar mais refinada e regular. As ligas Fe-Si-Zr melhoram a homogeneidade e refinam ainda mais a grafita, enquanto os inoculantes à base de Fe-Si-Ce ou Fe-Si-RE (RE – *"Rare Earths"*) neutralizam efeitos de impurezas como o enxofre e o oxigênio, favorecendo a formação de grafita esferoidal e maior estabilidade metalúrgica [2,6].

É importante ressaltar que o efeito da inoculação é transitório. Com o passar do tempo, os compostos formados pelos inoculantes se dissolvem ou se desativam, reduzindo a quantidade de núcleos disponíveis para a grafita. Esse fenômeno (*fade*) justifica o fato de que a inoculação deva ser realizada o mais próximo possível do vazamento, normalmente nos canais de alimentação ou diretamente no jato de vazamento. Assim, assegura-se que o metal solidifique enquanto o efeito inoculante ainda está plenamente ativo.

O processo de inoculação, portanto, tem forte influência sobre a microestrutura final dos ferros fundidos, uma vez que influencia diretamente os mecanismos de nucleação e crescimento da grafita durante a solidificação. Como explicado, a adição controlada de inoculantes ao banho líquido promove a formação de um grande número de núcleos heterogêneos ativos, que servem como pontos preferenciais para a precipitação da grafita. Essa multiplicação de núcleos altera o equilíbrio entre as fases, favorecendo a formação de carbono na forma livre e reduzindo a tendência à formação de carbonetos. O resultado metalúrgico desse processo é uma modificação significativa na forma, tamanho e distribuição das partículas de grafita, fatores que, por sua vez, definem a morfologia grafítica predominante no material solidificado.

A morfologia da grafita é uma das variáveis microestruturais mais importantes nos ferros fundidos, pois determina, de maneira direta, o comportamento físico do material. Enquanto a composição química e as condições térmicas de solidificação estabelecem o potencial de grafitização, é a combinação entre o tratamento de inoculação e os elementos modificadores que controla a morfologia final da grafita. Dessa forma, o entendimento dos mecanismos de nucleação induzidos pela inoculação é essencial para compreender por que diferentes tratamentos e composições químicas conduzem a diferentes tipos de grafita, cada qual associada a propriedades específicas.

A grafita pode se apresentar sob três morfologias principais: lamelar (ou em veios), compactada (ou vermicular) e esferoidal (ou nodular), que representam estágios distintos de refinamento e esferoidização da fase carbonosa. Essas variações morfológicas traduzem diferenças fundamentais na maneira como a grafita interage com a matriz metálica, influenciando parâmetros críticos como resistência mecânica, ductilidade, condutividade

térmica e comportamento sob fadiga. Assim, a análise da morfologia da grafita é um aspecto estrutural muito relevante nos ferros fundidos. Na Figura 13.3 são mostradas as três principais morfologias da grafita. A Figura 13.4 ilustra como as propriedades mecânicas do material dependem fortemente desta característica estrutural.

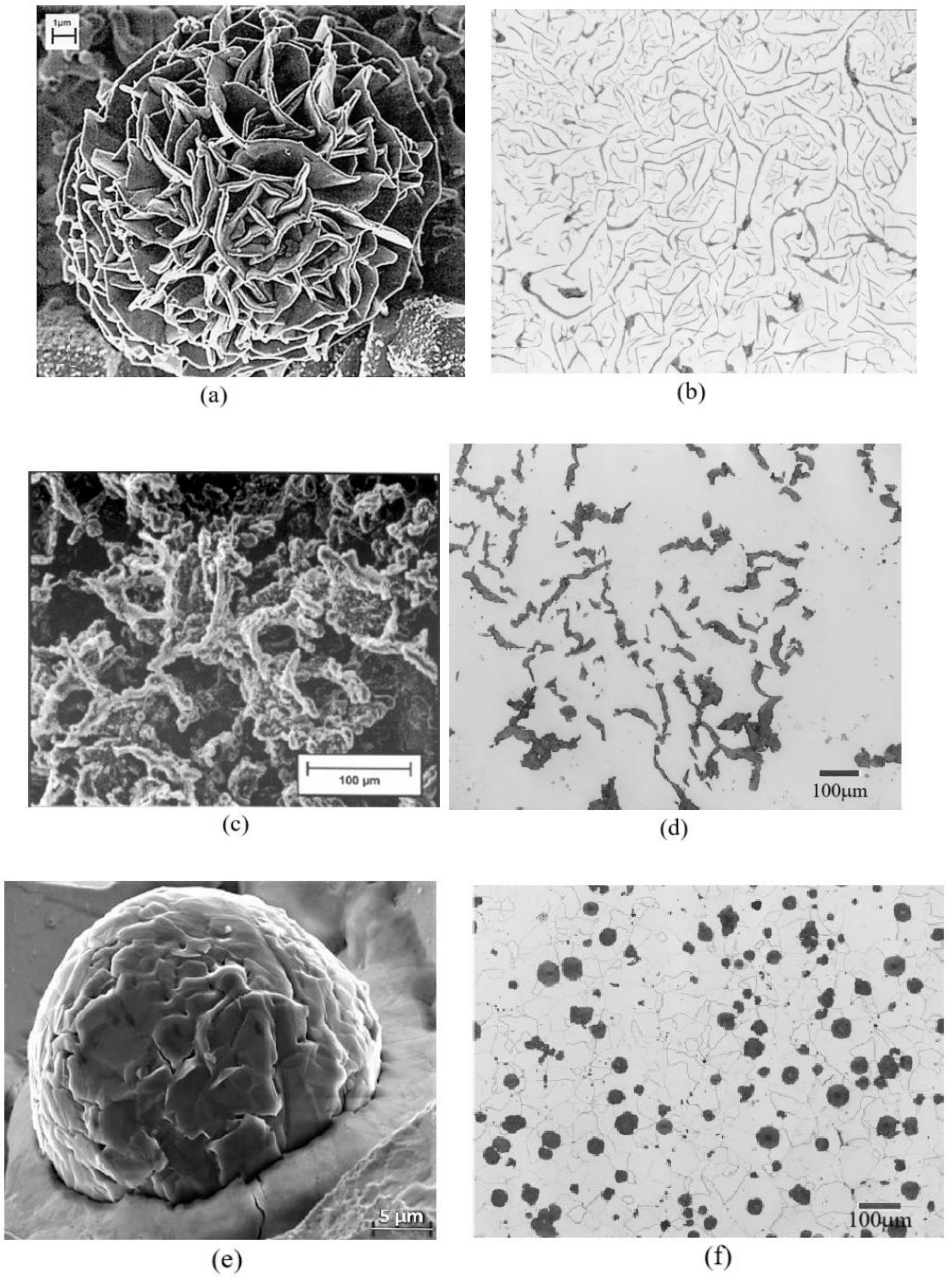


Figura 13.3- Morfologias da grafita: a) e b) veio (ou lamelar); c) e d) compactada (ou vermicular); e) e f) esferoidal (ou nodular). Fonte: a), e) [8]; b), f) [9]; c), d) [10].

A **taxa de resfriamento**, como a composição química do líquido, pode significativamente influenciar a estrutura do ferro fundido após a solidificação (ou como fundido - "*as-cast*": refere-se ao ferro fundido no estado em que é produzido após a fundição, sem qualquer tratamento térmico ou mecânico subsequente) e, portanto, as propriedades mecânicas do

material. A taxa de resfriamento durante a solidificação no interior dos moldes é uma função da espessura das peças moldadas. Para altas taxas de resfriamento (como em peças com seções finas) não há tempo para a decomposição da cementita, de modo que, dependendo dos teores de C e Si, pouca ou nenhuma grafitização ocorre e há uma tendência de formar ferro fundido branco (carbono na forma combinada como cementita). Baixas taxas de resfriamento ocorrem em peças com seções espessas, aumentando a possibilidade de formação de grafita (ferro fundido cinzento). É importante destacar que além das dimensões da peça, o material de que o molde de solidificação é feito (propriedades térmicas do molde) também terá forte influência sobre a taxa de resfriamento.

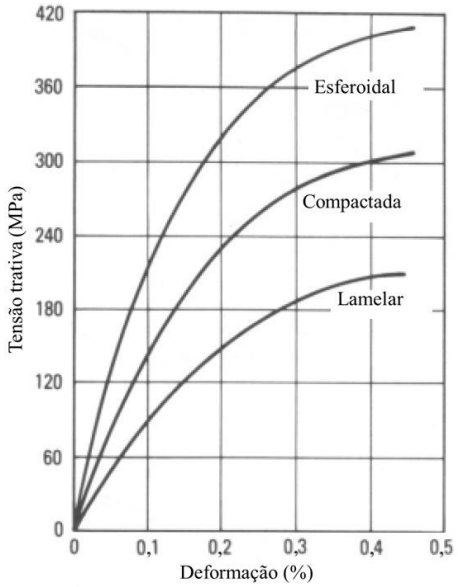


Figura 13.4- Influência da morfologia da grafita sobre a curva tensão-deformação de vários ferros fundidos. Fonte: adaptada de [2].

Uma alta taxa de resfriamento e um baixo teor de carbono equivalente favorece a formação do ferro fundido branco, enquanto uma baixa taxa de resfriamento e um alto teor de carbono equivalente promove a formação do ferro fundido cinzento com uma microestrutura constituída essencialmente por perlita e grafita; para um resfriamento ainda mais lento e um alto teor de Si, a cementita da perlita pode se decompor em grafita, resultando em uma microestrutura constituída de ferrita e grafita.

A segunda fase na transformação eutética é a formação da austenita, que será a matriz do material ao fim desta etapa. Durante o resfriamento subsequente no estado sólido, essa austenita pode se transformar em ferrita e/ou perlita, dependendo dos elementos de liga presentes e da taxa de resfriamento adotada.

Os fatores que afetam a formação da grafita podem ser resumidos da seguinte maneira [4]:

- ✓ a precipitação da grafita depende dos teores de C e Si e da taxa de resfriamento em uma faixa de temperatura específica;
- ✓ mantidos constantes o teor de C e a taxa de resfriamento, teores maiores de Si resultam em quantidades maiores de grafita, com lamelas maiores;
- ✓ mantidos constantes o teor de Si e a taxa de resfriamento, a diminuição do teor de C total resulta em uma menor quantidade de grafita, geralmente com lamelas menores;
- ✓ a grafitização é favorecida pela presença de sítios preferenciais para a nucleação da grafita, que podem ser destruídos por temperaturas de fusão elevadas;
- ✓ além disso, é importante destacar que a precipitação de grafita não é estritamente limitada pela quantidade de carbono presente além da composição eutetoide. Se houver quantidade suficiente de núcleos de grafita e a taxa de resfriamento for muito baixa, esse processo de precipitação pode continuar até reduzir significativamente ou mesmo eliminar a presença de carbono combinado na forma de cementita.

13.2.4 Tipos de ferros fundidos

Os ferros fundidos são classificados de acordo com morfologia da grafita que se forma durante a solidificação, mas existem ainda três outras classes que são importantes.

- ✓ Ferro fundido cinzento: contém a maior parte do carbono na forma de veios ou lamelas de grafita (Figura 13.3a,b); exibe uma superfície de fratura com aspecto cinza.
- ✓ Ferro fundido dúctil ou esferoidal ou nodular: contém grafita na forma esferoidal (Figura 13.3e,f).
- ✓ Ferro fundido de grafita compactada ou vermicular: contém grafita na forma de veios espessos, curtos e com bordas arredondadas (Figura 13.3c,d). Apresenta propriedades mecânicas intermediárias entre o ferro fundido cinzento e dúctil (Figura 13.4).
- ✓ Ferro fundido branco: essencialmente livre de grafita e o carbono está na forma combinada como cementita; exibe uma superfície de fratura com aspecto branco (alto poder refletor da luz).
- ✓ Ferro fundido maleável: contém nódulos irregulares de grafita, denominados de carbono revenido ou grafita revenida, que se formam durante um recozimento longo do ferro fundido branco com composição química adequada.
- ✓ Ferros fundidos de alta liga: contêm mais de 3% de elementos de liga.

Na Figura 13.5 é mostrado um resumo dos tipos de ferros fundidos comerciais comuns, bem como o processamento para obtê-los. O ferro fundido mesclado é a denominação utilizada

para caracterizar a mistura dos ferros fundidos branco e cinzento em proporções variadas (a superfície de fratura mostra coloração mista entre branca e cinzenta).

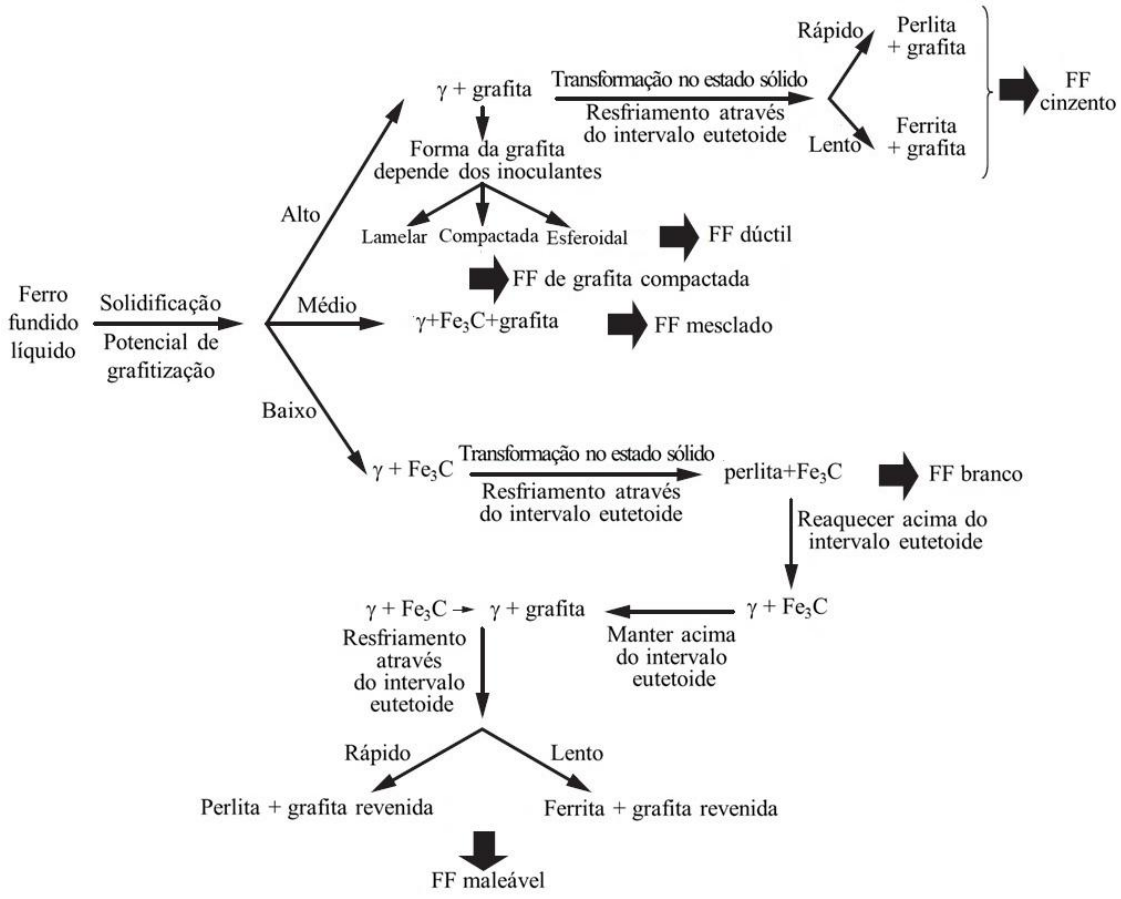


Figura 13.5- Microestruturas básicas e processamento para obter ferros fundidos comerciais comuns. FF - ferro fundido. Fonte: adaptada de [5].

A matriz dos ferros fundidos cinzento, dúctil e maleável é essencialmente a do aço, ou seja, esses ferros fundidos são descritos pelas microestruturas da matriz por meio dos termos: ferrítico, perlítico, martensítico, bainítico ou austenítico. A natureza da matriz depende da composição química e da taxa de resfriamento através do intervalo eutetoide. Ela pode ser alterada por subsequente tratamento térmico.

Os principais elementos da composição química dos ferros fundidos comuns são o carbono e o silício. Na Figura 13.6 é mostrada a faixa de teores de carbono e silício para ferros fundidos comuns em comparação com o aço. É aparente que os ferros fundidos têm carbono em excesso, além da máxima solubilidade do carbono na austenita, dada pela linha tracejada inferior. Valores elevados dos teores de carbono e silício aumentam o potencial de grafitização do ferro fundido, mas diminuem a resistência mecânica devido à formação de ferrita e ao coalescimento da perlita [2].

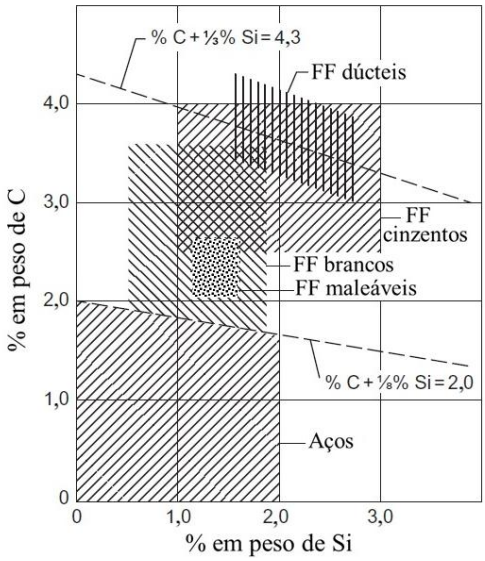


Figura 13.6- Faixas de composições químicas de C e Si para o aço e vários ferros fundidos comuns. Fonte: adaptada de [5].

13.3 TRATAMENTOS TÉRMICOS DOS FERROS FUNDIDOS

Os tratamentos térmicos aplicados aos ferros fundidos apresentam algumas particularidades em relação aos aços, especialmente devido às diferenças de composição química e estrutura. Enquanto nos aços o teor de carbono é o principal parâmetro considerado para a seleção da temperatura de austenitização, nos ferros fundidos o teor de silício desempenha um papel predominante. A presença de Si introduz uma região trifásica em que ferrita, austenita e grafita coexistem no diagrama de equilíbrio estável, além de expandir a temperatura eutetoide do aço para um faixa de temperatura crítica no ferro fundido (Figura 13.1). Essa alteração no comportamento térmico requer ajustes na seleção de temperaturas e tempos para os tratamentos térmicos [6].

As propriedades finais do ferro fundido dependem da forma de precipitação do carbono e da estrutura da matriz. A morfologia da grafita formada durante a solidificação não pode ser modificada por transformações no estado sólido durante um tratamento térmico. No entanto, a cementita e a estrutura da matriz podem ser alteradas por um tratamento térmico adequado, permitindo a obtenção das propriedades finais desejadas.

Os tratamentos térmicos são aplicados aos ferros fundidos visando: aumentar a tenacidade e ductilidade, aumentar a resistência mecânica e a resistência ao desgaste, aumentar a resistência à corrosão, equalizar propriedades em peças fundidas com diferenças nas espessuras das seções, melhorar a usinabilidade e aliviar tensões internas. Os tipos básicos de tratamentos térmicos que podem ser aplicados aos ferros fundidos incluem:

- ✓ recozimento para alívio de tensões: uso de ciclos de aquecimento e resfriamento para

aliviar as tensões internas geradas por gradientes de temperatura durante a solidificação em várias partes da peça;

- ✓ recozimento pleno: resfriamento lento da matriz austenítica para melhorar a usinabilidade;
- ✓ normalização: resfriamento da peça ao ar para obter maior resistência mecânica e dureza;
- ✓ têmpera e revenimento: fornecer à peça a maior dureza e resistência mecânica possível;
- ✓ endurecimento superficial: aquecimento da superfície da peça por chama, indução eletromagnética ou laser visando aumentar a resistência ao desgaste.

Nos tratamentos térmicos de ferros fundidos, o controle rigoroso da temperatura é particularmente importante, especialmente para peças com geometrias complexas. Em peças grandes, as seções internas frequentemente não atingem a temperatura desejada com a mesma rapidez que as seções externas. Isso exige ajustes precisos na taxa de aquecimento e no tempo de permanência, a fim de evitar problemas de uniformidade térmica. Além disso, o resfriamento inadequado de tais peças pode levar à formação de tensões residuais devido aos gradientes de temperatura entre diferentes partes da peça. Essas tensões podem comprometer a integridade estrutural do material e causar distorções indesejadas.

13.3.1 Tratamentos térmicos dos ferros fundidos cinzentos

Os ferros fundidos cinzentos destacam-se como algumas das ligas mais amplamente empregadas na indústria, em virtude de suas propriedades distintivas. Entre suas principais vantagens, ressaltam-se a excelente usinabilidade, a elevada capacidade de absorção de vibrações e a boa resistência ao desgaste. Essas propriedades tornam os ferros fundidos cinzentos ideais para aplicações como blocos de motores, cabeçotes de cilindros e bases de máquinas, onde a estabilidade dimensional e a redução de ruídos são cruciais. Além disso, sua composição química e estrutura permitem uma notável resistência ao calor, facilitando seu uso em condições de alta temperatura.

A estrutura dos ferros fundidos cinzentos é caracterizada pela presença de grafita com morfologia lamelar (ou veio) e sua composição química contém usualmente: 2,5-4,0C; 1,0-3,0Si; 0,1-1,2Mn; 0,02-0,25S; 0,02-1,0P (% em peso). O Mn possui uma função importante, sendo mantido em níveis baixos para favorecer uma matriz ferrítica mais dúctil ou em níveis mais altos para formar uma matriz perlítica, resultando em uma maior resistência mecânica [7]. Além disso, é comum a adição de elementos de liga, tais como: Ni, Cu, Mo e Cr, para melhorar a resistência ao desgaste, aumentar a resistência mecânica ou otimizar outras características

desejadas, como a resistência à corrosão. Mais recentemente, estudos têm sido feitos para avaliar o efeito de adições de Nb sobre o refino microestrutural e propriedades físicas destes materiais. Resultados promissores têm sido publicados indicando significativa melhoria de usinabilidade e da resistência à abrasão [11,12]. A escolha desses elementos de liga e seu controle rigoroso tornam o ferro fundido cinzento uma liga versátil para uma ampla gama de aplicações industriais.

Quanto ao comportamento mecânico, o ferro fundido cinzento é frágil e tem baixa resistência à tração (100 a 340MPa), mas o valor de sua resistência mecânica à compressão é de 3 a 4,5 vezes superior ao valor da resistência à tração.

Os tratamentos térmicos mais comuns aplicados ao ferro fundido cinzento são o recozimento pleno e o de alívio de tensões. Quando o objetivo é aumentar a resistência ao desgaste abrasivo, os processos de têmpera e revenimento tornam-se essenciais, promovendo uma estrutura composta por grafita em uma matriz martensítica, que eleva significativamente a dureza do material. Para aplicações onde se requer maior durabilidade superficial, técnicas de endurecimento superficial, como aquecimento por chama ou indução eletromagnética, podem ser empregadas, melhorando a resistência ao desgaste nas regiões mais críticas da peça.

Exceto o tratamento de recozimento para alívio de tensões, todos os tratamentos térmicos envolvem transformações de fase que modificam as propriedades do ferro fundido cinzento e, como o tratamento térmico tem pouca ou nenhuma influência na morfologia e distribuição das lamelas (ou veios) de grafita, a transformação de fase da matriz é responsável pelas mudanças nas propriedades mecânicas. Embora as lamelas de grafita permaneçam inalteradas, o tamanho das lamelas tem influência na taxa de transformação da matriz, controlando a taxa de difusão do carbono. Quanto mais finas as lamelas, menor será a distância média de difusão do carbono, resultando em uma rápida taxa de transformação da matriz.

Os principais tratamentos térmicos que podem ser aplicados ao ferro fundido cinzento são: - recozimento para alívio de tensões; - recozimento de ferritização, recozimento pleno e recozimento grafitizante; - normalização; - têmpera e revenimento; - têmpera superficial.

Em todos os tratamentos térmicos, a menos que seja usado um forno com atmosfera controlada, o tempo na temperatura do processo deve ser o menor possível, pois em altas temperaturas o ferro fundido cinzento é susceptível à escamação devido à reação com o oxigênio presente na atmosfera do forno.

a) Recozimento para alívio de tensões

O tratamento de recozimento para alívio de tensões no ferro fundido cinzento tem como

objetivo principal aliviar as tensões residuais geradas durante o processo de solidificação. Nesse processo, diferentes partes de uma peça podem resfriar a taxas diferentes, especialmente em peças com geometria complexa ou seções de espessuras diferentes, gerando tensões internas. Além disso, tensões também são introduzidas devido à resistência do molde à contração da peça durante a solidificação. Essas tensões residuais podem comprometer a integridade estrutural e a funcionalidade de uma peça, resultando em distorções indesejadas, redução da resistência mecânica, aumento da fragilidade e até falhas prematuras durante o uso. Além disso, as tensões residuais podem afetar negativamente os processos subsequentes, como a usinagem.

No processo de recozimento para alívio de tensões, é importante assegurar que o aquecimento seja suficientemente lento (100 a 120ºC/h), para evitar a reintrodução de novas tensões residuais. Esse procedimento assegura uma distribuição mais uniforme de temperatura, especialmente em peças com geometrias complexas ou com grandes variações de espessura. Similarmente, uma baixa taxa resfriamento é desejável após a permanência na temperatura de recozimento.

A temperatura de recozimento e o tempo de permanência nessa temperatura são dois fatores importantes no processo de recozimento para alívio de tensões. Geralmente, a temperatura é escolhida na faixa de 480°C a 650°C [6], abaixo da temperatura crítica inferior. A seleção de maiores temperaturas implica em tempos de permanência menores, o que resulta em uma pequena mudança estrutural, com abaixamento da dureza e da resistência mecânica à tração. Para um máximo alívio de tensões, sem mudança estrutural nos ferros fundidos cinzentos comuns (sem elementos de liga), recomenda-se a faixa de temperatura entre 540 e 565ºC por um intervalo de tempo de 1h, resultando na redução de 75 a 85% da tensão residual [5].

b) Recozimento

Os demais tratamentos térmicos de recozimento são os mais comumente aplicados ao ferro fundido cinzento (com exceção do recozimento para alívio de tensões). O principal objetivo dos demais tipos de tratamentos de recozimento sempre é amaciar a estrutura da liga por meio da decomposição dos carbonetos presentes. Os ferros fundidos cinzentos são submetidos a um dos três tratamentos térmicos de recozimento: recozimento de ferritização, recozimento pleno e recozimento grafitizante, que diferem na faixa de temperatura de recozimento empregada.

Recozimento de ferritização

O tratamento de recozimento de ferritização é aplicado aos ferros fundidos cinzentos comuns (sem elementos de liga), convertendo o carboneto perlítico em ferrita e grafita, o que

resulta em máxima usinabilidade. A taxa de decomposição dos carbonetos em ferrita e grafita aumenta significativamente a temperaturas acima de 600ºC e alcança um valor máximo a ≈760ºC. Usualmente, o recozimento de ferritização envolve o aquecimento do ferro fundido cinzento na faixa de temperatura de 700 a 760ºC (abaixo da temperatura crítica inferior) (Figura 13.7). O tempo de permanência é de 45min para cada 25mm de espessura da peça e o resfriamento deve ser lento para que ocorra simultaneamente o alívio de tensões durante o recozimento. Usualmente, o resfriamento é no forno (taxa de ≈55ºC/h) até a temperatura de 315ºC, seguido de resfriamento ao ar até a temperatura ambiente [3,7,13].

Na Figura 13.8 é mostrada um exemplo de microestrutura de um ferro fundido cinzento sem elementos de liga após a solidificação (ferro cinzento perlítico com dureza 180 Brinell) e após o tratamento de recozimento de ferritização a 760ºC por 1h (microestrutura ferrita + grafita com dureza de 120 Brinell).

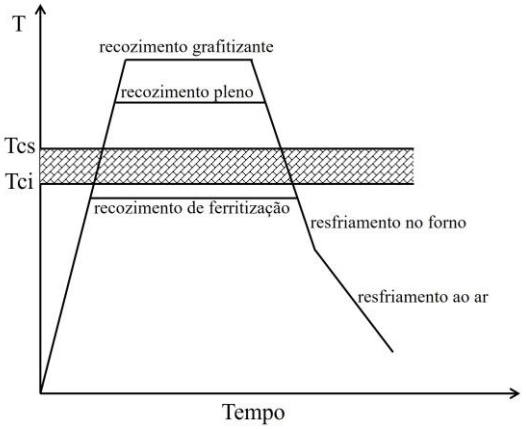


Figura 13.7- Esquema dos ciclos de recozimento para os ferros fundidos cinzentos. Fonte: o autor.

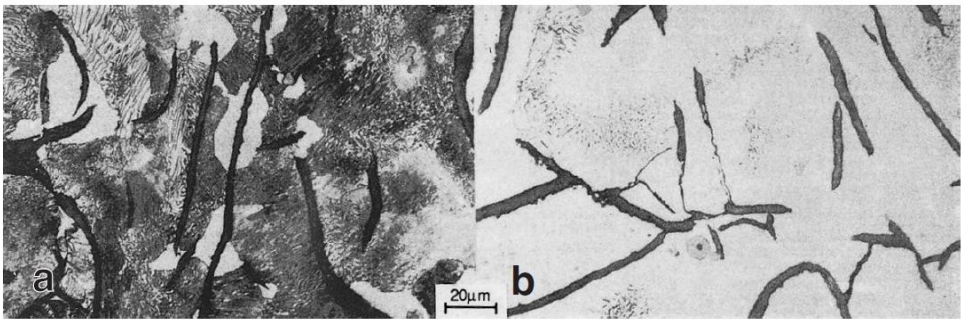


Figura 13.8- a) Microestrutura do ferro fundido cinzento após a solidificação. B) Microestrutura ferrita + grafita produzida pelo recozimento de ferritização a 760ºC/1h . Fonte: [2].

Recozimento pleno

O recozimento pleno ocorre numa faixa de temperatura entre 780ºC e 900ºC (Figura 13.7), acima da faixa de temperaturas críticas, e é recomendado quando o ferro fundido apresenta elementos de liga em teores mais elevados, visando a eliminação de pequenas quantidades de

carbonetos dispersos. O tempo de permanência na temperatura de recozimento é de 1h para cada 25mm de espessura da peça e o resfriamento deve ser lento para que ocorra simultaneamente o alívio de tensões durante o recozimento. Usualmente, o resfriamento é no forno (taxa de ≈55ºC/h) até a temperatura de 315ºC, seguido de resfriamento ao ar calmo até a temperatura ambiente [3,7,13].

Após o recozimento pleno, o ferro fundido cinzento pode apresentar uma microestrutura estável, com grafita lamelar uniformemente distribuída e matriz ferrítica, perlítica grosseira ou ferrítico-perlítica, a depender da sua composição química. Durante o aquecimento, parte ou toda a cementita é dissolvida, e o resfriamento lento no forno promove a transformação da austenita em ferrita e/ou perlita com lamelas relativamente grosseiras. Essa estrutura resulta na eliminação de carbonetos grosseiros residuais, contribui para o alívio de tensões internas provenientes da solidificação e melhora da estabilidade dimensional e a usinabilidade do material. A Figura 13.9 apresenta um exemplo de uma microestrutura de um ferro fundido cinzento (3,35C-0,25Cr-2,75Si-0,65Cu-0,70Mn; % em peso) submetido a um recozimento pleno, sendo possível observar a estrutura constituída por veios de grafita, ferrita e perlita grosseira.

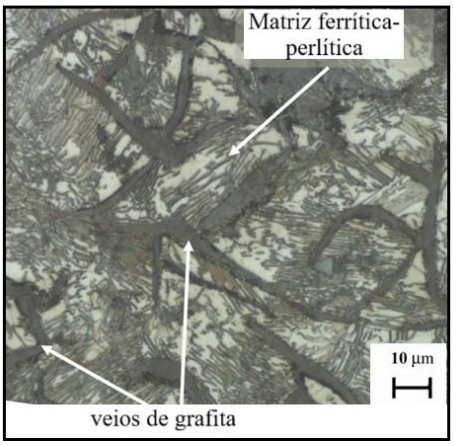


Figura 13.9- Microestrutura de um ferro fundido cinzento (3,35%C-0,25%Cr-2,75%Si-0,65%Cu-0,70%Mn) submetido a um recozimento pleno. Fonte: Adaptada de [14].

Recozimento grafitizante

O recozimento grafitizante destina-se a ferros fundidos que apresentam carbonetos maciços (muito carbono combinado na forma de cementita, como ocorre no ferro fundido mesclado, que é uma mistura dos ferros fundidos branco e cinzento). A faixa de temperatura recomendada está entre 900ºC e 950ºC (Figura 13.7). O tempo de permanência na temperatura de recozimento varia de 1 a 3h, mais 1h para cada 25mm de espessura da peça. Cuidado especial deve ser

tomado quanto ao percentual de fósforo na liga, pois o eutético de fósforo pode fundir-se nestas temperaturas [3,7].

A taxa de resfriamento durante o recozimento grafitizante de ferros fundidos cinzentos deve ser adaptada à aplicação final do material. Se o objetivo principal do recozimento grafitizante for converter os carbonetos maciços, retendo máxima resistência à tração e ao desgaste, a peça deve ser resfriada ao ar até a temperatura de ≈540ºC, promovendo a formação de uma matriz perlítica. Por outro lado, caso a máxima usinabilidade seja o propósito, o resfriamento deve ocorrer no forno até a temperatura de 540ºC, para promover a formação da matriz ferrítica. Em ambos os exemplos, o resfriamento da peça de 540 até 290ºC não deve exceder a 110ºC/h para minimizar as tensões residuais [2,7].

c) Normalização

O tratamento térmico de normalização é aplicado ao ferro fundido cinzento visando aumentar a resistência à tração e a dureza ou com o objetivo de restaurar as propriedades do estado bruto de solidificação, cuja estrutura tenha sido alterada por outro processo de aquecimento, tais como: grafitização ou pré-aquecimento e aquecimento posterior associados com soldagem de reparo. A faixa de temperaturas de normalização é de 885 a 925ºC (acima da faixa de temperaturas críticas), com um tempo de permanência na temperatura de normalização de 1h para cada 25mm de espessura da peça. O resfriamento a partir da temperatura de normalização é ao ar calmo [7].

A resistência à tração e a dureza de peças fundidas de ferro cinzento normalizadas dependem do teor de carbono combinado, do espaçamento interlamelar da perlita e da morfologia da grafita. A normalização produz uma matriz de perlita fina (Figura 13.10), cuja espaçamento interlamelar depende da temperatura máxima de normalização e dos teores de elementos de liga. Para ferros fundidos cinzentos sem elementos de liga, a normalização produz estruturas mais macias do que o material fundido, independentemente da temperatura utilizada. No entanto, para ferros fundidos com elementos de liga, uma estrutura normalizada mais dura e resistente é produzida com uma maior temperatura de normalização [15,16].

d) Têmpera e revenimento

O tratamento térmico de têmpera é aplicado ao ferro fundido cinzento com o objetivo de aumentar a sua dureza e a sua resistência ao desgaste. Após a têmpera e revenimento, o ferro fundido cinzento apresenta uma resistência ao desgaste aproximadamente cinco vezes maior do que o ferro fundido cinzento perlítico [7].

