

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**EFEITO DAS CONDIÇÕES DE TÊMPERA NA MICROESTRUTURA E
PROPRIEDADES MECÂNICAS DE UM AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO
FUNDIDO CA6NM**

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PARA OBTENÇÃO DO
GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA**

JOSÉ FRANCISCO FADEL GRACIOSO

FLORIANÓPOLIS, FEVEREIRO DE 2003.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

EFEITO DAS CONDIÇÕES DE TÊMPERA NA MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES
MECÂNICAS DE UM AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO FUNDIDO CA6NM

JOSÉ FRANCISCO FADEL GRACIOSO

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
ENGENHARIA ESPECIALIDADE ENGENHARIA MECÂNICA

Sendo aprovada em sua forma final.

Prof. Dr. Ing. Carlos Augusto Silva de Oliveira – Orientador

Prof. Dr. Eng. José Antônio Bellini da Cunha Neto – Coordenador do Curso

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Augusto José de Almeida Buschinelli

Prof. Dr. Eng. Pedro Amadeo Nanneti Bernardini

Prof. Dr. Eng. Ingeborg Kuhn Arroyo

*Aos meus pais, José Luiz e Jane,
à minha irmã Maria Thereza e
à Daniela Bunn.*

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Carlos Augusto S. de Oliveira pela orientação e contribuição técnica para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Valderes Drago por sua colaboração e esclarecimentos na determinação de austenita retida por espectrometria de Mössbauer.

Aos Doutores Rubens Marimbondo e Severino Cesarino da N. Neto, pela colaboração e apoio técnico durante os ensaios de dilatométrica.

A Electro Aços Altona S.A pelo fornecimento do material estudado, pela realização dos ensaios mecânicos e pela análise da composição química. Em especial à Edna Nakamura e Gilson Alves pelo apoio técnico.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Ao Laboratório de Conformação Mecânica pelo suporte técnico, em especial ao Engenheiro Márcio da Rocha e aos alunos de iniciação científica Marco Aurélio Remor e Juliano Nadal pelas discussões técnicas, sugestões e auxílio na realização dos experimentos.

Ao Laboratório de Engenharia Civil pelo suporte na realização do tratamento térmico.

SUMÁRIO

| | |
|---|------|
| AGRADECIMENTOS | iv |
| SUMÁRIO | v |
| ÍNDICE DE TABELAS | vii |
| ÍNDICE DE FIGURAS | viii |
| RESUMO | xiii |
| ABSTRACT | xiv |
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 3 |
| 2.1 Aços Inoxidáveis | 3 |
| 2.2 Aço Inoxidável Martensítico Fundido - CA6NM | 7 |
| 2.3 Metalurgia Básica dos Aços CA6NM | 7 |
| 2.4 Microestrutura Proveniente da Solidificação | 13 |
| 2.5 Tratamento Térmico | 15 |
| 2.5.1 Têmpera | 16 |
| 2.5.1.1 Martensita | 19 |
| 2.5.1.2 Precipitados de Têmpera | 23 |
| 2.5.2 Revenido | 25 |
| 2.5.2.1 Martensita Revenida | 26 |
| 2.5.2.2 Austenita Retida | 27 |
| 2.5.2.3 Precipitados de Revenido | 31 |
| 2.6 Fragilização Intergranular | 33 |
| 2.6.1 Efeito da Composição Química | 34 |
| 2.6.2 Efeito da Velocidade de Aquecimento e Temperatura de Austenitização | 37 |
| 2.6.2 Efeito da Velocidade de Resfriamento da Têmpera | 38 |
| 2.6.4 Efeito da Temperatura de Revenido | 40 |
| 2.6.5 Efeito da Velocidade de Resfriamento do Revenido | 41 |
| 2.6.6 Efeito do Tempo de Encharque de Revenido | 44 |
| 2.6.7 Reversibilidade da Fragilização | 45 |
| 2.8 Detecção de Austenita Retida | 45 |
| 2.8.1 Difração de Raios-X | 46 |
| 2.8.2 Espectrometria de Mössbauer | 47 |
| 3. METODOLOGIA E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 48 |
| 3.1 Metodologia | 48 |
| 3.2 Procedimento Experimental | 50 |
| 3.2.1 Condições Iniciais | 50 |
| 3.2.2 Ensaio de Dilatometria | 51 |

| | |
|--|-----|
| 3.2.3 Tratamento Térmico | 52 |
| 3.2.3.1 Têmpera | 53 |
| 3.2.3.2 Revenido | 54 |
| 3.2.4 Propriedades Mecânicas | 54 |
| 3.2.4.1 Ensaio de Tração | 54 |
| 3.2.4.2 Ensaio de Impacto | 55 |
| 3.2.4.3 Ensaio de Microdureza | 55 |
| 3.2.5 Caracterização Microestrutural | 56 |
| 3.2.5.1 Caracterização Metalográfica | 57 |
| 3.2.5.2 Difração de Raios-X | 57 |
| 3.2.5.3 Espectrometria de Mössbauer..... | 58 |
| 3.2.6 Avaliação Estatística | 58 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 59 |
| 4.1 Primeira Etapa - Ensaio de Dilatometria | 59 |
| 4.2 Segunda Etapa – Tratamento Térmico de Têmpera (Análise Horizontal) | 64 |
| 4.2.1 Microestrutura | 64 |
| 4.2.1.1 Tamanho de Grão da Austenita Prévia | 67 |
| 4.2.1.2 Fratura | 70 |
| 4.2.1.3 Detecção de Austenita Retida | 71 |
| 4.2.2 Propriedades Mecânicas | 74 |
| 4.2.3 Propriedades Mecânicas X Microestrutura | 79 |
| 4.2.3.1 Influência da Temperatura de Austenitização nas Propriedades Mecânicas . | 79 |
| 4.2.3.1.1 Influência dos Precipitados e de sua Solubilização | 79 |
| 4.2.3.1.2 Influência do Tamanho de Grão Austenítico | 81 |
| 4.2.3.1.3 Análise das Propriedades Mecânicas | 81 |
| 4.2.3.2 Influência da Velocidade de Resfriamento nas Propriedades Mecânicas | 83 |
| 4.3 Terceira Etapa – 1º e 2º Tratamento Térmico de Revenido | 84 |
| 4.3.1 Microestrutura (<i>Análise Horizontal</i>) | 84 |
| 4.3.1.1 Fratura | 87 |
| 4.3.1.2 Detecção de Austenita Retida | 88 |
| 4.3.2 Propriedades Mecânicas Após 1º e 2º Revenido (<i>Análise Horizontal</i>) | 89 |
| 4.3.3 Propriedades Mecânicas X Microestrutura (<i>Análise Horizontal</i>) | 90 |
| 4.3.4 Propriedades Mecânicas X Microestrutura (<i>Análise Vertical</i>) | 98 |
| 5. CONCLUSÕES | 107 |
| 6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS | 109 |
| 7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA | 110 |
| ANEXO A | 114 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| TABELA 2.1: Composição química nominal dos aços CA6NM segundo a norma ASTM A743-743M [15]. | 7 |
| TABELA 3.1 - Composição química do Aço CA6NM em estudo. | 50 |
| TABELA 3.2: Valores utilizados nos ensaios de dilatométrica. | 51 |
| TABELA 3.3: Tempo de aquecimento e resfriamento do forno para diferentes faixas de temperatura. ... | 54 |
| TABELA 3.4: Quadro mostra esquematicamente o número de testes para cada ensaio mecânico realizado. | 56 |
| TABELA 3.5: Reagentes utilizados para revelação das microestruturas. | 57 |
| TABELA 4.1: Curva obtida no ensaio de dilatométrica durante o aquecimento à 1250°C seguido de resfriamento..... | 63 |
| TABELA 4.2: Tamanho dos grãos austeníticos prévios para as amostras dos diferentes tratamentos térmicos. | 68 |
| TABELA 4.3: Comparação das intensidades difratadas das amostras 1A e 1B, para os planos da austenita e ferrita. | 88 |
| TABELA 4.4: Comparação dos valores das propriedades mecânicas com de outras fontes, após 1º revenido. | 90 |
| TABELA 4.5: Diferença percentual dos valores médios das propriedades mecânicas entre as amostras 1B e 4B. | 99 |
| TABELA A1: Valores de <i>t de student</i> para um nível de significância igual a 0,02 em função de v. | 114 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| FIGURA 2.1: Gráfico ilustrando a passividade dos aços ao cromo expostos durante 10 anos a uma atmosfera industrial [8]. | 4 |
| FIGURA 2.2: Diagramas de equilíbrio Fe-Cr para diferentes percentuais de carbono [7]: (a) 0,05%C (b) 0,1%C (c) 0,2%C (d) 0,4%C. Neste diagrama k_c , k_1 e k_2 são os carbonetos $(Cr,Fe)_3C$, $(Cr,Fe)_{23}C_6$, e $(Cr,Fe)_7C_3$, respectivamente. | 8 |
| FIGURA 2.3: Diagrama de equilíbrio pseudobinário de uma liga Fe-Cr [17]. | 9 |
| FIGURA 2.4: Variação das temperaturas do eutetóide em função da concentração em peso dos elementos de liga Ti, Mo, Si, W, Cr, Mn, Ni [9]. | 10 |
| FIGURA 2.5: Diagrama TRC de um aço CA6NM, mostrando sua alta temperabilidade [3]. | 12 |
| FIGURA 2.6: Variação das temperaturas de transformação Ac1, Ac3 e Ms [19]. | 12 |
| FIGURA 2.7: Localização aproximada do aço fundido CA6NM no diagrama de Schaeffler [1]. | 15 |
| FIGURA 2.8: Representação esquemática da estrutura tetragonal da martensita [9]. | 19 |
| FIGURA 2.9: Efeito do teor de carbono na temperatura de início de transformação martensítica (Ms) e na morfologia da martensita [29]. | 22 |
| FIGURA 2.10: Curvas de diversos autores sobre a influência do carbono na dureza da martensita [28]. | 23 |
| FIGURA 2.11: Representação esquemática da morfologia em ripas da martensita [9]. | 23 |
| FIGURA 2.12: Esquema do refinamento da estrutura devido ao revenido duplo: a) 950°C/1h/ar. M: martensita em ripas; b) 950°C/1h/ar + 670°C/durante aquecimento. Rm: martensita revenida, γ : austenita; c) 950°C/01h/ar + 670°C/2h/ar (depois de resfriar). Rm: martensita revenida, M: martensita em ripas, γ : austenita; d) 950°C/01h/ar + 670°C/2h/ar + 600°C/2h/ar [18]. | 26 |
| FIGURA 2.13: Austenita formada no revenido (%) em função da temperatura de um aço CA6NM [3]. | 28 |
| FIGURA 2.14: Representação esquemática da formação da austenita estável em função da temperatura, de um aço CA6NM. γ_1 - austenita residual estável, super-resfriada durante transformação γ - α ; γ_2 - austenita estável formada no revenido; γ_3 - austenita instável que se transforma em martensita (não revenida) após revenido [3]. | 28 |
| FIGURA 2.15: Efeito da temperatura de revenido sobre o volume de austenita formada (V_T^γ), num aço 16Cr2Ni0,2C [19]. | 30 |
| FIGURA 2.16: Variação da concentração de elementos de liga na austenita retida (f_T^s), em função da temperatura de revenido, num aço 16Cr2Ni0,2C [19]. | 30 |
| FIGURA 2.17: Curva V_{RT}^γ em função das variações de (V_T^γ, f_T^s) com a temperatura [19]. | 30 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 2.18: Variação de austenita retida em amostras resfriadas no forno e no ar, para diferentes temperaturas de revenido, aço 16Cr2Ni0,2C [19]. | 30 |
| FIGURA 2.19: Efeito da temperatura de revenido na dureza de um aço 16Cr2Ni0,2C. Têmpera (1050°C/45min/óleo) e revenido por 1 hora e resfriamento ao ar [33]. | 33 |
| FIGURA 2.20: Variação da porcentagem de austenita retida para diferentes temperaturas de revenido num aço 16Cr2Ni0,2C [33], em duas condições: mesma condição da figura 2.19 e resf. no N ₂ líquido após têmpera. | 33 |
| FIGURA 2.21: Diagrama parcial de transformação isotérmica para aços com diferentes teores de Ni e 13Cr, mostrando a influência do níquel em retardar a precipitação de Cr ₂₃ C ₆ . [26]. | 35 |
| FIGURA 2.22: Efeito do C, Si, Mo no tempo em que inicia a precipitação de Cr ₂₃ C ₆ à 650°C, e a FATT das amostras resfriadas a 50°C/h a partir de 950°C e revenida a 600°C. Material utilizado 13Cr-3,8Ni. [26]. | 36 |
| FIGURA 2.23: Efeito do molibdênio, vanádio e do carbono nas propriedades de impacto, em função da temperatura de revenido [7]. | 36 |
| FIGURA 2.24: Influência da velocidade de aquecimento na temperatura de solubilização total (Acc) [39]. | 37 |
| FIGURA 2.25: Porcentagem de Cr ₂₃ C ₆ relativo à porcentagem total de Cr ₂₃ C ₆ (obtida na amostra recozida e alta velocidade de resfriamento de (50°C/s)) [39]. | 38 |
| FIGURA 2.26: Limite de Resistência e tenacidade do aço fundido 13Cr-Ni em função da velocidade de resfriamento a partir da temperatura de austenitização [26]. | 39 |
| FIGURA 2.27: Influência da velocidade de resfriamento na precipitação de Cr ₂₃ C ₆ a partir de duas temperaturas de austenitização (1060 e 1120°C) [39]. | 39 |
| FIGURA 2.28: Efeito da temperatura de revenido nas propriedades mecânicas em aços fundidos tipo 13Cr-Ni para diferentes teores de níquel [26]. | 41 |
| FIGURA 2.29: Efeito da velocidade de resfriamento a partir da temperatura de revenido sobre a tenacidade [26]. | 42 |
| FIGURA 2.30: Quantidade de austenita retida nas amostras temperadas após resfriamento no forno ou na água a partir da temperatura de revenido [26]. | 43 |
| FIGURA 2.31: Efeito da temperatura de revenido na solubilidade do carbono na austenita e sobre a variação da FAAT que se mostra aumentar com decréscimo da temperatura [26]. | 43 |
| FIGURA 2.32: Efeito do molibdênio e silício sobre a tensão limite de escoamento, resistência à tração, e sobre a tenacidade (FATT) [26]. | 44 |
| FIGURA 2.33: Influência do tempo de encharque na fratura intergranular [38]. | 44 |
| FIGURA 2.34: Influência do tempo de encharque nas temperaturas de revenido indicado sobre a fratura intergranular em porcentagem [26]. | 45 |