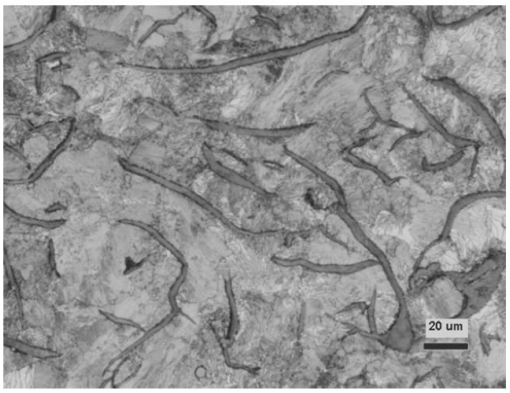


Figura 13.10- Microestrutura de um ferro fundido cinzento com matriz perlítica fina na condição normalizado. Fonte: [16].

Os altos teores de C e Si da matriz austenítica do ferro fundido cinzento, frequentemente contendo Mn e outros elementos de liga, fornecem à liga uma temperabilidade relativamente alta e, portanto, a têmpera em ar, óleo ou solução polimérica é usualmente empregada. O endurecimento total (de toda a peça) nem sempre é praticável, devido ao tamanho, geometria complexa ou grande diferença de espessura das seções da peça.

A temperatura de austenitização do ferro fundido cinzento depende principalmente do teor de Si. Embora o Si aumente a temperabilidade, ele também eleva as temperaturas críticas e reduz a solubilidade do C na austenita. O ferro fundido cinzento sem elementos de liga e com alto teor de Si requer maiores temperaturas de austenitização.

Os ferros fundidos cinzentos com matriz inteiramente perlítica respondem melhor à têmpera do que os de matriz ferrítica, pois o carbono está disperso na matriz perlítica na forma combinada, exigindo tempos menores de encharque para a sua dissolução completa na austenita.

O ciclo térmico para a realização do tratamento térmico de têmpera do ferro fundido cinzento envolve o aquecimento a uma taxa de ≈100ºC/h, para minimizar as tensões residuais e a possibilidade de formação de trincas, até uma temperatura de austenitização entre 860 e 870ºC (25 a 65ºC acima da temperatura crítica superior), com um tempo de permanência de 20 a 60min para cada 25mm de espessura da seção da peça [17]. O resfriamento da temperatura de austenitização (têmpera) é usualmente em óleo ou ar, podendo também ser feito em solução polimérica adequada, sendo que o resfriamento ao ar é empregado quando o ferro fundido cinzento tem maiores teores de elementos de liga. Após o resfriamento, as peças devem ser imediatamente submetidas ao tratamento térmico de revenimento antes que a temperatura fique abaixo de 150ºC.

Na Figura 13.11 é mostrada a microestrutura de um ferro fundido cinzento, com matriz

inicialmente perlítica, submetido ao tratamento de têmpera para a formação da estrutura martensítica.

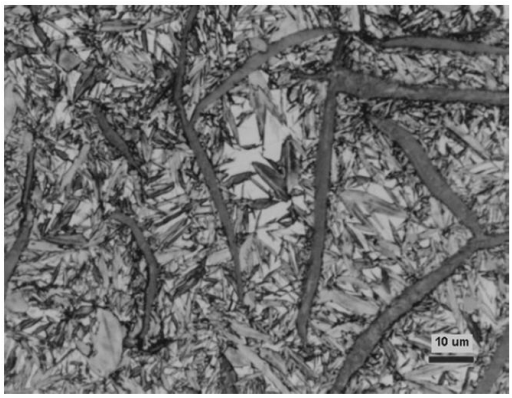


Figura 13.11- Microestrutura de um ferro fundido cinzento com matriz martensítica na condição temperado. Fonte: [16].

O tratamento térmico de revenimento é realizado a temperaturas entre 120°C e 600°C, dependendo da dureza final desejada. Esse processo é conduzido por intervalos de tempo reduzidos, geralmente respeitando o critério de 1 hora para cada 25 mm de espessura da seção da peça. O resfriamento da temperatura de revenimento deve ser lento para evitar a geração de tensões residuais. Por exemplo, quando se deseja produzir o ferro fundido cinzento com máxima dureza, recomenda-se a temperatura de revenimento de 200ºC por 1h com resfriamento ao ar e, quando o objetivo é obter uma melhor tenacidade, recomenda-se a temperatura de revenimento de 400ºC por 1h com resfriamento ao ar.

e) Martêmpera e austêmpera

Os processos de martêmpera e austêmpera são aplicados principalmente em peças de ferro fundido cinzento com geometria complexa. A temperatura de austenitização deve estar acima da temperatura crítica superior, entre 840 e 900ºC.

Na **martêmpera**, o processo começa com o controle preciso do resfriamento da peça, que pode ser realizado em óleo, banho de sais fundido ou de chumbo fundido. Esse resfriamento é interrompido a uma temperatura acima da temperatura de início de formação da martensita (M_S), mantendo-se a peça nessa temperatura por tempo suficiente para homogeneização da temperatura da peça. Após essa etapa, segue-se um resfriamento lento através da região de transformação martensítica. Para o ferro fundido cinzento sem elementos de liga a temperatura de martêmpera está na faixa de 200 a 260ºC [3,7]. O tratamento subsequente de revenimento é realizado a fim de ajustar a dureza e as propriedades mecânicas da peça conforme os requisitos de aplicação.

A **austêmpera** do ferro fundido cinzento é um processo de transformação isotérmica da austenita em bainita. A microestrutura final consiste em lamelas de grafita em matriz bainítica, com frações de austenita retida (Figura 13.12). O processo envolve a austenitização da peça, seguida de um rápido resfriamento em um banho à temperatura entre 250 e 425°C, mantendo-se a peça nessa temperatura até que a transformação seja completada (de acordo com o diagrama de TRC do ferro fundido cinzento). Esse tratamento proporciona uma combinação equilibrada de dureza e tenacidade, tornando o ferro fundido cinzento austemperado adequado para aplicações que exigem alta resistência ao impacto e à fadiga. Quando o objetivo principal da austêmpera é obter alta dureza e elevada resistência ao desgaste, a temperatura do banho é usualmente mantida entre 230 e 290ºC [2].

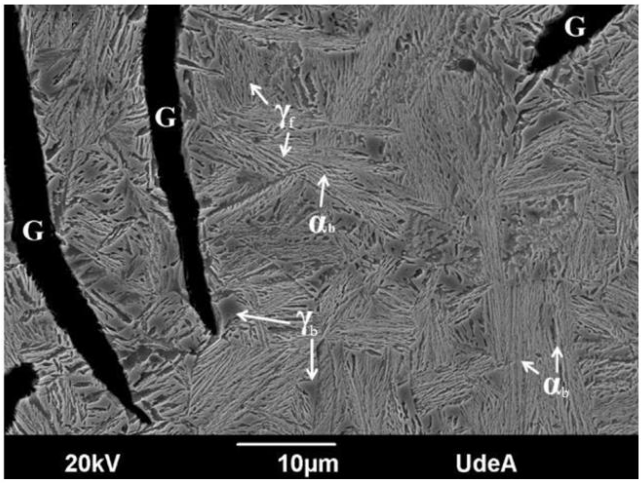


Figura 13.12- Microestrutura de um ferro fundido cinzento austemperado a 360ºC por 1h. G – grafita; γ_f – austenita retida em filmes; γ_b – austenita retida em blocos; α_b – bainita. Microscopia eletrônica de varredura. Fonte: [18].

f) Têmpera superficial

As técnicas mais comuns de têmpera superficial aplicadas ao ferro fundido cinzento incluem o aquecimento por chama e o aquecimento por indução eletromagnética. Ambas as técnicas oferecem benefícios significativos, permitindo a modificação localizada das propriedades mecânicas sem alterar a microestrutura do núcleo da peça.

Recomenda-se aplicar a técnica de têmpera superficial com aquecimento por chama ao ferro fundido cinzento quando o teor de carbono combinado está entre 0,5 e 0,7%. Como o silício favorece a formação de grafita (reduz o carbono combinado), seu teor deve estar abaixo de 2,4%. No aquecimento por indução eletromagnética, uma quantidade mínima de carbono combinado como perlita, variando de 0,4 a 0,5%, é essencial para um endurecimento bem-sucedido [3].

13.3.2 Tratamentos térmicos dos ferros fundidos dúcteis

Os ferros fundidos dúcteis, também conhecidos como ferros fundidos nodulares ou esferoidais, são submetidos a tratamentos térmicos com o objetivo de desenvolver microestruturas da matriz e propriedades mecânicas associadas que não podem ser obtidas apenas pela solidificação, ou seja, na condição como fundido.

A microestrutura do ferro fundido dúctil é caracterizada pela presença de carbono livre na forma de grafita com morfologia esferoidal ou nodular, em contraste com as lamelas presentes no ferro fundido cinzento. A formação dessa grafita esferoidal é promovida pela adição controlada de certos elementos químicos, como Mg, Ca, Ce e outros elementos pertencentes ao grupo das terras raras. Os principais agentes nodulizantes utilizados contêm Mg, geralmente introduzido na forma de ferroligas, tipicamente ligas Fe-Si-Mg, com teores de Mg variando entre 3% e 12% em peso. Após a adição, os teores residuais desejáveis de Mg no ferro fundido dúctil situam-se entre 0,03% e 0,05% em peso. Valores residuais de Mg inferiores a esse intervalo resultam em esferoidização insuficiente, ou seja, em uma baixa razão entre a fração volumétrica de grafita esferoidal e a grafita total presente na matriz. Por outro lado, teores excessivos de Mg podem favorecer a formação de carbonetos indesejáveis, comprometendo as propriedades do material [15,19].

A composição química típica do ferro fundido dúctil é semelhante ao ferro fundido cinzento e contém: 3,0-4,0C; 1,8-2,8Si; 0,1-1,0Mn; 0,01-0,03S; 0,01-0,1P (% em peso) [17].

Os tratamentos térmicos usualmente aplicados aos ferros fundidos dúcteis são: recozimento para alívio de tensões, recozimento para produzir uma matriz ferrítica (ou ferritização), normalização para produzir uma matriz perlítica, têmpera e revenimento para aumentar a dureza, austêmpera para produzir uma matriz constituída por ferrita bainítica e têmpera superficial.

Na Figura 13.13 é mostrado o diagrama TRC de um ferro fundido dúctil e as curvas de resfriamento correspondentes ao resfriamento dentro do forno (recozimento pleno), resfriamento ao ar (normalização) e têmpera. As correspondentes microestruturas são mostradas na Figura 13.14, em que o recozimento pleno resulta em uma microestrutura com matriz ferrítica (Figura 13.14a), a normalização resulta em uma matriz perlítica (Figura 13.14b) e a têmpera resulta em uma matriz martensítica com um pouco de austenita retida (Figura 13.14c).

Na Figura 13.15 é mostrada a microestrutura do ferro fundido dúctil de matriz ferrítica-perlítica que se forma em decorrência de resfriamento desigual durante a solidificação. Observa-se que a matriz consiste em halos de ferrita envolvendo os nódulos de grafita (estrutura

denominada de "olho de boi").

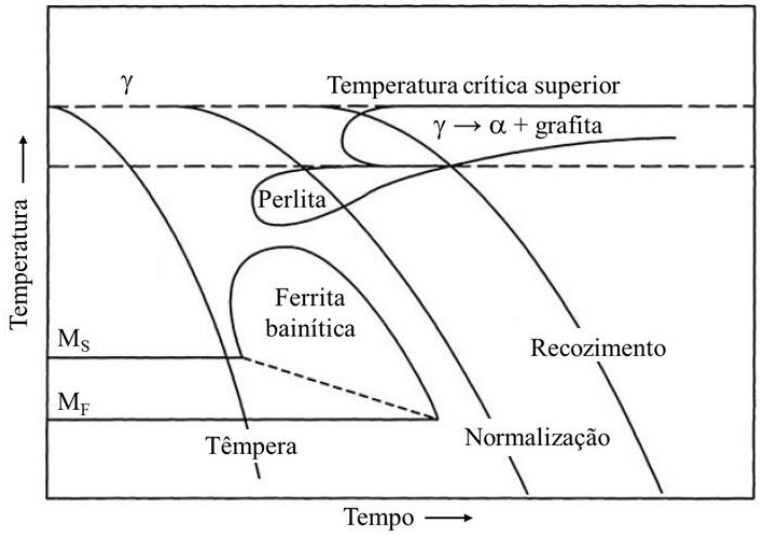


Figura 13.13- Diagrama TRC mostrando as curvas de resfriamento referentes ao recozimento, normalização e têmpera de um ferro fundido dúctil. Fonte: adaptada de [20].

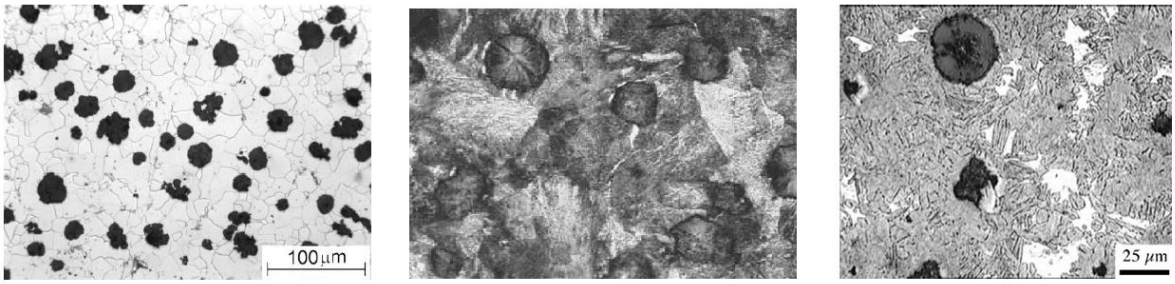


Figura 13.14 Microestruturas de um ferro fundido dúctil submetido a tratamentos térmicos de: a) Recozimento - matriz ferrítica. Fonte [21]. b) Normalização - matriz perlítica. Fonte: [22]. c) Têmpera - matriz martensítica. Fonte: [23].

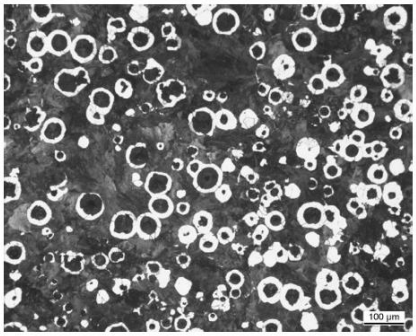


Figura 13.15- Microestrutura do ferro fundido dúctil com matriz ferrítica-perlítica: halos de ferrita (branco) em torno dos nódulos de grafita (contraste preto) e restante da matriz perlítica (cinza escuro). Fonte: [24].

As faixas de limite de resistência à tração e de alongamento percentual, obtidas com diferentes tipos de tratamentos térmicos aplicados aos ferros fundidos dúcteis, são mostradas na Figura 13.16. Além das propriedades mecânicas, o ferro fundido dúctil destaca-se por sua boa usinabilidade e alta resistência ao desgaste. Essas propriedades tornam o ferro fundido

dúctil amplamente aplicado na fabricação de componentes como virabrequins, mangas de eixos, anéis de pistão e rodas dentadas, entre outros.

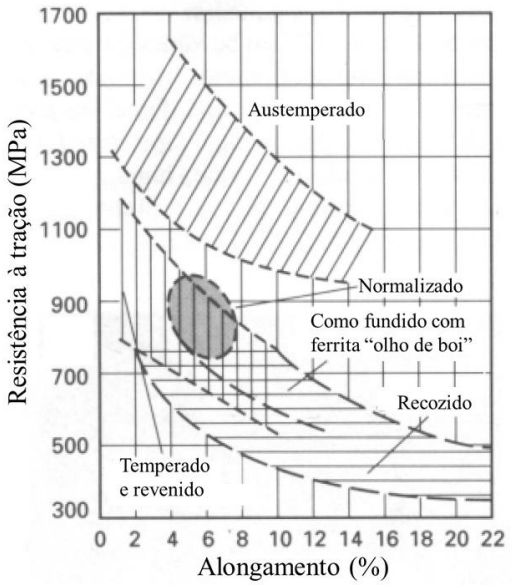


Figura 13.16- Faixa de valores de resistência à tração (limite de resistência) e de alongamento em função dos diferentes tratamentos térmicos aplicados aos ferros fundidos dúcteis. Fonte: adaptada de [2].

A descamação (oxidação severa) e descarbonetação da superfície do ferro fundido dúctil ocorrerão rapidamente a temperaturas acima de 650ºC e para evitar que isso aconteça deve-se utilizar atmosferas protetivas durante o processo de austenitização. Vários tipos de atmosferas protetivas podem ser usados, tais como: gás endotérmico (N_2 + CO + H_2) e nitrogênio. Nem todos os processos de tratamento térmico do ferro fundido dúctil requerem uma atmosfera controlada para a austenitização; peças podem ser austenitizadas em sais fundidos como parte do processo de austêmpera. Além disso, o recozimento subcrítico pode ser realizado sem uma atmosfera protetiva [20].

a) Recozimento para alívio de tensões

O recozimento para alívio de tensões é aplicado ao ferro fundido dúctil quando não há necessidade de outros tratamentos térmicos e é realizado de acordo com a seguinte faixa de temperaturas: 510 a 565ºC para os ferros fundidos dúcteis sem elementos de liga, 565 a 590ºC para os ferros fundidos dúcteis com baixo teor de elementos de liga, 590 a 650ºC para os ferros fundidos dúcteis com altos teores de elementos de liga e 620 a 675ºC para os ferros fundidos dúcteis do tipo austenítico. O tempo de permanência na temperatura de recozimento é de 1h + 1h para cada 25mm de espessura da peça e o resfriamento das peças deve ser no interior do forno até 290ºC, podendo depois serem resfriadas ao ar [2].

b) Recozimento pleno e recozimento de ferritização

Os tratamentos térmicos de recozimento aplicados aos ferros fundidos dúcteis são amplamente utilizados quando se busca máxima ductilidade e boa usinabilidade. Este processo visa transformar a microestrutura do material em uma matriz predominantemente ferrítica, com o excesso de carbono segregando-se nos nódulos de grafita (Figura 13.4a). As práticas recomendadas para o recozimento dos ferros fundidos dúcteis são dadas abaixo para diferentes teores de elementos de liga e para ligas com ou sem carbonetos eutéticos [2,20].

- ✓ *Recozimento pleno* para ferros fundidos dúcteis sem elementos de liga, com 2 a 3% de Si e sem carbonetos eutéticos: aquecer na faixa de temperatura entre 870 e 900ºC e manter por 1h para cada 25mm de espessura da peça. Resfriamento no forno a uma taxa de ≈55ºC/h até a temperatura de 345ºC, seguido de resfriamento ao ar.
- ✓ *Recozimento pleno* para ferros fundidos dúcteis com carbonetos eutéticos: aquecer na faixa de temperatura entre 900 e 925ºC e manter no mínimo por 2h. Resfriamento no forno a uma taxa de ≈110ºC/h até a temperatura de 700ºC e manter nessa temperatura por 2h. A seguir, resfriamento no forno a uma taxa de ≈55ºC/h até a temperatura de 345ºC, seguido de resfriamento ao ar.
- ✓ *Recozimento subcrítico ou de ferritização* para ferros fundidos dúcteis para converter perlita em ferrita: aquecer na faixa de temperatura entre 705 e 720ºC e manter por 1h para cada 25mm de espessura da peça. Resfriamento no forno a uma taxa de ≈55ºC/h até a temperatura de 345ºC, seguido de resfriamento ao ar.

c) Normalização

O tratamento térmico de normalização aplicado aos ferros fundidos dúcteis envolve as etapas de austenitização e resfriamento ao ar. O propósito desse tratamento é dissolver os carbonetos, desenvolver uma microestrutura mais uniforme, aumentar a resistência mecânica e a dureza, embora ocorra uma redução da ductilidade.

No tratamento de normalização, o ferro fundido dúctil é aquecido para uma temperatura entre 870ºC e 940ºC e é mantido na temperatura por 1h para cada 25mm de espessura da peça, seguido de resfriamento ao ar. Esse tratamento é algumas vezes seguido de um reaquecimento na faixa de temperatura de 425 a 650ºC, com um tempo de permanência da peça na temperatura de1h para cada 25mm de espessura, com o objetivo de ajustar a dureza ao valor desejado, bem como aliviar as tensões residuais que se desenvolvem no resfriamento ao ar [2,20].

A microestrutura formada no processo de normalização do ferro fundido dúctil depende da composição química da liga e da taxa de resfriamento. A normalização geralmente produz uma

estrutura homogênea de perlita fina, ou seja, a microestrutura consiste em nódulos de grafita em matriz perlítica (Figura 3.14b).

d) Têmpera e revenimento

O tratamento térmico de têmpera, aplicado aos ferros fundidos dúcteis comerciais, tem como objetivo aumentar a resistência mecânica e a dureza do material. Para esse processo, é comum utilizar uma temperatura de aquecimento na faixa de 845°C a 925°C para austenitizar o ferro fundido. Após o aquecimento, o resfriamento é realizado usualmente em óleo, que é o meio mais utilizado devido ao seu efeito em minimizar as tensões residuais e as trincas de têmpera. No entanto, para peças com geometria simples, alternativas como água ou salmoura podem ser consideradas, permitindo um resfriamento mais rápido e eficiente [2,20].

As peças de ferro fundido dúctil devem ser revenidas imediatamente após a têmpera para aliviar as tensões residuais. A dureza da amostra após o revenimento depende do valor de dureza após a têmpera, de sua composição química e da temperatura de revenimento, bem como do tempo de revenimento. O tratamento térmico de revenimento é usualmente realizado na faixa de temperatura entre 425 e 600ºC [2,20].

e) Austêmpera

O tratamento térmico de austêmpera de ferros fundidos dúcteis resulta em um material com alta resistência mecânica e boa ductilidade (Figura 13.16). A sequência do processo de austêmpera do ferro fundido dúctil pode ser explicada por meio do diagrama TTT, transformação-tempo-temperatura (Figura 13.17). A liga austenitizada é resfriada em um banho de sal mantido a uma temperatura estável e após um intervalo de tempo nessa temperatura (tempo de austêmpera), a microestrutura resultante consiste em nódulos de grafita em austenita metaestável de alto carbono (γ_H) e, se o tempo de austêmpera for muito longo, ocorrerá a formação de ferrita bainítica ou bainita. Decorrido o tempo de austêmpera, o ferro fundido dúctil austemperado é resfriado até a temperatura ambiente.

A presença de um alto teor de Si no ferro fundido dúctil inibe a formação de cementita e o carbono rejeitado no estágio I da transformação ($\gamma \rightarrow \gamma_H + \alpha$) satura a austenita, reduzindo as temperaturas de início (M_S) e fim (M_F) de formação da martensítica para valores abaixo da temperatura ambiente. Assim, no resfriamento subsequente, a austenita fica estabilizada e não se transforma em martensita. O tempo de austêmpera no estágio I depende da composição química da liga e do tamanho da peça, sendo geralmente na faixa de 1 a 4h. Tempos prolongados

de austêmpera resultam na transformação de γ_H em bainita ($\gamma_H \rightarrow$bainita), que deteriora a ductilidade.

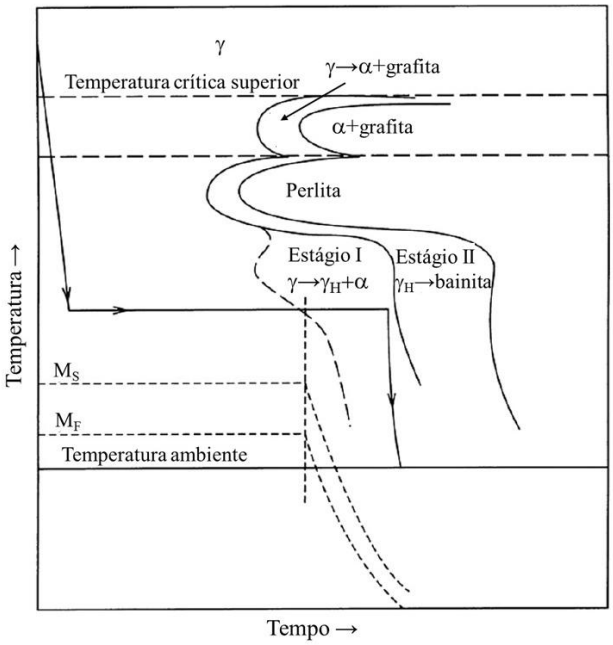


Figura 13.17- Diagrama TTT do ferro fundido dúctil mostrando a sequência do processo de austêmpera. Fonte: adaptada de [20].

O tratamento de austêmpera do ferro fundido dúctil envolve as seguintes etapas [2,3]:

- ✓ austenitização na faixa de temperatura entre 845ºC e 925ºC por um intervalo de tempo adequado para saturar a austenita com carbono (≈2h);
- ✓ rápido resfriamento para um banho de sais mantido na faixa de temperatura entre 230 e 400ºC (acima de M_S), evitando a formação de perlita;
- ✓ austêmpera por um intervalo de tempo adequado (usualmente de 1 a 4h) para formar uma matriz constituída de austenita rica em carbono e ferrita bainítica;
- ✓ resfriamento até a temperatura ambiente decorrido o tempo de austêmpera.

As propriedades mecânicas do ferro fundido dúctil austemperado podem variar em função da temperatura de austêmpera. Uma menor temperatura de austêmpera (260ºC) produz uma microestrutura acicular mais refinada (Figura 13.18a) e uma maior temperatura de austêmpera (370ºC) resulta em uma microestrutura mais grosseira (Figura 13.18b).

Na Figura 13.19 são mostradas as propriedades mecânicas de um ferro fundido dúctil austemperado em diferentes temperaturas. Observa-se que uma menor temperatura de austêmpera resulta no aumento da dureza, dos limites de resistência e de escoamento à tração, bem como na diminuição da ductilidade.

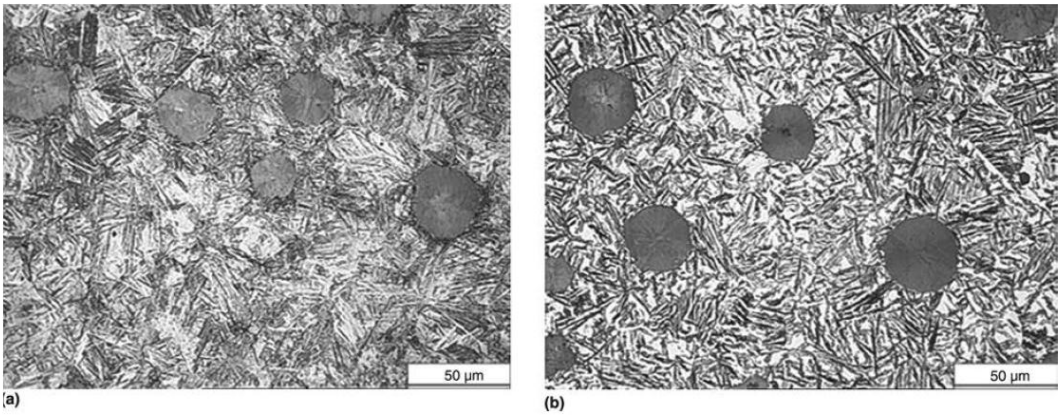


Figura 13.18- Microestruturas de um ferro fundido dúctil austemperado em diferentes temperaturas: a) 260ºC, com limite de resistência de 1585MPa, limite de escoamento de 1380MPa, alongamento de 3% e dureza Brinell de 475; b) 370ºC, com limite de resistência de 1035MPa, limite de escoamento de 825MPa, alongamento de 11% e dureza Brinell de 321. Fonte: [20].

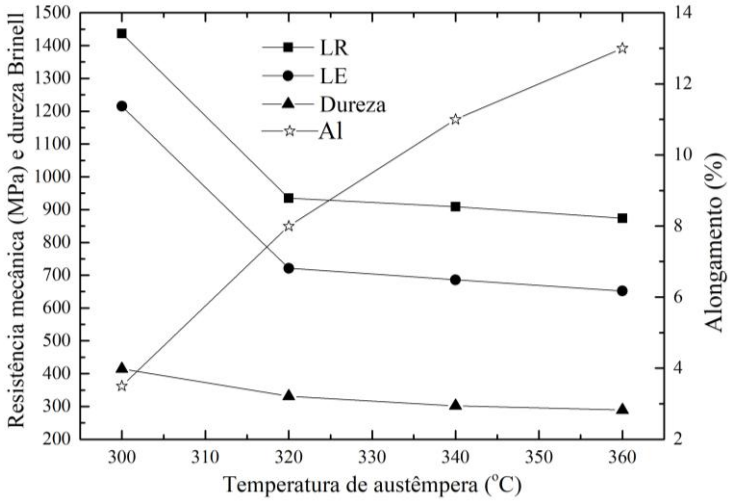


Figura 13.19- Efeito da temperatura de austêmpera sobre as propriedades mecânicas do ferro fundido dúctil (3,68C-2,54Si-0,19Mn-0,038P-0,001S-0,045Mg-0,61Cu-0,25Mo-0,82Ni; % em peso). LR - limite de resistência; LE - limite de escoamento; Al - alongamento. Na condição como fundido: LR=745MPa, LE=547MPa, dureza Brinell=255 e Al=7%. Fonte: dados de [25].

f) Têmpera superficial

Os ferros fundidos dúcteis podem ser endurecidos superficialmente pelo processo de têmpera superficial, utilizando as técnicas de aquecimento por chama, indução eletromagnética ou laser, sendo a resposta a essas técnicas mais eficaz se a matriz da liga for perlítica, pois as distâncias para a difusão do carbono são menores. A temperatura de aquecimento está na faixa de 845 a 900ºC e os valores de dureza da superfície variam de 35 a 62 Rockwell C, dependendo matriz ser totalmente ferrítica ou majoritariamente perlítica. Os valores de dureza final dependem de vários fatores, tais como: temperatura e tempo de aquecimento, teor de carbono dissolvido na austenita, tamanho de peça e taxa de resfriamento. Os meios de resfriamento mais

utilizados são o óleo ou solução polimérica [3,20].

13.3.3 Tratamentos térmicos dos ferros fundidos de grafita compactada

O ferro fundido de grafita compactada ou de grafita vermicular é um produto intermediário entre o ferro fundido cinzento e o ferro fundido dúctil. As partículas de grafita em formato vermicular (Figura 13.4c-d) nesse ferro fundido são alongadas e interconectadas (semelhante à morfologia da grafita lamelar no ferro fundido cinzento), proporcionando boa condutividade térmica e amortecimento de vibrações, e possuem bordas arredondadas (semelhantes à estrutura de grafita esferoidal do ferro fundido dúctil), proporcionando boa resistência mecânica e à fadiga.

O ferro fundido de grafita compactada apresenta resistência à tração, rigidez, ductilidade, acabamento superficial, vida útil em fadiga, durabilidade, resistência ao impacto, desempenho em altas temperaturas e resistência ao desgaste superiores às do ferro fundido cinzento. Em relação ao ferro fundido dúctil, destaca-se por sua melhor fundibilidade, usinabilidade, estabilidade dimensional e, em alguns casos, maior capacidade de amortecimento e condutividade térmica. A Tabela 13.2 apresenta algumas propriedades dos ferros fundidos cinzento, dúctil e de grafita compactada, todos com matriz perlítica, sendo possível observar que o ferro fundido de grafita compactada exibe valores intermediários para diversas propriedades, em comparação aos valores observados nos ferros fundidos cinzento e dúctil.

Tabela 13.2- Propriedades típicas dos ferros fundidos cinzento, dúctil e de grafita compactada, com matriz perlítica [26].

Propriedade	FF cinzento	FF de grafita compactada	FF dúctil
Resistência à tração (MPa)	250	450	750
Módulo de elasticidade (GPa)	105	145	160
Alongamento (%)	0	1,5	5
Condutividade térmica (W/mK)	48	37	28
Capacidade relativa de amortecimento	1	0,35	0,22
Dureza Brinell	179-202	217-241	217-225

A combinação de propriedades físicas e mecânicas torna os ferros fundidos de grafita compactada uma escolha ideal para diversas aplicações industriais. Sua maior resistência ao trincamento, em comparação aos ferros fundidos cinzentos, e melhor resistência à distorção, em relação aos ferros fundidos dúcteis, os tornam especialmente adequados para o uso em lingoteiras. Além disso, suas boas propriedades em altas temperaturas justificam sua aplicação em componentes como cabeçotes de cilindro, coletores de escape, tambores de freio, discos e anéis de pistão [27].

As faixas de teores de C e Si nos ferros fundidos de grafita compactada variam de 3,0% a 3,8% e 1,0% a 3,5%, respectivamente. É importante que o carbono equivalente seja escolhido em função da espessura da seção da peça, pois um valor excessivo resulta na tendência de coquilhamento (formação de carbono combinado). O teor de Mn pode variar de 0,1% a 0,6%, dependendo da microestrutura desejada: matriz ferrítica ou perlítica. O teor de P é mantido abaixo de 0,06% e o teor de S deve ser menor do que 0,025% [4].

Similar ao ferro fundido dúctil, o ferro fundido de grafita compactada é produzido pela adição de um ou mais dos seguintes elementos: agentes esferoidizantes (Mg e/ou terras raras: Ce, La etc.) e agentes anti-esferoidizantes (Ti ou Al). A quantidade de Mg deve ser tal que resulte um teor residual desse elemento de 50 a 600ppm, na presença de 0,15 a 0,50% de Ti e de 10 a 150ppm de terras raras, como o Ce [4,6]. O processo produtivo otimizado do ferro fundido de grafita compactada deve garantir que a grafita em lamelas esteja ausente e que a fração volumétrica da grafita esferoidal não exceda 20%, ou seja, deve haver pelo menos 80% de grafita compactada eutética.

Os ferros fundidos de grafita compactada usualmente não são submetidos a tratamentos térmicos, sendo utilizados na condição como fundido.

13.3.4 Tratamentos térmicos dos ferros fundidos brancos

O ferro fundido branco é uma liga em que praticamente todo o carbono está na forma combinada de carboneto de ferro (Fe_3C – cementita) e apresenta uma superfície de fratura esbranquiçada e brilhante, consequência da presença maciça de cementita, um composto duro e frágil. A microestrutura típica do ferro fundido branco é predominantemente composta de cementita, ledeburita e perlita, resultante de uma solidificação rápida que impede a formação de grafita livre, como descrita no capítulo 3 deste livro, item 3.1.5.b. Essa microestrutura confere ao material alta dureza, resistência ao desgaste abrasivo e elevada fragilidade, tornando-o indicado para aplicações onde a resistência ao desgaste é mais crítica do que a ductilidade, como em equipamentos de mineração, cilindros de laminação, moinhos e revestimentos.

A composição química dos ferros fundidos é usualmente hipoeutética e contém: 2,5-3,5C; 0,4-1,5Si; 0,4-0,6Mn; 0,1-0,4P; 0,15S (% em peso) [28]. Além da composição química ajustada, a taxa de resfriamento é um fator importante na produção do ferro fundido branco. Usualmente, utiliza-se o sistema de coquilhamento, que se refere a um processo de solidificação controlada em moldes metálicos, também chamados de coquilhas, que promovem altas taxas de resfriamento. Esse resfriamento rápido inibe a nucleação e crescimento da grafita e o carbono fica retido na forma combinada.