| | |
|--|----|
| FIGURA 3.1: Procedimento experimental aplicado ao estudo das condições de têmpera na microestrutura e propriedades mecânicas de um aço CA6NM como temperado e após 1° e 2° revenido. | 49 |
| FIGURA 3.2: Curva de aquecimento e resfriamento do forno na faixa de 100 a 1150°C. | 53 |
| FIGURA 4.1: Curva obtida no ensaio de dilatometria durante o aquecimento à 1250°C seguido de resfriamento. | 62 |
| FIGURA 4.2: Curvas de dilatometria da amostra aquecida a 1250°C, sendo calculado os limites de Ac1 e Ac3. Quanto a temperatura de transformação de γ - δ esta não foi determinada após aquecimento até 1250°C. | 62 |
| FIGURA 4.3: Curvas de dilatometria da amostra aquecida a 1250°C e resfriada lentamente dentro do forno, indicando as temperaturas de transformações Ms e Mf. | 63 |
| FIGURA 4.4: Curvas de dilatometria da amostra aquecida a 950°C e resfriada lentamente dentro do forno, indicando as temperaturas de transformações Ms e Mf. | 63 |
| FIGURA 4.5: Micrografia obtida após têmpera a partir de 950°C (amostra 1). Ataque: Vilella. | 65 |
| FIGURA 4.6: Micrografia obtida após têmpera a partir de 1050°C (amostra 2). Ataque: Vilella. | 65 |
| FIGURA 4.7: Micrografia obtida após têmpera a partir de 1050°C, resfriado no forno (amostra 3). Ataque Vilella. | 66 |
| FIGURA 4.8: Micrografia obtida após têmpera a partir de 1150°C (amostra 4). Ataque: Vilella. | 66 |
| FIGURA 4.9: Micrografia obtida após têmpera a partir de 1050°C (amostra 2). Ataque: Vilella. | 67 |
| FIGURA 4.10: Micrografia obtida após têmpera a partir de 1050°C, resfriado no forno (amostra 3). Ataque Vilella. | 67 |
| FIGURA 4.11: Micrografia obtida após têmpera a partir de 950°C (amostra 1) mostrando os contornos de grãos da austenita prévia. Ataque: ver tabela 3.5 (pp57). | 68 |
| FIGURA 4.12: Micrografia obtida após têmpera a partir de 1050°C (amostra 2) mostrando os contornos de grãos da austenita prévia. Ataque: ver tabela 3.5 (pp57). | 68 |
| FIGURA 4.13: Micrografia obtida após têmpera a partir de 1150°C (amostra 3) mostrando os contornos de grãos da austenita prévia. Ataque: ver tabela 3.5 (pp57). | 69 |
| FIGURA 4.14: Micrografia obtida após têmpera a partir de 1050°C com resfriamento no forno (amostra 4) mostrando os contornos de grãos da austenita prévia. Ataque: ver tabela 3.5 (pp57)..... | 69 |
| FIGURA 4.15: Fractografia da superfície do corpo de prova Charpy da amostra 2 (1050°C/ar) obtida por MEV. | 70 |
| FIGURA 4.16: Fractografia da superfície do corpo de prova Charpy da amostra 3 (1050°C/forno) obtida por MEV. | 70 |
| FIGURA 4.17: Fractografia da superfície do corpo de prova Charpy da amostra 2 (1050°C/ar) obtida por MEV. As setas indicam as inclusões localizadas dentro dos alvéolos. | 71 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 4.18: Espectro resultante de análise por espectrometria Mössbauer (CEMS) da amostra 2. | 73 |
| FIGURA 4.19: Espectro resultante de análise por difração de raios-x na amostra 2. | 73 |
| FIGURA 4.20: Resultados obtidos no ensaio de impacto, comparando os diversos tratamentos de têmpera. | 76 |
| FIGURA 4.21: Resultados do limite de escoamento, comparando os diversos tratamentos de têmpera. ... | 76 |
| FIGURA 4.22: Resultados da microdureza (Vickers), comparando os diversos tratamentos de têmpera. . | 77 |
| FIGURA 4.23: Resultados do limite de resistência, comparando os diversos tratamentos de têmpera. | 77 |
| FIGURA 4.24: Resultados obtidos do alongamento longitudinal para os diversos tratamentos de têmpera. | 78 |
| FIGURA 4.25: Resultados obtidos da redução de área na estrição para os diversos tratamentos de têmpera. | 78 |
| FIGURA 4.26: Micrografia da amostra 1A (950°C/ar). | 85 |
| FIGURA 4.27: Micrografia da amostra 2A (1050°C/ar). | 85 |
| FIGURA 4.28: Micrografia da amostra 3A (1050°C/forno). | 85 |
| FIGURA 4.29: Micrografia da amostra 4A (1150°C/ar). | 86 |
| FIGURA 4.30: Micrografia da amostra 1B (950°C/ar). | 85 |
| FIGURA 4.31: Micrografia da amostra 2B (950°C/ar). | 85 |
| FIGURA 4.32: Micrografia da amostra 3B (1050°C/forno). | 85 |
| FIGURA 4.33: Micrografia da amostra 4B (1150°C/ar). | 86 |
| FIGURA 4.34: Micrografia da amostra 2A obtida por MEV. Aumento de 1000x, ataque reagente Vilella. | 86 |
| FIGURA 4.35: Micrografia da amostra 2B obtida por MEV, mostrando os precipitados formados no revenido. Aumento de 3000x, ataque com reagente Vilella. | 86 |
| FIGURA 4.36: Fractografia da superfície do corpo de prova Charpy da amostra 2A (1050°C/ar/2°rev) obtida por MEV. Aumento de 500x, ataque com reagente Vilella. | 87 |
| FIGURA 4.37: Fractografia da superfície do corpo de prova Charpy da amostra 2B (1050°C/ar/2°rev) obtida por MEV. Aumento de 3000x, ataque com reagente Vilella. | 87 |
| FIGURA 4.38: Espectro resultante de análise por difração de raios-x na amostra 2A. | 88 |
| FIGURA 4.39: Espectro resultante de análise por difração de raios-x na amostra 2B. | 89 |
| FIGURA 4.40: Resultados obtidos no ensaio de impacto para os diversos tratamentos após 1° revenido.. | 92 |
| FIGURA 4.41: Resultados obtidos do limite de escoamento para os diversos tratamentos após 1° revenido. | 92 |
| FIGURA 4.42: Resultados da microdureza (Vickers) para os diversos tratamentos após 1° revenido. | 93 |
| FIGURA 4.43 Resultados do limite de resistência para os diversos tratamentos de após 1° revenido. | 93 |

| | |
|---|-----|
| FIGURA 4.44: Resultados obtidos do alongamento (%) para os diversos tratamentos após 1º revenido.. | 94 |
| FIGURA 4.45: Resultados obtidos da redução de área (%) para os diversos tratamentos após 1º revenido. | 94 |
| FIGURA 4.46: Resultados obtidos no ensaio de impacto para os diversos tratamentos após 2º revenido.. | 95 |
| FIGURA 4.47: Resultados obtidos do limite de escoamento para os diversos tratamentos após 2º revenido. | 95 |
| FIGURA 4.48: Resultados obtidos da microdureza (Vickers) para os diversos tratamentos após 2º revenido. | 96 |
| FIGURA 4.49: Resultados obtidos do limite de resistência para os diversos tratamentos após 2º revenido. | 96 |
| FIGURA 4.50: Resultados obtidos do alongamento (%) para os diversos tratamentos após 2º revenido. .. | 97 |
| FIGURA 4.51: Resultados obtidos da redução de área (%) para os diversos tratamentos após 2º revenido. | 97 |
| FIGURA 4.52: Exposição vertical dos resultados obtidos da energia absorvida no impacto. | 101 |
| FIGURA 4.53: Exposição vertical dos resultados obtidos da tensão do limite de escoamento. | 102 |
| FIGURA 4.54: Exposição vertical dos resultados obtidos da microdureza em Vickers. | 103 |
| FIGURA 4.55: Exposição vertical dos resultados obtidos da tensão do limite de resistência. | 104 |
| FIGURA 4.56: Exposição vertical dos resultados obtidos do alongamento (%). | 105 |
| FIGURA 4.57: Exposição vertical dos resultados obtidos da redução de área na estrição (%). | 106 |

RESUMO

A fabricação de turbinas do tipo Francis e Pelton inteiramente com o aço fundido CA6NM vem sendo praticado pela fundição Electro Aço Altona. Devido às condições de processo e do tamanho dos rotores produzidos, há grande variação das propriedades mecânicas, principalmente no ensaio Charpy. Tendo isto em vista, este trabalho teve por objetivo estudar o efeito da temperatura de austenitização e da velocidade de resfriamento nas microestruturas e propriedades mecânicas do aço CA6NM no estado como temperado, e o efeito do 1º e 2º tratamento de revenido sobre a têmpera.