Em peças de grande espessura, é comum a formação de uma camada superficial de ferro fundido branco, seguida por um núcleo de ferro fundido cinzento. Esse fenômeno ocorre devido ao gradiente na taxa de resfriamento ao longo da espessura da peça durante a solidificação, resultando em um material conhecido como ferro fundido mesclado. Tal ocorrência é típica em fundições cujos moldes promovem um resfriamento mais rápido nas regiões externas da peça.

Apesar de suas vantagens quanto à dureza e resistência ao desgaste, o ferro fundido branco possui baixa tenacidade e dificuldade de usinagem, o que limita seu uso em peças sujeitas a impacto ou flexão. As propriedades mecânicas típicas dos ferros fundidos brancos são: dureza Brinell de 375 a 600 (≈40 a 60 Rockwell C), resistência à tração de 135 a 480MPa e limite de resistência à compressão de 1380 a 1725MPa [28]. Esse tipo de material, devido às suas propriedades específicas de dureza e resistência ao desgaste, serve como matéria-prima para o tratamento térmico subsequente de **recozimento de maleabilização**, onde se busca melhorar a ductilidade e diminuir a fragilidade, resultando no ferro fundido maleável.

Os ferros fundidos brancos podem ser submetidos ao tratamento térmico de recozimento para alívio de tensões residuais, que são geradas por gradientes térmicos durante o resfriamento (diferentes regiões da peça resfriam a taxas diferentes) e restrições geométricas do molde durante a contração térmica. Os parâmetros do processo são: - temperatura entre 500°C e 550°C, inferior à temperatura crítica inferior; o tempo de permanência varia conforme a espessura da peça, geralmente entre 2 e 6h; - aquecimento e resfriamento devem ser lentos (50°C/h a 100°C/h), para evitar geração de novas tensões térmicas.

13.3.5 Tratamentos térmicos dos ferros fundidos maleáveis

O ferro fundido maleável é um tipo de ferro fundido que, por meio de um tratamento térmico de recozimento específico denominado maleabilização, adquire características mecânicas superiores às dos ferros fundidos comuns, como maior ductilidade, tenacidade e resistência ao impacto. Ele é produzido a partir de um ferro fundido branco com composição química apropriada (2,2-2,9C; 0,9-1,9Si; 0,2-0,6Mn; 0,02-0,2P; 0,02-0,2S; % em peso), em que a razão entre os teores de carbono e silício deve ser controlada a fim de evitar a formação de grafita diretamente da fundição.

No processo de maleabilização, a cementita metaestável presente na estrutura do ferro fundido branco é decomposta em carbono revenido ("*temper carbon*") e ferro ($Fe_3C \rightarrow 3Fe+C$). A grafita aparece na forma de aglomerados arredondados dispersos na matriz, que pode ser ferrítica, perlítica ou ferrítica-perlítica, dependendo da composição química e do tipo de recozimento empregado (Figura 13.20).

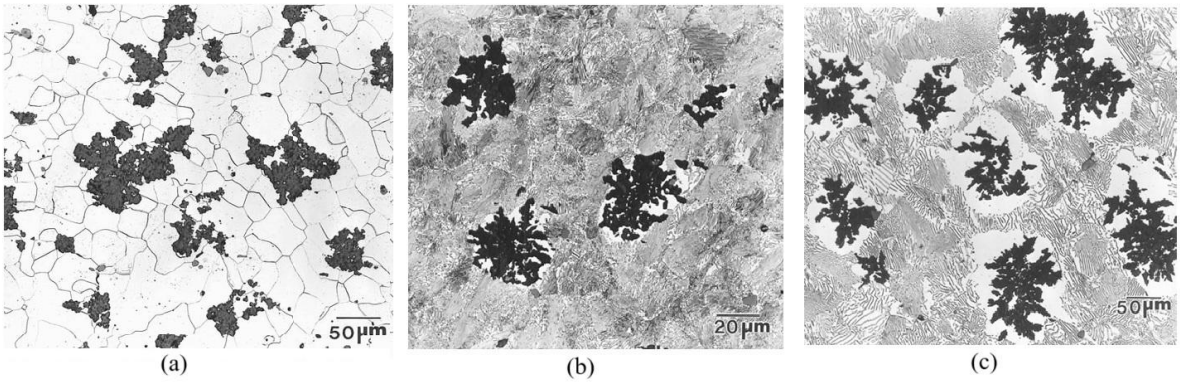


Figura 13.20- Micrografias de um ferro fundido maleável mostrando a microestrutura com carbono revenido (cor escura) em matriz de: a) ferrita; b) perlita; c) ferrita (no entorno do carbono revenido) e perlita. Fonte: [29].

As propriedades mecânicas do ferro fundido maleável variam de acordo com a microestrutura final, mas em geral, essa liga apresenta: - maior ductilidade com alongamento de 5 a 15% (no caso de matriz ferrítica); - resistência à tração na faixa de 350 a 700MPa; - boa usinabilidade; - boa resistência ao desgaste e à fadiga, especialmente com matriz perlítica. O ferro fundido maleável é amplamente utilizado na fabricação de componentes que exigem boa resistência mecânica e tenacidade, tais como: peças automotivas (braços de suspensão, suportes, conexões), componentes ferroviários, conexões para tubulações hidráulicas e pneumáticas, assim como peças estruturais.

A maioria dos ferros fundidos maleáveis é produzida por meio do tratamento térmico de recozimento pleno a uma temperatura alta (900 a 970ºC) por intervalos de tempo de até 60h, em atmosfera controlada, para que ocorra a decomposição da cementita em austenita e grafita. A microestrutura final consiste em grafita dentro da matriz de perlita, ferrita ou ferrita + perlita, dependendo da taxa de resfriamento. O ferro fundido maleável produzido por essa técnica é denominado de ferro fundido maleável de núcleo preto. O ferro fundido maleável de núcleo branco é produzido por meio da descarbonetação do ferro fundido branco.

O tratamento térmico de recozimento de maleabilização ocorre em um forno com atmosfera controlada (elimina a descarbonetação) composta de: nitrogênio seco misturado com 1,5% de hidrogênio e 1,5% de CO, com ponto de orvalho dessa mistura entre -40 e -7ºC [27]. Durante o ciclo de recozimento, o carbono que está presente na forma combinada é convertido em grafita e isso ocorre durante o intervalo de tempo de permanência na temperatura de recozimento. O recozimento é parte integrante do processo de fabricação dos ferros fundidos maleáveis.

a) Ferro fundido maleável ferrítico

O tratamento térmico de recozimento para produzir o ferro fundido maleável ferrítico

consiste em duas etapas, cujo ciclo térmico é mostrado esquematicamente na Figura 13.21.

Na primeira etapa de grafitização, ocorre a conversão dos carbonetos primários em carbono revenido (grafita). Nessa etapa, o ferro fundido branco é aquecido até uma temperatura entre 900 e 970ºC, a uma taxa de aquecimento de ≈200ºC/h. O tempo de permanência na temperatura de recozimento varia de 2 a 36h, dependendo da composição química do ferro fundido branco. Por exemplo, maiores intervalos de tempos de permanência são necessários quando o ferro fundido branco tem baixo teor de Si (menor potencial de grafitização) ou quando se emprega uma baixa temperatura de recozimento. Nessa etapa, os carbonetos de ferro dissolvem na matriz austenítica e o excesso de carbono se difunde para nuclear os nódulos de carbono revenido na interface austenita/cementita. As taxas de nucleação e grafitização são aumentadas por maiores teores de Si (Si diminui a solubilidade do C na austenita e aumenta a força motriz para o crescimento da grafita) e C. No entanto, para solidificar o ferro fundido branco, os teores de Si e C devem ser restritos a um certo valor máximo [15,27].

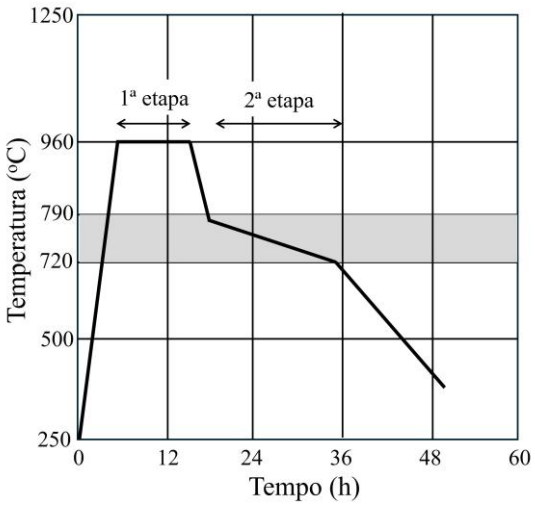


Figura 13.21- Esquema do ciclo térmico de tratamento de recozimento para produzir o ferro fundido maleável ferrítico. Fonte: adaptada de [6].

Na segunda etapa de grafitização, as peças fundidas são resfriadas o mais rápido possível para uma temperatura entre 740 e 760°C, sendo que esse resfriamento apesar de denominado como "rápido" leva de 1 a 6h, dependendo do equipamento utilizado. Em seguida, as peças são resfriadas lentamente dentro da faixa de temperaturas críticas do ferro fundido, a uma taxa de resfriamento de 3 a 10ºC/h [15,27]. Durante esse resfriamento, o carbono restante dissolvido na austenita difunde para os nódulos de carbono revenido formado a uma temperatura mais alta e a austenita se transforma em ferrita. A microestrutura final consiste em nódulos de carbono revenido dispersos na matriz ferrítica (Figura 13.20a).

b) Ferro fundido maleável perlítico

O ferro fundido maleável perlítico é obtido a partir de ferros fundidos brancos hipoeutéticos, cuja microestrutura inicial é composta por cementita (Fe_3C) e perlita, praticamente sem grafita livre. O tratamento térmico visa transformar a cementita metaestável do ferro fundido branco em carbono livre sob a forma de partículas arredondadas, denominadas carbono revenido ou grafita revenida, e simultaneamente ajustar a matriz metálica para o constituinte perlítico.

Na primeira etapa do tratamento térmico destinado a este objetivo, o aquecimento prolongado do ferro fundido branco a aproximadamente 970°C por cerca de 13 horas promove a dissociação controlada da cementita. Durante esse estágio, o carbono se difunde e precipita em forma de nódulos irregulares de grafita, enquanto a matriz torna-se austenítica homogênea. O subsequente resfriamento ao ar permite a transformação da austenita em perlita, resultando em uma matriz predominantemente perlítica, cuja finura depende diretamente da taxa de resfriamento [15].

Quando o resfriamento é lento (ao ar calmo), forma-se uma perlita relativamente grosseira e pode haver desenvolvimento de finas camadas de ferrita ao redor dos nódulos de carbono. Por outro lado, resfriamentos mais rápidos, obtidos por ar forçado, limitam a difusão de carbono da austenita para os nódulos, evitando a formação de ferrita e promovendo uma perlita mais fina e homogênea (Figura 13.20b). A microestrutura final é composta por grafita (carbono revenido) finamente distribuída em uma matriz perlítica densa, sem carbonetos livres, conferindo ao material alta resistência mecânica, dureza moderada e boa resistência ao desgaste, embora com menor ductilidade em comparação ao ferro maleável ferrítico.

Devido a essa combinação de propriedades, o ferro fundido maleável perlítico é amplamente empregado em componentes automotivos e mecânicos que exigem resistência à tração e ao impacto superiores às do ferro fundido cinzento, mas ainda boa usinabilidade, como braços de suspensão, engrenagens, suportes e conexões hidráulicas. A microestrutura considerada ideal é aquela na qual os nódulos de carbono revenido se apresentam refinados, arredondados e uniformemente distribuídos, imersos em uma matriz perlítica de lamelas muito refinadas (pequeno espaçamento interlamelar). Essa morfologia assegura elevada resistência e homogeneidade de propriedades ao longo da peça.

c) Tratamento térmico de têmpera e revenimento

O processo de têmpera é mais adequado ao ferro fundido maleável perlítico e envolve três etapas consecutivas: - recozimento a 970ºC por ≈13h e resfriamento ao ar para reter ≈0,75% de

C na matriz perlítica; - reaustenitização e homogeneização do carbono combinado na matriz a uma temperatura de ≈885ºC por 1h; - resfriamento em óleo agitado na temperatura de 50 a 55ºC. A microestrutura final consiste em nódulos de carbono revenido em matriz martensítica, com dureza Brinell entre 525 e 627 (≈55 a 62 Rockwell C). Temperaturas de austenitização na faixa de 900 a 930ºC resultam em uma austenita mais homogênea e, por consequência, em uma martensita mais uniforme, mas pode resultar em uma grande tendência a distorção ou trincamento. A temperatura de austenitização típica para o ferro fundido maleável perlítico é 885ºC e para o ferrítico é de 900ºC, podendo haver pequenas alterações em funções de variações de composição química [27].

O revenimento, realizado em temperaturas entre 590 e 725°C por pelo menos 2h, é essencial para ajustar as propriedades finais do ferro fundido maleável. Durante esta etapa, a martensita formada na têmpera é convertida em martensita revenida, com o objetivo de aliviar tensões internas e conferir à peça fundida maior tenacidade e ductilidade, mantendo uma alta resistência mecânica. A escolha da temperatura dentro do intervalo especificado, assim como do tempo de tratamento, permite otimizar a combinação de propriedades como dureza, resistência ao impacto e estabilidade dimensional, atendendo aos requisitos específicos de cada aplicação industrial.

Peças de ferro fundido maleável perlítico podem ser submetidos ao tratamento térmico de **martêmpera e revenimento**, visando obter propriedades mecânicas similares às alcançadas por têmpera em óleo e revenimento, tais como: limite de resistência à tração de 860MPa, limite de escoamento de 760MPa e dureza Brinell de 300 (≈32 Rockwell C). Para a martêmpera, o ferro fundido maleável perlítico é austenitizado a uma temperatura na faixa de 880 a 900ºC por 1h, seguido de resfriamento em sal fundido ou banho de óleo mantido à temperatura de ≈200ºC [2,27].

13.3.6 Tratamentos térmicos dos ferros fundidos de alta liga

Os ferros fundidos de alta liga representam uma classe de materiais metálicos que se destacam por suas propriedades superiores em comparação com os ferros fundidos convencionais. Essa superioridade é conferida pela adição intencional de elevados teores de elementos de liga, tais como: Ni, Cr, Mo, Cu e Si, que alteram significativamente a microestrutura e, consequentemente, as propriedades mecânicas, a resistência à corrosão e ao desgaste abrasivo.

A quantidade de elementos de liga adicionada define se um ferro fundido é considerado de alta liga. Geralmente, teores acima de 3% a 5% de um único elemento de liga, ou a soma de

vários elementos que excedam esses valores, são indicativos dessa classificação. Esses materiais são amplamente utilizados em aplicações que exigem alta resistência ao desgaste abrasivo, à corrosão, à oxidação em altas temperaturas e ao impacto, como em componentes de bombas, válvulas, rotores, sistemas de exaustão e equipamentos para indústria química.

O grupo de ferros fundidos de alta liga inclui: - os ferros fundidos grafíticos de alta liga, produzidos nas versões cinzento (grafita lamelar) e dúctil (grafita esferoidal); - os ferros fundidos brancos de alta liga.

Os ferros fundidos grafíticos de alta liga compreendem [2,30]:

- ✓ os ferros fundidos grafíticos austeníticos ligados ao Ni (Ni-Resist) resistentes à corrosão e ao calor (≈18% de Ni, matriz austenítica);
- ✓ ferros fundidos grafíticos de alto Si resistentes ao calor para aplicações a altas temperaturas (≈5% de Si, matriz ferrítica);
- ✓ ferros fundidos grafíticos de alto Si resistentes à corrosão (≈15% de Si, matriz ferrítica).

Os ferros fundidos brancos de alta liga incluem [2,31]:

- ✓ ferros fundidos brancos Ni-Cr, denominados de Ni-Hard, de alta resistência ao desgaste abrasivo, contendo de 3 a 5% de Ni e 1 a 4% de Cr, exceto uma classe que contém de 7 a 11%Cr;
- ✓ ferros fundidos brancos de alto Cr (11 a 30%) resistentes ao desgaste abrasivo e à corrosão.

a) Ferros fundidos grafíticos austeníticos ligados ao Ni

Os ferros fundidos austeníticos ligados ao níquel ou Ni-Resist são produzidos nas versões de ferro fundido cinzento ou ferro fundido dúctil. Eles têm se mostrado úteis em aplicações que exigem resistência à corrosão, resistência ao desgaste e resistência mecânica em altas temperaturas. Além disso, eles têm baixos coeficientes de expansão térmica e são paramagnéticos.

Os ferros fundidos Ni-Resist são amplamente utilizados na indústria química (reatores, válvulas e tubulações), na indústria automobilística (turbocompressores, coletor de escapamento, cabeçotes de cilindros e assentos de válvula) e na indústria naval (bombas, válvulas, hélices e mancais utilizados em ambientes marinhos) [30].

As composições químicas de ferros fundidos austeníticos de grafita lamelar são dadas na Tabela 13.3, bem como a corresponde faixa de dureza Brinell, conforme a norma ASTM A436-84 [32]. Dos 8 tipos de ligas de ferro cinzento austenítico listados, 4 tipos são projetados para serem usados a altas temperaturas (2, 2b, 3 e 5 na Tabela 13.3) e 4 tipos são utilizados em

aplicações que requerem resistência à corrosão (1, 1b, 4 e 6 na Tabela 13.3). Adições de Ni produzem a microestrutura austenítica estável, conferindo boa resistência à corrosão e a temperaturas elevadas. Quando combinadas com Cr e Si, a resistência ao desgaste também é significativamente melhorada, bem como a resistência à oxidação em temperaturas elevadas. A adição de Cu aumenta o efeito de estabilização da austenita juntamente com o Ni e melhora a resistência à corrosão em soluções ácidas suaves.

Tabela 13.3- Composições químicas de ferros fundidos austeníticos de grafita lamelar e as correspondentes durezas Brinell, conforme a norma ASTM A436-84 [32].

Tipo	Composição química (% em peso)						Dureza Brinell
	C_{total} (máx.)	Si	Mn	Ni	Cu	Cr	
1	3,0	1,0-2,8	0,5-1,5	13,5-17,5	5,5-7,5	1,5-2,5	131-183
1b	3,0	1,0-2,8	0,5-1,5	13,5-17,5	5,5-7,5	2,5-3,5	149-212
2	3,0	1,0-2,8	0,5-1,5	18,0-22,0	0,5 máx.	1,5-2,5	118-174
2b	3,0	1,0-2,8	0,5-1,5	18,0-22,0	0,5 máx.	3,0-6,0	171-248
3	2,6	1,0-2,0	0,5-1,5	28,0-32,0	0,5 máx.	2,5-3,5	118-159
4	2,6	5,0-6,0	0,5-1,5	29,0-32,0	0,5 máx.	4,5-5,5	149-212
5	2,4	1,0-2,0	0,5-1,5	34,0-36,0	0,5 máx.	0,1 máx.	99-124
6	3,0	1,5-2,5	0,5-1,5	18,0-22,0	3,5-5,5	1,0-2,0	124-174

As composições químicas de alguns tipos de ferros fundidos austeníticos de grafita esferoidal ou nodular são dadas na Tabela 13.4, bem como as correspondes propriedades mecânicas, conforme a norma ASTM A439-83 [33]. Os ferros fundidos dúcteis austeníticos têm composições químicas similares aos ferros fundidos cinzentos austeníticos. A principal modificação na composição química está na adição de Mg, que induz a formação de grafita esferoidal, conferindo maior ductilidade ao material. Além disso, elementos como Cu são excluídos das composições químicas, pois não são compatíveis com os requisitos necessários para a produção de grafita esferoidal. Os ferros fundidos austeníticos de grafita esferoidal têm alta resistência mecânica e ductilidade, combinadas com as mesmas propriedades mecânicas desejáveis dos ferros fundidos cinzentos austeníticos.

Tabela 13.4- Composições químicas de alguns ferros fundidos austeníticos de grafita esferoidal e as correspondentes propriedades mecânicas, conforme a norma ASTM A439-83 [33].

Tipo	Composição química (% em peso)						Dureza	LR (MPa)	LE (MPa)	Al (%)
	C_{total} (máx.)	Si	Mn	Ni	P (máx.)	Cr	Brinell	mínimo	mínimo	mínimo
D2	3,0	1,5-3,0	0,7-1,25	18,0-22,0	0,08	1,75-2,25	139-202	400	205	8
D2b	3,0	1,5-3,0	0,7-1,25	18,0-22,0	0,08	2,75-4,0	148-211	400	205	7
D3	2,6	1,0-2,8	1,0 máx.	28,0-32,0	0,08	2,5-3,5	139-202	380	205	6
D4	2,6	5,0-6,0	1,0 máx.	28,0-32,0	0,08	4,5-5,5	202-273	415	---	---
D5	2,6	1,0-2,8	1,0 máx.	34,0-36,0	0,08	0,1 máx.	131-185	380	205	20

LR- limite de resistência; LE- limite de escoamento; Al- alongamento em 50mm

As microestruturas típicas do ferro fundido cinzento austenítico e do ferro fundido dúctil

austenítico são mostradas nas Figuras 13.22a e 13.22b, respectivamente. Observa-se áreas de carbonetos dentro da matriz austenítica.

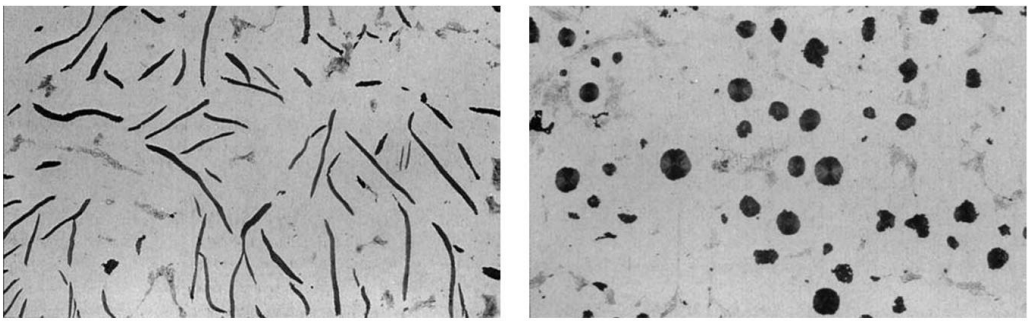


Figura 13.22- Microestruturas típicas do ferro fundido austenítico (Ni-Resist): a) lamelas de grafita e carbonetos na matriz austenítica; b) nódulos de grafita e áreas de carbonetos na matriz austenítica. Fonte: [34].

Tratamentos térmicos dos ferros fundidos dúcteis e cinzentos austeníticos

Os tratamentos térmicos aplicados aos ferros fundidos austeníticos ligados ao níquel são projetados para reduzir tensões residuais e promover a estabilização da microestrutura para uma maior durabilidade. É importante destacar que, apesar das diferenças morfológicas entre a grafita nodular e lamelar, os tratamentos térmicos são essencialmente equivalentes.

Recozimento para alívio de tensões

Para a maioria das aplicações, é recomendado que os ferros fundidos austeníticos sejam submetidos ao tratamento de recozimento para alívio de tensões (tensões internas que surgem no processo de fundição e/ou usinagem), na faixa de temperatura entre 620 e 675ºC, com um tempo de permanência de 1h para cada 25mm de espessura da seção da peça, seguido de resfriamento no forno. O recozimento a 675ºC reduz aproximadamente 95% das tensões residuais, enquanto o alívio de tensões a 480ºC com o mesmo tempo de permanência reduz somente 60% das tensões residuais [2].

Recozimento de esferoidização

Quando peças fundidas são resfriadas sob altas taxas, principalmente aquelas com pequenas espessuras, a formação de carbonetos pode resultar em dureza Brinell superior a 200 HB. Para corrigir isso, o recozimento de esferoidização é aplicado na faixa de temperatura entre 980°C e 1040°C, com um tempo de permanência variável de 0,5 a 5h [2]. Esse tratamento térmico promove o amaciamento da peça ao dissolver ou esferoidizar os carbonetos presentes. Vale destacar que, embora a dureza seja reduzida significativamente, esse processo não compromete

a resistência à corrosão e à abrasão do material, mantendo as propriedades mecânicas necessárias para aplicações posteriores.

Estabilização a alta temperatura

Peças fundidas destinadas a aplicações em altas temperaturas, acima de 480°C, são frequentemente submetidas a um tratamento térmico de estabilização. O tratamento de estabilização aplicado aos ferros fundidos cinzentos austeníticos ligados ao níquel tem como principal objetivo estabilizar a estrutura austenítica em serviço e eliminar a possibilidade de ocorrência de transformações microestruturais indesejáveis que possam ocorrer durante exposições prolongadas a temperaturas elevadas.

O tratamento de estabilização envolve o aquecimento da peça fundida para a temperatura de 760°C, com um tempo de permanência de no mínimo 4h. Alternativamente, pode-se aquecer a peça para uma temperatura de 870°C, com um tempo de permanência de no mínimo 2h. Em ambos os processos, a peça é resfriada no forno da temperatura de aquecimento para 540°C e depois é resfriada ao ar até a temperatura ambiente. Por meio desse tratamento, o excesso de carbono da matriz austenítica e dos carbonetos é removido e a microestrutura é estabilizada, o que evita distorções em serviço. A usinagem final é realizada após o tratamento de estabilização [2].

É importante destacar que durante a solidificação e o subsequente resfriamento após a fundição, a matriz austenítica desses materiais normalmente retém carbono e elementos de liga em solução sólida supersaturada. Além disso, pequenas quantidades de carbonetos secundários (principalmente do tipo M_7C_3 ou $M_{23}C_6$) podem se formar nos contornos de grão, dependendo da composição química e da taxa de resfriamento empregada. Ao submeter o ferro fundido austenítico ao aquecimento controlado entre 760°C e 870°C, ocorre uma série de transformações importantes:

- ✓ redistribuição e precipitação controlada do carbono: o carbono dissolvido na matriz austenítica difunde-se lentamente, reagindo com elementos como Cr, Mo e Nb (quando presentes) para formar carbonetos estáveis e finamente dispersos. Essa precipitação reduz a supersaturação da matriz, evitando precipitações abruptas durante o serviço em altas temperaturas, o que poderia causar distorções dimensionais ou fragilização;
- ✓ estabilização da austenita: a difusão controlada de carbono e de elementos substitucionais, como Ni e Si, resulta em uma austenita mais equilibrada e estável termicamente, menos propensa à transformação parcial em martensita e/ou ferrita durante o resfriamento subsequente ou em operação intermitente. Assim, o tratamento

garante que o ferro fundido mantenha sua estrutura austenítica em toda a faixa de trabalho térmico (até cerca de 800°C);

- ✓ relaxação de tensões e homogeneização da matriz: o patamar prolongado na faixa de temperatura entre 760 e 870°C também permite o alívio de tensões residuais originadas da solidificação e da usinagem, bem como a difusão homogênea dos elementos de liga, prevenindo variações locais de composição que poderiam gerar microzonas ferríticas ou com precipitação de carbonetos;
- ✓ eliminação de carbono excedente e carbonetos instáveis: durante o patamar térmico e o resfriamento lento no forno até cerca de 540°C, carbonetos instáveis são dissolvidos parcialmente, e o carbono liberado é redistribuído ou precipitado de forma mais estável nas interfaces, resultando em redução do potencial de crescimento de carbonetos durante o serviço e maior resistência à fluência e à corrosão em altas temperaturas.

Estabilização dimensional

Este tratamento térmico normalmente se limita a peças fundidas que exigem alta estabilidade dimensional, como as utilizadas em máquinas de precisão ou instrumentos científicos. A estabilização dimensional pode ser realizada por meio do seguinte tratamento térmico [2]:

- aquecer a 870°C e manter por um tempo mínimo de 2h, acrescido de 1 hora para cada 25mm de espessura da seção;
- resfriar no forno, a uma taxa máxima de 50°C/h, até atingir 540°C;
- manter a 540°C por 1 hora para cada 25mm de espessura da seção e, em seguida, resfriar ao ar;
- após a usinagem de desbaste, reaquecimento na faixa de 455 a 480°C, com manutenção por 1h para cada 25mm da seção, seguido de resfriamento ao ar;
- realizar a usinagem de acabamento e, posteriormente, submeter a um novo reaquecimento na faixa de 260 a 315ºC, com resfriamento ao ar.

Tratamento de solubilização

Embora este tratamento seja raramente utilizado, ele envolve a dissolução de alguns dos carbonos na matriz austenítica e o subsequente resfriamento rápido, suprimindo a precipitação de carbono. A austenita com maior teor de carbono produzirá maior resistência mecânica e dureza do que em condições normais. O tratamento de solubilização consiste no aquecimento a uma temperatura na faixa de 925 a 1010°C e resfriamento rápido em óleo ou água. Como não

ocorre transformação de fase, a possibilidade de trincas é reduzida [2].

Tratamento criogênico e reaustenitização

Os tratamentos térmicos de têmpera para uma temperatura criogênica e reaustenitização são aplicados ferro fundido austenítico dúctil do tipo D2 (Tabela 13.4), com o objetivo de aumentar o seu limite de escoamento. Esse processo não afeta as propriedades magnéticas e a resistência à corrosão em água do mar ou ácido sulfúrico diluído. Inicialmente, as peças fundidas são submetidas ao tratamento térmico de solubilização a 925°C, seguida de resfriamento controlado até a temperatura criogênica de -195°C. As peças fundidas são então reaquecidas na faixa de temperatura entre 650 e 750°C e resfriadas ao ar [2].

b) Ferros fundidos grafíticos de alto Si resistentes ao calor

Os ferros fundidos grafíticos com adição de 4 a 6% de silício são materiais de baixo custo e apresentam bom desempenho em diversas aplicações sob altas temperaturas. Tanto os ferros fundidos cinzentos quanto os dúcteis exibem boa resistência à oxidação e possuem matrizes ferríticas estáveis (Figura 13.23), que mantêm sua estrutura sem transformação de fase em temperaturas de até 815°C. O elevado teor de silício dessas ligas reduz a taxa de oxidação em altas temperaturas, pois promove a formação de uma película densa e aderente na superfície, que consiste em silicato de ferro em vez de óxido de ferro. Essa camada é muito mais resistente à penetração de oxigênio e sua eficácia melhora com o aumento do teor de silício.

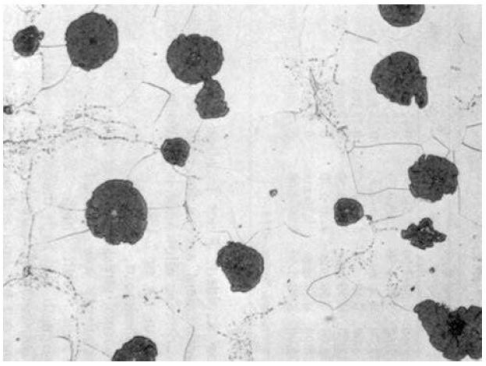


Figura 13.23- Microestrutura do ferro fundido dúctil com 4% de Si consistindo em grafita nodular em matriz ferrítica, com alguns carbonetos intercelulares. Fonte: [35].

Os ferros fundidos cinzentos com alto teor de silício apresentam tenacidade razoável em temperaturas acima de 260°C e têm sido empregados com sucesso em componentes como peças de fornos e fogões, bicos de queimadores e bandejas utilizadas em tratamentos térmicos. Já os ferros fundidos dúcteis com alto teor de silício são atualmente fabricados para aplicações como

coletores e carcaças de turbocompressores para caminhões e em determinados sistemas automotivos.

Tratamentos térmicos dos ferros fundidos de alto Si resistentes ao calor

Os ferros fundidos cinzentos e dúcteis com alto teor de silício são predominantemente ferríticos quando fundidos, mas a presença de elementos estabilizadores de carbonetos resultará em uma certa quantidade de perlita e, frequentemente, carbonetos intercelulares.

O *recozimento grafitizante* (recozimento pleno) na faixa austenítica é geralmente adotado para decompor qualquer perlita e carbonetos indesejáveis presentes na microestrutura dos ferros fundidos dúcteis de alto Si. Na prática, as peças fundidas contendo de 4 a 5% de Si são submetidas ao recozimento pleno a uma temperatura mínima de 900ºC por várias horas, seguido por um resfriamento lento para uma temperatura abaixo de 700ºC, resultando em uma microestrutura constituída de nódulos de grafita em matriz ferrítica [2].

Os ferros fundidos dúcteis com teor de Si maior do que 5% são relativamente livres de carbonetos e, se presentes, eles são facilmente decompostos. Um tratamento de *recozimento subcrítico* na faixa de temperatura de 720 a 790ºC por 4h é suficiente para produzir a matriz ferrítica. O tratamento subcrítico proporciona maior resistência mecânica, embora com uma redução na ductilidade e tenacidade em comparação com o recozimento pleno [2].

c) Ferros fundidos grafíticos de alto Si resistentes à corrosão

Os ferros fundidos gráficos com alto teor de silício (≈14,5%) constituem um grupo exclusivo de ferros fundidos ferríticos resistentes à corrosão. Essas ligas são amplamente utilizadas na indústria química para processamento e transporte de líquidos altamente corrosivos.

O excelente desempenho sob corrosão dessa classe de ferro fundido está diretamente associado à formação de uma camada passiva de sílica (SiO_2) altamente aderente e estável na superfície do metal. Durante a exposição a meios oxidantes, o silício presente na matriz ferrítica se oxida preferencialmente, originando um filme contínuo e denso de SiO_2 que atua como barreira protetora à difusão de íons metálicos e agentes corrosivos. Essa camada é quimicamente inerte, insolúvel em grande parte dos ácidos e soluções salinas e se regenera facilmente em atmosferas oxidantes, o que explica a excelente durabilidade dessas ligas em contato com meios agressivos.

Além disso, o alto teor de Si reduz a atividade eletroquímica do ferro, diminuindo a tendência à dissolução anódica e tornando a matriz menos suscetível a processos de corrosão

galvânica entre a ferrita e as partículas de grafita. Por essa razão, os ferros fundidos de alto Si apresentam ótima resistência a ácidos nítrico, sulfúrico diluído e oxidantes, mas não resistem bem a meios redutores ou a álcalis concentrados, nos quais a camada de SiO_2 pode ser dissolvida.

Devido ao elevado teor de silício, esses ferros fundidos são muito frágeis na condição brut de fusão. Os tratamentos térmicos convencionais não produzem efeitos significativos sobre a sua resistência à corrosão, contudo, é comum a aplicação de um tratamento térmico de *recozimento para alívio de tensões*. Peças fundidas de formato simples podem ser retiradas do molde com segurança após o resfriamento até a temperatura ambiente. No entanto, para evitar trincas, peças fundidas com geometrias complexas devem ser retiradas dos moldes a quente e submetidas a um tratamento imediato de alívio de tensões na faixa de temperatura entre 870 e 900°C, seguido de resfriamento no forno até a temperatura ambiente [2].

d) Ferros fundidos brancos de alta liga

Os ferros fundidos brancos de alta liga são caracterizados por sua excelente resistência ao desgaste abrasivo, o que os torna ideais para aplicações em indústrias, como o processamento de minerais e o manuseio de materiais agressivamente abrasivos. Eles são utilizados em bombas de polpa, moldes para tijolos, moinhos de carvão, rolos para laminação, equipamentos de jateamento de granalha e componentes para britagem e moagem.