Foram utilizadas três temperaturas de austenitização (950, 1050 e 1150°C) e duas velocidades de resfriamento (ao ar e ao forno). Ambos os tratamentos de revenido foram realizados a 600°C.

No que se refere as duas velocidades de resfriamento, estas foram utilizadas com a finalidade de simular o processo industrial, haja visto que a velocidade de resfriamento é consideravelmente menor no núcleo do que na superfície.

As propriedades mecânicas foram avaliadas através de ensaio de tração, impacto e dureza e a microestrutura através de caracterização metalográfica (por meio de microscopia ótica e eletrônica de varredura). A austenita retida determinada através de Espectrometria de Mössbauer e difração de raios-X. Análise de fratura foi realizada nas amostras após ensaio de impacto para verificar o modo de fratura e possível fragilização intergranular.

No estado temperado, o material austenitizado na temperatura mais baixa (950°C) apresentou menor resistência ao impacto (menor valor médio e maior desvio padrão), ao passo que a maior resistência mecânica foi a do material austenitizado a mais alta temperatura (1150°C). Isto foi atribuído a um possível predomínio do efeito positivo da dissolução de carbonetos em mais altas temperaturas, em relação ao efeito negativo de uma microestrutura mais grosseira, proveniente de um maior tamanho de grão.

O primeiro revenimento a 600°C (temperatura ligeiramente acima de Ac1) promoveu revenimento da martensita e formação de austenita que permaneceu retida após resfriamento. O revenido aumentou a tenacidade e ductilidade, porém reduziu os limites de resistência e de escoamento.

Através do segundo revenido houve ligeiro acréscimo da tenacidade e da ductilidade em relação ao primeiro revenido, seguido de pequeno decréscimo da tensão do limite de escoamento e de impacto, as quais foram atribuídas a um revenimento mais completo da martensita e a um aumento da quantidade de austenita retida.

Palavras-chave: CA6NM, aço inoxidável, tratamento térmico, austenita retida, propriedades mecânicas.

ABSTRACT

This work aimed at studying the austenitization temperature and cooling rate effect on the microstructure and mechanical properties of a casting martensitic stainless steel - CA6NM – within two conditions: quenched and single- and double-stage tempering.

Three austenitization temperatures (950, 1050 and 1150°C) and two cooling rates (in the air and in the furnace) were applied. Both tempering treatments were carried out at 600°C.

Mechanical properties were evaluated through stress-strain, Charpy impact and micro-hardness testing. Microstructure was analyzed through metallographic characterization (by means of optical and scanning electron microscopy - SEM). X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy were used to verify retained austenite. Fracture surfaces of Charpy specimens were examined with (SEM) to observe fracture mode and possible intergranular fracture.

The specimen austenitized at 950°C presented lower toughness impact properties (lower mean and higher standard deviation value), whereas an elevated austenitization temperature (1150°C) enhanced it. This superior toughness behavior at 1150°C was attributed to the predominance of a better carbide dissolution at elevated temperatures over the negative effect associated with a rougher microstructure resulting from a larger grain size.

The first-stage tempering at 600°C (slightly above the Ac1 temperature) promoted the tempering of the martensite and the retention of supercooled austenite. As a result, the impact toughness and ductility was enhanced, but the tensile and yield strength was reduced.

Toughness and ductility increased slightly through double-tempering treatment in relation to the previous tempering treatment. This increase was followed by a small decrease of tensile and yield strength due to a higher amount of retained austenite and a more complete tempering treatment of the martensite.

Keywords: CA6NM, stainless steel, heat treatment, retained austenite and mechanical properties.

1. Introdução

Os aços inoxidáveis martensíticos fundidos CA6NM foram desenvolvidos na Suíça com o objetivo de melhorar a soldabilidade dos aços inoxidáveis martensíticos convencionais, como por exemplo o CA15. Os aços CA6NM continuam evoluindo para atender o mercado que necessita de aços que sejam mais fáceis de fabricar e com propriedades mecânicas superiores [1].

A utilização dos aços inoxidáveis martensíticos fundidos convencionais, devido ao alto teor de carbono, da ordem de 0,15%, ocasiona uma grande quantidade de peças defeituosas com altos índices de trincas à quente, micro-rechupes e inclusões. Estes defeitos são decorrentes, principalmente, de um amplo intervalo entre as linhas *liquidus* e *solidus*. O aço CA6NM devido ao baixo teor de carbono e a adição de níquel e de molibdênio apresenta um estreitamento no intervalo entre as linhas *liquidus* e *solidus* (de 110°C para o CA15 para uma faixa de apenas 26°C para o CA6NM) proporcionando uma redução da ocorrência desses defeitos de solidificação e uma melhor soldabilidade, dispensando tratamento térmico após soldagem e pré-aquecimento do metal de base [2].

O aço CA6NM após revenido, apresenta excelentes combinações de propriedades mecânicas, tais como resistência à deformação e à erosão por cavitação e ótima tenacidade inclusive à baixa temperatura. Possui uma temperatura de transição dúctil-frágil de -110°C e 20-J de energia absorvida a -140°C e resistência à corrosão sob tensão. O aço CA6NM devido a estas características é utilizado na fabricação de componentes para as mais diversas aplicações e, devido a sua alta temperabilidade é também usado em peças de grandes secções tais como: rotores de turbinas hidráulicas, componentes na indústria química e de petróleo, bombas e compressores [3,4].

As transformações que ocorrem no revenido são fundamentais na obtenção da tenacidade dos aços CA6NM. Em temperaturas de revenido entre 550 e 620⁰C tem-se a formação de austenita estável e finamente dispersa. Esta austenita estável que não se transforma em martensita após o resfriamento e o revenido da martensita prévia confere aos aços CA6NM ótima tenacidade. Acima desta temperatura ocorre uma redução da austenita estável e a formação de uma austenita instável capaz de se transformar em martensita após o resfriamento do revenido [3].

A Electro Aço Altona, localizada em Blumenau-SC, é uma das fabricantes nacionais deste tipo de aço que, no caso, são utilizados principalmente em turbinas do tipo Francis e Pelton. O processo produtivo destes envolve basicamente a fusão, o refino e vazamento do material, seguido de seu tratamento térmico (têmpera e revenido). Na fabricação, devido às condições de

processamento e do tamanho dos rotores produzidos, há grande variação de propriedades mecânicas do produto, principalmente no ensaio Charpy. É de interesse estudar as causas desta variação para se obter produtos de melhor qualidade e aumentar a produtividade na sua fabricação.

Tendo em vista estes aspectos, o presente trabalho teve por objetivo estudar o efeito da temperatura de austenitização e da velocidade de resfriamento nas microestruturas e propriedades mecânicas do aço CA6NM como temperado e o efeito do tratamento de revenido sobre a têmpera. Para tanto, se utilizou o mesmo material empregado na confecção de um rotor tipo Francis fabricado na Altona, no qual, em escala laboratorial, tentou-se simular as condições mais críticas de têmpera provocado pelas extremas velocidades de resfriamento (núcleo / periferia da peça), que poderiam levar a degradação das propriedades mecânicas, principalmente da tenacidade.

Esse trabalho foi então dividido em três partes. Na primeira etapa foi realizado o ensaio de dilatométrica sendo determinado as temperaturas críticas de transformação. Na segunda foi estudada as correlações entre as propriedades mecânicas, microestruturas e variáveis do tratamento térmico (temperatura de austenitização e velocidade de resfriamento) obtido após têmpera, e na última etapa foi destinada ao estudo do comportamento desta microestrutura previamente obtida, sendo avaliadas as propriedades mecânicas e microestruturais, após primeiro e segundo revenido a 600°C. A temperatura de revenido de 600°C foi utilizada devido a ser esta temperatura empregada industrialmente na confecção de rotores.

2.Revisão Bibliográfica

2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS

Os diversos tipos de aços inoxidáveis (martensíticos, ferríticos e austeníticos) foram desenvolvidos aproximadamente em 1910, por vários países simultaneamente, entre estes a Inglaterra, os Estados Unidos e a Alemanha [5].

Estes aços possuem excelente resistência à corrosão e à oxidação devido à presença de elementos de liga que formam uma película de óxido protetora que separa o metal-base do meio corrosivo. Os elementos importantes economicamente que formam esta camada de óxido, são na realidade poucos e inclui o cromo, o níquel e, em menor grau, o cobre, o silício, o molibdênio e o alumínio [6]. De fato, o cromo é o elemento protetor mais importante que compõe o aço inoxidável.

Segundo vários autores [5-7], o cromo forma um filme de óxido contínuo, aderente e estável na superfície que o protege contra o ambiente corrosivo. Além disso, para o aço ser considerado inoxidável num sistema Fe-Cr e em meio a soluções aquosas com pH por volta de 7, uma quantidade mínima de 12% de cromo deve estar dissolvida na matriz, sendo que em meios mais agressivos o teor de cromo deve ser aumentado. A figura 2.1 [8] ilustra o aumento da resistência à corrosão, numa atmosfera industrial, dos aços inoxidáveis em função do aumento do teor de cromo.

A ação passivante do cromo e de outros elementos de liga que constituem o aço inoxidável depende de diversos parâmetros que podem ser divididos em dois itens principais. O primeiro item se refere às condições de solicitação externa que o material está submetido, e o segundo está relacionado com as características do próprio elemento passivante, como por exemplo, a quantidade presente na liga e a sua distribuição.

Pode-se destacar, em relação ao primeiro item, tanto as características do ambiente que envolve o material, ou seja, suas composições e concentrações químicas, seu estado físico (líquido, sólido ou gasoso), tipo de radiação, temperatura, velocidade e pressão do ambiente, como as de natureza mecânica (externas e internas). As solicitações mecânicas externas e internas ou residuais, podem estar presentes, por exemplo, na forma de cargas trativas ou de compressão que, de maneira geral, influenciam significativamente no desempenho à corrosão dos aços inoxidáveis. Determinadas composições químicas do meio podem acelerar o processo corrosivo no aço

inoxidável, como é o caso, por exemplo, das soluções contendo cloro, nas quais, ligas apresentando como agente passivante apenas o cromo são pouco resistentes [8]. Normalmente, o aumento da concentração química do meio e da temperatura, assim como a presença de tensão trativa, diminui a sua resistência à corrosão.

Em relação ao segundo item, para uma mesma condição de solitação externa, pode-se dizer, de uma maneira geral, que quanto maior a quantidade de elementos passivantes na liga, maior será a sua resistência à corrosão desde que estes se encontrem dissolvidos na matriz. Caso estes elementos se combinem formando precipitados, como carbonetos, nitretos, sulfetos, boretos e/ou fases intermetálicas, o seu efeito passivante diminuirá proporcionalmente à formação dessas fases. Os aços inoxidáveis austeníticos durante seu aquecimento num intervalo de 400 a 850°C, por exemplo, são suscetíveis à corrosão intergranular, devido à precipitação de carbonetos ricos em cromo do tipo $M_{23}C_6$ nos contornos de grãos. Desta maneira, as regiões adjacentes aos contornos de grãos tornam-se empobrecidas em cromo, e conseqüentemente, menos resistentes à corrosão. Este fenômeno é também conhecido como sensitização [7].

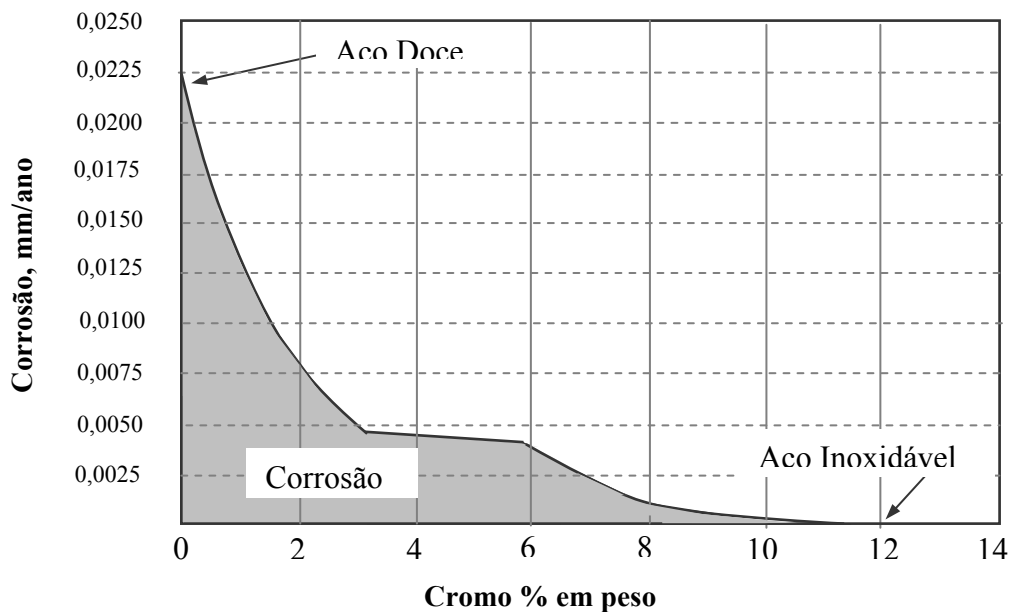


FIGURA 2.2: Gráfico ilustrando a passividade dos aços ao cromo expostos durante 10 anos a uma atmosfera industrial [8].

Os aços inoxidáveis em função da composição química associada com a microestrutura predominante à temperatura ambiente, podem ser classificados em três grupos principais que são os inoxidáveis martensíticos, os ferríticos e os austeníticos [6,9]. No entanto, novas classes de aços inoxidáveis têm sido desenvolvidas, tais como, os inoxidáveis duplex e os inoxidáveis endurecidos por precipitação [7]. Com o objetivo de se entender melhor as diferenças entre os aços inoxidáveis

e suas características microestruturais, cada um dos grupos e das novas classes de aços inoxidáveis serão descritos brevemente.

Os aços inoxidáveis austeníticos são essencialmente ligas Fe-Cr-Ni, sendo os níveis de cromo da ordem de 16 a 25%, níquel de 7 a 20%, e se caracterizam por apresentarem estrutura cúbica de face centrada à temperatura ambiente [7]. Esse material apesar de seu alto custo, devido à presença de Ni, é o mais produzido atualmente ocupando um amplo mercado, principalmente pela sua alta resistência à corrosão e oxidação, resistência mecânica à quente, trabalhabilidade e soldabilidade. Além do níquel, o manganês e o nitrogênio exercem a mesma função de estabilização da austenita, podendo então, ser usadas pequenas quantidades para reduzir a quantidade de níquel. Não somente a fase austenítica, mas também a presença de martensita induzida por deformação, fases intermetálicas (σ), carbonetos, nitretos, sulfetos, boretos e ferrita δ , determinam as propriedades destes aços [5]. A quantidade, o tamanho, a distribuição e a forma destas fases têm influência decisiva nas propriedades finais do material. As ligas mais comuns são AISI 302, 304 e 316 [5].

Os aços inoxidáveis ferríticos contêm normalmente 11 a 30% de cromo, baixos teores de carbono e nitrogênio e pequenas quantidades de Mn, Si, Al, Ni, Mo, ou Ti [10], diferenciando-se dos demais grupos de inoxidáveis por apresentarem a mesma estrutura cristalina do ferro à temperatura ambiente, isto é, cúbica de corpo centrado. Devido a pequena solubilidade do carbono e do nitrogênio e as suas altas velocidades de difusão atômica na matriz ferrítica, a suscetibilidade deste material à sensitização é crítica. Para contornar esta problemática, os teores de carbono e nitrogênio são mantidos tão baixos quanto economicamente possíveis e, comumente, são adicionados elementos estabilizadores como o Ti e o Nb que se ligam preferencialmente ao carbono e nitrogênio, deixando o cromo dissolvido na matriz. A precipitação controlada destes carbonetos e nitretos podem promover um acréscimo do limite de escoamento e de resistência, sem a redução da ductilidade, tenacidade e resistência à corrosão. As ligas mais comuns são AISI 430 e 446, com 17%Cr e 25%Cr, respectivamente [7].

Os aços inoxidáveis duplex apresentam uma microestrutura composta por duas fases: ferrita e austenita. São ligas pertencentes ao sistema Fe-Cr-Ni que consiste de uma mistura de aproximadamente 50% em volume de “ilhas” de austenita em uma matriz ferrítica. O balanço entre estas duas fases depende do fabricante porém, o teor de austenita varia numa faixa de 45 a 60%. Essa estrutura é alcançada através de um controle simultâneo da composição química e da temperatura de solubilização [11]. Estes materiais são caracterizados pelo baixo teor de carbono (<0,03%), além da presença de Mo, N, W e Cu, que alteram sua microestrutura e conseqüentemente suas propriedades. Teores típicos de cromo e níquel são 20~30% e 5~10%,

respectivamente. Caracterizam-se por apresentar uma boa combinação de resistência mecânica, tenacidade, resistência à corrosão e ao desgaste [12]. As ligas mais comuns são: 2304, 2205 e 2507.

Os aços endurecíveis por precipitação são tratados termicamente para melhorar sua resistência mecânica através da formação de precipitados. Nesta classe encontram-se os inoxidáveis com a maior resistência, assim como, com a maior temperatura de trabalho. Existem três classes de aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação: austeníticos, semi-austeníticos e martensíticos [7]. Todas estas classes são endurecíveis por envelhecimento que precipita partículas muito finas de segunda fase a partir de uma solução sólida supersaturada. Esta precipitação introduz deformação no reticulado cristalino e funcionam como barreiras para movimentação de discordância, produzindo o endurecimento. As ligas mais comuns são 17-7PH e 17-4PH, pertencentes à classe semi-austenítico e martensítico, respectivamente [7].

Os aços inoxidáveis martensíticos, assim como os ferríticos, são essencialmente ligas Fe-Cr-C, com possibilidade de pequenas adições de outros elementos de liga, tais como: Mo, Ti, N, Ni, Cu, Si, Mn, Al, Nb, W e outros. Porém, o que os difere, é a presença suficiente de elementos gamagênicos no tipo martensítico, que permite a formação da fase γ , e portanto, a transformação martensítica. A sua microestrutura é determinada principalmente pelo percentual de cromo que pode variar de 12 a 17%, de carbono que pode atingir até 1,2%, e pelo tratamento térmico [13]. Os tratamentos térmicos desses aços inox martensíticos são basicamente os mesmos dos aços ao carbono e de baixa liga, i.é., primeiramente o aço é austenitizado, depois é resfriado numa taxa suficiente para produzir martensita. Depois de obtida a martensita, faz-se o tratamento de revenido para aumentar a ductilidade e aliviar tensões. No entanto, uma diferença significativa entre os aços baixa liga e os aços inox martensíticos é que o último possui um teor de cromo suficiente para garantir a formação de martensita, mesmo em peças de grandes espessuras [7].

Na década de 60 foram desenvolvidos os aços inoxidáveis martensíticos macios (AIMM), como por exemplo, os CA6NM que possuem menor teor de carbono e pequenas adições de níquel e molibdênio. Um dos principais fatores que motivaram este desenvolvimento foi à necessidade de se diminuir os defeitos causados durante a solidificação do material, tais como: segregações, formação de trincas à quente e micro-rechupes. Estes problemas resultavam em peças fundidas defeituosas, com baixa soldabilidade, que prejudicavam a soldagem tanto de reparo, durante manutenção, quanto durante a própria construção da peça [2]. O mais conhecido e utilizado aço inox martensítico convencional é o tipo AISI 410, que contém 11,5 a 13,5%Cr e máximo de 0,15%C [10].

2.2 AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO FUNDIDO - CA6NM

Os aços inoxidáveis fundidos são classificados pelo *Alloy Casting Institute (ACI)* de acordo com sua utilização e composição química [14]. No aço CA6NM a primeira letra refere-se a sua resistência em meios corrosivos (C). A segunda letra indica o valor nominal do teor de níquel. Com o correspondente aumento do teor de Ni, a designação se altera de A a Z. Os números que seguem as duas primeiras letras indicam a percentagem máxima de carbono (%x100). Por último, as letras subseqüentes, correspondem a primeira letra dos elementos de liga presentes no material. Nesse caso níquel (N) e Molibdênio (M).

Dessa maneira, o aço CA6NM é um aço resistente à corrosão com 13% de cromo, ligado ao níquel e molibdênio e contendo no máximo 0,06% de carbono. A composição nominal destes aços é mostrada na tabela 2.1, abaixo.

TABELA 2.1: Composição química nominal dos aços CA6NM segundo a norma ASTM A743-743M [15].

| Elemento Químico | C (máx) | Mn (máx) | Si(máx) | Cr | Ni | Mo | P(máx) | S (máx) |
|------------------|---------|----------|---------|-----------|---------|---------|--------|---------|
| Percentual | 0,06 | 1,00 | 1,00 | 11,5-14,0 | 3,5-4,5 | 0,4-1,0 | 0,04 | 0,03 |

2.3 METALURGIA BÁSICA DOS AÇOS CA6NM

Através dos diagramas de equilíbrio Fe-Cr apresentados na figura 2.2 [7], pode-se observar o efeito austenizante do carbono que amplia o campo austenítico, permitindo que mais cromo (ferritizante) possa ser adicionado à liga. Para um teor de 0,1% de carbono o cromo não pode exceder 13% para que seja temperável (figura2.2.a). Quando o teor de carbono é aumentado para 0,4% o laço da fase gama é expandido, de forma que ligas com até 18%Cr possam sofrer transformação martensítica [7].