A resistência ao desgaste abrasivo é obtida pela presença de carbonetos eutéticos primários e carbonetos secundários formados durante a solidificação e após tratamentos térmicos específicos. Esses carbonetos conferem elevada dureza e resistência ao desgaste, enquanto a matriz metálica atua como suporte estrutural, assegurando a retenção e a eficácia dos carbonetos frente o desgaste contínuo.

O Cr é um elemento essencial na composição química dos ferros fundidos brancos de alta liga, como os do tipo Ni-Cr (Ni-hard) e os de alto Cr, devido à sua capacidade de formar e estabilizar os carbonetos eutéticos duros, como $(Cr,Fe)_7C_3$ e $(Cr,Fe)_3C_2$, durante a solidificação. Adições de outros elementos de liga, tais como: Ni, Mo e Cu, são frequentemente realizadas com o objetivo de suprimir a formação de perlita, aumentar a temperabilidade e promover a formação da matriz martensítica. Essa matriz pode alcançar uma dureza Brinell na faixa de 450 a 800 (≈48 a 70 Rockwell C), dependendo do tratamento térmico utilizado. Por outro lado, os ferros fundidos brancos de baixa liga tendem a apresentar uma matriz perlítica, com dureza Brinell entre 350 e 550 (≈38 e 56 Rockwell C), sendo, portanto, menos resistentes ao desgaste em comparação aos de alta liga.

Os ferros fundidos brancos de alta liga são usualmente produzidos com composições químicas hipoeutéticas, especificadas pela norma ASTM A532-82 [36] (Tabela 13.5), mas peças podem ser encomendadas com modificações na composição química para aplicações específicas.

Tabela 13.5- Composições químicas de ferros fundidos brancos de alta liga, conforme a norma ASTM A532-82 [36].

Classe/Tipo	Composição química (% em peso)					
	C	Mn	Si	Ni	Cr	Mo
IA	3,0-3,6	1,3 máx.	0,8 máx.	3,5-5,0	1,4-4,0	1,0 máx.
IB	2,5-3,0	1,3 máx.	0,8 máx.	3,3-5,0	1,4-4,0	1,0 máx.
IC	2,9-3,7	1,3 máx.	0,8 máx.	2,7-4,0	1,1-1,5	1,0 máx.
ID	2,5-3,6	1,3 máx.	1,0-2,2	5,0-7,0	7,0-11,0	1,0 máx.
IIA	2,4-2,8	0,5-1,5	1,0 máx.	0,5 máx.	11,0-14,0	0,5-1,0
IIB	2,4-2,8	0,5-1,5	1,0 máx.	0,5 máx.	14,0-18,0	1,0-3,0
IIC	2,8-3,6	0,5-1,5	1,0 máx.	0,5 máx.	14,0-18,0	2,3-3,5
IID	2,0-2,6	0,5-1,5	1,0 máx.	1,5 máx.	18,0-23,0	1,5 máx.
IIE	2,6-3,2	0,5-1,5	1,0 máx.	1,5 máx.	18,0-23,0	1,0-2,0
IIIA	2,3-3,0	0,5-1,5	1,0 máx.	1,5 máx.	23,0-28,0	1,5 máx.

Tratamentos térmicos dos ferros fundidos brancos Cr-Ni

Os ferros fundidos brancos Ni-Cr, denominados de Ni-Hard, de alta resistência ao desgaste abrasivo contêm de 2,7 a 5% de Ni e 1 a 4% de Cr (classe IA-C), exceto uma classe que contém de 7 a 11%Cr (classe ID da Tabela 13.5). O Ni, ao ser incorporado na liga, desempenha um papel importante na microestrutura, promovendo a formação de martensita ao suprimir a formação de perlita durante a solidificação. Já o Cr é adicionado para formar carbonetos eutéticos duros, garantindo maior resistência ao desgaste. Além disso, o Mo aumenta significativamente a temperabilidade da liga. Por outro lado, o Mn, usualmente mantido abaixo de 0,8%, possui uma dualidade: enquanto ele eleva a temperabilidade e previne a formação de perlita, é também um estabilizador da austenita, podendo aumentar sua retenção na microestrutura. Essa retenção excessiva diminui a dureza da peça como fundida.

Tratamento térmico de recozimento para alívio de tensões

Todas as peças fundidas de ferro fundido branco Ni-Cr recebem um tratamento térmico de recozimento para alívio de tensões porque, se adequadamente fabricadas, possuem uma estrutura de matriz martensítica. Esse tratamento é realizado em uma temperatura entre 205 e 260°C por pelo menos 4h, aliviando algumas das tensões de transformação e aumentando a resistência e a tenacidade ao impacto em 50 a 80% [2]. As taxas de aquecimento e resfriamento devem ser baixas. Um pouco de martensita adicional pode se formar ao resfriar da temperatura de recozimento. Esse tratamento térmico não reduz a dureza ou a resistência à abrasão.

Tratamento criogênico

Após a solidificação, a microestrutura da peça de ferro fundido branco Ni-Cr é constituída de carbonetos em uma matriz de austenita-martensita (Figura 13.24a) e para se obter um valor de dureza Brinell de 550 (≈56 Rockwell C) a microestrutura deve ter pelo menos 60% de martensita. O objetivo deste tratamento é converter uma quantidade maior de austenita retida em martensita para obter maior dureza e, consequentemente, maior resistência à abrasão.

O tratamento térmico envolve a austenitização na faixa de temperatura entre 1000 e 1050°C por 2 a 4h, dependendo da espessura da peça, e têmpera em óleo ou ar forçado até a temperatura ambiente. A seguir, a peça é colocada em um banho criogênico a uma temperatura entre -70 e -180°C e é mantida imersa por 30min a 1h. O tratamento térmico de revenimento para alívio de tensões deve ser realizado nas condições especificadas no item anterior. Uma dureza Brinell final superior a 650 (≈63 Rockwell C) pode ser desenvolvida quando o teor de martensita excede 80% [2]. A microestrutura típica desenvolvida pelo tratamento criogênico do ferro fundido branco Ni-Cr é mostrada na Figura 13.24b.

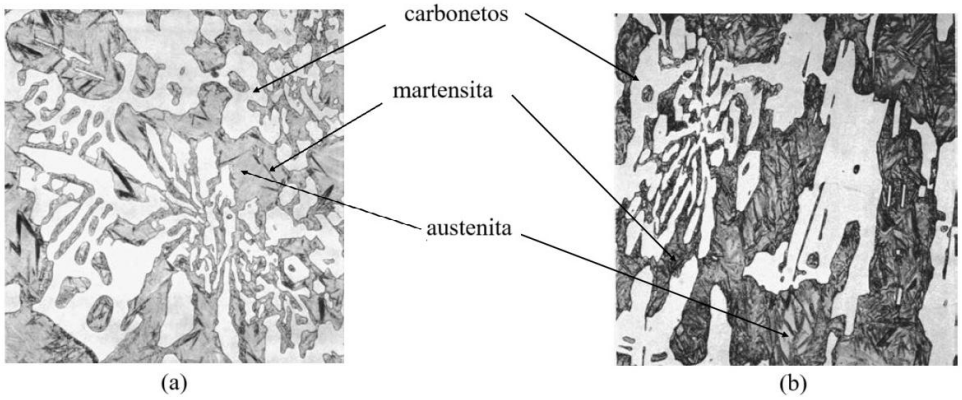


Figura 13.24- Microestruturas típicas de um ferro fundido branco Ni-Cr classe ID: a) como fundido; b) após o tratamento criogênico. Fonte: [31].

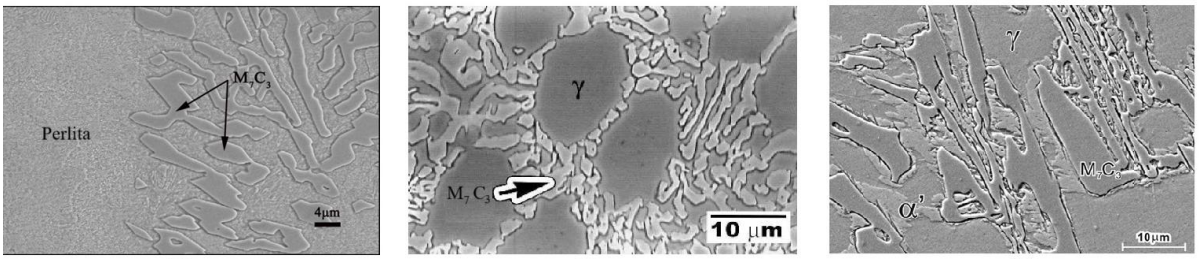
Tratamentos térmicos dos ferros fundidos brancos de alto Cr

Os ferros fundidos brancos de alto Cr contêm um mínimo de 12% de Cr e apresentam combinação otimizada de resistência à abrasão e tenacidade. Os ferros fundidos brancos Cr-Mo (classe II da Tabela 13.5) contêm de 11 a 23% de Cr e até 3% de Mo. Na condição como fundido, eles podem ter uma matriz completamente martensítica ou uma mistura de austenita e martensita (Ni e Mo suprime a formação da perlita), com carbonetos duros e relativamente descontínuos do tipo $(Cr,Fe)_7C_3$ (dureza Vickers entre 1500 e 1700).

Os ferros fundidos brancos com teores elevados de Cr e adições controladas de Mo são materiais amplamente utilizados em aplicações que exigem alta resistência ao desgaste abrasivo e à corrosão. A classe III da Tabela 13.5 caracteriza esses materiais, que contêm entre 23% e

28% de Cr e no máximo 1,5% de Mo. Os teores elevados de Cr promovem a formação de carbonetos eutéticos duros do tipo $(Cr,Fe)_7C_3$ e Mo é adicionado para prevenir a formação da perlita.

Na condição como fundido, o ferro fundido branco de alto Cr pode apresentar uma matriz perlítica (Figura 13.25a), austenítica (Figura 13.25b) ou austenítica-martensítica (Figura 13.25c), dependendo da composição química da liga e da taxa de resfriamento.



(a) (b) (c)

Figura 13.25- Imagens de microestruturas de ferros fundidos brancos de alto Cr obtidas por microscopia eletrônica de varredura. a) Matriz perlítica (2,4C-16,1Cr-1,5Si-0,6Mn-0,5Ni). Fonte: [37]. b) Matriz austenítica (2,58C-16,9Cr-1,98Mo-1,98V-1,80Ni). Fonte: [38]. c) Matriz austenítica-martensítica (2,97C-13,37Cr-1,12Si-0,92Ni-0,80Mo; % em peso). Fonte: [39]. M=Cr,Fe. γ -austenita; α' – martensita.

Recozimento

Embora a resistência ao desgaste e à abrasão sejam os principais atributos do ferro fundido branco de alta liga, a usinabilidade dessas peças pode ser otimizada por meio de tratamentos térmicos específicos como dois diferentes tipos de recozimento. O recozimento subcrítico é ideal para casos em que se busca uma matriz perlítica com dureza Brinell intermediária entre 400 e 450 (≈43 a 48 Rockwell C), tornando as peças mais fáceis de usinar. Já o recozimento pleno, realizado em temperaturas mais elevadas, entre 950 e 1010ºC, seguido de um resfriamento no forno para a temperatura de 760ºC e mantida nessa temperatura por 10 a 50h, dependendo da composição química da liga, proporciona um amaciamento ainda maior.

Tratamento de desestabilização da austenita

A maximização da quantidade de martensita na matriz metálica dos ferros fundidos brancos de alto Cr, aliada à geração de carbonetos secundários finos e uniformemente distribuídos, são muito importantes na melhoria da resistência ao desgaste abrasivo e na otimização da vida útil da peça. O tratamento térmico de desestabilização é o mais adequado e amplamente utilizado para se obter peças com valores altos de dureza, tenacidade e resistência ao desgaste abrasivo. O tratamento de desestabilização não é apenas uma têmpera no sentido clássico, mas sim um tratamento térmico duplo que ocorre em um só ciclo: precipitação controlada de carbonetos (ajustando a composição da matriz) e resfriamento rápido para formar martensita.

O tratamento de desestabilização envolve a austenitização das peças fundidas a uma temperatura entre 950 e 1010°C (ferros fundidos brancos contendo de 12 a 20% de Cr) ou entre 1010 e 1090ºC (ferros fundidos brancos contendo de 23 a 28% de Cr), por um tempo de permanência mínimo de 4h, seguida de resfriamento ao ar soprado até a temperatura entre 550 e 600ºC (abaixo da faixa de formação da perlita) e resfriamento mais lento (ar calmo) até a temperatura ambiente (Figura 13.26a). Peças com geometrias simples devem ser aquecidas a uma taxa 100°C/h, enquanto peças com geometrias complexas devem ser aquecidas a uma taxa de 30°C/h, para minimizar os gradientes de temperatura [2].

Existe uma temperatura de austenitização ótima para atingir a máxima dureza, que varia com a composição química da liga (Figura 13.26b). A temperatura de austenitização determina a quantidade de carbono que fica em solução sólida na matriz austenítica. Uma temperatura de austenitização muita alta aumenta a estabilidade da austenita (aumento da solubilidade do carbono na austenita) e uma maior quantidade de austenita retida à temperatura ambiente reduz a dureza. Uma temperatura de austenitização mais baixa resulta em uma martensita de baixo carbono, que reduz a dureza e a resistência ao desgaste abrasivo.

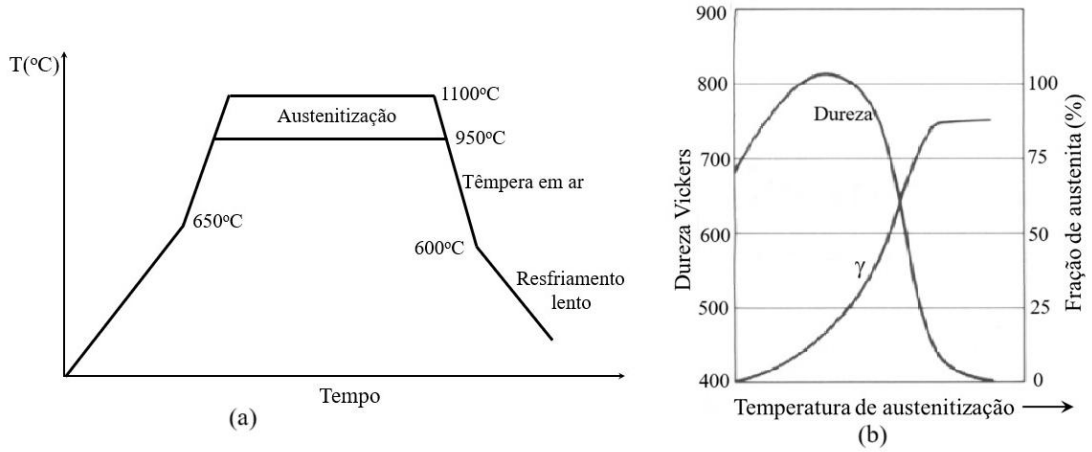


Figura 13.26- a) Esquema do tratamento térmico de desestabilização do ferro fundido branco de alto Cr. b) Influência da temperatura de austenitização sobre a dureza e fração volumétrica de austenita retida nos ferros fundidos brancos de alto Cr. Fonte: adaptada de [2].

O tratamento térmico produz a desestabilização da austenita e durante o resfriamento ao ar ocorre a redução da solubilidade do carbono na austenita e, consequentemente, a precipitação de finos carbonetos secundários $(Cr,Fe)_7C_3$ na matriz austenítica, bem como um aumento da temperatura de início de formação da martensita. A microestrutura à temperatura ambiente é constituída por carbonetos primários e martensita incorporada com os carbonetos secundários, assim como por uma pequena fração volumétrica de austenita retida (Figura 13.27). A liga deve ter temperabilidade adequada para permitir a formação de martensita com resfriamento ao ar.

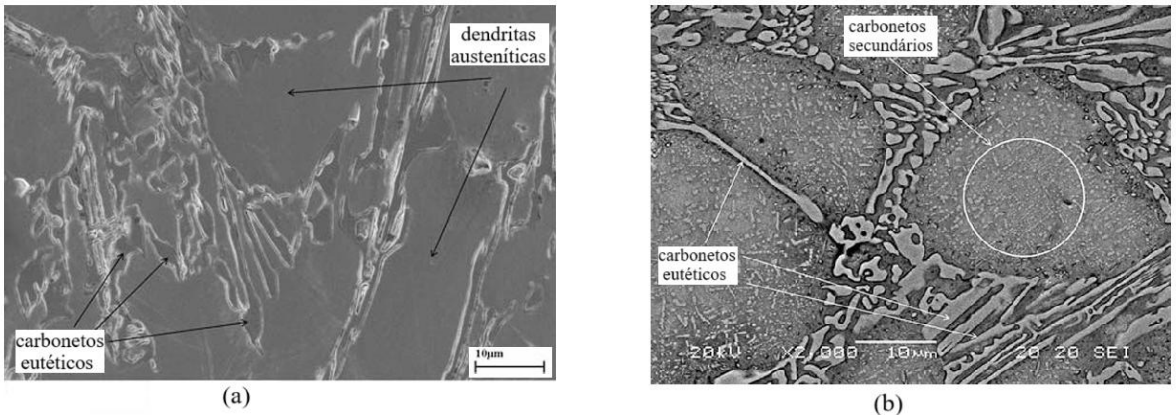


Figura 13.27- Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura do ferro fundido branco de alto Cr (Fe-2,35C-0,61Si-0,62Mn-18,23Cr-0,58Mo-0,35Ni-0,46Cu; % em peso): a) como fundido; b) após tratamento de desestabilização a 970ºC por 2,5h, seguido de resfriamento ao ar, mostrando os carbonetos secundários na matriz martensítica. Fonte: adaptada de [40].

Após o tratamento de desestabilização, as peças são revenidas na faixa de temperatura entre 200 e 230ºC por 2 a 4h, para melhorar a tenacidade e aliviar as tensões residuais. As peças desestabilizadas invariavelmente contêm de 10 a 30% de austenita retida e uma revenimento na faixa de temperatura entre 400 e 425ºC, por um tempo de permanência de 8 a 12h, reduz a quantidade de austenita retida e aumenta a dureza.

Tratamento criogênico

Recentemente, pesquisas têm sido realizadas para analisar o efeito do tratamento criogênico sobre a desestabilização dos ferros fundidos brancos de alto Cr [41-43]. O objetivo desse tratamento é reduzir a quantidade de austenita retida após o tratamento de desestabilização e aumentar a fração volumétrica de carbonetos secundários ultrafinos, o que contribui para aumentar a dureza e a resistência ao desgaste abrasivo. No tratamento criogênico, as peças são inicialmente austenitizadas entre 900 e 1140ºC por 30min, temperadas em ar forçado até a temperatura ambiente e, a seguir, a peça é colocada em um banho de nitrogênio líquido a -196ºC e mantida imersa por 3h. A quantidade de austenita retida é reduzida para aproximadamente 10%, comparada aos 20% do tratamento de desestabilização convencional [3,39].

REFERÊNCIAS

1. BERNS, H.; THEISEN, W. *Ferrous Materials, Steel and Cast Irons.* Springer Berlin, 2088.
2. DAVIS, J. R. *Cast Irons*. ASM Specialty Handbook, 1996.

3. CHAKRABARTY, I. *Heat Treatment of Cast Irons*. Comprehensive Materials Finishing, p.246–287, 2017. Doi:10.1016/b978-0-12-803581-8.09192
4. CHIAVERINI, V. *Aços e ferros fundidos*. 7. ed. São Paulo: ABM, 1996.
5. DOSSETT, J. L.; WHITE, C. V. *Introduction to Cast Iron Heat Treatment*. ASM Handbook, v.4D, Heat Treating of Irons and Steels, Edited by J. L. Dossett, G. E. Totten, ASM International, p.483-492, 2014.
6. ELLIOTT, R. *Cast Iron Technology*. Butterworth, 1988.
7. DOSSETT, J. L.; WHITE, C. V. *Heat Treating of Gray Irons*. ASM Handbook, v.4D, Heat Treating of Irons and Steels, Edited by J. L. Dossett, G. E. Totten, ASM International, p.493-507, 2014.
8. STEFANESCU, D. M. et al. A Comparative Study of Graphite Growth in Cast Iron and in Analogous Systems. *International Journal of Metalcasting*, v.12(4), p.722-752, 2018.
9. VOORT, G. F. V. *Microstructure of Ferrous Alloys.* Analytical Characterization of Aluminum, Steel, and Superalloys, Taylor & Francis Group, p.157-234, 2006.
10. GUESSER, W. L. Ferro fundido com grafita compacta. *Metalurgia & Materiais*, 2002.
11. REIS, B. C. M. et al. Effect of Nb Addition on the Machinability of a Pearlitic Gray Cast Iron. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v.31, p.5983–5999, 2022.
12. DEVECILI, A. O.; YAKUT, R. The Effect of Nb Supplement on Material Characteristics of Iron with Lamellar Graphite. *Advances in Materials Science and Engineering*, ID 465947, 2014. Doi: http://dx.doi.org/10.1155/2014/46594
13. DOSSETT, J. L. *Practical Heat Treating - Basic Principles*. ASM International, 2020.
14. WOODWARD, R. G.; TOUMPIS, A.; GALLOWAY, A. The influence of tempering and annealing on the microstructure and sliding wear response of G350 grey cast iron. *Wear*, v.496-497, 2022. Doi: https://doi.org/10.1016/j.wear.2022.204283
15. SINHA, A. K. *Physical Metallurgy Handbook*. McGraw-Hill, 2003.
16. VOORT, G. F. *Metallographic Procedures for Cast Irons*. Vac Aero International Inc. Newletter.
17. CHIAVERINI, V. *Tratamentos térmicos das ligas metálicas*. ABM, 2. ed. 2008.
18. NAVARRO-MESA, C. H. et al. Wear resistance of austempered grey iron under dry and wet conditions. *Journal of Materials Research and Technology*, v.21, p.4174-4183, 2022.
19. ELORZ, J. A. P. S.; GONZÁLEZ, D. F.; VERDEJA, L. F. *Physical Metallurgy of Cast Irons*. Springer, 2018.
20. HAYRYNEN, K. *Heat Treating and Properties of Ductile Iron*. ASM Handbook, v.4D, Heat Treating of Irons and Steels, Edited by J. L. Dossett, G. E. Totten, ASM International,

p.508-521, 2014.

21. MRÓZ, M. et al. Ductile Cast Iron Microstructure Adjustment by Means of Heat Treatment. *Archives of Foundry Engineering*, v.20, p.37-40, 2020.
22. GONZAGA, R. A. et al. Mechanical properties dependency of the pearlite content of ductile irons. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, v.33(2), 2009.
23. KOCATEPE, K.; CERAH, M.; ERDOGAN, M. Effect of martensite volume fraction and its morphology on the tensile properties of ferritic ductile iron with dual matrix structures. *Journal of Materials Processing Technology*, v.178, p.44-51, 2006.
24. LACAZE, J.; SERTUCHA, J.; ÅBERG, L. M. Microstructure of As-cast Ferritic-pearlitic Nodular Cast Irons. *ISIJ International*, v.56(9), p.1606-1615, 2016.
25. SELLAMUTHU, P. et al. Austempered Ductile Iron (ADI): Influence of Austempering Temperature on Microstructure, Mechanical and Wear Properties and Energy Consumption. *Metals*, v.8(53), 2018. Doi:10.3390/met8010053.
26. DAWSON, S. et al. The Effect of Metallurgical Variables on the Machinability of Compacted Graphite Iron. *SAE Technical Papers*, 2001. Doi: 10.4271/2001-01-0409.
27. HAYRYNEN, K. *Heat Treating of Malleable and Compacted-Graphite Irons*. ASM Handbook, v.4D, Heat Treating of Irons and Steels, Edited by J. L. Dossett, G. E. Totten, ASM International, p.522-526, 2014.
28. RAJAN, T. V.; SHARMA, C. P.; SHARMA, A. *Heat Treatment: Principles and Techniques*. 2. ed. PHI Learning Private Limited, 2011.
29. BRAMFITT, B. L.; BENSCOTER, A. O. *Metallographer's Guide: Practices and Procedures for Irons and Steels*. ASM International, 2002.
30. *Heat Treating of High-Alloy Graphitic Irons*. ASM Handbook. v.4D, Heat Treating of Irons and Steels, Edited by J. L. Dossett, G. E. Totten, ASM International, p.536–539, 2014.
31. *Heat Treating of High-Alloy White Cast Irons*. ASM Handbook. v.4D, Heat Treating of Irons and Steels, Edited by J. L. Dossett, G. E. Totten, ASM International, p.527–535, 2014.
32. ASTM A436-84 - *Standard Specification for Austenitic Gray Iron Castings*, 2020.
33. ASTM A439-83 - *Standard Specification for Austenitic Ductile Iron Castings*, 2009.
34. *Properties and applications of Ni-resist and ductile Ni-resist alloys*. A nickel development institute reference book series No. 11018, Nickel Development Institute, 2022.
35. GUNDLACH, R. B.; TIAN, H.; BENDIG, B. *Specification, Selection, and Applications of High-Alloy Iron Castings*. ASM Handbook. v.1A, Cast Iron Science and Technology, Edited by D.M. Stefanescu, ASM International, p.689-707, 2017.
36. ASTM A532-82 - *Standard Specification for Abrasion-Resistant Cast Irons*, 1982.

37. LI, Y. et al. Microstructure and mechanical properties of a Mo alloyed high chromium cast iron after different heat treatments. *Vacuum*, v.156, p.59-67, 2018.
38. BEDOLLA-JACUINDE, A.; ARIAS, L.; HERNANDEZ, B. Kinetics of Secondary Carbides Precipitation in a High-Chromium White Iron. *Journal of Materials Engineering and Performance* v.12, p.371-382, 2003.
39. SANCHEZ-CRUZ, A. et al. Microstructural modification of a static and dynamically solidified high chromium white cast iron alloyed with vanadium. *Results in Materials*, v.7, 100114, 2020.
40. KARANTZALIS, A. E.; LEKATOU, A.; MAVROS, H. Microstructural Modifications of As-Cast High-Chromium White Iron by Heat Treatment. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v.18(2), p.174-181, 2008.
41. VIDYARTHI, M. K.; GHOSE, A. K.; CHAKRABARTY, I. Effect of deep cryogenic treatment on the microstructure and wear performance of Cr–Mn–Cu white cast iron grinding media. *Cryogenics*, v.58, p.85–92, 2013.
42. KUMAR, P.; CHATTOPADHYAY, K.; CHAKRABARTY, I. Effect of Sub-critical Tempering and Deep Cryogenic Treatment on Slurry Erosion of Cr–Mn–Cu White Cast Irons. *ISIJ International*, v.54(10), p.2294–2301, 2014.
43. LIU, H. et al. Effects of cryogenic treatment on microstructure and abrasion resistance of CrMnB high-chromium cast iron subjected to sub-critical treatment. *Materials Science and Engineering A*, v.478(1-2), p.324–328, 2008.

EXERCÍCIOS

13.1) Na Figura 13.28 é mostrado o diagrama de fases Fe-C. Considerando uma liga com 5% de C, calcule as frações em massa dos diferentes tipos de grafita: a) grafita proeutética; b) grafita eutética; c) grafita secundária (formada entre 1154 e 738ºC); d) grafita eutetoide; e) grafita total.

13.2) Quais são os principais tipos de ferros fundidos e suas características microestruturais?

13.3) a) Qual é a importância da concentração de Si no projeto dos ferros fundidos? b) Como a concentração de Si afeta a dureza do ferro fundido?

13.4) a) Qual é a forma das lamelas de grafita em três dimensões? b) Como a forma da grafita lamelar pode ser modificada para grafita esferoidal pela adição de elementos de liga?

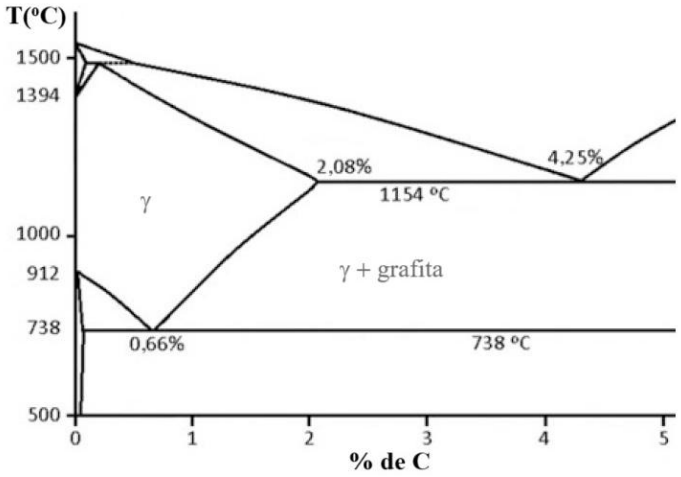


Figura 13.28- Diagrama de fases Fe-C.

13.5) a) Por que o ferro fundido grafítico apresenta boa usinabilidade? b) Qual é o efeito da taxa de resfriamento sobre a formação e morfologia da grafita? c) Por que o ferro fundido cinzento tem boa resistência à compressão?

13.6) Como o ferro fundido dúctil consegue combinar boa resistência mecânica e ductilidade?

13.7) Por que não é possível produzir o ferro fundido maleável em peças de grandes dimensões?

13.8) Como a morfologia da grafita (lamelar, esferoidal, vermicular) influencia na tenacidade do ferro fundido?

13.9) a) Como elementos de liga Mo, Ni, Cu e Cr influenciam a microestrutura e as propriedades mecânicas dos ferros fundidos? b) Qual é o papel do Mg na formação de grafita esferoidal? c) Como a adição de Cr afeta a resistência ao desgaste de ferros fundidos?

13.10) Compare os processos de recozimento de ferritização e recozimento de grafitização aplicados aos ferros fundidos cinzentos.

13.11) Explique o processo de maleabilização aplicado nos ferros fundidos brancos.

13.12) O que é austêmpera e como ela modifica as propriedades do ferro fundido nodular? Explique as reações envolvidas durante a austêmpera em ferros fundidos dúcteis.

13.13) Explique o tratamento térmico de desestabilização do ferro fundido branco de alto Cr.

13.14) Explique o tratamento criogênico e cite os ferros fundidos em que ele pode ser utilizado.

13.15) Quais técnicas podem ser utilizadas para observar e identificar os carbonetos secundários que se formam no tratamento térmico de desestabilização?

Capítulo 14. Tratamentos Térmicos de Metais e Ligas não Ferrosas

14.1 INTRODUÇÃO

As ligas ferrosas apresentam uma ampla gama de propriedades físicas e mecânicas, além de se destacarem pela facilidade de fabricação e pelo baixo custo, o que justifica sua ampla aplicação em diversos setores industriais. No entanto, essas ligas também apresentam limitações importantes, como alta densidade, baixa condutividade elétrica e susceptibilidade à corrosão, com exceção dos aços inoxidáveis. Essas restrições têm impulsionado o uso de metais e ligas não ferrosas como substitutos ou complementos aos materiais ferrosos tradicionais, que conciliem bom desempenho mecânico com propriedades superiores em termos de leveza, resistência à corrosão e eficiência térmica e elétrica.

Os metais e ligas não ferrosas se destacam: - pela elevada resistência à corrosão, o que os torna adequados para aplicações em ambientes agressivos; - pelo custo relativamente mais elevado em comparação ao aço; - pela baixa dureza e uma alta ductilidade; - pela excelente condutividade elétrica e térmica, o que os torna ideais para aplicações que requerem eficiente transferência de calor e eletricidade; - pela menor resistência a altas temperaturas em comparação ao aço, o que pode restringir seu uso em determinadas condições operacionais. Na Tabela 14.1 são listadas algumas propriedades físicas e mecânicas de alguns metais e ligas (o elemento indicado é aquele formador da matriz) não ferrosas e do aço.

Tabela 14.1- Propriedades físicas e mecânicas de alguns metais e ligas não ferrosas [1,2].

Metal	σ relativa ao Cu (%)	k (W/mK)	Ligas de	LR (MPa)	Densidade (10^3kgm^{-3})	LR/Densidade
Al	59,3	234,1	Al	100 a 550	2,7	37 a 200
Mg	18,7	96	Mg	150 a 350	1,8	100 a 190
Cu	100	388	Cu	200 a 1300	8,93	25 a 160
Ni	18,1	70	Ni	400 a 1300	8,9	47 a 146
Ti	3,8	16	Ti	400 a 1600	4,5	89 a 356
Aço comum	10,8	50,2	Aço	380 a 1800	7,85	49 a 230

LR – limite de resistência à tração; σ – condutividade elétrica do Cu puro a 20ºC = 61,7x10^7S/m $(\Omega m)^{-1}$; k – condutividade térmica a 20ºC

Neste capítulo serão descritos os principais tratamentos térmicos aplicados aos seguintes metais e ligas não ferrosas: - alumínio e suas ligas; - cobre e suas ligas; - magnésio e suas ligas; titânio e suas ligas; - níquel e suas ligas.

14.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS APLICADOS AOS METAIS E LIGAS NÃO FERROSAS

Os princípios que fundamentam o tratamento térmico de metais e ligas aplicam-se tanto aos materiais ferrosos quanto aos não ferrosos. Contudo, as transformações do tipo eutetoide, de grande relevância nos aços, são raramente encontradas nas ligas não ferrosas ou, quando ocorrem, elas são muito lentas. Em decorrência disso, os fenômenos associados aos diagramas TTT (Tempo-Temperatura-Transformação) e TRC (Tempo-Resfriamento-Contínuo), bem como a formação de martensita, despertam pouco interesse no estudo termocinético dessas ligas.

Os tratamentos térmicos usualmente aplicados aos metais e ligas não ferrosas incluem: recozimento para alívio de tensões, recozimento após a conformação a frio, recozimento para homogeneização de peças fundidas e tratamento de endurecimento por precipitação.

14.2.1 Recozimento após a conformação a frio

Usualmente os metais e ligas não ferrosas são deformados plasticamente a frio (temperatura ambiente) visando mudar a sua forma (geometria), o que leva a um aumento da energia interna armazenada. Esse aumento da energia armazenada é estruturalmente associado com o acúmulo de descontinuidades no reticulado (discordâncias, interfaces e defeitos pontuais) e resulta no encruamento do material.

Na conformação de metais por deformação a frio, existe um limite para a quantidade de deformação plástica que pode ser aplicada sem que ocorra fratura. O tratamento térmico de recozimento restaura a estrutura do metal para uma condição semelhante à existente antes da deformação, possibilitando a continuidade do processo de deformação a frio.

Se o material é aquecido a altas temperaturas (tratamento térmico de recozimento), processos ativados termicamente reduzem a energia armazenada por meios de mecanismos que rearranjam e aniquilam os defeitos cristalinos. As principais mudanças estruturais que ocorrem são classificadas como [3]:

- ✓ recuperação: processo que ocorre predominantemente sem migração de contornos de alto ângulo e, portanto, não produz alterações perceptíveis na microestrutura óptica. Envolve a redução da densidade de defeitos cristalinos por meio da aniquilação de discordâncias de sinais opostos, da reorganização de discordâncias em configurações de menor energia e da formação de contornos de baixo ângulo. Como não há substituição dos grãos deformados, a textura e a morfologia geral da microestrutura permanecem essencialmente inalteradas.
- ✓ recristalização: processo no qual se desenvolve uma nova população de grãos livres de

deformação em um material previamente encruado. A recristalização é caracterizada pela nucleação e migração de contornos de alto ângulo, motivadas pela energia de deformação armazenada durante a deformação plástica a frio. A mobilidade desses contornos permite a aniquilação de discordâncias e outros defeitos cristalinos, substituindo progressivamente a microestrutura deformada por grãos equiaxiais e de menor energia interna.