A redução do teor de carbono e a presença de cromo dos aços CA6NM, além de estreitar o campo austenítico tornam a ferrita delta estável em temperaturas mais baixas, o que tende a diminuir a tenacidade. Este efeito é então compensado, com a adição de Ni para expandir o campo austenítico novamente, mantendo o potencial para que ocorra a austenitização completa e posteriormente a têmpera com a formação de martensita. O níquel estreita o campo da ferrita delta, restringindo-o a temperaturas mais elevadas [6,7,16], e abaixa consideravelmente as temperaturas Ms e Mf, sendo por isto, utilizado um teor máximo de 5,5% de Ni [16].

Esforços têm sido feitos para reduzir a quantidade de níquel e substituí-lo por outros estabilizadores da austenita, como por exemplo, o nitrogênio que é mais austenitizante do que o níquel e não diminui tanto as temperaturas M_s e M_f [16].

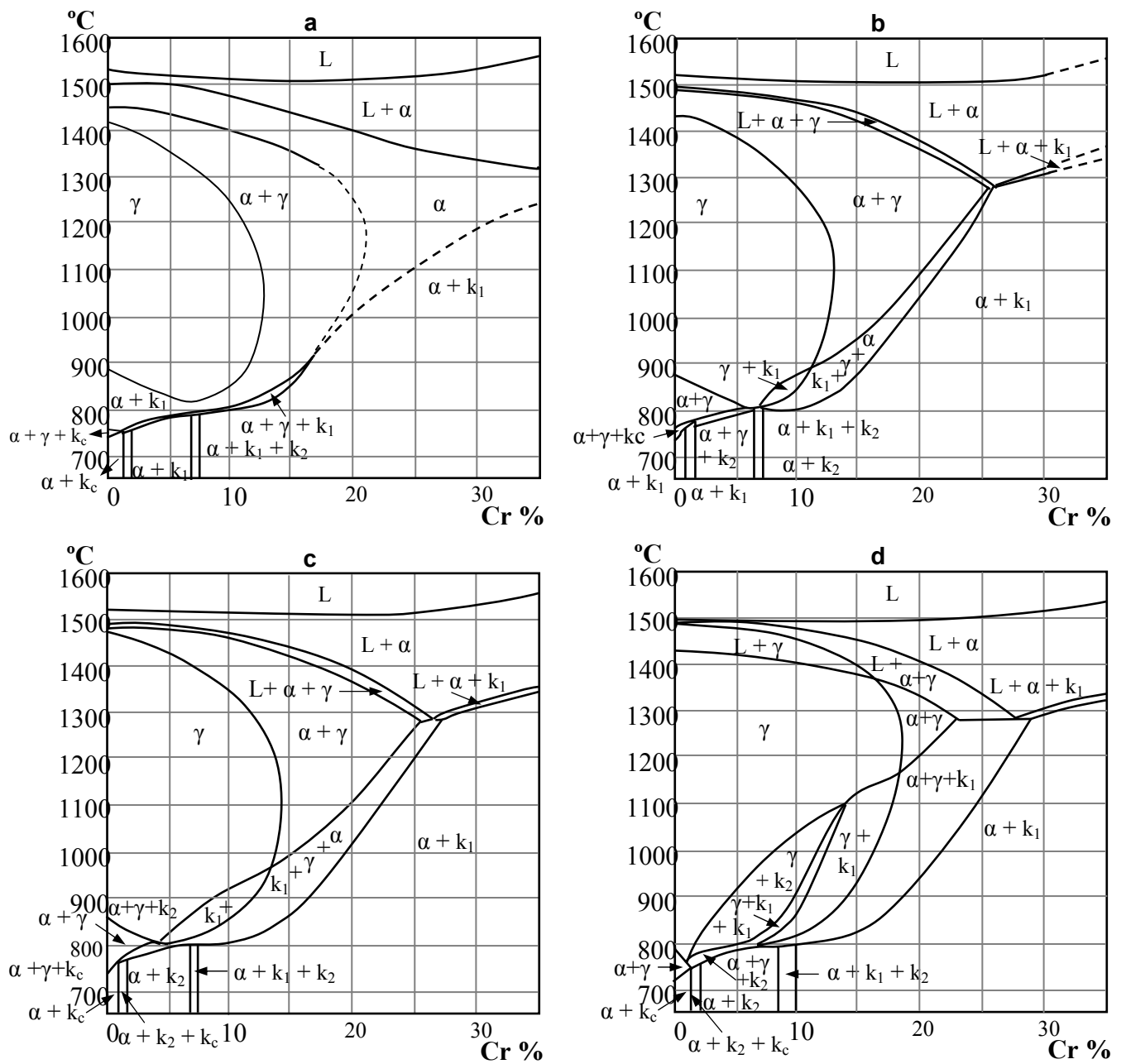


FIGURA 2.2: Diagramas de equilíbrio Fe-Cr para diferentes percentuais de carbono: [7]

(a) 0,05% C (b) 0,1% C (c) 0,2% C (d) 0,4% C. Neste diagrama k_c , k_1 e k_2 são os carbonetos $(Cr,Fe)_3C$, $(Cr,Fe)_{23}C_6$, e $(Cr,Fe)_7C_3$, respectivamente.

A figura 2.3 [17] mostra um diagrama de equilíbrio pseudobinário Fe-Cr, contendo uma proporção de cromo e níquel de 3:1, aproximadamente. Observa-se que a liga 13%Cr/4%Ni (composição dos aços CA6NM) se solidifica completamente ferrítica, sendo que o campo da ferrita δ se localiza aproximadamente entre 1320 e 1240°C. Esta transformação $\delta \rightarrow \delta + \gamma \rightarrow \gamma$ ocorre por processo difusional no estado sólido sendo, portanto, relativamente lenta e dependente da velocidade de resfriamento.

Comparativamente ao aço carbono, onde a ferrita delta é estável entre 1534 e 1390°C, aproximadamente [8], verifica-se que para a liga 13%Cr/4%Ni, o balanço desta composição é tal que o efeito do cromo em abaixar o campo de temperatura da ferrita delta é maior do que o do Ni em aumentá-lo.

Nota-se também, através da figura 2.3, a estreita faixa de solidificação (Líquido + Fase δ) de aproximadamente 30°C, a qual, como mencionado anteriormente, propicia menores defeitos provenientes da solidificação. A temperatura inicial (Ac3) e final (Ac1) da transformação austenítica ocorrem, aproximadamente, a 720 e 630°C, respectivamente. Este abaixamento da temperatura Ac1, em relação aos aços de baixo carbono, se deve à influência mais significativa do Ni em abaixar Ac1 do que a do Cr em aumentá-lo, como observado na figura 2.4 [9].

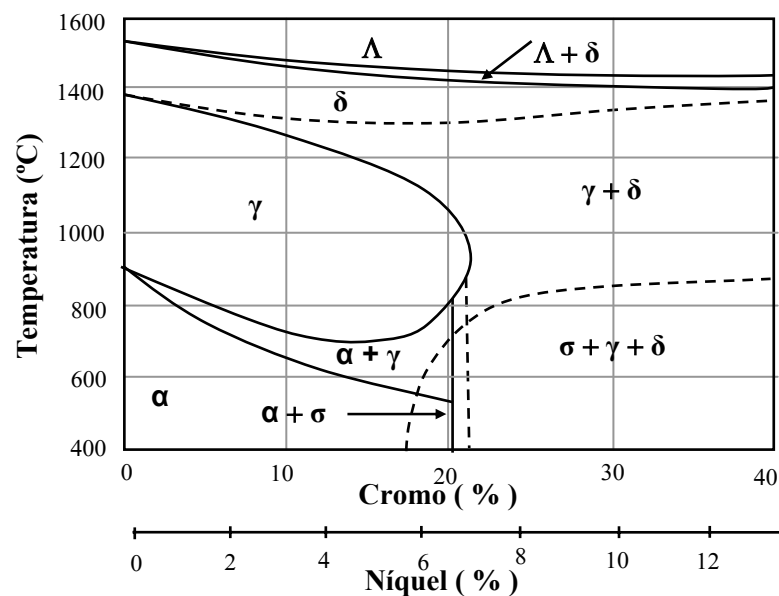


FIGURA 2.3: Diagrama de equilíbrio pseudobinário de uma liga Fe-Cr [17].

O decréscimo contínuo da temperatura em condições de equilíbrio, a partir do campo austenítico até a temperatura ambiente, resultará na formação de fase alfa. Contudo, para se atingir as condições de equilíbrio, como pode ser observado pelo diagrama TRC (transformação no

resfriamento contínuo) da figura 2.5 [3], a velocidade de resfriamento deve ser extremamente lenta, sendo que mesmo num resfriamento de aproximadamente 26 horas, não há formação de outro microconstituente (ferrita, perlita, bainita), além de martensita.

A alta temperabilidade destes aços se deve principalmente à presença de níquel e cromo [16] e permite que peças de grandes secções, de até 1,0 metro de diâmetro, formem martensita em seu núcleo com resfriamento ao ar [3].

É importante ressaltar que a limitação do diagrama de equilíbrio pseudobinário no uso direto para o aço CA6NM decorre de dois fatores. O primeiro se deve à exclusão de elementos como (C, Mo, P, S, Cu, N) do diagrama. Neste caso, outras fases poderiam ser formadas, mesmo em pequenas porcentagens, e exercer influências significativas nas propriedades mecânicas. Além disto, as principais microestruturas após resfriamento do aço CA6NM também não são observadas no diagrama de equilíbrio. Um exemplo claro é a martensita, que como outras fases, como o $M_{23}C_6$, M_7C_3 e M_2C , podem ser previstas em diagramas de transformações que inclua o tempo como variável, como os diagramas isotérmicos e os de transformação em resfriamento contínuo.

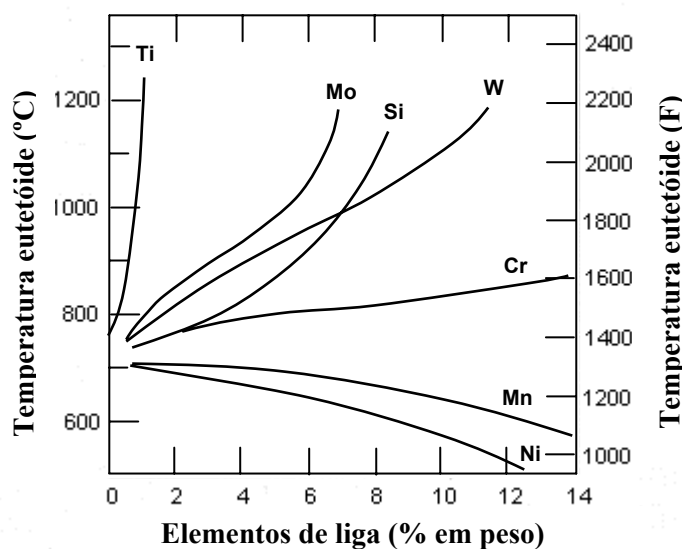


FIGURA 2.4: Variação das temperaturas do eutetóide em função da concentração em peso dos elementos de liga Ti, Mo, Si, W, Cr, Mn, Ni [9].

O segundo resulta das variações das temperaturas de transformações de fases que também são afetadas pela presença de outros elementos de liga. Esta influência, nos aços CA6NM, pode ser observada tanto pela variação dos limites da faixa de temperatura onde a ferrita delta é estável, quanto pela variação de Ac1 de Ac3. Quanto à primeira variação, verifica-se que a adição de elementos de liga como o cromo, o silício e o molibdênio, faz com que diminuam os limites da faixa de temperatura onde a ferrita delta é estável, ao passo que elementos de liga como

o Ni e Mn fazem com que estes aumentem. O balanço destes elementos, nos aços CA6NM, é tal que, em condição de equilíbrio, o início e término da transformação da ferrita $\delta \rightarrow$ austenita, se situe em aproximadamente 1300 e 1200°C, respectivamente [18]. A queda do campo da ferrita delta para temperaturas mais baixas, e sobretudo, devido à cinética de transformação (principalmente dos elementos alfa-gênicos), propicia que maiores teores de ferrita delta não se transformem em austenita e permaneçam retidas após resfriamento à temperatura ambiente.

Quanto à variação de Ac1, o efeito de diversos elementos de liga pode ser observado na figura 2.4 [9]. Além da composição química, estas variações também são sentidas pela velocidade de aquecimento ou resfriamento à qual é submetida a liga. Dong-Seok Lêm et al [19] em seu trabalho com aços inox martensíticos verificaram grandes variações nas temperaturas Ac1 e Ac3 com a variação das taxas de aquecimento até 10°C/s, tornando-se quase constantes para taxas superiores, figura 2.6 [19]. Estas variações de temperatura de transformação, para o aço CA6NM, podem atingir cerca de 100°C. As temperaturas Ac1 e Ac3 podem variar desde 630 e 720°C (figura 2.3) até 500 [16] e 820°C [3], respectivamente.

Observa-se pela figura 2.5 [3] que a temperatura de início (Ms) e de fim (Mf) da transformação martensítica é de aproximadamente 275 e 100°C, respectivamente. Estas temperaturas, no entanto, são influenciadas pelos elementos de liga em solução sólida na austenita e podem ser relacionadas, como sugerido por Folkhard [17], para aços inoxidáveis martensíticos macios, pelas equações 2.1 e 2.2.

$$M_s = 492 - 12 \times \%C - 65,5 \times \%Mn - 10 \times \%Cr - 29 \times \%Ni \quad \text{Equação 2.1 [17]}$$

$$M_f = M_s - 150^\circ C \quad \text{Equação 2.2 [17]}$$

Desta maneira, Ms que é dependente de elementos de liga solubilizados na austenita também se torna função da temperatura de austenitização uma vez que esta variável influencia na dissolução de precipitados e na concentração de elementos de liga em solução [25].

Nota-se pela equação 2.1 acima, a expressiva influência do carbono, manganês e níquel na redução da temperatura Ms. É válido ressaltar que a equação 2.1 é uma simplificação e que na realidade, a maioria dos elementos de liga em solução sólida na austenita abaixam a temperatura Ms, com exceção do cobalto e do alumínio [20]. A equação 2.2 mostra que o intervalo de temperatura inicial e final da transformação martensítica é constante e igual a 150°C. Ao contrário da sensibilidade da temperatura Ms com a composição química, esta se mostra praticamente invariável em relação às taxas de resfriamento, conforme observado na figura 2.6, para taxas entre 0 e 50°C/s.

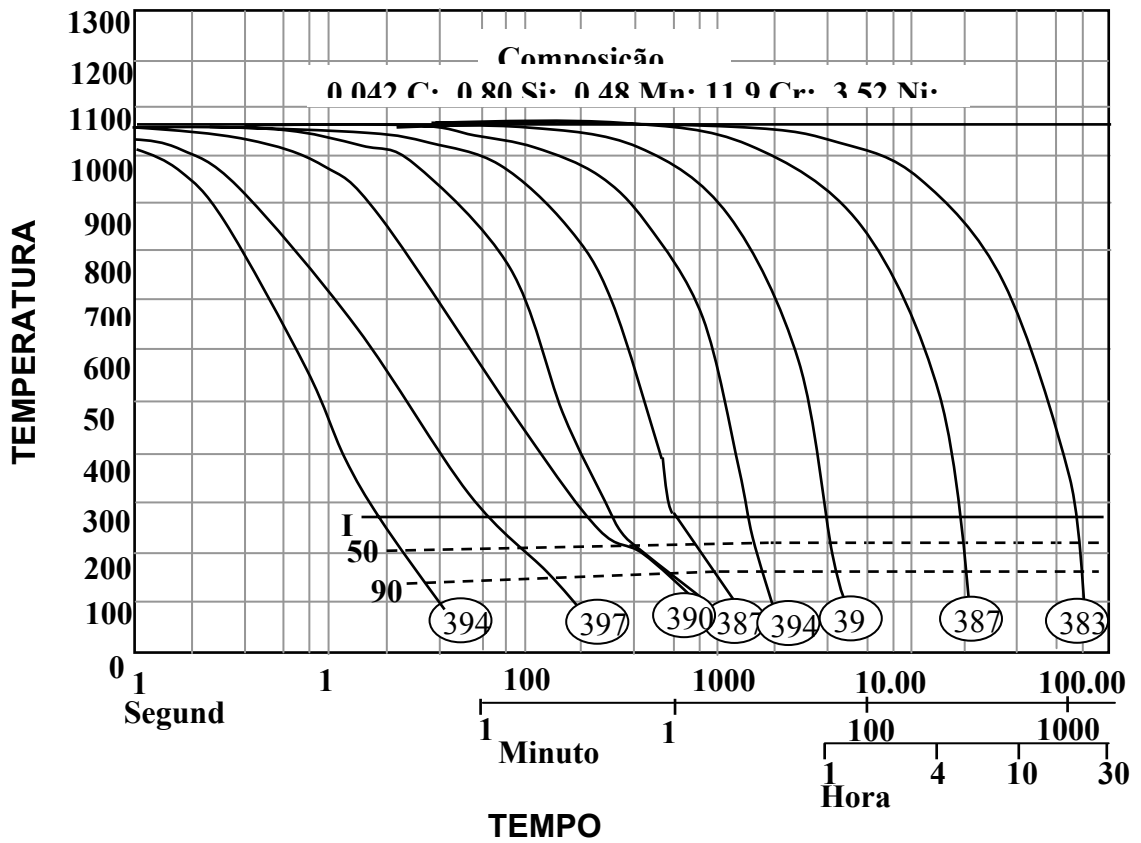


FIGURA 2.5: Diagrama TRC de um aço CA6NM, mostrando sua alta temperabilidade [3].

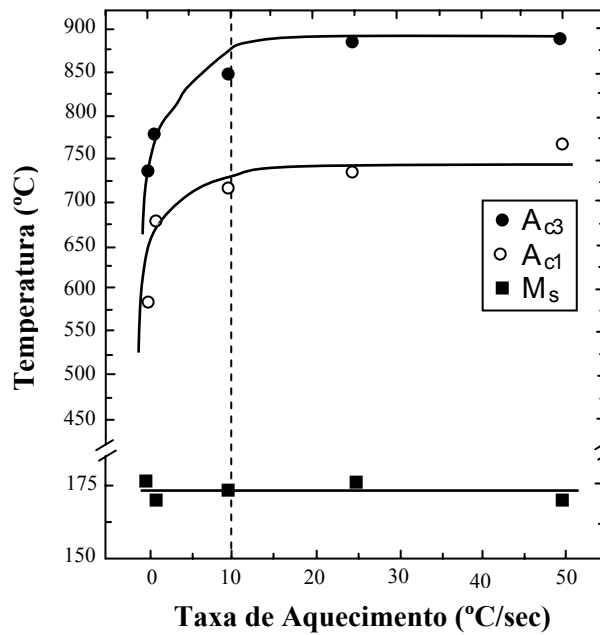


FIGURA 2.6: Variação das temperaturas de transformação Ac1, Ac3 e Ms [19].

2.4 FASES OBTIDAS APÓS SOLIDIFICAÇÃO

Para avaliar o efeito dos elementos de liga na microestrutura dos aços inoxidáveis, obtida após solidificação, foram desenvolvidas expressões que os agrupam conforme seus efeitos ferritizante e austenitizante. Estes são denominados, respectivamente, por cromo equivalente (Cr_{eqv}) e níquel equivalente (Ni_{eqv}). A partir destas expressões foram desenvolvidos diversos diagramas, dentre os quais o mais conhecido é o diagrama de Schaeffler. Este diagrama agrupa diferentes aços ligados ao cromo e níquel através de expressões de Cr_{eqv} e Ni_{eqv} , relacionando-os com a formação das principais fases após soldagem [5]. Apesar deste diagrama ter sido desenvolvido para ser empregado em metais sob rápida velocidade de solidificação (soldagem), este também pode ser utilizado em situações mais lentas de resfriamento, como é o caso do material fundido, desde que se reconheça que os limites de transformações podem ser de alguma forma deslocados [1].

De uma maneira geral, o diagrama de Schaeffler para os aços inoxidáveis martensíticos fundidos são relativamente precisos e prevê percentualmente a quantidade das principais fases (austenita, ferrita e martensita) que constituirão os aços após solidificação à temperatura ambiente [1]. A figura 2.7 [1] mostra que o aço CA6NM se localiza no campo bifásico (martensita + ferrita) próximo da linha 100% martensita. Porém, além de martensita e ferrita, constatou-se também traços de austenita [17]. Esta austenita residual provavelmente se forma devido à baixa velocidade de resfriamento do material fundido em relação ao de solda, introduzindo uma menor tensão térmica, e ao mesmo tempo, permitindo a segregação de elementos estabilizadores da austenita, como por exemplo, carbono e níquel que diminuem localmente a temperatura de início de transformação da martensita (M_s) para valores abaixo da temperatura ambiente. A austenita retida proveniente da solidificação e de têmpera, nos aços CA6NM, é comumente pouco estudada, provavelmente, pela pequena utilização deste aço em ambos os estados - fundido e temperado -, e também, devido a sua pequena presença. Esta austenita residual, na soldagem, reduz a tendência à trinca provocada pelo hidrogênio [1 e 21]. Desta maneira, como será observado no item 2.5.2, o efeito da austenita retida é maior após revenido, pois esta se apresenta em maiores proporções finamente dispersa entre a matriz martensítica, afetando as propriedades mecânicas.

No que se refere à quantidade de ferrita δ retida no material fundido, ao contrário do soldado, esta se mantém em níveis um pouco mais baixos. Com o decréscimo da velocidade de resfriamento há um maior tempo para a ferrita se decompor transformando-se em austenita e, por conseguinte, em martensita, mantendo-se na ordem de 5% [1]. Segundo Pereira [22], que trabalhou

com aços inoxidáveis soldados, a redução da porcentagem de ferrita delta com menores velocidades de resfriamento deve-se a tempos mais longos para difusão e, portanto, maior a tendência para que a transformação peritética se complete.