Etapa seguinte à recristalização, caracterizada pelo crescimento dos grãos recristalizados mediante migração dos contornos de alto ângulo. O força motriz para este processo a redução da energia total de contorno de grão que resulta na diminuição do número de grãos por unidade de volume. Em condições reais de processamento térmico, a recuperação, a recristalização e o crescimento de grão podem ocorrer de forma parcialmente sobreposta, motivo pelo qual essa classificação deve ser entendida como aproximada.

Na Figura 14.1 são mostrados os efeitos da deformação plástica a frio sobre o limite de resistência à tração, ductilidade e condutividade elétrica da liga Cu-35% de Zn. Para uma deformação a frio de 75% dessa liga, observa-se as variações no limite de resistência, ductilidade, condutividade elétrica e no tamanho de grão em função da temperatura de recozimento, mantido o tempo de tratamento constante. Na etapa de recuperação não ocorre mudanças apreciáveis no limite de resistência, ductilidade e tamanho de grão (a morfologia dos grãos não muda), mas a condutividade elétrica é recuperada para o seu valor antes de deformação a frio. Na recristalização, que ocorre a maiores temperaturas, observa-se uma redução no limite de resistência e um aumento na ductilidade (alongamento em %) com a formação de novos grãos livres de deformação. O crescimento de grão ocorre a temperaturas mais elevadas após a completa recristalização e é um processo indesejável sob o ponto de vista das propriedades mecânicas, desde que materiais com grãos pequenos resulta em uma boa combinação de resistência mecânica e ductilidade.

A diferença no comportamento da condutividade elétrica e das propriedades mecânicas durante o recozimento deve-se, fundamentalmente, aos mecanismos micro e nanoscópicos que governam cada uma dessas características. A condutividade elétrica em ligas metálicas é fortemente sensível à presença de descontinuidades cristalográficas nanométricas, especialmente discordâncias e defeitos pontuais, que atuam como centros de espalhamento de elétrons. Mesmo sem alteração apreciável na morfologia dos grãos, o processo de recuperação promove a reorganização e aniquilação parcial das discordâncias, além da recombinação de vacâncias e intersticiais. Essa diminuição na densidade de defeitos reduz o espalhamento dos elétrons de condução, permitindo que a condutividade elétrica seja rapidamente reestabelecida

em valores próximos aos do material antes da deformação. Como tais mudanças provenientes da etapa de recuperação ocorrem em nível submicroscópico (nanométrico) e não requerem migração de contornos de alto ângulo, refletem-se mais prontamente nas propriedades eletrônicas do que nas mecânicas.

Por outro lado, o limite de resistência à tração e a ductilidade dependem de alterações microestruturais em maior escala, vinculadas à presença de grãos deformados, subestruturas de discordâncias e outras heterogeneidades introduzidas pelo encruamento. A recuperação, embora reduza parte da energia interna, não elimina a estrutura de deformação, de modo que o material permanece endurecido e pouco dúctil. Alterações significativas nas propriedades mecânicas surgem apenas com o início da recristalização, quando novos grãos equiaxiais, livres de deformação, são nucleados e crescem às custas da microestrutura encruada. Esse rearranjo profundo da estrutura cristalina reduz drasticamente a densidade de discordâncias e restabelece a capacidade de deformação plástica homogênea, resultando na diminuição do limite de resistência e no aumento expressivo da ductilidade. Assim, explica-se o porquê de enquanto a condutividade responde rapidamente à eliminação parcial de defeitos, as propriedades mecânicas exigem uma reconfiguração completa da microestrutura, alcançada somente na recristalização.

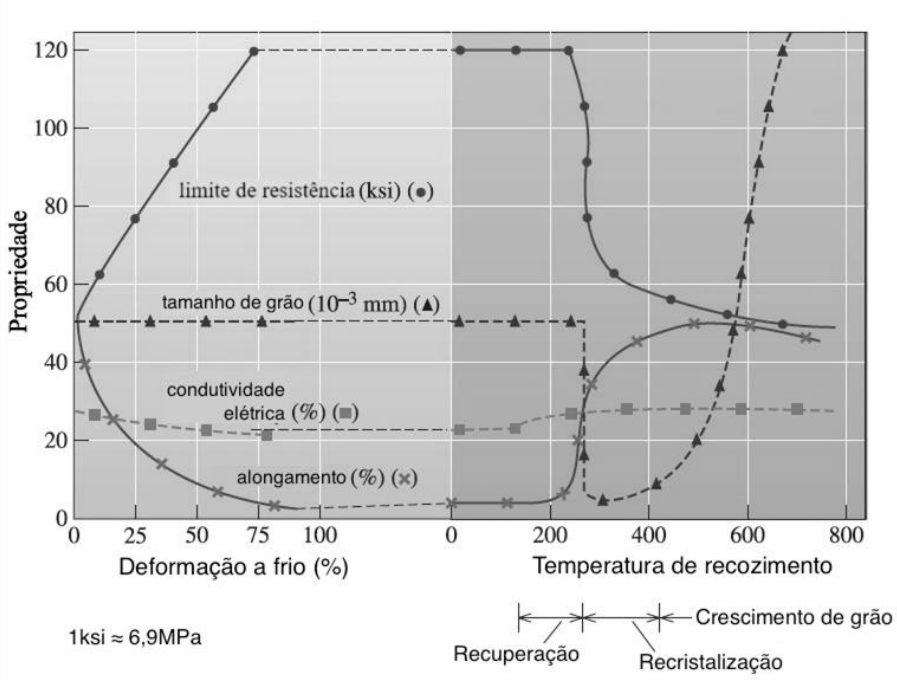


Figura 14.1- Efeito da deformação a frio sobre as propriedades da liga Cu-35% de Zn e o efeito da temperatura de recozimento sobre as propriedades dessa liga deformada de 75%. Fonte: adaptada de [1].

Os principais fatores que afetam a cinética de recristalização são: temperatura e tempo de recozimento, grau de deformação a frio, pureza do metal e tamanho de grão original.

A temperatura requerida para a recristalização não é exata, pois ela depende da composição da liga e, em particular, do grau de deformação a frio. Temperaturas de recristalização para metais de pureza comercial estão no intervalo de 0,3 a 0,5 de sua temperatura absoluta de fusão. A temperatura de recristalização frequentemente é definida como a temperatura requerida para a completa recristalização da microestrutura em 1h. As temperaturas de recristalização aproximadas para alguns metais e ligas não ferrosas são dadas na Tabela 14.2.

Tabela 14.2- Temperaturas de recristalização aproximadas e temperaturas de fusão para vários metais e ligas não ferrosas [4].

Metal	Temperatura de recristalização (ºC)	Temperatura de fusão (ºC)
Cu (99,999%)	120	1085
Cu (5% de Al)	290	...
Cu (5% de Zn)	320	...
Al (99,999%)	80	660,3
Ligas de alumínio	320	...
Ni (99,99%)	370	1455
Ni (99,4%)	590	...
Ni (30% de Cu)	590	...
Mg (99,99%)	65	650
Ligas de Mg	540	...
Zn	10	419,5
Sn	-5	231,9
Pb	-5	327,5

O grau de deformação a frio corresponde à quantidade de deformação plástica imposta ao material a temperaturas abaixo da de recristalização. Ele expressa o quanto a seção transversal ou o comprimento original foi alterado durante a conformação mecânica, podendo ser expresso em termos de redução de área, redução de espessura ou deformação verdadeira. Em operações como laminação, trefilação e extrusão, o grau de deformação quantifica o nível de encruamento introduzido no material e está diretamente relacionado à densidade de descontinuidades estruturais, às subestruturas de discordâncias geradas e à quantidade de energia armazenada na microestrutura.

Como a energia armazenada no material cresce com o grau de deformação, materiais mais intensamente encruados tendem a se recristalizar a temperaturas e tempos de recozimento menores, uma vez que a força motriz para a nucleação e crescimento de novos grãos é maior. Um efeito adicional do aumento na deformação a frio é a geração de um número maior de sítios potenciais de nucleação, o que resulta em uma densidade elevada de núcleos durante a recristalização. Esse mecanismo leva à formação de um tamanho de grão recristalizado menor, pois os numerosos núcleos competem entre si, limitando o crescimento de cada grão individualmente.

A Figura 14.2 ilustra esse comportamento para o latão α (liga Cu–Zn com até 35% de Zn), evidenciando que o tamanho de grão recristalizado aumenta rapidamente quando o grau de deformação é reduzido. Observa-se também a existência de um grau crítico de deformação, abaixo do qual a recristalização não ocorre em intervalos tempos de recozimento práticos para a indústria. Tanto esse grau crítico quanto a temperatura necessária para recristalização não constituem propriedades intrínsecas do material, pois dependem significativamente do tipo e dos graus de deformação aplicada, cada qual produzindo diferentes distribuições de energia armazenada e heterogeneidades microestruturais.

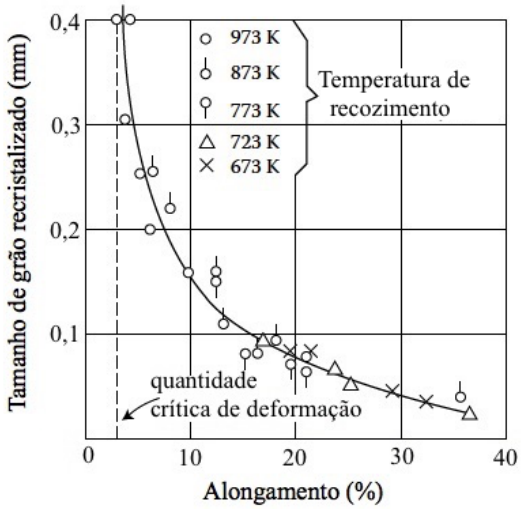


Figura 14.2- Efeito do grau de deformação a frio (alongamento) sobre o tamanho de grão recristalizado do latão α. Fonte: adaptada [5].

Metais muito puros exibem menores temperaturas de recristalização quando comparadas com suas ligas, pois as impurezas, solutos ou partículas finas de segunda fase reduzem a migração dos contornos de alto ângulo e, portanto, retardam a recristalização (Tabela 14.2).

Materiais com menor tamanho de grão inicial tendem a recristalizar mais rapidamente do que aqueles com grãos maiores. Isso ocorre porque grãos pequenos apresentam uma maior fração de contornos de grão, que atuam como barreiras ao movimento das discordâncias durante a deformação a frio. A presença de mais obstáculos leva à formação de regiões localizadas de elevada densidade de discordâncias, aumentando a energia armazenada na microestrutura. Como a força motriz para a recristalização está diretamente relacionada a essa energia interna, materiais com grãos iniciais mais refinados desenvolvem uma maior taxa de recristalização e iniciam o processo em menores temperaturas.

Embora os mecanismos fundamentais da recuperação, recristalização e crescimento de grão de ligas não ferrosas sigam os mesmos princípios descritos no Capítulo 5 para os aços, é importante salientar que, para ligas não ferrosas, a termodinâmica e a cinética dos processos

irão diferir de forma significativa. Propriedades intrínsecas de cada sistema cristalino, como a energia de falha de empilhamento, a energia interfacial dos contornos de grão, a mobilidade de discordâncias, bem como a energia de ativação dos mecanismos difusionais, influenciam diretamente a quantidade de energia armazenada durante a deformação e a velocidade com que essa energia pode ser dissipada durante o recozimento. Como resultado, apesar do processo físico de recristalização ser essencialmente o mesmo, as temperaturas de início da recristalização, os tempos característicos, a taxa de nucleação e o tamanho de grão recristalizado podem apresentar variações expressivas entre diferentes ligas. Assim, a aplicação industrial do recozimento de recristalização em ligas não ferrosas requer atenção às particularidades de cada composição química, ainda que os fundamentos microestruturais permaneçam análogos aos já discutidos para os aços. A Tabela 14.3 apresenta um comparativo entre algumas características do recozimento de recristalização em aços e ligas não ferrosas.

14.2.2 Recozimento para homogeneização

O recozimento para homogeneização é um processo térmico realizado antes do processamento mecânico de lingotes fundidos, sendo frequentemente empregado mesmo quando a peça é fundida com uma geometria já próxima à final. As temperaturas e os tempos empregados nesse processo dependem da composição química da liga, da taxa de difusão dos átomos de soluto substitucionais e da estrutura inicial do material. O objetivo desse tratamento térmico é reduzir os gradientes químicos associados com a microssegregação.

A escolha adequada da temperatura e do tempo de homogeneização está intimamente ligada à cinética de difusão dos solutos substitucionais, que, por sua vez, depende da energia de ativação e do coeficiente de difusão de cada elemento químico presente na liga. Como a taxa de difusão aumenta exponencialmente com a temperatura, o processo é realizado, sempre que possível, em temperaturas próximas à curva *solidus* da liga, mas ainda abaixo do limiar de fusão incipiente das regiões interdendríticas. Além disso, o nível de segregação proveniente da solidificação é um parâmetro muito importante para a determinação do tempo de tratamento. Enquanto a homogeneização é capaz de diminuir ou eliminar a microssegregação, ela não corrige macrossegregações. O espaçamento dendrítico e a extensão das regiões segregadas controlam o grau de difusão necessário para uniformização, de modo que materiais com intensa segregações exigem maiores tempos de tratamento térmico.

Sob o ponto de vista industrial, o recozimento de homogeneização requer cuidados específicos para evitar efeitos indesejáveis decorrentes de longos tempos em temperaturas relativamente elevadas. Entre esses efeitos, destacam-se o risco de fusão incipiente nas regiões

interdendríticas enriquecidas em soluto, o crescimento excessivo de grão devido à alta mobilidade dos contornos em temperaturas próximas à *solidus*, e a possibilidade de esferoidização ou coalescimento de partículas de segunda fase. Tais fenômenos podem comprometer propriedades mecânicas e a conformabilidade subsequente, exigindo rigoroso controle de temperatura e de tempo de permanência.

Tabela 14.3- Comparativo entre algumas características do recozimento de recristalização em aços e ligas não ferrosas. Fonte: autor.

Aspecto	Aços	Ligas não Ferrosas
Mecanismos fundamentais (recuperação, recristalização e crescimento de grão)	Idênticos em termos fenomenológicos: reorganização de discordâncias, nucleação de novos grãos e migração de contornos.	Idênticos aos dos aços. A física do processo (diminuição de energia interna por nucleação e migração de contornos) permanece a mesma.
Energia de falha de empilhamento (EFE)	Relativamente baixa em aços C-Mn e médio-baixa em aços inoxidáveis, favorecendo formação de subgrãos e intensa recuperação.	Pode variar amplamente: muito alta em Al, média em Cu e suas ligas, baixa em metais HCP como Ti. A EFE controla fortemente a subestrutura e a cinética.
Subestrutura formada pela deformação	Formação de células de discordância e subgrãos, especialmente em aços de alta EFE.	Em metais de alta EFE (Al), as discordâncias se movem e se reorganizam facilmente → recuperação intensa; já em Cu ou Ti, a subestrutura tende a ser mais estável.
Temperatura típica de recristalização	Tipicamente entre 450-700°C (varia com a composição química e o grau de deformação).	Extremamente variável: ~150-300°C para Al, ~300-500°C para Cu e latões, >600°C para Ti e algumas ligas de Ni.
Velocidade da recristalização	Moderada; depende da composição química da liga e se há ou não precipitados.	Pode ser muito rápida (Al e algumas ligas de Mg) ou muito lenta (Ti, ligas de Ni). A cinética é controlada sobretudo pela força motriz e pela energia de ativação para a difusão.
Influência do grau de deformação a frio	Aumenta a energia armazenada, reduzindo a temperatura de recristalização; efeito bem documentado.	Mesmo comportamento geral, porém a magnitude depende da EFE e da mobilidade de discordâncias. Em Al o efeito é muito pronunciado.
Influência do tamanho de grão inicial	Grãos menores recristalizam mais rápido.	Mesma tendência, mas mais acentuada em metais de alta EFE, onde a recuperação cria subgrãos estáveis em regiões próximas aos contornos.
Efeito de elementos de liga (solutos e precipitados)	Solutos como C, Mn, Cr e Nb retardam fortemente a recristalização; precipitados de NbC, TiC etc. restringem o crescimento de grão.	Efeito análogo, porém, dependente da solubilidade: Mg e Mn retardam nas ligas de Al; Zn e Al retardam nas ligas de Cu; alguns precipitados também podem restringir o crescimento de grão.

A aplicação prática do recozimento para homogeneização varia significativamente entre diferentes classes de ligas metálicas, destacando as particularidades termodinâmicas e cinéticas

de cada sistema. Nas ligas de alumínio, por exemplo, este tratamento térmico é muito importante e aplicado em larga escala para diminuir os níveis de segregações de elementos como Mg, Si, Cu e Zn, bem como, em alguns casos, para evitar frações significativas fases eutéticas frágeis, melhorando a extrudabilidade e o desempenho mecânico final (comumente empregado em esquadrias de alumínio para construção civil, entre outros). Em ligas de cobre e latões, a homogeneização também reduz segregações de Zn, Pb e outros solutos, favorecendo o comportamento em estampagem. Já em superligas à base de níquel, são necessários longos tempos de homogeneização para promover a dissolução parcial de fases γ' e carbonetos segregados, preparando o material para tratamentos térmicos subsequentes de precipitação.

Em termos práticos, as condições de recozimento para homogeneização de ligas não ferrosas situam-se, em geral, entre 30 e 50°C abaixo da temperatura de *solidus* da liga, com tempos de patamar que variam de algumas horas a dezenas de horas, de acordo com a difusividade dos principais elementos de liga e com a escala da segregação. Em ligas de cobre e latões fundidos, as temperaturas de homogeneização usualmente se situam cerca de 50°C abaixo do *solidus*, com patamares típicos de 3 a 10h, suficientes para suavizar gradientes químicos entre regiões. Já em superligas à base de níquel, devido à baixa difusividade dos elementos, recorre-se frequentemente a temperaturas da ordem de 1120 a 1200 °C, com tempos que podem alcançar 24 a 48 h, como relatado para sistemas como Inconel e outras superligas de alto desempenho.

Em ligas de alumínio das séries 5xxx, 6xxx e 7xxx, por exemplo, são comuns tratamentos em faixas de aproximadamente 450 a 520°C, com tempos entre 8 e 26h. A Figura 14.3 apresenta o efeito do tempo de tratamento térmico de recozimento de homogeneização sobre a segregação de soluto em uma liga Al-Li-Cu-Mg-Zr. Nela é possível perceber que com o aumento do tempo de tratamento há uma diminuição das regiões escuras. Essas regiões estão associadas à precipitação de fases secundárias decorrente da segregação local de soluto.

Embora os fundamentos físicos da homogeneização sejam essencialmente comuns a todos os sistemas metálicos (baseados em difusão no estado sólido e na busca de uma microestrutura termodinamicamente mais estável), as condições ótimas de temperatura, tempo e taxa de aquecimento dependem fortemente das características intrínsecas de cada liga, como energia de ativação para difusão, solubilidade de fases, estabilidade térmica e condições de solidificação. Assim, o tratamento térmico de homogeneização requer abordagem individualizada para cada composição química, mesmo que os princípios microestruturais que o regem sejam universais.

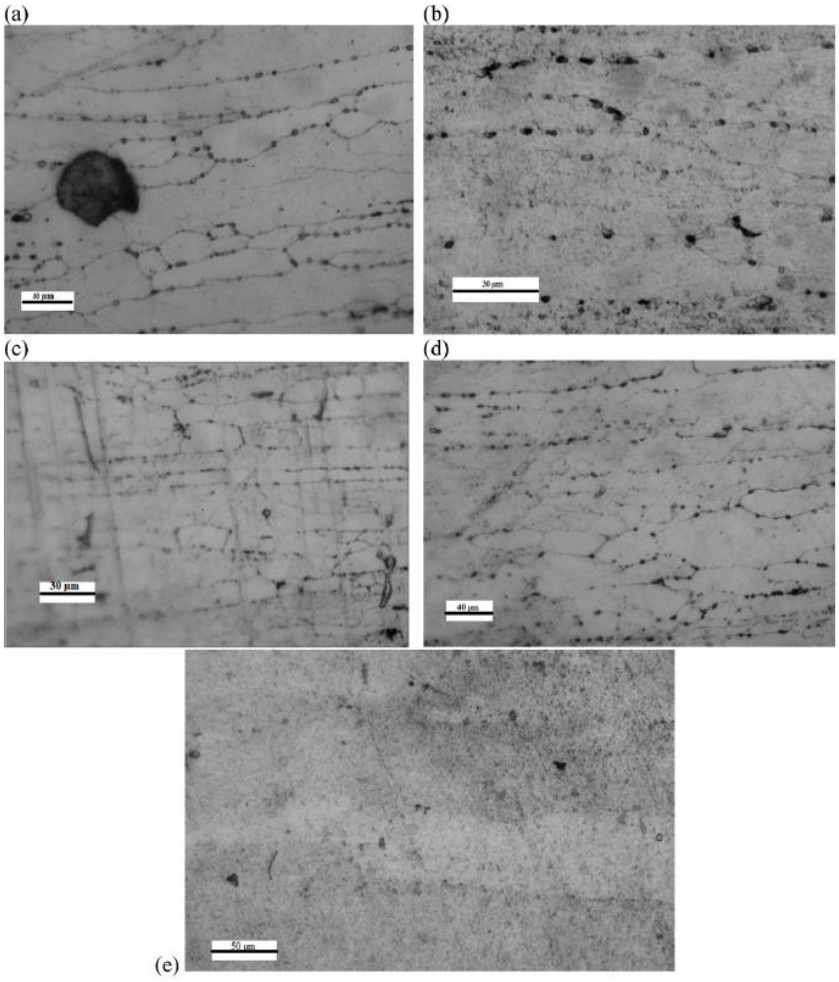


Figura 14.3- Efeito do tempo de tratamento térmico de homogeneização sobre a microestrutura de uma liga Al-Li-Cu-Mg-ZR. a) 0h; b) 16h; c) 26h; d) 38h; e) 48h. Fonte: [6].

14.2.3 Endurecimento por precipitação

A precipitação a partir de uma solução sólida supersaturada é um mecanismo eficaz para alterar as propriedades mecânicas de algumas ligas metálicas não ferrosas. Precipitados com dimensões na ordem de dezenas de nanômetros, uniformemente dispersos na matriz e formados por meio de um tratamento térmico controlado, promovem o aumento da resistência mecânica, além de melhorar a resistência à fadiga, ao desgaste e à fluência dessas ligas. O endurecimento por precipitação é também conhecido como envelhecimento, para indicar que o aumento de resistência mecânica se desenvolve com o tempo a uma determinada temperatura.

Para que ocorra o endurecimento por precipitação, o diagrama de fases de uma liga deve apresentar uma solubilidade máxima apreciável do soluto no solvente, da ordem de vários pontos percentuais (% em peso ou % molar do soluto), e ter um limite de solubilidade do soluto no retículo cristalino do solvente que diminua rapidamente com a redução da temperatura (linha *solvus*). Esses requisitos são mostrados no diagrama eutético binário A-B (Figura 14.4a), em

que a máxima solubilidade de B na rede cristalina de A (solubilidade de B na fase α) corresponde à composição química do ponto **m**, c_B^m. O limite de solubilidade de B na fase α diminui com a redução da temperatura (linha *solvus*).

Se a liga é aquecida até a temperatura T_s e depois é resfriada lentamente, há uma tendência de precipitação da segunda fase β (rica em B) para aliviar a supersaturação da fase α, devido à diminuição da solubilidade de B na fase α com a redução da temperatura. Os átomos de B tendem a se mover por difusão para os contornos de grãos da fase inicial α e a fase β forma-se nesses locais, ou seja, a formação da fase β ocorre heterogeneamente por nucleação e crescimento (Figura 14.4.b). Contudo, a resistência mecânica da liga pode ser aumentada por meio de um tratamento térmico que resulte na redistribuição da fase β na forma de finas partículas dispersas na matriz α (Figura 14.4b).

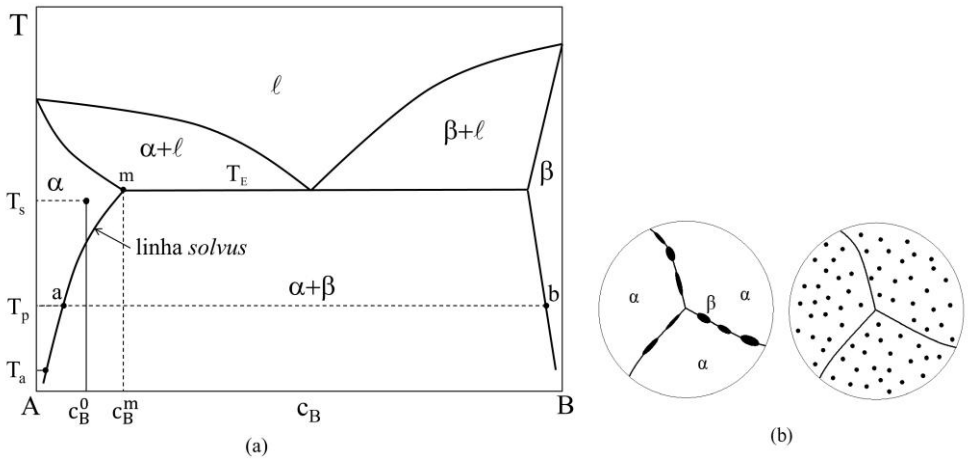


Figura 14.4- a) Diagrama de fases ilustrativo do sistema binário A-B. b) Ilustração da microestrutura da liga de composição química c_B^0 resfriada lentamente (esquerda) e de uma microestrutura com precipitados dispersos na matriz (direita). Fonte: autor.

A composição química das ligas endurecíveis por precipitação deve ser menor que a solubilidade máxima do soluto na fase α, ou seja, $c_B^0 < c_B^m$. O tratamento térmico que leva à formação de precipitados dispersos na matriz é dividido em duas etapas: solubilização e precipitação.

A **solubilização** é um processo térmico cuja finalidade é dissolver a fase ou composto (β) endurecedor da liga, inicialmente localizada nos contornos de grãos da matriz α, de modo a obter a estrutura monofásica α. Para a liga de composição química c_B^0, a solubilização consiste em aquecê-la até temperatura T_s logo acima da linha *solvus* (Figura 14.4a), mantendo-a por um intervalo de tempo suficiente para que todos os precipitados sejam dissolvidos. A temperatura T_s deve ser menor que a temperatura eutética, T_E. Após a completa dissolução da fase β, a fase

α é submetida a um resfriamento rápido até a temperatura T_a, que normalmente é a temperatura ambiente para a maioria das ligas. Esse rápido resfriamento impede a difusão e a formação da fase β, resultando em uma fase α supersaturada de átomos de B (fase α é metaestável). O resfriamento rápido, além de reter átomos de soluto em solução sólida, mantém um certo número mínimo de lacunas, que são sítios potenciais de nucleação dos precipitados.

A segunda etapa do tratamento térmico é a **precipitação**, que visa a formação da segunda fase na forma de finas partículas dispersas homogeneamente no interior dos grãos da fase α. A solução sólida supersaturada α é aquecida a uma temperatura T_p, bem menor que a temperatura T_s, onde a taxa de nucleação seja maior que a velocidade de crescimento da fase β. A morfologia das partículas da fase β e a subsequente resistência mecânica do material depende tanto da temperatura T_p quanto do tempo de envelhecimento nessa temperatura. Após um apropriado tempo de envelhecimento à temperatura T_p (envelhecimento artificial), a liga é resfriada até a temperatura ambiente. Para algumas ligas, a precipitação pode ocorrer espontaneamente à temperatura ambiente durante um longo período (envelhecimento natural). Se o tempo de precipitação for muito longo, ocorrerá o crescimento exagerado das partículas (coalescimento), com consequente deterioração das propriedades desejadas. Diz-se que houve um superenvelhecimento, como mostrado esquematicamente na Figura14.5.

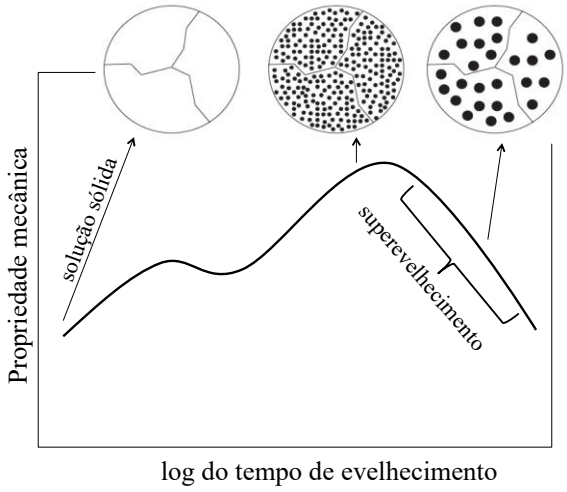


Figura 14.5- Diagrama esquemático mostrando a propriedade mecânica (limite de resistência, limite de escoamento ou dureza) e a evolução do tamanho dos precipitados em função do tempo de envelhecimento a uma dada temperatura de precipitação. Fonte: adaptada de [7].

A deformação plástica de um material metálico está associada ao movimento de discordâncias sobre planos de deslizamentos da estrutura cristalina e, portanto, há um endurecimento e aumento da resistência mecânica do material quando existem obstáculos a esse movimento. Os precipitados dispersos dentro da matriz são obstáculos ao movimento das

discordâncias, o que não ocorre quando os precipitados são nucleados em contornos de grãos. O endurecimento da liga, avaliado pela dureza, limite de resistência ou limite de escoamento, é proveniente do aumento de tensão necessária para as discordâncias cisalharem e/ou contornarem os precipitados [3].

Deve-se considerar as relações de coerência entre o precipitado e a matriz. Se o precipitado for coerente (Figura 14.6a), as discordâncias em movimento poderão atravessá-lo ou cortá-lo: mecanismo de corte. No caso do precipitado ser incoerente (Figura 14.6c), as discordâncias em movimento contornam ou encurvam-se em torno dos precipitados para continuarem o seu movimento: mecanismo de Orowan. As interações entre discordâncias e precipitados dependem do tamanho dos precipitados, do espaçamento entre eles, da relação de orientação cristalográfica entre matriz e precipitados, da composição química, estrutura cristalina e forma dos precipitados [3].

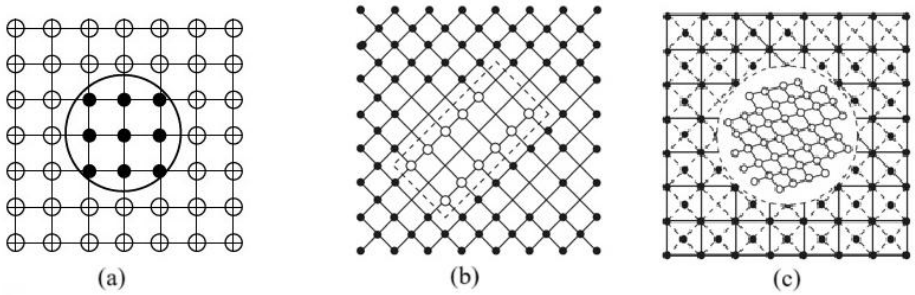


Figura 14.6- a) Precipitado coerente; b) precipitado semicoerente; c) precipitado incoerente. Fonte: [8].

A combinação de finos precipitados coerentes e campos de deformação localizados é uma barreira efetiva ao movimento de discordâncias. Para o efetivo endurecimento, os precipitados devem ser coerentes ou semicoerentes (Figura 14.5b) e o mecanismo de corte dos precipitados é o mecanismo de endurecimento. Quando os precipitados são grandes e/ou incoerentes a tensão necessária para a discordância atravessar o precipitado é muito alta e, dependendo da distância entre os precipitados, torna-se mais fácil a discordância encurvar-se em torno dos precipitados, restaurando-se à frente deles para continuar seu movimento (mecanismo de Orowan) [3,5].

Quando a liga é superenvelhecida, formam-se precipitados incoerentes e grosseiros, o que provoca uma diminuição da resistência mecânica da liga (amaciamento da liga). O pico de resistência mecânica é usualmente atingido quando a liga é envelhecida de modo que os dois mecanismos contribuem para a resistência da liga (Figura 14.7).

Apesar da explicação clássica e didática apresentada, é importante destacar que em muitos sistemas endurecíveis por precipitação, o precipitado previsto pelo diagrama de equilíbrio não é o principal responsável pelo aumento de resistência mecânica. Devido às temperaturas

relativamente baixas empregadas no envelhecimento e às cinéticas difusionais lentas, formam-se frequentemente precipitados metaestáveis, com composições químicas, morfologias e relações de coerência distintas da fase estável. Esses precipitados, que surgem em estágios sucessivos (como zonas de Guinier-Preston, fases GP I e GP II, θ′, θ″ no sistema Al-Cu; β″ e β′ em Al-Mg-Si; η′ em Al-Zn-Mg; γ′/γ″ em ligas de Ni; ou fases ordenadas metastáveis em Cu-Be), apresentam elevada coerência com a matriz e, portanto, geram campos elásticos intensos que dificultam o movimento das discordâncias. Como resultado, muitos desses precipitados metaestáveis conferem um endurecimento significativamente superior ao obtido pela precipitação da fase estável de equilíbrio. A evolução microestrutural durante o envelhecimento artificial deve, assim, ser compreendida como uma sequência de transformações metaestáveis controladas pela temperatura e pelo tempo, de forma que a resistência mecânica máxima é frequentemente atingida antes da formação da fase estável, cuja precipitação final pode, inclusive, causar a diminuição da dureza e o início do superenvelhecimento. Desse modo, a compreensão do efeito dos precipitados metaestáveis é fundamental para o projeto de tratamentos térmicos e para o controle das propriedades mecânicas em ligas metálicas endurecíveis por precipitação.

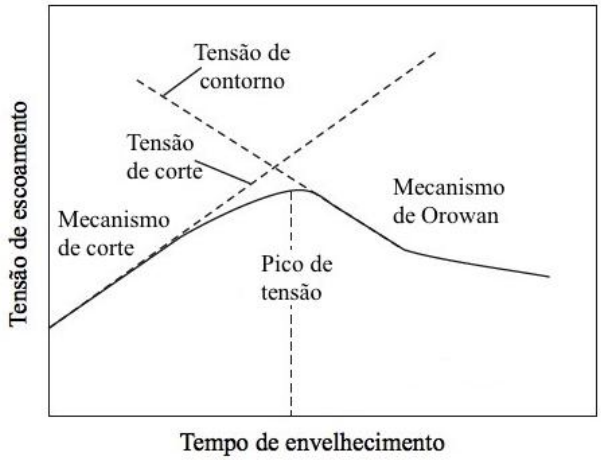


Figura 14.7- Contribuições relativas dos dois mecanismos de endurecimento por precipitação. Fonte: adaptada de [7].

14.3 ALUMÍNIO E SUAS LIGAS

O alumínio e suas ligas possuem diversas propriedades atrativas, como baixa densidade (cerca de 1/3 da densidade do aço), elevada condutividade térmica e elétrica (entre 61% e 65% da condutividade elétrica do cobre), comportamento paramagnético, excelente resistência à corrosão, além de resistência mecânica moderada combinada com boa ductilidade e elevada plasticidade. Esses materiais são amplamente aplicados na fabricação de laminados de

espessura reduzida para embalagens, em condutores elétricos de alta voltagem, bem como na produção de utensílios domésticos, esquadrias, perfis e telhas. Além disso, são essenciais nas indústrias aeronáutica, aeroespacial, automobilística, ferroviária e naval, devido às suas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão.

O limite de resistência à tração do alumínio puro (99,99%) é relativamente baixo, cerca de 60MPa. No entanto, essa resistência pode ser aumentada por meio do encruamento (conformação a frio). Adicionalmente, a incorporação de elementos de liga ao alumínio pode resultar em um aumento significativo da resistência mecânica, seja por meio da formação de solução sólida ou pelo tratamento térmico de endurecimento por precipitação (o limite de resistência à tração pode atingir 600MPa). Os principais elementos de liga adicionados ao alumínio em várias combinações são: Cu, Mg, Mn, Zn e Si (concentrações normalmente menores que 15% em peso).

Os elementos Cu, Mg e Zn apresentam significativa solubilidade no alumínio a temperaturas relativamente elevadas, formando soluções sólidas em diferentes concentrações. No entanto, à temperatura ambiente, a solubilidade desses elementos no alumínio é aproximadamente nula. O Cu e o Mg, especificamente, tendem a formar fases intermetálicas estáveis, como $CuAl_2$ (fase θ) e Al_3Mg_2 (fase β).

As ligas de alumínio são classificadas em: ligas para conformação mecânica (laminação, extrusão, forjamento ou trefilação) e ligas para fundição (as peças são fundidas em sua forma final). No contexto das ligas de alumínio, o termo tratamento térmico geralmente se refere aos processos aplicados para aumentar a resistência mecânica e a dureza, caracterizando o chamado endurecimento por precipitação. As ligas que podem passar por esse processo são classificadas como "tratáveis termicamente". Entretando, há ligas de alumínio que não respondem a esse tratamento, sendo denominadas "não tratáveis termicamente". O tratamento térmico de recozimento é realizado em ambos os tipos de ligas, com o objetivo de aumentar a ductilidade. Normalmente, para as ligas não tratáveis termicamente, realiza-se apenas o recozimento completo ou parcial.

Exemplos de ligas de alumínio para conformação mecânica que são tratáveis termicamente, ou seja, endurecíveis por precipitação, incluem as ligas Al-Cu, Al-Cu-Mg, Al-Mg-Si, Al-Zn-Mg, Al-Zn-Mg-Cu e Al-Li. As principais ligas de alumínio para fundição que são tratáveis termicamente pertencem principalmente às séries Al-Si-Cu, Al-Si-Mg, Al-Cu e Al-Mg-Si-Cu. Exemplos de ligas de alumínio que são não tratáveis termicamente incluem o Al com 99% de pureza e as ligas Al-Mn, Al-Mn-Mg e Al-Si [9,10].

14.3.1 Tratamento térmico de endurecimento por precipitação das ligas de alumínio

As ligas Al-Cu e Al-Cu-Mg-Mn foram as primeiras ligas de alumínio a serem tratadas termicamente e estudadas em detalhes, considerando o endurecimento por precipitação. O Mg, adicionado à liga Al-Cu, aumenta a resposta ao envelhecimento artificial devido a formação da fase intermetálica complexa Al_2CuMg, ou seja, aumenta a resistência mecânica final em comparação à liga Al-Cu que precipita apenas $CuAl_2$. As ligas Al-Cu-Mg-Mn são denominadas de duroalumínio e são muito utilizadas na indústria aeronáutica. Exemplos desse sistema são: Al-(3,8 a 4,8)Cu-(0,4 a 0,8)Mg-(0,4 a 0,8)Mn e Al-(3,8 a 4,9)Cu-(1,2 a 1,8)Mg-(0,3 a 0,9)Mn (% em peso).

Como o duroalumínio é uma liga complexa, serão descritos as fases e os mecanismos de precipitação para a liga Al-Cu. No diagrama de fases Al-Cu (Figura 14.8), a solubilidade do Cu diminui acentuadamente com a temperatura a partir do seu limite de solubilidade de ≈5,7% de Cu a 550ºC.

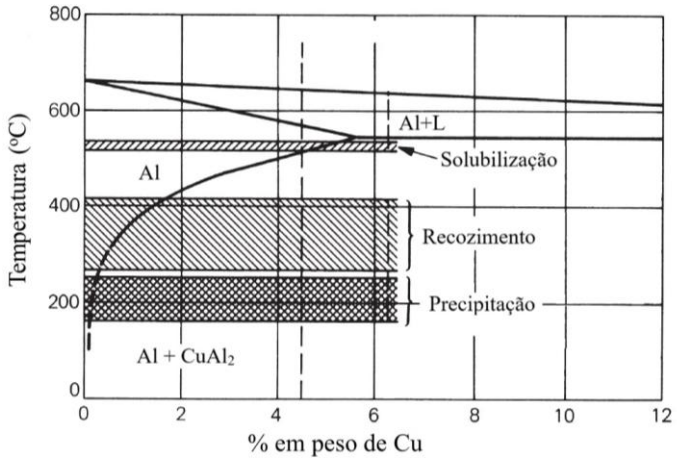


Figura 14.8- Diagrama de equilíbrio parcial para ligas Al-Cu, com as faixas de temperatura dos processos de endurecimento por precipitação e recozimento. Fonte: adaptada de [9].

A primeira etapa do processo é a solubilização, em que a liga Al-Cu é aquecida até a região monofásica, na faixa de temperatura entre 490 e 507ºC. O tempo na temperatura nominal de solubilização (tempo de permanência) necessário para a completa dissolução dos precipitados é uma função da microestrutura antes do tratamento térmico e da espessura da peça. Esse tempo pode variar de minutos, no caso de chapas finas, até cerca de 20h, no caso de grandes peças fundidas em moldes de areia ou gesso. Após a etapa de solubilização, as peças são resfriadas por imersão em água fria, promovendo a formação de uma solução sólida supersaturada. Contudo, para peças de geometrias complexas e seções de espessuras muito distintas, utiliza-se um resfriamento mais brando, como em água à temperatura entre 65 e 80ºC [9].

Após o tratamento de solubilização e rápido resfriamento, o endurecimento por precipitação pode ocorrer à temperatura ambiente (envelhecimento natural) ou em temperaturas relativamente elevadas (envelhecimento artificial). Para a maioria das ligas de alumínio de alta resistência, a combinação de máxima resistência mecânica, maior estabilidade dimensional e melhor resistência à corrosão é obtida por meio do envelhecimento artificial. Nesse processo, o material é aquecido a temperaturas entre 105 e 225ºC, por um intervalo de tempo que varia em função da temperatura aplicada e das propriedades mecânicas desejadas. Como a precipitação depende da temperatura, é possível retardar ou mesmo prevenir o envelhecimento natural, resfriando o metal a baixas temperaturas imediatamente após o rápido resfriamento.

Durante o processo de precipitação, a matriz de Al supersaturada se transforma produzindo um ou mais precipitados de transição metaestáveis (precipitados intermediários), antes do aparecimento da fase de equilíbrio ($CuAl_2$ - θ). O aumento da resistência mecânica da liga está associado à manutenção de um ou mais desses precipitados de transição. A formação dos precipitados de transição depende do teor dos elementos de liga, da temperatura e do tempo em que se realiza o envelhecimento. A temperatura é um fator importante para ligas metálicas de mesma composição química, já que influi diretamente na difusão atômica e nas taxas de nucleação e crescimento dos precipitados de transição. Assim, alguns precipitados de transição, que se formam a uma dada temperatura, podem não se formar quando o processo é realizado a uma maior temperatura.

Frequentemente, a sequência de precipitação inicia com a formação das **zonas GP** (zonas Guinier e Preston), associada à presença de uma elevada concentração de lacunas. As zonas GP correspondem a aglomerados de átomos de soluto (zonas enriquecidas de Cu), com dimensões da ordem de 2 a 4nm e coerentes com a matriz (arranjo atômico completamente idêntico com o retículo cristalino da matriz) (Figura 14.9a).

As zonas de Guinier e Preston (zonas GP) correspondem aos primeiros estágios de ordenamento atômico que ocorrem quando uma solução sólida supersaturada é submetida a temperaturas moderadas de envelhecimento. Em vez de formarem imediatamente um novo precipitado com estrutura cristalina distinta, os átomos de soluto passam inicialmente a se aglomerar em pequenas regiões enriquecidas, mantendo exatamente o mesmo arranjo cristalino da matriz. Em outras palavras, é importante destacar que as zonas GP não são precipitados verdadeiros no sentido clássico. Elas são regiões extremamente pequenas, geralmente de 2 a 4nm, onde existe apenas uma concentração localmente maior de soluto, mas sem transformação de fase ou de estrutura cristalina.

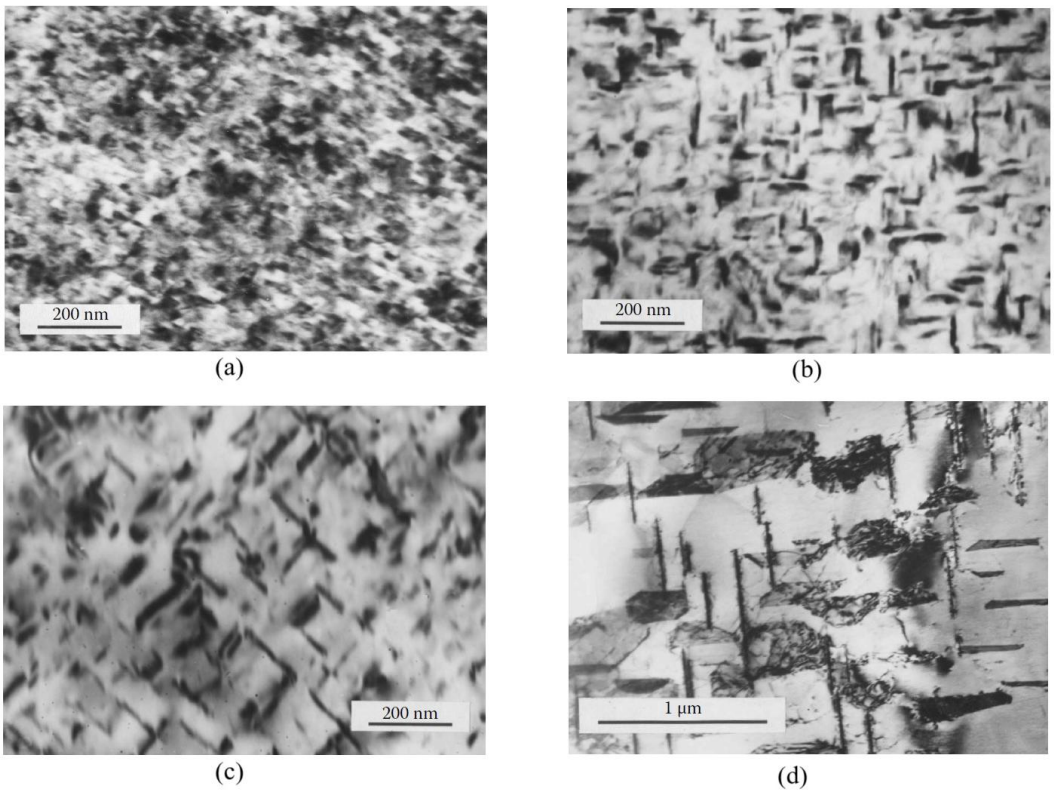


Figura 14.9- Liga Al-4% de Cu. a) Zonas GP. b) Precipitados coerentes θ". c) Precipitados semicoerentes θ'. d) Precipitados incoerentes θ. Microscopia eletrônica de transmissão. Fonte: [11].

Sob o ponto de vista cristalográfico, as zonas GP são completamente coerentes com a matriz. A rede atômica é contínua e os átomos de soluto ocupam posições regulares no retículo da solução sólida. Essa coerência implica que a zona GP provoca apenas pequenas distorções elásticas, decorrentes das diferenças de tamanho ou energia de ligação entre os átomos de soluto e de solvente. Essas distorções, embora sutis, são suficientes para criar campos de tensão que interagem fortemente com as discordâncias, resultando em um aumento significativo da resistência mecânica. Didaticamente, é possível pensar nas zonas GP como "pequenos bolsões ordenados de soluto". À medida em que a temperatura ou o tempo aumentam, essas zonas podem evoluir para precipitados metaestáveis com estrutura parcialmente ordenada (como θ″ ou θ′ no sistema Al-Cu), antes de finalmente se transformarem na fase estável prevista pelo diagrama de equilíbrio.

A sequência típica de precipitação na liga Al-Cu com o aumento do tempo de envelhecimento a uma dada temperatura é:

$$\alpha_{ss} \rightarrow \alpha_1 + \text{zonas GP} \rightarrow \alpha_2 + \theta'' \rightarrow \alpha_3 + \theta' \rightarrow \alpha_4 + \theta$$

onde ss é solução supersaturada, α_n é a matriz com estrutura cúbica de face centrada (CFC), o subscrito n^{th} denota a fase α em cada equilíbrio, θ" e θ' são os precipitados de transição e θ é o

precipitado de equilíbrio. Quando cada novo precipitado se forma a matriz (α) torna-se mais e mais empobrecida em Cu.

Os precipitados θ" são coerentes com a matriz e têm uma estrutura cristalina tetragonal de face centrada, que é essencialmente uma estrutura CFC distorcida. Após o aquecimento, os precipitados θ" nucleiam nas zonas GP pré-existentes, ou seja, as zonas GP tornam-se sítios potenciais de nucleação desses precipitados de transição. Os precipitados θ" são maiores que as zonas GP, têm a forma de placas ou discos com espessura de até 10nm e diâmetro de até 100nm (Figura 14.9b).

Os precipitados θ' têm uma estrutura tetragonal de corpo centrado. Esses precipitados têm o formato de placas (Figura 14.9c). Eles nucleiam heterogeneamente em discordâncias na matriz e nos precipitados θ". Com o aumento do tempo de envelhecimento formam-se os precipitados de equilíbrio θ ($CuAl_2$) incoerentes e de estrutura tetragonal de corpo centrado complexa. Eles nucleiam heterogeneamente nos contornos de grãos ou nas interfaces precipitados θ'/matriz α (Figura 14.9d).

Na Figura 14.10a são mostradas as curvas *solvus* dos precipitados no diagrama Al-Cu e na Figura 14.10b é mostrado no diagrama TTT o efeito da temperatura de envelhecimento na sequência de precipitação. Observa-se que, a uma temperatura de envelhecimento de ≈150ºC, abaixo da curva *solvus* das zonas GP, é possível ocorrer a sequência de formação de zonas GP e dos precipitados de transição quando o tempo de envelhecimento aumenta. Quando a temperatura de envelhecimento é de 200ºC, observa-se que as zonas GP não irão se formar e a microestrutura será constituída dos precipitados θ" e/ou θ' dispersos na matriz α; para tempos de envelhecimento muito longos ocorrerá a formação dos precipitados de equilíbrio θ. Se o envelhecimento é realizado a uma temperatura de 250ºC, entre as curvas *solvus* θ" e θ', o primeiro precipitado será θ', nucleado heterogeneamente em discordâncias. Se o envelhecimento é realizado a uma temperatura acima da curva *solvus* θ', apenas os precipitados de equilíbrio (θ) nucleiam e crescem em contornos de grãos.

Na Figura 14.11 é mostrada a curva da dureza Vickers em função do tempo de envelhecimento de uma liga Al-4% de Cu que foi envelhecida a 130ºC. A dureza aumenta lentamente com a formação das zonas GP e continua a aumentar com a formação dos precipitados θ". Com o aumento do tempo de envelhecimento formam-se os precipitados θ' e, eventualmente, o aumento do espaçamento entre os precipitados tornam-se tão grandes que as discordâncias são capazes de curvarem-se entre os precipitados e a dureza começa a diminuir. A máxima dureza é associada com a combinação dos precipitados θ" e θ'. Por fim, forma-se o

precipitado de equilíbrio θ, totalmente incoerente com a matriz, o qual tende a gerar precipitados grosseiros, resultando em superenvelhecimento e redução da dureza.

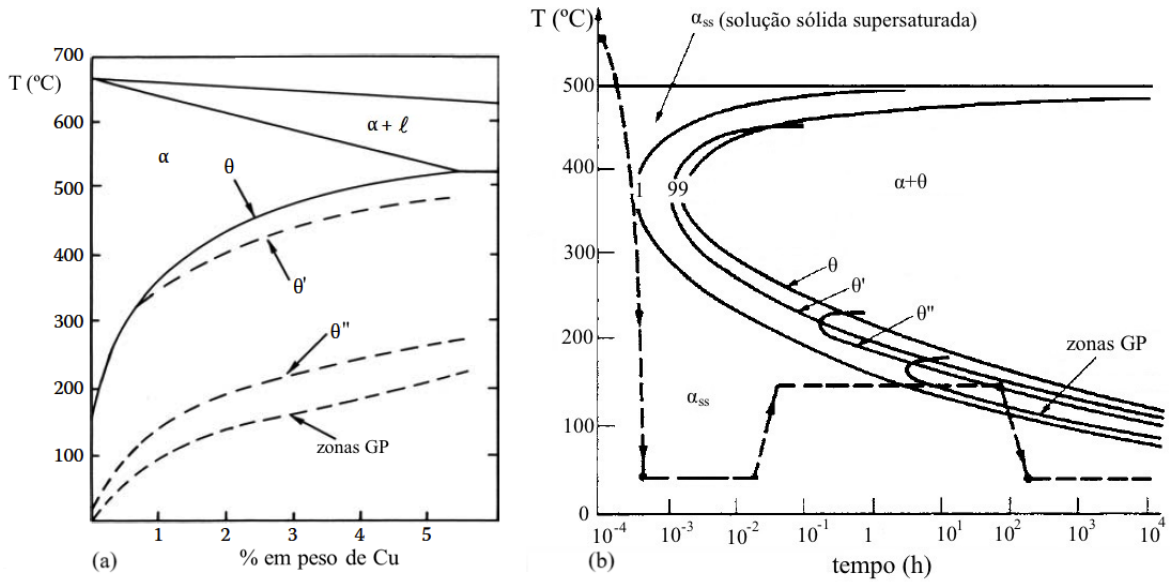


Figura 14.10- a) Diagrama Al-Cu mostrando a curva *solvus* dos precipitados. Fonte: adaptada de [8]. b) Curvas TTT para a liga Al-4% de Cu. Fonte: adaptada de [12].

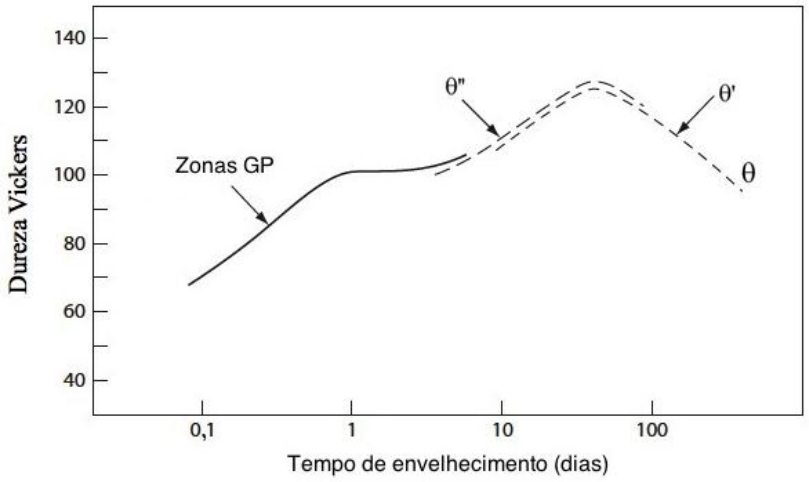


Figura 14.11- Curva da dureza Vickers em função do tempo de envelhecimento de uma liga Al-4% de Cu envelhecida a 130ºC. Fonte: Adaptada de [12].

A forma da curva de envelhecimento é, essencialmente, uma função de duas variáveis: a temperatura de envelhecimento e a composição química da liga metálica. Como já mencionado, a temperatura interfere diretamente na formação dos precipitados, devido à sua influência nos movimentos atômicos difusionais e nas taxas de nucleação e crescimento. A difusividade aumenta exponencialmente com a temperatura, ou seja, quanto maior for a temperatura mais rápido o pico de dureza será atingido. Em outras palavras, pode-se afirmar que o pico de dureza se desloca para a esquerda com o aumento da temperatura, como mostrado na Figura 14.12. A

curva T=30ºC representa um envelhecimento a uma temperatura muito baixa, favorecendo a formação das zonas GP. A precipitação a baixas temperaturas tende a ser lenta, exigindo longo tempos de envelhecimento para se obter aumentos poucos significativos de dureza e resistência mecânica. A precipitação em maiores temperaturas, como 240ºC, tende a ser mais rápida, mas leva à formação de precipitados mais próximos do equilíbrio e coalescidos, que não resultam em um aumento significativo na dureza e levam a um amaciamento rápido com o tempo. Para uma temperatura de envelhecimento entre 130 e 160ºC tem-se picos de dureza altos, ocorrendo em tempos de envelhecimento praticáveis (≈24h).

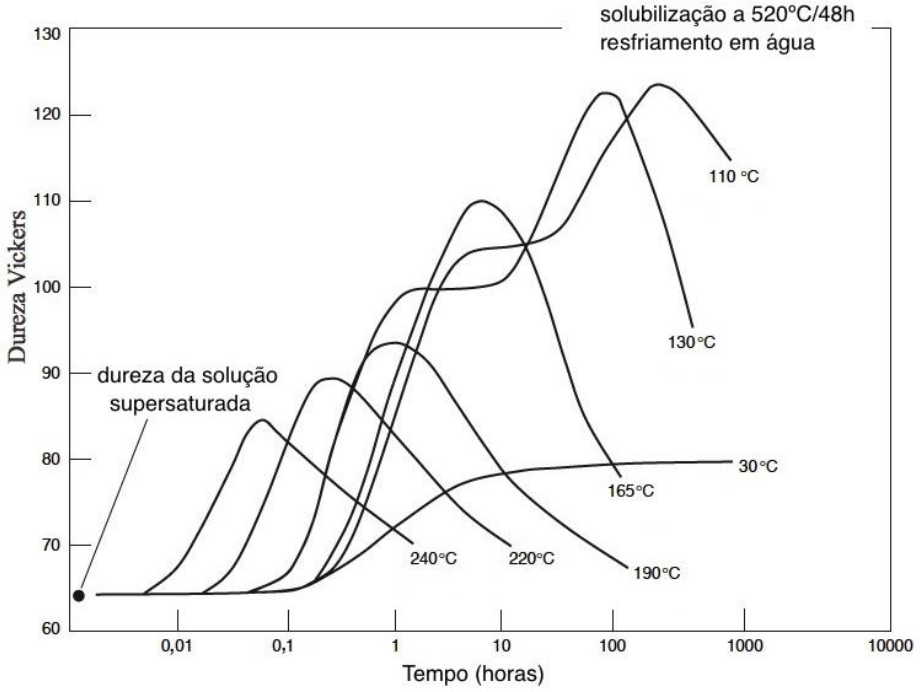


Figura14.12- Curvas de envelhecimento para a liga Al-4 de Cu, solubilizada a 520ºC por 48h e resfriada em água. Fonte: adaptada de [7].

Na Figura 14.13 é mostrada as curvas de envelhecimento de ligas Al-Cu com diferentes composições químicas e envelhecidas a 130ºC, indicando a variação da dureza Vickers em função do tempo de envelhecimento. Observa-se que o aumento do teor de Cu na liga resulta em uma dureza Vickers maior. Para a liga com 4,5%Cu, a dureza máxima é alcançada com um tempo de envelhecimento de dezenas de dias.

Os parâmetros do processo de endurecimento por precipitação de algumas ligas de alumínio são dados na Tabela 14.4. O tempo de permanência na temperatura de solubilização das ligas de alumínio para conformação dependem da espessura e da geometria da peça.

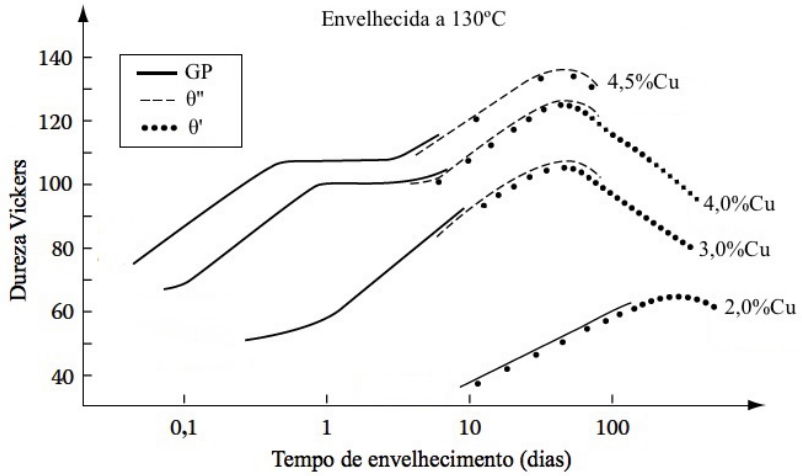


Figura 14.13- Dureza Vickers em função do tempo de envelhecimento para diferentes ligas de alumínio-Cu envelhecidas a 130ºC. Fonte: adaptada de [8].

Tabela 14.4- Parâmetros do processo de endurecimento por precipitação de algumas ligas de alumínio e faixa de limite de resistência à tração [9,13,14,15].

Ligas de alumínio para conformação										
Ligas	(% em peso)					Solubilização		Envelhecimento artificial		LR (MPa)
	Cu	Mg	Si	Mn	Zn	T (ºC)	t (h)	T (ºC)	t (h)	
Al-Cu-Mg	3,8-4,9	1,2-6,8	<0,5	0,3-0,9	<0,25	495	---	190	8-16	290-450
Al-Cu-Mg-Si	3,5-5,0	0,2-0,8	0,5-1,2	0,4-1,2	<0,25	500	---	160-170	10-18	380-520
Al-Mg-Si	<0,10	0,45-0,9	0,2-0,6	<0,1	<0,1	520	---	175-205	1-8	150-380
Al-Zn-Mg-Cu	2,0-2,6	1,9-2,6	<0,12	<0,1	5,7-6,7	475	---	120* 165-180	3-6 24-30	520-620
Ligas para fundição										
Al-Si-Cu	3,0-4,0	<0,1	5,5-6,5	<0,5	<1,0	500-505	8-12	150-155	2-5	186-248
Al-Si-Mg	<0,25	0,25-0,45	6,5-7,5	<0,35	<0,35	535-540	12	150-250	2-9	159-345

*- envelhecimento artificial em duas etapas

14.3.2 Tratamento térmico de recozimento das ligas de alumínio

Em princípio, um material deformado está em um maior estado de energia livre e, em um estado metaestável, o material tenta atingir um estado de mínima energia. Isso pode ocorrer por meio recozimento do material, aumentando a mobilidade dos defeitos por ativação térmica, rearranjando-os ou reduzindo o seu número.

Os tratamentos térmicos de recozimento aplicados às ligas de alumínio têm como objetivo principal restaurar as propriedades do material após deformações mecânicas (como a laminação a frio), aliviar tensões internas, aumentar a ductilidade e ajustar a microestrutura. Esses tratamentos variam conforme a composição química da liga (se tratável ou não termicamente), a sua estrutura inicial e o efeito desejado.

O **recozimento para recristalização** é aplicado às ligas para conformação, tratáveis ou não termicamente, visando restaurar a ductilidade da liga pela eliminação dos efeitos do

endurecimento por deformação a frio (encruamento), por meio da recristalização completa. No processo de recozimento, a liga deformada a frio é aquecida a uma temperatura entre 260 e 440ºC, com um tempo de permanência variando de alguns segundos a temperaturas elevadas a várias horas a baixas temperaturas. A temperatura e o tempo de recozimento dependem do grau de deformação a frio prévio e da composição química. Para remover os efeitos do encruamento, o aquecimento para a temperatura de ≈345ºC é usualmente suficiente. Se é necessário remover os efeitos do endurecimento de um tratamento térmico, usualmente é realizado o aquecimento a uma temperatura entre 415 e 440ºC, seguido de um resfriamento a uma taxa de ≈30ºC/h até a temperatura de 260ºC e depois resfriamento ao ar [9,16]. A Tabela 14.5 apresenta as temperaturas e os tempos de permanência recomendados para o tratamento de recozimento para recristalização de ligas de alumínio.

Tabela 14.5- Temperaturas e tempos de permanência recomendados para ligas de alumínio [9,16].

Principal elemento de liga	Temperatura (ºC)	Tempo de permanência (h)
Al com pureza >99,5%	345	*
Cu	415	2 - 3
Mn	345	*
Mg	345	*
Mg-Si	415	2 - 3
Zn	415	2 - 3

* o tempo de permanência no forno deve ser apenas o suficiente para que todas as peças da carga atinjam a temperatura de recozimento

O **recozimento parcial** envolve o aquecimento da liga a uma temperatura abaixo da temperatura de recristalização completa, visando obter um amaciamento parcial e uma melhora da conformabilidade do material, por meio dos mecanismos de recuperação e recristalização parcial da estrutura da liga. Por esse motivo, o recozimento parcial é frequentemente aplicado entre passes sucessivos de laminação, trefilação ou estampagem, sendo também conhecido como "*interanneal"* ou "*sub-recrystallization anneal"*. A temperatura e o tempo de duração para o recozimento parcial dependem da composição química da liga e das propriedades mecânicas desejadas. A Figura 14.14 apresenta a variação do limite de escoamento em função da temperatura e do tempo de recozimento para uma chapa de alumínio com 99% de pureza, não tratável termicamente e inicialmente na condição encruada. Verifica-se que, por meio da escolha adequada das combinações de temperatura e tempo, é possível obter propriedades mecânicas intermediárias entre aquelas do material encruado e do completamente recozido. Nota-se, ainda, que a temperatura exerce uma influência mais significativa sobre o limite de escoamento do que do tempo de recozimento.

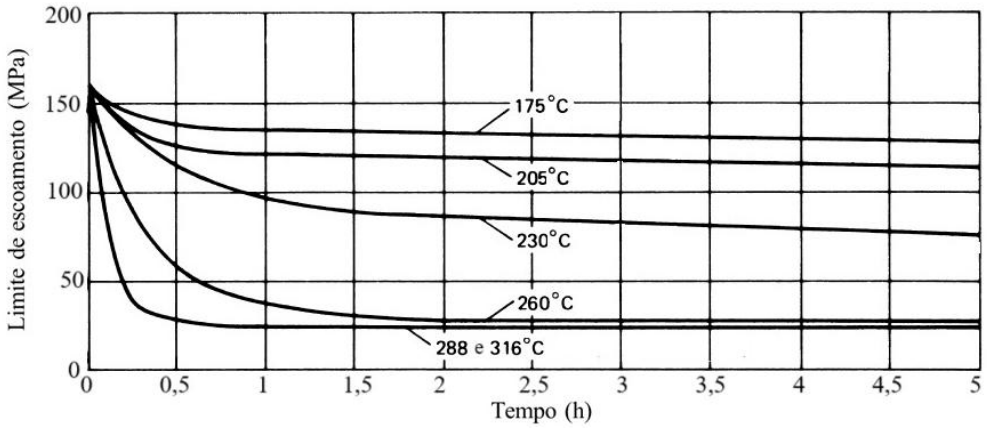


Figura 14.14- Curvas de recozimento isotérmico para uma chapa de Al com 99% de pureza, inicialmente encruada. Fonte: adaptada de [16].

Uma particularidade das ligas de alumínio é sua elevada energia de falha de empilhamento, o que favorece mecanismos extremamente eficientes de recuperação. Isso significa que, mesmo a temperaturas relativamente baixas, ocorre uma intensa aniquilação de defeitos pontuais e reorganização das discordâncias. Como consequência, boa parte da diminuição do limite de escoamento e da melhoria da ductilidade observada durante o recozimento parcial decorre predominantemente da recuperação, e não necessariamente da recristalização completa. Essa é uma diferença importante em relação a materiais de baixa energia de falha de empilhamento, nos quais a recuperação é limitada e o amaciamento depende mais diretamente da recristalização.

A extensão da recristalização parcial em alumínio, quando ela ocorre, depende de forma marcante das condições anteriores do material, especialmente do grau de deformação a frio e da presença, ou não, de partículas dispersas. Elementos como Fe, Si, Mn e Mg, bem como intermetálicos como Al-Fe-Si ou Al_6Mn, podem estimular a nucleação de grãos recristalizados (por meio do mecanismo PSN – "*particle-stimulated nucleation*") ou, ao contrário, inibir o avanço dos contornos de grão (efeito de "*Zener pinning*"). Assim, a resposta ao recozimento parcial não é universal, variando de forma significativa entre diferentes ligas e, inclusive, entre lotes submetidos a histórias de deformação distintas.

Sob o aspecto industrial, o recozimento parcial é uma ferramenta estratégica para obtenção de propriedades intermediárias entre as condições encruada e totalmente recozida. Ele permite ajustar a ductilidade para operações subsequentes de conformação, reduzir a carga necessária na laminação, controlar o estado de tensões residuais e preservar, quando necessário, aspectos desejáveis da textura cristalográfica.

O **recozimento para homogeneização** é um tratamento térmico aplicado principalmente a

ligas de alumínio fundidas antes dos processos mecânicos, como laminação ou extrusão. Seu objetivo é minimizar a segregação interdendrítica de elementos de liga, que se forma durante a solidificação, promovendo a sua difusão para o interior dos dendritos, uniformizando a composição química. Essa microestrutura homogênea resultante reduz variações localizadas de dureza e melhora a conformabilidade mecânica da liga, diminuindo a incidência de trincas e outros defeitos.

14.4 COBRE E SUAS LIGAS

O cobre e suas ligas apresentam uma ampla variedade de propriedades que justificam seu uso extensivo como materiais de engenharia. As características que os tornam particularmente atrativos são sua elevada condutividade elétrica e térmica, a facilidade de conformação, a excelente resistência à corrosão em determinadas condições (atmosférica, em água do mar, produtos químicos e alimentos) e boa resistência mecânica à tração e à fadiga.

A aplicação mais usual do cobre é em dispositivos que requerem alta condutividade elétrica, tais como: fios e cabos elétricos, barras condutoras, componentes eletrônicos (terminais, conectores, trilhas de placas de circuito impresso) e enrolamentos de motores e transformadores. Outras aplicações do cobre e de suas ligas incluem tubos, ferragens arquitetônicas (maçanetas, fechaduras etc.), válvulas e conexões industriais e hidráulicas, trocadores de calor, elementos de fixação, cunhagem de moedas e joalheria.

Os elementos de liga comumente adicionados ao cobre têm como objetivo melhorar propriedades mecânicas, resistência à corrosão, usinabilidade, dureza ou outras características específicas, sendo que os elementos de liga reduzem a condutividade elétrica do cobre. Os principais elementos de liga usados no cobre são: Zn (liga Cu-Zn ou latão), Sn (liga Cu-Sn: bronze de estanho), Ni (liga Cu-Ni ou cuproníquel), Si (liga Cu-Si ou bronze de silício), Al (liga Cu-Al ou bronze de alumínio) e Be (liga Cu-Be ou bronze de berílio).