Desta forma, depois que a solidificação é completada, a microestrutura destes aços é constituída principalmente de martensita macia com pequenas quantidades de ferrita delta e austenita super-resfriadas (*supercooled*) [18]. Além destas fases, verifica-se também, em menores proporções, a presença de outras fases – principalmente carbonetos e carbonitretos – que podem se precipitar tanto durante a solidificação quanto a partir de tratamentos termomecânicos, no qual o material possa ter sido submetido. Normalmente, estas fases, nos aços CA6NM, não aumentam significativamente a resistência e a dureza da martensita e podem contribuir para sua fragilização [1].

A presença de ferrita delta, de uma maneira geral, nos aços inoxidáveis está associada a menores valores de tenacidade. Apesar da ferrita ser dúctil e tenaz, ela quase não dissolve carbono em sua matriz e durante um resfriamento mais lento pode formar precipitados em seu contorno, sendo esta na verdade, a principal razão que leva à baixa da tenacidade do material [23]. Schäfer [23] em seus estudos em aços baixa liga no estado temperado, constatou a presença de Cr_{23}C_6 de morfologia dendrítica nas interfaces δ/γ anteriores. Os resultados obtidos mostram que o efeito combinado da ferrita δ e dos carbonetos, normalmente, reduzem a tenacidade e ductilidade.

Tani [24], que não menciona a presença de carbonetos nem impurezas, associa a baixa tenacidade e ductilidade à presença de ferrita delta, devido à baixa energia de coesão da matriz com esta fase. Diminuindo a quantidade de ferrita delta melhora-se estas propriedades.

Por outro lado, o efeito da ferrita delta pode ser benéfico como, por exemplo, na prevenção do crescimento de grão em altas temperaturas, numa porcentagem de 1 a 5% [21], e na redução da tendência de trinca a quente na soldagem, quando esta se apresenta na ordem de 5 a 10% [25].

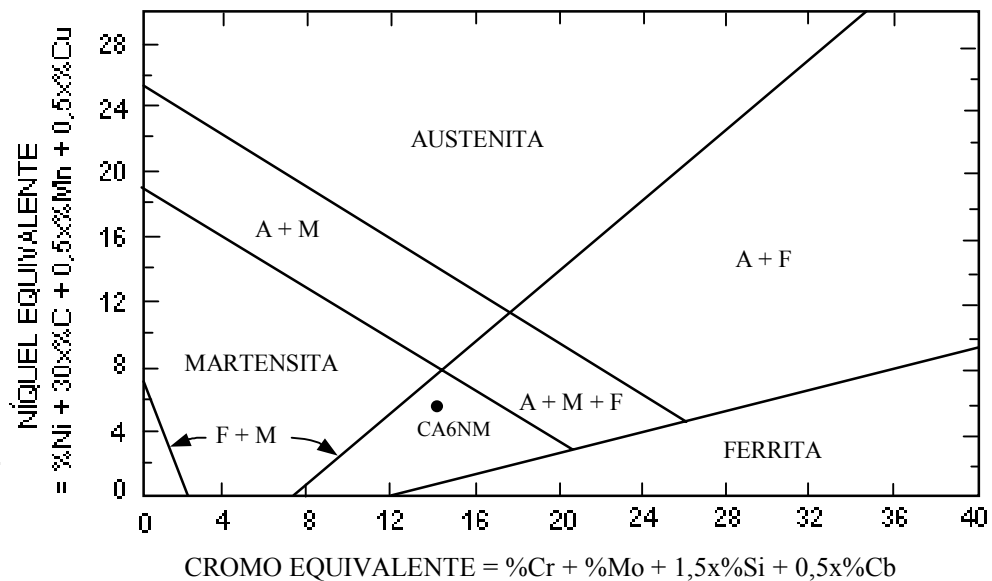


FIGURA 2.7: Localização aproximada do aço fundido CA6NM no diagrama de Schaeffler [1].

2.5 TRATAMENTO TÉRMICO

Os tratamentos térmicos empregados nos aços CA6NM são essenciais na obtenção das microestruturas desejadas e, portanto, de suas propriedades mecânicas [1]. Desta forma, um melhor desempenho das propriedades mecânicas, para uma mesma composição química e processo de fabricação, ocorrerá, basicamente, através da otimização dos tratamentos térmicos, sendo que os seus principais parâmetros são: velocidade de aquecimento e resfriamento, temperatura e tempo de encharque.

Tendo em vista que os aços CA6NM são utilizados no estado temperado e após revenido, a seguir serão comentados estes tratamentos térmicos, dando enfoque, também, às microestruturas obtidas para cada tratamento.

É importante ressaltar que as principais características que estão envolvidas nestes dois tratamentos, de uma maneira geral, muito se assemelham com os efetuados nos aços baixa liga. As principais diferenças podem ser atribuídas às variações dos valores dos parâmetros dos tratamentos térmicos mencionados acima, que podem influenciar decisivamente nas propriedades mecânicas.

A fragilização intergranular é um fenômeno relacionado com a precipitação de carbonetos e impurezas nos contornos de grãos da austenita e ferrita. Esta fragilização pode ocorrer nos aços CA6NM submetidos a resfriamentos mais lentos, tanto durante o tratamento de têmpera como de

revenido [26]. Devido a sua extensão e particularidades, a fragilização intergranular será abordada separadamente no item 2.6.

2.5.1 Têmpera

O processo de têmpera nos aços consiste do aquecimento do material dentro do campo austenítico, seguido de resfriamento até uma temperatura abaixo da temperatura M_s e, rápido o suficiente (numa velocidade acima da velocidade crítica), para obtenção de martensita [5-10].

Os aços CA6NM normalmente são austenitizados entre 950 a 1050°C, na qual, ocorre a homogeneização dos elementos segregados, a dissolução de carbonetos e decomposição da ferrita delta oriunda do material bruto de fundição. A temperatura de austenitização não deve ser muito baixa, pois esta conduz a baixos valores de tenacidade devido a não dissolução dos carbonetos e, ao mesmo tempo, não deve ser muito alta para evitar o crescimento acentuado dos grãos austeníticos [1]. Na figura 2.3 [17] pode-se observar que a faixa de temperatura de austenitização, normalmente utilizada, é bem acima de A_{c3} . Deste modo se objetiva obter uma martensita mais homogênea, o que conduz a melhores propriedades mecânicas, principalmente no ensaio Charpy [1].

Segundo Padilha [5], a dissolução dos carbonetos grosseiros provenientes da solidificação, geralmente com tamanho médio da ordem de 2 a 15 μm , pode dar origem a carbonetos finos de 100 a 500 Å durante o envelhecimento ou tratamento térmico de revenido abaixo da temperatura de solubilização, o que melhoraria consideravelmente a sua resistência. Por outro lado, durante o tratamento de austenitização, a dissolução de carbonetos na austenita, principalmente de carbonetos finos – que atuam como barreiras ou âncoras para movimentação dos contornos – deixam de ser efetivos em retardar o crescimento da austenita, resultando em grãos grosseiros, prejudicando as propriedades mecânicas.

A dissolução destes carbonetos muitas vezes é complexa, e é dependente de sua estabilidade termodinâmica e da cinética, simultaneamente.

Se termodinamicamente a dissolução de determinado carboneto é possível, para uma determinada temperatura de austenitização, então sob ponto de vista termodinâmico, a dissolução será função apenas da diferença entre a temperatura de início da solubilização do precipitado e a temperatura de austenitização em que foi aquecido o material ($T_{\text{solub}} - T_{\text{aust}}$).

Geralmente, a solubilidade dos carbonetos é descrita por equações do tipo [5]:

$$\log |M| \cdot |C| = A - \frac{B}{T} \quad \text{Equação 2.3 [5]}$$

onde:

$|M|$ e $|C|$ são concentrações de metal e de carbono em solução à temperatura T;
A e B são constantes, independentes da temperatura.

Pode-se notar pela equação 2.3 que quanto maior a temperatura, menor é o termo (B/T), logo maior é a concentração de metal e de carbono em solução.

É importante ressaltar que esta equação é deduzida em termos das estabilidades relativas (energias livres) do sistema carboneto/matriz, não sendo considerada a cinética da dissolução.

A velocidade de dissolução de carbonetos pode ser relacionada com a taxa de difusão dos elementos constituintes do carboneto na matriz pela equação diferencial parcial de Fick [9]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad \text{Equação 2.4 [9]}$$

onde:

C = concentração (massa/volume, ex: Kg/m³)

t = tempo (unidade de tempo, ex: segundos)

x = posição (unidade de comprimento, ex: metros)

D = coeficiente de difusão (Área/tempo, ex: m²/s)

A equação 2.4, também conhecida como 2º lei de Fick, relaciona a variação de concentração com o tempo $\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)$ como o fluxo de difusão $D\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)$, o qual é dependente da distância do carboneto ao ponto considerado da matriz $\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)$. Desta forma, como se pode observar pela equação 2.4, além do gradiente de concentração $\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)$ carboneto/matriz, a difusividade (D) do material, também influencia na cinética de dissolução dos carbonetos. Quanto ao gradiente de concentração, este é a força motriz da reação [9], sendo que quanto maior este gradiente, maior é a tendência de dissolução do carboneto.

A difusividade é função de dois parâmetros principais, que são a temperatura, sendo que quanto maior a temperatura, maior é a difusão atômica, já que maiores são as distâncias

interatômicas, contribuindo, portanto, para o aumento da velocidade de dissolução do carboneto; e dependente do arranjo cristalino da própria matriz pela qual ocorrerá a difusão [9]. A difusão destes elementos será maior ou menor, dependendo da facilidade que estes encontrarão em se deslocar na matriz. Sob este aspecto, o principal fator a influenciar na difusão dos elementos dissolvidos, e portanto, da dissolução do carboneto, é a relação destes elementos dissolvidos (substitucionais e intersticiais) com o parâmetro de rede da matriz. Neste sentido, os principais fatores que alteram o parâmetro de rede da matriz, relacionado com os elementos substitucionais e intersticiais, são os seus tamanhos atômicos e as suas concentrações na matriz.

Além da temperatura de solubilização, o resfriamento de têmpera também é um fator importante no tratamento térmico e, nos aços CA6NM geralmente procura-se fazê-lo o mais rápido possível de maneira a evitar a precipitação de carbonetos. Em contrapartida, resfriamentos bruscos podem induzir altas tensões internas na peça, podendo causar defeitos macroscópicos como trincas e o empenamento [26].

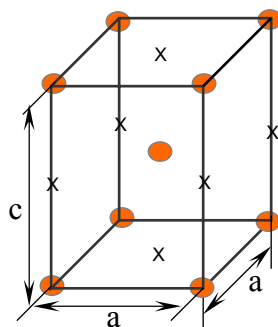
A precipitação durante o resfriamento de têmpera, para os aços CA6NM que possuem Ms acima da temperatura ambiente, pode ocorrer de dois modos distintos. No primeiro a precipitação de carbonetos ocorre acima de Ms. Neste caso, a precipitação se deve principalmente à queda de solubilidade de elementos intersticiais (C,N) e de elementos de liga, na austenita. Um exemplo disto é o carboneto $M_{23}C_6$, que é rico em cromo e pode se formar numa faixa de temperatura de aproximadamente entre 750 e 450°C [1]. No entanto, neste caso, necessita-se de baixíssimas velocidades de resfriamento, como no núcleo de peças de grandes secções submetidas ao resfriamento ao ar. No segundo a precipitação de carbonetos acontece abaixo de Ms, ou seja, após transformação martensítica. Neste caso, a precipitação ocorre devido a uma acentuada queda de solubilidade de elementos intersticiais, principalmente do carbono, na martensita. Desta maneira, com o resfriamento da martensita a partir de Ms acima da temperatura ambiente, o carbono difunde para regiões de mais baixa energia, como contornos de ripa da martensita e discordâncias, formando carbonetos ricos em ferro, ou seja, o auto-revenimento [10,25,28].