Diferentes combinações de propriedades podem ser obtidas pela variação do tratamento térmico aplicado ao cobre e às suas ligas. Os principais tratamentos térmicos empregados nesses materiais são listados a seguir.

- ✓ Recozimento para homogeneização: seu objetivo é eliminar segregações químicas formadas durante a solidificação e é aplicado especialmente em ligas metálicas fundidas que apresentam uma ampla faixa de temperatura de solidificação, como o bronze de silício e cuproníquel. Esse recozimento é realizado a ≈50^{o}C abaixo da curva *solidus* do diagrama de fases da liga, por 3 a 10h.
- ✓ Recozimento para alívio de tensões para reduzir tensões residuais internas e melhorar a

estabilidade dimensional. Para ligas de cobre conformadas, a temperatura desse recozimento varia de 190 a 260ºC.

- ✓ Recozimento para amaciar as ligas deformadas a frio.
- ✓ Endurecimento por precipitação: aplicado em algumas ligas, como Cu-Be e Cu-Cr.

14.4.1 Tratamento térmico do cobre de pureza comercial

Cobres comerciais ou não ligados contêm pelo menos 99,3% de Cu (% em peso), com elementos de liga em quantidade muito pequena e/ou desoxidantes residuais. Alguns tipos de cobres comerciais puros são - cobre eletrolítico (teor de Cu ≈99,9%); - cobre desoxidado com fósforo (teor de Cu ≥99,9%); - cobre livre de oxigênio (teor de Cu ≥99,95%); - cobre eletrolítico "*tough pitch*" (teor de Cu+Ag >99,90%); - cobre eletrônico livre de oxigênio (teor de Cu 99,99%) [17]. A resistência mecânica dos cobres comerciais depende do estado metalúrgico, seja pelo tamanho de grão no estado recozido ou pelo grau de encruamento. As faixas de propriedades mecânicas, correspondentes às variações entre as formas comerciais mais macias e as mais duras, são: limite de resistência de 221 a 445MPa, limite de escoamento de 69 a 365MPa e alongamento (em 50mm) de 35 a 4% [17].

O principal tratamento térmico aplicado ao Cu comercial é o **recozimento para recristalização**, cuja finalidade é restabelecer a ductilidade, a resistência mecânica e a condutividade elétrica originais no material previamente deformado a frio. Esse processo é conduzido em temperaturas que variam entre 375 e 750ºC, dependendo da pureza e grau de deformação a frio. Após um tempo de permanência na temperatura adequada (usualmente o tempo é de 1h), o Cu é resfriado em água para evitar a oxidação superficial [9,17].

Um aspecto relevante do recozimento de recristalização do cobre comercial é que sua energia de falha de empilhamento é relativamente alta e isso torna a sua recuperação particularmente eficiente, mesmo em temperaturas relativamente moderadas. Dessa forma, parte significativa da restauração da ductilidade e da condutividade elétrica ocorre antes mesmo da recristalização completa, por meio da reorganização das discordâncias e da diminuição da densidade de defeitos pontuais. Outro aspecto importante é a forte tendência do Cu a apresentar crescimento acelerado de grãos após a recristalização, sobretudo quando o teor de oxigênio na liga é muito baixo e há poucos mecanismos eficazes para ancorar os contornos. Por isso, o controle preciso da temperatura e do tempo de recozimento é importante para evitar o crescimento exagerado de grão, que pode prejudicar tanto a resistência mecânica quanto a tenacidade. A Figura 14.15 apresenta o efeito deletério do grau de deformação a frio (densidade de descontinuidades) sobre a condutividade elétrica do Cu.

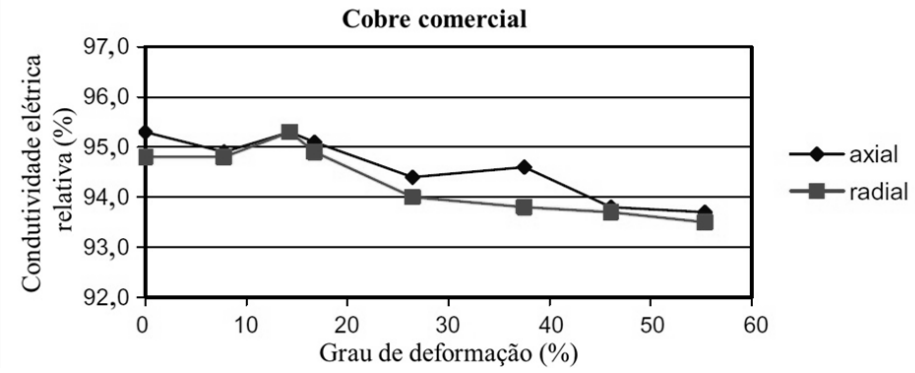


Figura 14.15- Efeito do grau de deformação a frio sobre a condutividade elétrica do Cu comercial relativa ao Cu no estado recozido. Fonte: adaptada de [17].

Um outro fator importante na metalurgia do cobre comercial é a elevada sensibilidade de sua condutividade elétrica à presença de impurezas substitucionais e segregações químicas herdadas da solidificação. Como a condutividade do Cu puro depende quase exclusivamente da mobilidade dos elétrons de condução em uma rede praticamente ideal, até mesmo quantidades traço de solutos (como O, P, Fe, S, Ag) ou elementos residuais não intencionais introduzem centros de espalhamento de elétrons, reduzindo de maneira significativa sua capacidade de condução elétrica. Além disso, durante a solidificação, a segregação interdendrítica pode concentrar esses solutos em microrregiões específicas da matriz, amplificando o efeito de espalhamento de elétrons e criando descontinuidades químicas que comprometem tanto a condutividade quanto a estabilidade térmica. Nesse contexto, o **recozimento de homogeneização** também se torna um importante tratamento térmico, ao possibilitar a difusão dos elementos substitucionais e diminuir os gradientes químicos, contribuindo para restabelecer a mobilidade eletrônica em níveis desejáveis. Assim, a homogeneização é especialmente importante em cobres eletrolíticos e livres de oxigênio, nos quais mesmo pequenos desvios de pureza influenciam o desempenho elétrico. Portanto, pode-se afirmar que em aplicações que exigem altíssima condutividade elétrica, como fios para alta tensão, barramentos, componentes eletrônicos etc., a etapa de homogeneização torna-se relevante para assegurar que o material apresente propriedades compatível com os requisitos para aplicação.

14.4.2 Tratamento térmico das ligas Cu-Zn (latão)

Latões são ligas de cobre tendo o zinco como principal elemento de liga, cujo teor pode ser de até 45% em peso. Outros elementos de liga adicionados incluem Sn, Al, Si, Mn, Ni e Pb, em quantidade ≤4%. O aumento do teor de Zn resulta no aumento da resistência mecânica da liga e reduz a sua condutividade elétrica. A liga Cu-Zn tem menor resistência à corrosão do que a

do cobre.

Uma porção do diagrama de fases Cu-Zn que é aplicável às ligas comerciais é mostrada na Figura 14.16. A solubilidade sólida do Zn na fase α à temperatura de 902ºC é de 32,5%. Quando a temperatura diminui, a solubilidade do Zn na fase α aumenta para 38,95% a 454ºC, o que inviabiliza o endurecimento por precipitação dessa liga. Na faixa de temperatura entre 450 e 470ºC ocorre a transformação da fase β com estrutura desordenada na fase β' com estrutura ordenada.

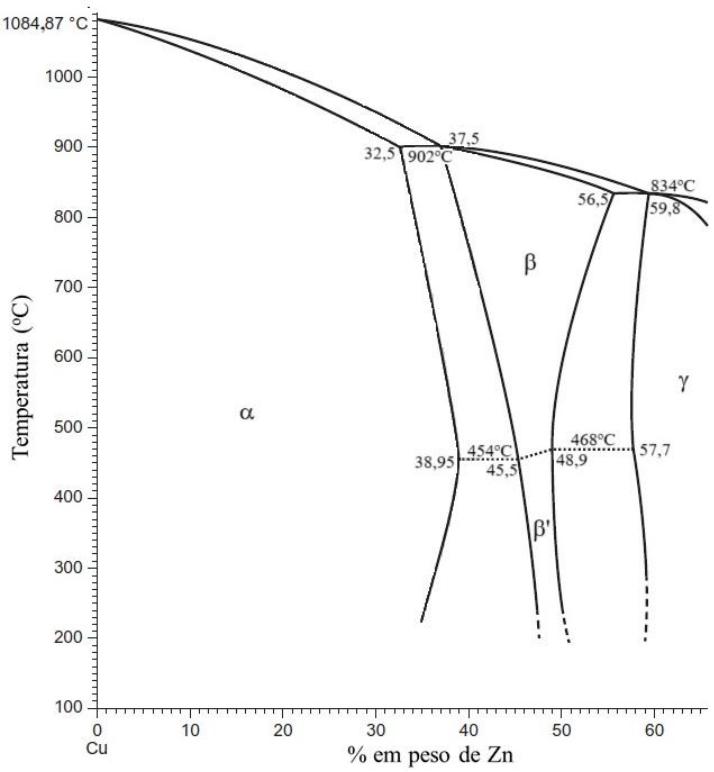


Figura 14.16- Porção do diagrama de fases Cu-Zn. Fonte: adaptada de [19].

Dependendo do teor de Zn, os latões podem ser classificados em: latão α, latão α+β e latão β. Os latões α são ligas com até 35% de Zn e são caracterizados pela sua ductilidade à temperatura ambiente, podendo ser conformados a frio por laminação, trefilação, extrusão etc. O latão mais conhecido desse grupo contém 30% de Zn e é usado na produção de cartuchos e tubos de trocadores de calor.

Os latões α+β ou latões bifásicos usualmente contêm de 35 a 45% de Zn e a quantidade das fases α e β depende do teor de Zn na liga. À temperatura ambiente, fase β' apresenta maior dureza e menor ductilidade em comparação à fase α. Por isso, as ligas contendo β' são menos adequadas para conformação a frio, sendo geralmente trabalhadas a quente, em temperaturas elevadas. Os latões bifásicos são utilizados na produção de engrenagens, parafusos, porcas,

torneiras, conexões, válvulas, dobradiças etc.

Os latões β contém de 45 a 50% de Zn e apresentam alta dureza e resistência mecânica. Eles são utilizados em peças fundidas ou forjadas a quente.

O **recozimento para alívio de tensões** é um processo aplicado a peças de latões α, α+β e β, conformadas ou fundidas, cuja finalidade é reduzir as tensões residuais. Esse processo é realizado com o aquecimento da liga para uma temperatura entre 220 e 300ºC. Já para as peças de latões fundidas, a temperatura do processo é usualmente de 260ºC, por 1h para cada 25mm de espessura da seção [19].

O tratamento térmico de **recozimento para recristalização** das ligas Cu-Zn é conduzido por meio do aquecimento do latão deformado frio para uma temperatura entre 425 e 800ºC [19]. Após um tempo de permanência na temperatura adequada, que depende do grau de deformação a frio e da composição química, o latão é resfriado a uma taxa adequada. Uma atmosfera controlada do forno é frequentemente usada durante o recozimento para evitar a oxidação excessiva e descolorização da superfície do latão. Na Figura 14.17 é mostrada as faixas de temperaturas de conformação a quente, de recristalização (500 a 600ºC) e de alívio de tensões para os latões α, α+β e β.

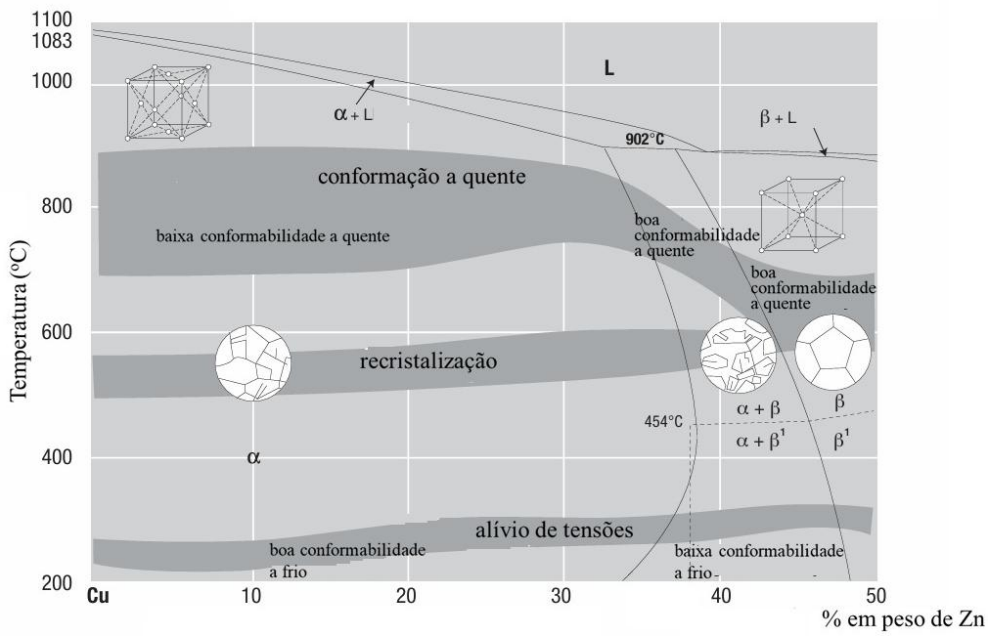


Figura 14.17- Porção do diagrama de fases Cu-Zn mostrando as faixas de temperaturas de conformação a quente, recristalização e alívio de tensões para latões α, α+β e β. Fonte: adaptada de [20].

14.4.3 Tratamento térmico de bronzes

Originalmente, o termo bronze referia-se exclusivamente às ligas de Cu em que o estanho

é o principal elemento de liga, ou seja, à liga Cu-Sn. Atualmente, porém, o uso do termo foi ampliado e geralmente se aplica às ligas de cobre em que o principal elemento não é o zinco nem o níquel. Os bronzes podem incluir adições de diversos elementos, como o Sn, Al, Si e Be, sendo classificados conforme o elemento preponderante: bronze de estanho, bronze de alumínio, bronze de silício e bronze de berílio. Essas classes são subdivididas em ligas para conformação e ligas para fundição.

a) Bronzes de estanho

Na Figura 14.18a é mostrado o diagrama de fase Cu-Sn, que é a base para explicar os processos de tratamentos térmicos aplicados aos bronzes de estanho. Observa-se que, abaixo de 520ºC, a solubilidade do Sn no Cu α diminui acentuadamente com a diminuição da temperatura. No entanto, a precipitação da fase ε é muito lenta abaixo de ≈350ºC, de modo que ligas com até ≈10% em peso de Sn são monofásicas (fase α) à temperatura ambiente. Essa lenta precipitação da fase ε faz com que o tempo de tratamento térmico de endurecimento por precipitação não seja factível comercialmente.

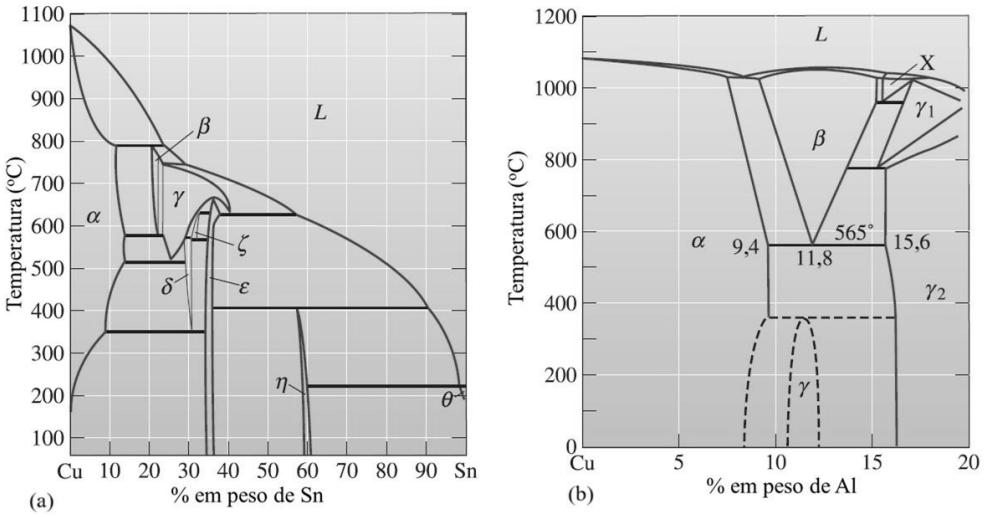


Figura 14.18- a) Diagrama de fases Cu-Sn. b) Porção do diagrama de fases Cu-Al. Fonte: adaptada de [1].

Nos bronzes de estanho de uso comercial, o teor de Sn varia de 2 a 12% e o aumento no teor desse elemento resulta no aumento da dureza e das propriedades mecânicas, sem comprometer significativamente a ductilidade. É comum a adição de Pb para melhorar as propriedades lubrificantes e usinabilidade das ligas. O fósforo, por sua vez, é geralmente adicionado como agente desoxidante, motivo pelo qual essas ligas são frequentemente chamadas de bronzes fosforosos. Essas ligas apresentam excelente resistência à corrosão e são utilizadas como tubos flexíveis, torneiras, válvulas, buchas, engrenagens, válvulas, registros,

esculturas, sinos etc. Os bronzes para conformação contêm de 1,25 a 10% de Sn e os bronzes para fundição podem conter até 20% de Sn (os mais utilizados contêm de 5 a 11% de Sn).

Os tratamentos térmicos aplicados à liga Cu-Sn incluem os tratamentos de homogeneização e de recozimento para alívio de tensões. A temperatura do tratamento de **homogeneização** para ligas Cu-Sn varia conforme sua composição química, especialmente em relação ao teor de Sn. De modo geral, esse tratamento é realizado a uma temperatura de ≈50ºC abaixo da curva *solidus*, com um tempo de permanência de 3 a 10h. Como exemplo, para liga contendo de Cu-(7 a 9)Sn-(0,03 a 0,35)P-(máximo de 0,05)Pb-(máximo de 0,10)Fe-(máximo de 0,20)Zn (% em peso), o tratamento de homogeneização é realizado a 775ºC por 5h, visando reduzir a fragilização dos tarugos ou placas fundidas que serão submetidos à laminação a frio [19].

O **recozimento de recristalização** é um tratamento térmico aplicado durante ou após as etapas de laminação e forjamento. A temperatura de recozimento das ligas conformadas varia de 475 a 675ºC. O tratamento para **alívio de tensões** é aplicado a produtos fundidos de bronzes de estanho, por meio do aquecimento à temperatura de 160ºC, com um tempo de permanência de 1h para cada 25mm de espessura da peça [19].

b) Bronzes de alumínio

Na Figura 10.18b é apresentada uma porção do diagrama de fases Cu-Al com até 20% em peso de Al. Nota-se uma transformação eutetoide a 565ºC, em que a fase β, com 11,8% de Al, se decompõe na fase α (com 9,4% de Al) e na fase γ_2 (fase muito dura - Al_4Cu_9 - com 15,6% de Al) durante um resfriamento lento. No entanto, se o resfriamento for rápido, essa transformação eutetoide é suprimida e a fase β se transforma na fase β' (com morfologia acicular), uma fase metaestável formada por uma transformação do tipo martensítica (transformação deslocativa).

Os bronzes de alumínio são também divididos em bronzes de alumínio para conformação e para fundição. A essas ligas são adicionados Fe, Ni e Mn (junto com Sn, Zn e Si) para aumentar a resistência mecânica por solução sólida e elas são utilizadas em componentes navais e marítimos (hélices, eixos de propulsão etc.), na indústria aeronáutica (rolamentos, buchas e articulações de trens de pouso), em válvulas, conexões, trocadores de calor etc. Os bronzes de alumínio para conformação têm um limite de resistência à tração que varia de 460 a 690MPa [19].

Os bronzes de alumínio são ligas monofásicas (fase α) para teores Al menores que 9% e as propriedades desejadas dessas ligas podem ser obtidas por conformação a quente e a frio. O

tratamento térmico de **recozimento de recristalização** é realizado no produto conformado para aumentar a sua ductilidade, por meio do aquecimento a uma temperatura entre 550 e 900ºC, conforme a composição química da liga [9,19].

Os bronzes de alumínio com microestrutura duplex incluem as ligas Cu-Al com 9 a 11,5% de Al e Cu-Al-Ni, com 8,5 a 11,5% de Al. Essas ligas, com ou sem adição de ferro, são aptas a tratamentos térmicos como a **têmpera** e revenimento, com o objetivo de aumentar da dureza e a resistência mecânica. O processo de têmpera consiste em aquecer a liga a temperaturas entre 870 e 925ºC, promovendo a formação da fase β homogênea, por um tempo de permanência de 2,5 a 3h. Em seguida, é realizado um resfriamento rápido em água, resultando na formação da fase β'. Após a têmpera, a dureza da liga é ajustada pelo tratamento de revenimento, realizado a uma temperatura que pode ser inferior ou superior à eutetoide (565ºC), conforme a composição química da liga, seguido de resfriamento em ar forçado [19]. Como exemplo, a liga Cu-(9 a 11)Al-(2,0 a 4,0)Fe-(4,0 a 5,5)Ni-(máximo de 1,5)Mn-(máximo de 0,25)Si-(máximo de 0,3)Zn-(máximo de 0,2)Sn pode ser extrudada, temperada e revenida para produzir um limite de resistência à tração maior do que 1000MPa, com boa ductilidade [19].

O tratamento térmico de **recozimento de alívio de tensões e/ou homogeneização** é aplicado a peças fundidas de bronzes de alumínio, para corrigir os efeitos do resfriamento no molde. O resfriamento extremamente lento nos moldes de areia ou gesso ou o resfriamento rápido em moldes permanentes, pode produzir microestruturas com alta dureza e/ou baixa ductilidade. As temperaturas típicas de recozimento variam de 580 a 700ºC, por 1h na temperatura de recozimento [9].

c) Bronzes de silício

Entre todos os elementos de liga adicionados ao cobre, o silício é o mais eficaz em aumentar o endurecimento por solução sólida. As ligas Cu-Si podem ser endurecidas por deformação a frio, sendo que as ligas Cu-Ni-Si podem ser endurecidas por precipitação (precipitado intermetálico Ni_2Si). O máximo teor de Si adicionado à liga é limitado a 4,5% em peso, pois a presença de Si na liga reduz sua condutividade elétrica.

A liga Cu-Ni-Si é uma liga típica de bronze de silício que apresenta alta resistência mecânica, devido ao endurecimento por precipitação, e altas condutividades elétrica e térmica. A liga de Cu contendo 1,6 a 2,2% de Ni (incluindo Co) e 0,40 a 0,80% de Si é conformada a quente (faixa de temperatura de 704 a 871ºC) e endurecida por precipitação. As etapas do processo de endurecimento por precipitação são: 1- solubilização na faixa de temperatura entre 746 e 802ºC, seguido por resfriamento em água; 2- envelhecimento na faixa de temperatura

entre 427 e 454ºC, por 1,5 a 2h, seguido de resfriamento ao ar. Propriedades mecânicas típicas dessa liga endurecida por precipitação são: limite de resistência = 550 a 620MPa; limite de escoamento = 485 a 515MPa; alongamento = 8% [19].

d) Bronzes de berílio

As ligas Cu-Be ou bronzes de berílio têm excepcional resistência mecânica e dureza. Elas são ligas endurecíveis por precipitação e podem ter sua resistência mecânica aumentada tanto por encruamento (deformação a frio) quanto por tratamento térmico. A adição de Be no Cu em até aproximadamente 2% produz um efeito eficaz de aumento de resistência nos bronzes de berílio para conformação. Essas ligas são amplamente utilizadas em aplicações que exigem alta resistência mecânica, boa condutividade elétrica, excelente resistência à fadiga e não faiscamento, tais como: conectores elétricos e eletrônicos, molas e diafragmas de alto desempenho e ferramentas antifaísca.

A máxima solubilidade do Be no Cu é de 2,2% em peso a 863ºC, diminuindo para apenas 0,25% à temperatura ambiente. Essa diferença na solubilidade constitui a força motriz do processo de endurecimento por precipitação nas ligas Cu-Be. O Co é adicionado à liga Cu-Be por três razões principais: - auxilia no controle do crescimento de grão durante o tratamento de solubilização; - reduz a sensibilidade do endurecimento por precipitação ao tempo de envelhecimento; - contribui para o aumento da resistência mecânica da liga.

O tratamento térmico de endurecimento por precipitação de ligas Cu-Be contendo de 1,5 a 2,2% em peso de Be é realizado em duas etapas. No tratamento de solubilização, a liga é aquecida a uma temperatura entre 760 e 800ºC (depende da composição química), por um tempo de permanência de 2 a 30min (depende da espessura do produto); o tempo de permanência inicia quando o material atinge a temperatura de solubilização. Em seguida, é realizado o resfriamento em água. No envelhecimento para precipitação, a liga é aquecida a uma temperatura entre 300 e 500ºC, por um tempo de envelhecimento de 1 a 4h [19,21].

14.5 MAGNÉSIO E SUAS LIGAS

A ligas de magnésio são empregadas na indústria aeroespacial devido a sua baixa densidade (≈1,8g/cm^3), elevada relação resistência mecânica/peso, facilidade de usinagem e condutividade elétrica e térmica relativamente altas. As ligas de magnésio para fundição representam o maior segmento e destinam-se à produção de peças por fundição sob alta pressão ou por gravidade. Não é comum submeter as ligas fundidas sob alta pressão a tratamento térmico. Já as ligas de magnésio para conformação, tais como: forjamento, laminação e

extrusão, são limitadas em número, pois o Mg é significativamente mais caro do que o Al, além do Al apresentar maior facilidade de conformação a frio.

As ligas de magnésio para conformação que podem ser endurecidas por tratamentos térmicos são agrupadas em cinco classes com base em sua composição química: Mg-Al-Zn, Mg-Th-Zr, Mg-Th-Mn, Mg-Zn-Zr e Mg-Zn-Cu [8,21]. Essas ligas são empregadas na indústria aeroespacial na fabricação de tanques de combustível, dutos, asas, estruturas de assentos, entre outros componentes [14].

As propriedades mecânicas de muitas ligas de magnésio para fundição podem ser melhoradas por tratamentos térmicos e elas podem ser agrupadas em sete classes de acordo com sua composição química: Mg-Al-Mn, Mg-Al-Zn, Mg-Zn-Zr, Mg- metal terra rara-Zn-Zr, Mg-metal terra rara-Ag-Zr, Mg-Th-Zr e Mg-Zn-Cu [9]. Devido à alta relação resistência mecânica/peso, essas ligas vêm encontrando aplicações cada vez maiores na indústria aeroespacial, em diversos componentes, como peças de motores a jato, rodas de pouso, carcaças de caixas de engrenagens de helicópteros, entre outros componentes [14].

Os tratamentos térmicos comumente aplicados às ligas de magnésio para fundição sob gravidade e para conformação são: recozimento de recristalização, recozimento para alívio de tensões e endurecimento por precipitação.

14.5.1 Recozimento de Recristalização

As ligas de magnésio para conformação, encruadas em diferentes graus, podem ser recozidas mediante aquecimento a temperaturas entre 290 e 455^{o}C, com um tempo de permanência de 1h ou mais, dependendo da composição química da liga. Nas ligas de magnésio, a recristalização apresenta características particulares decorrentes da sua estrutura hexagonal compacta (HCP) e do número limitado de sistemas de escorregamento ativos a baixas temperaturas. Como resultado, a deformação a frio gera subestruturas altamente heterogêneas e com baixa capacidade de recuperação, de modo que a recristalização depende fortemente da temperatura, do grau de deformação e do modo de processamento. Em ligas deformadas a quente, a microestrutura já contém subgrãos estáveis, e o recozimento subsequente tende a produzir apenas recristalização parcial, quando não for completamente desnecessário. A cinética do processo é ainda influenciada por solutos e partículas intermetálicas, que podem tanto estimular a nucleação de novos grãos quanto restringir a mobilidade dos contornos. Devido à forte textura cristalográfica típica das ligas de Mg, a recristalização tem influência direta sobre a anisotropia e a ductilidade, podendo melhorar significativamente a conformabilidade do material.

14.5.2 Recozimento para alívio de tensões

O recozimento para alívio de tensões é utilizado para eliminar ou reduzir as tensões residuais geradas durante operações de conformação a frio e a quente, soldagem e outras técnicas de conformação. Nesse processo, a liga é aquecida a uma temperatura entre 150 e 425ºC, com um tempo de permanência de 15min a 120min, dependendo da geometria do material e da composição química da liga [22].

Embora as ligas de magnésio para fundição normalmente não apresentem altas tensões residuais, estas podem surgir devido à contração provocada pela restrição do molde durante a solidificação, ao resfriamento não uniforme após tratamento térmico ou a reparos por soldagem. A temperatura de recozimento para alívio de tensões dessas ligas varia entre 220 e 360ºC, por um período de 2 a 6h, dependendo da composição química da liga [22].

14.5.3 Endurecimento por precipitação

Algumas ligas de magnésio para fundição sob gravidade e para conformação, tais como: Mg-Al-Zn, Mg-Zn-Zr e Mg-Zr, podem ser endurecidas por precipitação. A etapa de solubilização usualmente é realizada em forno com atmosfera controlada, a uma temperatura entre 385 e 570ºC, por um período de 2 a 24h, dependendo da composição química da liga e da espessura da seção da peça. Em seguida é realizado o resfriamento ao ar. O envelhecimento artificial é realizado a temperaturas que variam de 130 a 250ºC, por um período de 5 a 16h, dependendo da composição química da liga. Em alguns casos, o tempo de envelhecimento pode ser de até 48h. A liga é então resfriada ao ar [22].

Para as ligas Mg-Al-Zn, as peças (carga) devem ser colocadas no forno a aproximadamente 260ºC e, em seguida, aquecidas gradualmente até a temperatura adequada de solubilização. Esse aquecimento lento é necessário para evitar a fusão de compostos eutéticos e, consequentemente, a formação de vazios. O tempo necessário para elevar a temperatura da carga de 260ºC até a temperatura de solubilização depende do tamanho da carga, bem como da composição química, dimensões, peso e espessura das seções das peças. Um tempo típico é de cerca de 2h. As demais ligas de magnésio tratáveis termicamente podem ser carregadas no forno já na temperatura de solubilização.

14.6 TITÂNIO E SUAS LIGAS

O titânio e suas ligas destacam-se pela elevada resistência à corrosão e pela alta resistência mecânica específica, definida como a razão entre o limite de resistência e a densidade (Tabela 14.1), características que os tornam candidatos ideais para substituir as ligas de alumínio em

estruturas aeronáuticas que operam em temperaturas de serviço entre 200 e 500ºC. Com densidade relativamente baixa (aproximadamente 60% da densidade do aço), o titânio pode ter sua resistência mecânica significativamente aumentada por meio da adição de elementos de liga, conformação a frio e tratamentos térmicos. Sua notável resistência à corrosão amplia o uso das ligas de titânio, desde aplicações na indústria química até implantes cirúrgicos, beneficiando-se de sua comprovada biocompatibilidade.

O titânio não ligado apresenta, à temperatura ambiente, uma estrutura cristalina hexagonal compacta (fase α). Ao atingir a temperatura de 882ºC (temperatura de transição β), essa estrutura sofre uma transformação alotrópica para uma estrutura cúbica de corpo centrado (fase β). Assim, o titânio possui duas formas alotrópicas distintas: a fase α, estável até a temperatura de 882ºC e a fase β, estável acima dessa temperatura [23].

O titânio não ligado, geralmente referido como titânio de pureza comercial, contém pequenas quantidades elementos residuais, tais como: oxigênio, carbono, ferro e nitrogênio, totalizando menos de 1,0% em peso. Esse material é geralmente escolhido por sua excelente resistência à corrosão, especialmente em aplicações que não exigem alta resistência mecânica. Os limites de resistência à tração e de escoamento do titânio não ligado variam, respectivamente, de 240 a 550MPa e de 170 a 480MPa, em função das variações dos teores dos elementos residuais. O aumento dos teores de oxigênio, nitrogênio e ferro tende a elevar a resistência mecânica do material [24].

A adição de elementos de liga ao titânio de pureza comercial modifica as temperaturas nas quais as fases α e β podem existir. De acordo com a sua influência na quantidade das fases α e β abaixo da temperatura de transição β, os elementos de liga são divididos em três grupos: estabilizadores da fase α, estabilizadores da fase β e neutros (não alteram a temperatura de transição β, como é o caso do Sn e Zr). O limite de resistência à tração das ligas de titânio pode atingir 1500MPa para ligas de titânio β endurecidas por envelhecimento e 900 a 1300MPa para as ligas de titânio $\alpha + \beta$ [25].

Os elementos de liga estabilizadores da fase α dissolvem preferencialmente na fase α, expandem seu campo de estabilidade e elevam a temperatura de transição β (Figura 14.19). Os principais elementos estabilizadores da fase α são: Al, Sn, Ga, La, Ce, O, N e C [23,24].

Os elementos estabilizadores da fase β reduzem a temperatura de transição β e resultam na estabilidade da fase β a baixas temperaturas. Dois grupos de elementos de liga estabilizam a fase β. O grupo isomorfo consiste em elementos de liga que são miscíveis na fase β (Figura 14.19b), tais como o Mo, V, Ta e Nb. O outro grupo forma sistemas eutetoides com o titânio

(Figura 14.19c) e inclui o Mn, Fe, Cr, Co, Ni, Cu e Si [21,22].

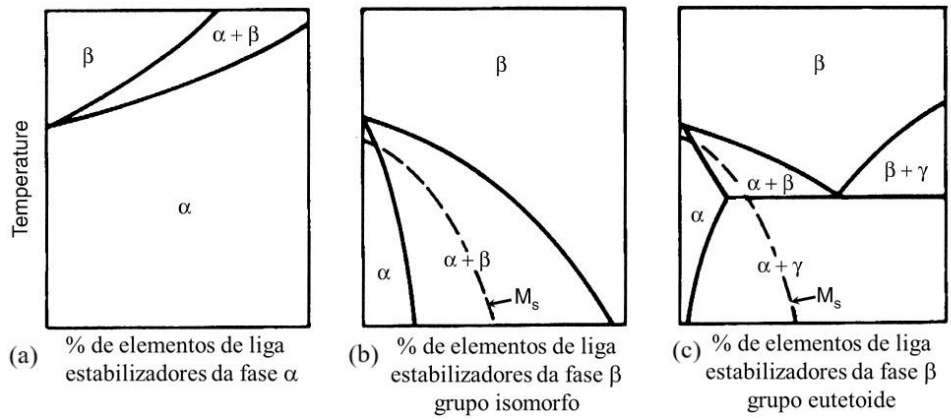


Figura 14.19- Diagramas de fases do titânio de acordo com os elementos de liga adicionados: a) estabilizadores da fase α; b) estabilizadores da fase β do tipo amorfo; c) estabilizadores da fase β do tipo eutetoide. M_S é a temperatura de início de formação da martensita. Fonte: adaptada de [23].

As ligas de titânio são classificadas com base no tipo de microestrutura após o processamento e as categorias básicas são: - ligas α e quase α; - ligas α + β; ligas β e quase β. Cada categoria ou grupo tem características distintas, que dependem dos teores de elementos de liga adicionados para estabilizar a fase α e/ou β.

As ligas de titânio α e quase α contêm predominantemente elementos de liga estabilizadores da fase α (principalmente Al e Sn) e baixos teores de elementos estabilizadores da fase β (inferiores a 2% em peso). Essas ligas apresentam elevada resistência à fluência, o que as torna adequadas para operação em altas temperaturas, além de também serem indicadas para aplicações em ambientes criogênicos [24]. Elas possuem boa soldabilidade e forjabilidade razoável, mas apresentam resposta limitada a tratamentos térmicos que visem aumentar a resistência mecânica. Podem, entretanto, ser submetidas aos tratamentos térmicos de alívio de tensões e recozimento. Exemplos de aplicações dessas ligas: componentes aeronáuticos expostos a alta temperatura (ex.: asas e fuselagem próximas a motores), trocadores de calor na indústria química, estruturas e tanques para ambientes criogênicos.

As ligas de titânio α + β são constituídas das fases α e β à temperatura ambiente e contêm um ou mais elementos de liga estabilizadores da fase β. A presença da fase β na microestrutura reduz a resistência à fluência, não sendo indicadas para aplicações a altas temperaturas. Essas ligas são caracterizadas pela boa resposta a tratamentos térmicos, boa estabilidade térmica e geralmente boa forjabilidade. Aplicações dessas ligas incluem: peças estruturais de aeronaves (longarinas, fuselagem, trens de pouso), implantes biomédicos (próteses, placas, parafusos).

As ligas de titânio β e quase β contêm elevado teor de elementos de liga estabilizadores da

fase β. A fase β é completamente retida à temperatura ambiente sob resfriamento ao ar para peças de seções finas ou em água para seções mais espessas. Essas ligas são metaestáveis, apresentam boa resposta a tratamentos térmicos, têm excelente forjabilidade, baixa resistência à fluência e boa soldabilidade apenas na condição recozida. Elas são empregadas em molas de alta resistência, componentes estruturais aeronáuticos de alta resistência específica e equipamentos esportivos de alto desempenho (ex.: quadros de bicicleta e tacos de golfe).

Um método para agrupar as ligas de titânio com base nas suas características principais é ilustrado na Figura 14.20, com algumas composições químicas das ligas indicadas como referências. Na Tabela 14.6 são listadas as composições químicas de algumas classes de titânio de pureza comercial e de ligas de titânio.

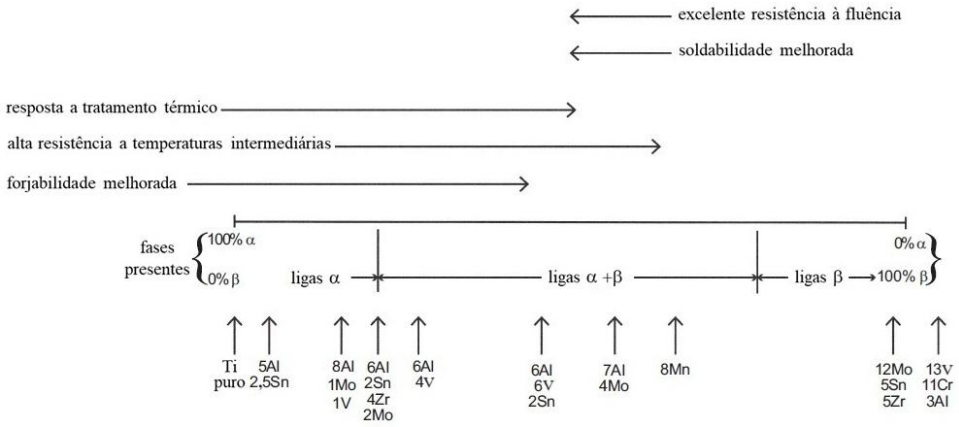


Figura 14.20- Características principais de diferentes grupos de ligas de titânio. Fonte: adaptada de [23].

Tabela 14.6- Composições químicas de algumas classes de titânio de pureza comercial e de algumas ligas de titânio [23].

	Limite máximo de impurezas (% em peso)					Valores nominais (% em peso)				
Designação	N	C	H	Fe	O	Al	Sn	Zr	Mo	Outros
Ti não ligado										
ASTM classe 1	0,03	0,08	0,015	0,20	0,18	...	...	...	...	...
ASTM classe 3	0,05	0,08	0,015	0,30	0,35	...	...	...	...	...
Ligas de Ti α e quase α										
Ti-5Al-2,5Sn	0,05	0,08	0,02	0,50	0,20	5	2,5	...	...	...
Ti-8Al-1Mo-1V	0,05	0,08	0,015	0,30	0,12	8	...	...	1	1V
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo	0,05	0,05	0,013	0,25	0,15	6	2	4	2	0,08Si
Ligas de Ti α + β										
Ti-6Al-4V	0,05	0,10	0,013	0,30	0,20	6	...	...	...	4V
Ti-6Al-6V-2Sn	0,04	0,05	0,015	1,0	0,20	6	2	...	...	0,75Cu, 6V
Ti-8Mn	0,05	0,08	0,015	0,50	0,20	...	...	...	...	8,0Mn
Ti-7Al-4Mo	0,05	0,10	0,013	0,30	0,20	7,0	...	...	4,0	...
Ligas de Ti β										
Ti-13V-11Cr-3Al	0,05	0,05	0,025	0,35	0,17	3	...	...	...	11,0Cr, 13,0V
Ti-11,5Mo-6Zr-4,5Sn	0,05	0,10	0,020	0,35	0,18	...	4,5	6,0	11,5	...

A decomposição da fase β nas ligas de titânio pode ocorrer por transformação martensítica sob um resfriamento rápido e isso frequentemente ocorre nas ligas de titânio α + β, de forma similar à do titânio puro. A martensita no titânio é uma fase α supersaturada e em condição de não equilíbrio, originada por transformação martensítica a partir da fase β. São identificados dois tipos principais: α', com estrutura cristalina hexagonal compacta, e α", com estrutura cristalina ortorrômbica. A formação de martensita em ligas de titânio pode ocorrer por resfriamento rápido ou pela aplicação de tensão externa. A martensita α" pode se originar por ambos os mecanismos, enquanto a martensita α' é gerada exclusivamente por transformação atérmica. Os elementos de liga estabilizadores da fase β diminuem a temperatura de início de formação da martensita (M_S) (Figura 14.19b-c).

14.6.1 Tratamentos térmicos das ligas de titânio

A resposta do titânio e de suas ligas aos tratamentos térmicos depende da composição química do metal. Nem todos os ciclos de tratamento térmico são aplicáveis a todas as ligas de titânio. Além disso, diferentes ligas atendem a diferentes finalidades e os tratamentos térmicos normalmente refletem o uso pretendido, os objetivos ou os processos (como a soldagem) que serão aplicados à liga. Os objetivos mais comuns da aplicação de tratamentos térmicos ao titânio e suas ligas são reduzir as tensões residuais desenvolvidas durante o processo de fabricação, obter a combinação ótima de ductilidade, usinabilidade e estabilidade tanto dimensional quanto estrutural, além de alcançar maior resistência mecânica e de otimizar propriedades mecânicas específicas, como tenacidade à fratura, resistência à fadiga e resistência à fluência.

As ligas de titânio α e quase α apresentam resposta limitada a tratamentos térmicos que visem aumentar a resistência mecânica. Podem, entretanto, ser submetidas aos tratamentos térmicos de alívio de tensões e diferentes tipos de recozimento. As ligas de titânio β podem desenvolver altos níveis de resistência pelo tratamento térmico de solubilização e envelhecimento. As ligas α + β são as mais versáteis dos três tipos de ligas de titânio e elas apresentam aumento de resistência mecânica por meio do tratamento de solubilização e envelhecimento.

Os tratamentos térmicos empregados nas ligas de titânio são: alívio de tensões, diferentes tipos de recozimento e solubilização seguido de envelhecimento. Qualquer tratamento térmico realizado em temperaturas acima de 427ºC deve garantir a proteção do titânio e suas ligas contra a atmosfera, de modo a evitar a absorção de oxigênio ou nitrogênio e a formação de camadas de óxidos indesejadas [24].

a) Tratamento térmico para alívio de tensões

Os tratamentos térmicos para alívio de tensões são frequentemente aplicados à maioria das classes de titânio e sua ligas. Essas tensões residuais surgem devido à deformação não uniforme durante o forjamento a quente, conformação a frio desigual, usinagem assimétrica de placas, soldagem, entre outros processos.

As combinações de tempo e temperatura que são empregados nos tratamentos para alívio de tensões do titânio e suas ligas dependem da composição química do metal. A taxa de resfriamento a partir da temperatura de tratamento é crítica e recomenda-se resfriamento ao ar ou no forno. A faixa de temperatura e de tempo de permanência na temperatura do tratamento para alívio de tensões, bem como as correspondentes temperaturas de transição β do titânio de pureza comercial e de algumas de suas ligas são dadas na Tabela 14.7.

Tabela 14.7- Temperatura de transição β, faixas de temperatura e tempo dos tratamentos de alívio de tensões e recozimento de algumas classes de titânio de pureza comercial e de ligas de titânio [8,22,24].

Designação	Temperatura de transição β (°C)	Alívio de tensões		Recozimento		
		Temperatura (°C)	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Resfriamento
Ti não ligado						
0,25 O_2 máximo	910	480-595	0,25-4	650-760	0,1-2	ar
0,45 O_2 máximo	945	480-595	0,25-4	650-760	0,1-2	ar
Ligas de Ti α e quase α						
Ti-5Al-2,5Sn	1050	540-650	0,25-4	720-845	0,17-4	ar
Ti-8Al-1Mo-1V	1040	595-705	0,25-4	790	1-8	ar ou forno
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo	995	595-705	0,25-4	900	0,5-1	ar
Ligas de Ti α + β						
Ti-6Al-4V	1000	480-650	1-4	705-790	1-4	ar ou forno
Ti-6Al-6V-2Sn	945	480-650	1-4	705-815	0,75-4	ar ou forno
Ti-8Mn	800	480-595	0,25-2	650-760	0,50-1	forno
Ti-7Al-4Mo	1000	480-705	1-8	705-790	1-8	ar
Ligas de Ti β						
Ti-13V-11Cr-3Al	720	705-730	0,25-0,5	705-790	0,17-1	ar ou água
Ti-11,5Mo-6Zr-4,5Sn	760	720-730	0,25-0,5	690-760	0,17-1	ar ou água

b) Tratamentos térmicos de recozimento

Os tratamentos térmicos de recozimento abordados neste item têm como principal objetivo aumentar a tenacidade, a ductilidade à temperatura ambiente, a estabilidade dimensional e térmica e, em alguns casos, a resistência à fluência. Vários tipos de tratamentos térmicos de recozimento podem ser aplicados ao titânio e suas ligas, dependendo da temperatura de recozimento: recozimento de laminação, recozimento duplex (temperatura de recozimento na região bifásica α + β), recozimento beta (temperatura de recozimento na região um pouco maior

do que a temperatura de transição β) e recozimento de recristalização de materiais deformados a frio. O resfriamento a partir da temperatura de recozimento pode ser ao ar ou no forno, no entanto, os dois métodos podem resultar em diferentes níveis de propriedades mecânicas.

O recozimento de laminação é aplicado a todos os produtos laminados. Ele não é um tratamento de recozimento pleno e pode deixar traços da deformação a frio nas microestruturas de produtos fortemente deformados. O recozimento duplex é um processo de tratamento térmico aplicado às ligas de titânio α e α + β para melhorar várias propriedades, como resistência à fluência e tenacidade à fratura, por meio de combinações microestruturais. Os tratamentos de recozimento de recristalização e beta são usados para melhorar a tenacidade. No recozimento de recristalização, a liga é aquecida até a faixa superior do campo α + β, mantida nessa temperatura por um intervalo de tempo e, em seguida, resfriada de forma lenta. Atualmente, o recozimento de recristalização substituiu o recozimento beta na fabricação de componentes aeronáuticos críticos à fratura. Alguns tratamentos térmicos de recozimento recomendados para o titânio e suas ligas são apresentados na Tabela 14.7.

c) Tratamento térmico de solubilização e envelhecimento

Os níveis máximos resistência mecânica das ligas de titânio são alcançados por meio do tratamento térmico de solubilização seguido de envelhecimento. Uma ampla faixa de níveis de resistência pode ser obtida em ligas α + β e β por esses processos. Com exceção de ligas como a Ti-2,5Cu (o endurecimento ocorre pela precipitação de Ti_2Cu similar às zonas de Guinier-Preston nas ligas de alumínio), a origem da resposta das ligas de titânio ao tratamento térmico de solubilização e envelhecimento está na instabilidade da fase β em baixas temperaturas.

O tratamento térmico de solubilização é empregado para transformar uma quantidade desejada de α em β nas ligas de titânio. Para as ligas α + β, uma maior temperatura de solubilização aumenta a quantidade da fase β e altera a resposta ao envelhecimento, resultando em um aumento na resistência mecânica do material. A escolha da temperatura de solubilização depende das propriedades desejadas e, para se obter uma elevada resistência mecânica com adequada ductilidade, a temperatura de solubilização dessas ligas é geralmente de 25 a 82ºC abaixo da temperatura de transição β. Usualmente, a temperatura de solubilização das ligas de titânio β é 25ºC acima da temperatura de transição β para minimizar o crescimento de grão [26,27].

As faixas típicas de temperaturas de tratamentos de térmicos são ilustradas na Figura 14.21 para uma liga de titânio α + β e para um liga β metaestável. A diferença principal é que as ligas

β são normalmente submetidas a tratamento de solubilização, recozimento e alívio de tensões acima da temperatura de transição β, enquanto todos esses tratamentos são geralmente realizados abaixo da temperatura de transição β para as ligas α + β.

A taxa de resfriamento da temperatura de solubilização até a temperatura ambiente afeta a dureza e a resistência mecânica das ligas de titânio após o envelhecimento. Um resfriamento rápido é necessário para reter a fase metaestável β ou iniciar a formação da martensita. Certas ligas β podem ser resfriadas ao ar. As ligas de titânio α + β podem ser resfriadas em água ou óleo, para prevenir a decomposição prematura da fase β e garantir máxima resposta ao envelhecimento [24,26].

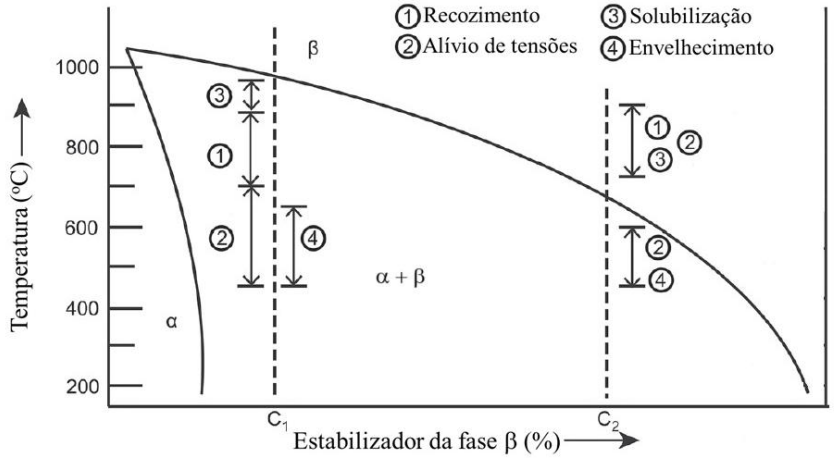


Figura 14.21- Exemplos de temperaturas de tratamentos térmicos para ligas de titânio α + β, como Ti-6Al-4V (C_1), e ligas β, como Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al (C_2). Fonte: adaptada de [27].

A etapa de envelhecimento é geralmente o tratamento térmico final para alcançar alta resistência mecânica nas ligas de titânio α + β e β. O ganho em resistência mecânica depende da transformação da fase metaestável, como a fase β ou martensita, para uma fase α precipitada na fase β. Quanto mais finos forem esses precipitados, maior será o aumento na resistência mecânica e menor a ductilidade da liga. A formação de precipitados finos da fase α é favorecida por menores temperaturas de envelhecimento. Na Tabela 14.8 são apresentados as temperaturas e tempos recomendados para os tratamentos de solubilização e envelhecimento de ligas de titânio. No processo de envelhecimento, temperaturas abaixo de 480°C não são usadas para evitar a precipitação da fase de transição frágil ω.

14.7 NÍQUEL E SUAS LIGAS

As ligas de níquel destacam-se entre os materiais de engenharia pela sua versatilidade e elevado desempenho em condições severas de operações. Constituídas majoritariamente por

Ni, em teores geralmente superiores a 50%, podem conter elementos de liga como Cr, Fe, Mo, Cu, Ti e Al, entre outros. O níquel confere a essas ligas notável resistência à corrosão, sobretudo em meios altamente agressivos, como soluções ácidas e atmosferas marinhas, além de assegurar excelente estabilidade mecânica em temperaturas elevadas. A combinação entre alta resistência à corrosão e desempenho mecânico torna essas ligas essenciais em setores industriais que demandam alta durabilidade e confiabilidade, como os ramos químico, petroquímico, marítimo e aeroespacial. Nessas aplicações, frequentemente associadas à exposição a ambientes corrosivos ou a temperaturas superiores a 600°C, os materiais convencionais não conseguem preservar suas propriedades estruturais.

Tabela 14.8- Temperaturas e tempos dos tratamentos de solubilização e envelhecimento de algumas ligas de titânio [9,24,26].

Designação	Solubilização			Envelhecimento	
	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Resfriamento	Temperatura (°C)	Tempo (h)
Ligas de Ti α e quase α					
Ti-2,5Cu	795-815	0,5-1	ar ou água	390-410	8-24
Ti-8Al-1Mo-1V	980-1010	1	óleo ou água	565-595	...
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo	955-980	1	ar	595	8
Ligas de Ti α + β					
Ti-6Al-4V	955-970	1	água	480-595	4-8
Ti-6Al-6V-2Sn	885-910	1	água	480-595	4-8
Ti-4Al-4Mo-2Sn-0,5Si	890-910	0,5-1	ar	490-510	24
Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo	845-890	1	ar ou água	580-605	4-8
Ligas de Ti β					
Ti-13V-11Cr-3Al	775-800	0,5-1	ar ou água	425-480	4-100
Ti-11,5Mo-6Zr-4,5Sn	690-790	1/8-1	ar ou água	480-595	8-32

Observação: o processo de envelhecimento empregado nas ligas de titânio α e quase α tem o objetivo de estabilizar a microestrutura e não de endurecê-la.

Em geral, as ligas de níquel podem ser divididas em dois grandes grupos, determinados pelo mecanismo de desenvolvimento da resistência mecânica. As ligas endurecidas por solução sólida obtêm suas propriedades físicas e mecânicas por meio da adição de elementos de liga como Cr, Mo, W, Nb e Cu. Essas ligas são frequentemente identificadas por seus nomes comerciais, como Cu-Ni (Monel), Ni-Cr-Fe (Inconel) e Ni-Mo-Cr (Hastelloy), cada qual com aplicações específicas de acordo com sua resistência à corrosão, estabilidade térmica e desempenho mecânico.

O segundo grupo de ligas de níquel obtém resistência, especialmente resistência à fluência a altas temperaturas, por meio do endurecimento por precipitação. Essas ligas contêm elementos de liga como Al, Ti e/ou Nb, desenvolvendo elevada resistência mecânica por meio da formação de precipitados coerentes de compostos intermetálicos γ' ($Ni_3[Al,Ti]$) ou γ'' (Ni_3Nb), além de

uma pequena fração de carbonetos (depende do teor de carbono na liga). Tais materiais são tipicamente classificados como **superligas**, devido à sua capacidade de manter elevada resistência mecânica a temperaturas superiores a 600ºC. Em virtude dessas características, são amplamente empregados na produção de componentes de turbinas a gás, motores a jato e componentes de reatores nucleares, entre outras aplicações. Dentre as superligas destacam-se Waspaloy, Udimet 700, Astroloy, René 95 e a classe Nimonic.

Os seguintes processos de tratamentos térmicos são geralmente aplicados ao níquel e suas ligas: recozimento de recristalização, alívio de tensões, equalização de tensões e endurecimento por precipitação. De modo geral, os tratamentos térmicos aplicados às ligas para fundição e às ligas para conformação apresentam notáveis similaridades em seus princípios e efeitos metalúrgicos.

Um aspecto essencial a ser considerado durante o tratamento térmico de ligas de níquel é a escolha criteriosa da atmosfera do forno. Como o níquel é sensível ao enxofre, a presença desse elemento pode provocar fragilização irreversível, comprometendo a integridade da liga. Por isso, é imprescindível que o ambiente do forno seja rigorosamente livre de enxofre; uma contaminação, mesmo que mínima, pode levar a defeitos estruturais que não podem ser corrigidos posteriormente [28].

14.7.1 Recozimento de recristalização

O objetivo do recozimento de ligas de níquel deformadas a frio é torná-las macias para posterior conformação a frio ou usinagem. O tratamento é desenvolvido pelo aquecimento da liga a uma temperatura onde ocorre a recristalização. A faixa de temperatura de recozimento varia de 700 a 1205ºC, dependendo da composição da liga e do grau de deformação a frio. O tempo de permanência varia de 1 a 6h para o recozimento em caixa (forno do tipo câmara) e de 0,5 a 60min para o recozimento em forno contínuo, seguido de resfriamento ao ar [28].

14.7.2 Alívio de tensões e equalização de tensões

O tratamento de alívio de tensões é empregado em ligas de níquel endurecíveis por solução sólida, consistindo no aquecimento do material a uma temperatura entre 400 e 980°C, determinada conforme a composição química da liga e, geralmente, inferiores à sua temperatura de recristalização. O tempo de manutenção varia de 0,5 a 120min, seguido por resfriamento ao ar [28].

O tratamento de equalização de tensões, também denominado recuperação parcial, é empregado para homogeneizar as tensões residuais em materiais deformados a frio, sem

provocar redução significativa nas propriedades mecânicas adquiridas pelo encruamento. Durante esse processo, o material é aquecido a temperaturas suficientemente baixas, na faixa entre 260 e 480ºC, dependo da composição química da liga. O tempo de permanência varia de 0,5 a 3h, seguido por resfriamento ao ar [28].

14.7.3 Tratamento térmico de solubilização

O tratamento térmico de solubilização é o método mais utilizado como processo de acabamento para ligas de níquel endurecidas por solução sólida. Esse procedimento promove a dissolução ou redistribuição de partículas de segunda fase, tais como os carbonetos e/ou fases intermetálicas. As temperaturas necessárias para essa dissolução variam de acordo com a composição química da liga. A liga é aquecida a temperaturas entre 1150 e 1315ºC, produzindo uma estrutura de grãos grosseiros, o que resulta em uma melhora nas propriedades mecânicas em altas temperaturas, como a resistência à fluência e a tensão de ruptura [28].

14.7.4 Tratamento térmico de endurecimento por precipitação

Na etapa inicial do processo, o tratamento térmico de solubilização tem como finalidade principal a dissolução total ou parcial das fases precipitadas (γ' - Ni_3[Al,Ti] ou γ'' – Ni_3Nb), as quais serão posteriormente reprecipitadas, dependendo da composição química da liga e das propriedades mecânicas a serem otimizadas. Nesse procedimento, a liga é aquecida a temperaturas entre 845 e 1315ºC [9,29]. Após o tempo de permanência na temperatura de solubilização, que pode variar de 0,5 a 8h, a liga é resfriada em água ou ao ar, de modo a reter uma solução sólida supersaturada à temperatura ambiente. Esses parâmetros de processo são determinados pela composição química da liga.

Na etapa final do processo, o envelhecimento artificial tem como finalidade principal a precipitação de fases dispersas (γ' e/ou γ'') na matriz, o que resulta no aumento de resistência mecânica e resistência à fluência. Esse processo pode ser conduzido em um ou dois estágios, sendo a escolha do número de estágios e da temperatura de envelhecimento determinada por alguns fatores, como a temperatura de serviço prevista e a combinação desejada de resistência e ductilidade para a liga. Os ciclos térmicos dos tratamentos de solubilização e envelhecimento de algumas ligas de níquel são dados na Tabela 14.9 [9,29].

Tabela 14.9- Tratamentos térmicos típicos de solubilização e envelhecimento de algumas ligas de níquel [9,29].

Liga	Tratamento de solubilização			Envelhecimento artificial
	Temperatura (ºC)	Tempo (h)	Resfriamento	
Inconel 718 (Ni-19Cr-3Mo-5Nb-0,9Ti-0,5Al-18,5Fe-0,08C)	980	1	ar	Aquecer a 720ºC, manter por 8h; resfriar no forno para 620ºC e manter por 18h; resfriar ao ar
Inconel X-750 (Ni-15,5Cr-1Nb-2,5Ti-0,7Al-7Fe-0,04C)	1065	2-4	ar	Aquecer a 845ºC, manter por 24h e resfriar ao ar; reaquecer a 705ºC, manter por 20h e resfriar ao ar
Nimonic 90 (Ni-19,5Cr-18Co-2,4Ti-1,4Al-0,05C)	1080	8	ar	Aquecer a 705ºC, manter por 16h e resfriar ao ar
Waspaloy (Ni-19,5Cr-13,5Co-4,5Mo-3,0Ti-1,4Al-2Fe-0,07C)	1080	4	ar	Aquecer a 845ºC, manter por 24h e resfriar ao ar; reaquecer a 760ºC, manter por 16h e resfriar ao ar
Udimet 500 (Ni-19Cr-19Co-4Mo-3Ti-3Al-0,08C)	1080	4	ar	Aquecer a 850ºC, manter por 24h e resfriar ao ar; reaquecer a 760ºC, manter por 16h e resfriar ao ar

Composição química: % em peso

REFERÊNCIAS

1. ASKELAND, D. R.; FULAY, P. P.; WRIGHT, W. J. *The Science and Engineering of Materials*. 6. ed. Cengage Learning, 2010.
2. ASM HANDBOOK COMMITTEE, *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, ASM International, 1990.
3. COTA, A. B. *Transformações de Fases em Materiais*. 2022. https://site.gorceix.org.br/jornais/livros.
4. GUY, A. G. *Elements of Physical Metallurgy*. 2. ed., Addison-Wesley, 1959.
5. ABBASCHIAN, R.; ABBASCHIAN, L.; REED-HILL, R. E. *Physical Metallurgy Principles*. 4. ed., Cengage Learning, 2009.
6. LAHBARI, A. et al. Homogenization heat treatment influence on microstructure evolution and mechanical properties of as-cast Al–Li–Cu–Mg–Zr alloy for lightweight aerospace application. *Heliyon*, v.10, 2024. Doi: https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e24426
7. CAMPBELL, F. C. *Elements of Metallurgy and Engineering Alloys*. ASM International, 2008.
8. PORTER, D. A. et al. *Phase Transformations in Metals and Alloys*. Taylor & Francis Group, 2009.
9. CHANDLER, H. *Heat Treater's Guide Practices and Procedures for Nonferrous Alloys*.

ASM International, 1996.

10. SVERDLIN, A.; LAMPMAN, S. *Heat Treatable Nonferrous Alloys*. ASM Handbook, v.4E, Heat Treating of Nonferrous Alloys, Edited by G. E. Totten, ASM International, p.51-69, 2016.
11. ZLATEVA, G.; MARTINOVA, Z. *Microstructure of Metals and Alloys: An Atlas of Transmission Electron Microscopy Imagens*. Taylor & Francis Group, 2008.
12. ASHBY, M. F.; JONES, D. R. H. *Engineering Materials 2: An Introduction to Microstructures, Processing and Design*. 3. ed., Elsevier, 2006.
13. DAVIS, J. R. *Aluminum and Aluminum Alloys*. ASM Specially Handbook: Alloying: Understanding the Basics. ASM International, p.351-416. 2001.
14. RAJAN, T. V.; SHARMA, C. P.; SHARMA, A. *Heat Treatment: Principles and Techniques*. 2. ed. PHI Learning Private Limited, 2011.
15. MACKENZIE, D. S. *Metallurgy of Heat Treatable Aluminum Alloys*. ASM Handbook, v.4E, Heat Treating of Nonferrous Alloys, Edited by G. E. Totten, ASM International, p.72-121, 2016.
16. HIRSCH, J. *Annealing of Aluminum and its Alloys*. ASM Handbook, v.4E, Heat Treating of Nonferrous Alloys, Edited by G. E. Totten, ASM International, p.144-154, 2016.
17. COHEN, A. *Heat Treating of Copper and Copper Alloys*. ASM Handbook, v.4E, Heat Treating of Nonferrous Alloys, Edited by G. E. Totten, ASM International, p.311-334, 2016.
18. ÇETINARSLAN, C. S. Effect of cold plastic deformation on electrical conductivity of various materials. *Materials and Design*, v.30, p.671–673, 2009.
19. ALI, S. *Heat Treating of Brasses*. ASM Handbook, v.4E, Heat Treating of Nonferrous Alloys, Edited by G. E. Totten, ASM International, p.335-354, 2016.
20. CALLCUT, V. *The Brasses: Properties and Applications*. Publication 117, Copper Development Association, 1996; revised by P. Webster, 2005.
21. DOSSETT, J. L. *Practical Heat Treating - Basic Principles*. ASM International, 2020.
22. STEVENSON, A. *Heat Treating of Magnesium Alloys*. ASM Handbook, v.4E, Heat Treating of Nonferrous Alloys, Edited by G. E. Totten, ASM International, p.639-649, 2016.
23. FOLTZ, J. *Introduction to Titanium and Its Alloys*. ASM Handbook, v.4E, Heat Treating of Nonferrous Alloys, Edited by G. E. Totten, ASM International, p.481-497, 2016.
24. DONACHIE Jr., M. J. *Titanium: A Technical Guide*. 2. ed. ASM International, 2000.
25. FLOWER, H. M. Microstructural development in relation to hot working of titanium alloys.

Materials Science and Technology, v.6, p.1082-1092, 1990.

26. CARSON, C. *Heat Treating of Titanium and Titanium Alloys*. ASM Handbook, v.4E, Heat Treating of Nonferrous Alloys, Edited by G. E. Totten, ASM International, p.511-533, 2016.
27. BOYER, R. R.; FOLTZ, J. *Metallurgy of Titanium Alloy Heat Treatment*. ASM Handbook, v.4E, Heat Treating of Nonferrous Alloys, Edited by G. E. Totten, ASM International, p.498-510, 2016.
28. DEMPSTER, I. *Heat Treatment Metallurgy of Nickel-Base Alloys*. ASM Handbook, v.4E, Heat Treating of Nonferrous Alloys, Edited by G. E. Totten, ASM International, p.403-425, 2016.
29. MANKINS, W. *Heat Treatment of Wrought Nickel Alloys*. ASM Handbook, v.4E, Heat Treating of Nonferrous Alloys, Edited by G. E. Totten, ASM International, p.426-458, 2016.

EXERCÍCIOS

14.1) Compare os tratamentos térmicos de ligas ferrosas e não ferrosas quanto à presença de transformações de fase no estado sólido.

14.2) a) Quais são as condições necessárias para que o endurecimento por precipitação ocorra em uma liga?
b) Quais são as etapas do tratamento térmico de endurecimento por precipitação? Explique-as.
c) Explique a diferença entre envelhecimento artificial e envelhecimento natural em ligas de alumínio.

14.3) Explique o fenômeno de superenvelhecimento e discuta seus efeitos sobre a tenacidade e resistência mecânica em ligas não ferrosas.

14.4) Explique as várias mudanças que ocorrem na estrutura da liga Al-4,5% de Cu envelhecida a 130ºC, após tratamento térmico de solubilização, seguido de rápido resfriamento.

14.5) Considere uma liga Al-4%Cu tratada por solubilização e posterior envelhecimento a 190°C.
a) Explique, em termos de estrutura cristalina e coerência, por que as zonas GP produzem um

aumento significativo no limite de escoamento, mesmo sendo nanométricas e totalmente coerentes com a matriz.
b) Discuta porque o aumento do tempo ou da temperatura de envelhecimento leva à transformação das zonas GP em precipitados metaestáveis (θ" e θ'), e por que essas transformações tendem a reduzir a coerência.
c) Comente como essa perda de coerência influencia o mecanismo de interação das discordâncias com os precipitados e, portanto, o comportamento da resistência mecânica com o tempo de envelhecimento.

14.6) Considere o ciclo de tratamento térmico de uma liga Al-Cu mostrado no capítulo: solubilização → resfriamento acelerado → envelhecimento.
a) Explique por que diferentes velocidades de resfriamento podem resultar em diferentes níveis de supersaturação da solução sólida.
b) Discuta como isso afeta a nucleação das zonas GP e dos precipitados subsequentes.
c) Qual seria o efeito de um resfriamento inadequado (resfriamento lento) na evolução microestrutural durante a etapa de envelhecimento?

14.7) Explique por que as ligas de Al endurecidas por precipitação são frequentemente recobertas com finas camadas de Al puro.

14.8) Explique por que os rebites da liga Al 2017 (Al-4Cu-0,5Mg-0,7Mn, % em peso) devem ser refrigerados antes de serem usados.

14.9) Uma liga de alumínio 6061 (Al-Mg-Si) foi solubilizada a 530 °C por 1h e resfriada em água. Qual é a finalidade dessa etapa e o que ocorre na microestrutura após o envelhecimento artificial a 175°C por 8h?

14.10) Explique por que o Cu deformado a frio se recristaliza mais facilmente do que o Al encruado com o mesmo grau de deformação, mesmo ambos possuindo estrutura CFC.

14.11) a) Discuta como a energia de falha de empilhamento influencia a formação de subgrãos. b) Explique o efeito da pureza do metal, do grau de deformação, do tamanho de grão inicial e da temperatura de deformação sobre a temperatura crítica de recristalização de ligas não ferrosas. c) Discuta como a energia de falha de empilhamento influencia as propriedades

mecânicas no processo de recuperação de metais não ferrosos.

14.12) Quais são os principais efeitos do tratamento térmico para alívio de tensões em ligas de cobre?

14.13) Cite dois exemplos de ligas de cobre que passam por envelhecimento para endurecimento por precipitação. Qual é o principal precipitado formado?

14.14) a) Explique por que a liga mais popular de Ti contém ambos Al e V como adições de elementos de liga.
b) Na liga de titânio Ti-6Al-4V, como a temperatura de tratamento de solubilização influencia a fração volumétrica de cada fase?

14.15) Explique como o resfriamento lento após o tratamento de solubilização pode afetar as propriedades mecânicas de uma liga de magnésio endurecível por precipitação.

14.16) Todas as ligas de níquel passam obrigatoriamente por envelhecimento após a solubilização. Avalie essa afirmativa e justificando sua resposta.

14.17) Discuta os mecanismos de endurecimento por precipitação em ligas à base de níquel, enfatizando as fases γ' e γ''.

14.18) Uma superliga de níquel trabalhada foi solubilizada a 1050°C por 2h e envelhecida a 760°C por 16h. Estime qualitativamente o tamanho dos precipitados formados e a influência disso na resistência à fluência a 800°C.

14.19) Faça uma análise comparativa entre uma liga de níquel conformada e uma fundida, após tratamentos térmicos idênticos de endurecimento por precipitação, analisando as diferenças microestruturais.