A seguir, serão comentadas os principais constituintes obtidos após tratamento de têmpera, que são: a martensita e os precipitados.

2.5.1.1 Martensita

A martensita é uma fase metaestável, resultado da transformação adifusional da austenita [9]. A energia envolvida na transformação martensítica é a de deformação, proveniente de deslocamentos cisalhantes. Esta energia pode ser obtida, por exemplo, através de um resfriamento a partir do campo austenítico ultrapassando a linha M_s , ou então, através de deformação e/ou pressão mecânica externa [28].

A transformação martensítica pode ser considerada como sendo uma mudança estrutural no estado sólido, onde há uma movimentação coordenada dos átomos que se movem de maneira organizada com relação aos seus vizinhos [25]. O resultado é uma solução sólida supersaturada de carbono, de estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC) que é uma forma distorcida do ferro α , onde o carbono ocupa os interstícios octaédricos. A sua tetragonalidade é medida pela relação entre os eixos c e a , mostrados na figura 2.8 [9]. De acordo com Honeycombe [20] esta relação é:



$$(c/a) = 1 + 0,045(\%C) \text{ em peso} \quad \text{Equação (2.5) [20]}$$

x → interstícios octaédricos
● → posição do ferro e elementos substitucionais

FIGURA 2.8: Representação esquemática da estrutura tetragonal da martensita [9].

Como se pode observar pela equação 2.5, quando maior o teor de carbono, maior é a tetragonalidade da martensita. No entanto, em aços com menos de 0,2%C em peso, medidas de resistividade elétrica mostraram que quase 90% do carbono durante a têmpera segregam para os defeitos de rede, principalmente para as discordâncias [7]. Portanto, nos aços com teores de carbono menores que 0,2%, não afetam a tetragonalidade da martensita. Assim, nos aços CA6NM (teor de carbono inferior a 0,06% em peso [2]) a martensita tem estrutura cristalina CCC.

As duas principais morfologias da martensita são: em ripas e em placas. A martensita em ripas ou massiva é formada em aços que apresentam pequenos teores de carbono, não superior a 0,6% em peso, ao passo que a morfologia em placas ou lenticular o teor de carbono é superior a

1%. Entre 0,6% e 1%C, forma-se uma microestrutura mista, como se pode observar através da figura 2.9 [29].

A subestrutura característica da martensita em placas é formada por maclas, enquanto que, na martensita em ripas é constituída de um denso emaranhado de discordâncias formando células [28]. A subestrutura indica o modo com que ocorreu a acomodação plástica do sistema, com a finalidade de diminuir a energia gerada pela transformação martensítica [25].

A resistência e a dureza da martensita podem ser atribuídas aos seguintes fatores [7,25]:

1. Solução sólida de elementos substitucionais;
2. Solução sólida de elementos intersticiais;
3. Endurecimento por precipitação (ex: segregação de carbono nas discordâncias);
4. Efeito do tamanho de grão austenítico;
5. Endurecimento causado pela subestrutura;

Os fatores listados acima não devem ser entendidos como aditivos, pois muitos destes fatores influenciam-se mutuamente. Um exemplo é a segregação de carbono que aumenta a resistência por precipitação, mas que, por outro lado, retira carbono em solução sólida diminuindo a resistência. Da mesma forma, se pode observar com relação aos elementos substitucionais que por um lado aumenta a resistência, mas por outro, afeta a temperatura M_s , influenciando no autorevenido da martensita e na quantidade de austenita retida [25].

Em todo o caso, esforços têm sido realizados no sentido de se avaliar o efeito destes fatores individualmente [25,28] e os resultados mais relevantes, em linhas gerais, são:

- O carbono é o principal fator que mais contribui para o endurecimento da martensita. A figura 2.10 [28] mostra a influência do carbono na resistência à deformação, em aço baixo-carbono, obtida por diversos pesquisadores.

- O efeito de endurecimento ocasionado por elementos de liga substitucionais em solução sólida é pequeno, sendo da ordem de 10 a 100 vezes menor do que o do carbono. Tem-se observado que mesmo após revenido, os elementos substitucionais aumentam a dureza da ferrita, conforme figura 2.13 [8];

- A segregação de carbono e a sua interação com as discordâncias aumentam sensivelmente a dureza e o limite de escoamento dos aços, sendo que Kelly e Nutting [25] assumem que metade do efeito do carbono em solução sólida está associada com a sua segregação. Na ausência de dados mais precisos sobre a quantidade de carbono segregado ou precipitado a partir de solução sólida, não é possível estimar com uma maior precisão seus efeitos, mas, certamente, nos aços temperados e revenidos, a quantidade de carbono em solução será pequena e muito da resistência deve ser por endurecimento por precipitação;

- Apenas grandes variações no tamanho de grão austenítico produzem mudanças significativas na resistência da martensita, como temperada ou revenida, em aços de baixo

carbono. Investigações sobre a martensita, em aços com 0,12 a 0,4%C, relacionaram o limite de escoamento com o tamanho dos pacotes das ripas de martensita através de uma relação de Hall-Petch, sendo observado que o tamanho dos pacotes das ripas de martensita está relacionado com o tamanho de grão austenítico [25];

Norström [53] propôs uma equação para o limite de escoamento da estrutura martensítica de baixo carbono, assumindo que o limite de escoamento (σ_y) é resultante da superposição das contribuições do endurecimento por solução sólida de elementos substitucionais, tamanho dos pacotes, tamanho das ripas (que pode ser tratado como um termo referente às discordâncias), e da densidade de discordâncias controlada pela porcentagem de carbono, como mostrado a seguir:

$$\sigma_y = \sigma_0 + \sigma_1 + K_y(\bar{D})^{-1/2} + K_s d^{-1/2} + a.G.b \left[\rho_0 + K(\%C) + \frac{2\theta}{bd} \right]^{1/2} \quad \text{Equação 2.6 [53]}$$

onde:

σ_0 = tensão de fricção do ferro α ;

σ_1 = endurecimento por solução sólida devido ao Mn;

$k_y(\bar{D})^{-1/2}$ = relação do tipo de Hall-Petch para o tamanho dos pacotes de martensita (\bar{D}) e

k_y varia em função do teor de Ni e de Mn do aço;

$K_s d^{-1/2}$ = relação do tipo de Hall-Petch para a largura das ripas de martensita (d);

a = é uma constante = 0,7;

G = módulo de cisalhamento do aço;

b = vetor de Burgers;

$\rho_0 + K(\%C)$ = representa uma relação linear entre a densidade de discordâncias no interior das ripas e a porcentagem de carbono dos aços;

$2\theta/bd$ = contribuição à densidade de discordâncias dos contornos de baixo ângulo, onde: θ é o grau de desorientação entre os contornos das ripas.

Os aços CA6NM, que contém baixíssimo teor de carbono, apresentam estrutura martensítica em forma de ripas [4], como mostrado esquematicamente na figura 2.11 [9]. Como se pode observar, as ripas se encontram paralelas entre si, contendo mesma orientação cristalográfica, formando blocos. O conjunto de blocos paralelos e quase-paralelos é referido como pacote. Muitos pacotes podem ser encontrados num único grão austenítico. Em relação ao efeito dos pacotes na resistência mecânica, pode-se fazer uma analogia deste com o efeito do tamanho de grão

(encontrado nos materiais policristalinos). Pois, ambas as microestruturas definem uma região onde há uma mesma orientação cristalográfica [9].

Segundo Irvine [30], a martensita de aços 12%Cr-0,1%C apresentam dureza superior aos aços de baixa liga devido ao aumento do teor de cromo que causa endurecimento por solução sólida, e pela redução da temperatura M_s de 450°C (aços baixa liga) para 300°C em aços 12%Cr. Isto diminui a quantidade de auto-revenimento, deixando mais carbono em solução, tornando-o mais efetivo no endurecimento da martensita. Irvine [30] acrescenta que a adição de outros elementos de liga também aumenta o endurecimento pois atua de maneira similar ao cromo. Todavia, quando a temperatura M_s é reduzida para valores abaixo de 300°C, o efeito do auto-revenimento é pequeno, e, neste caso, o maior efeito é devido aos elementos de liga estarem em solução sólida. É importante ressaltar que grande parte dos elementos de liga permanece em solução sólida mesmo após o tratamento de revenido.

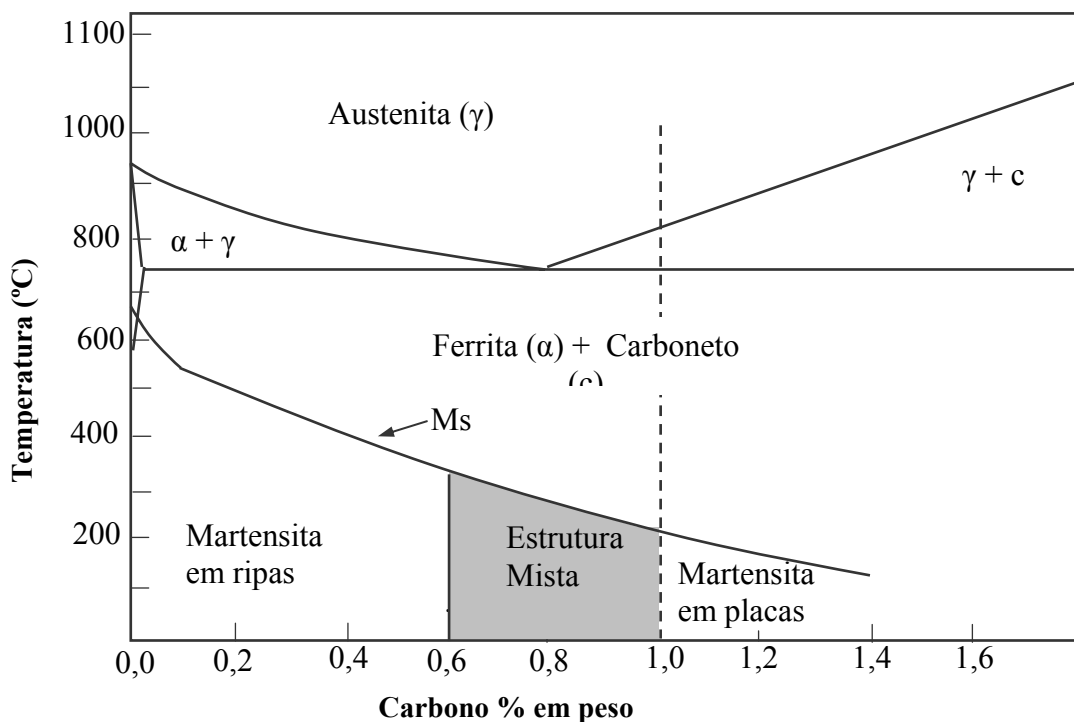


FIGURA 2.9: Efeito do teor de carbono na temperatura de início de transformação martensítica (M_s) e na morfologia da martensita [29].

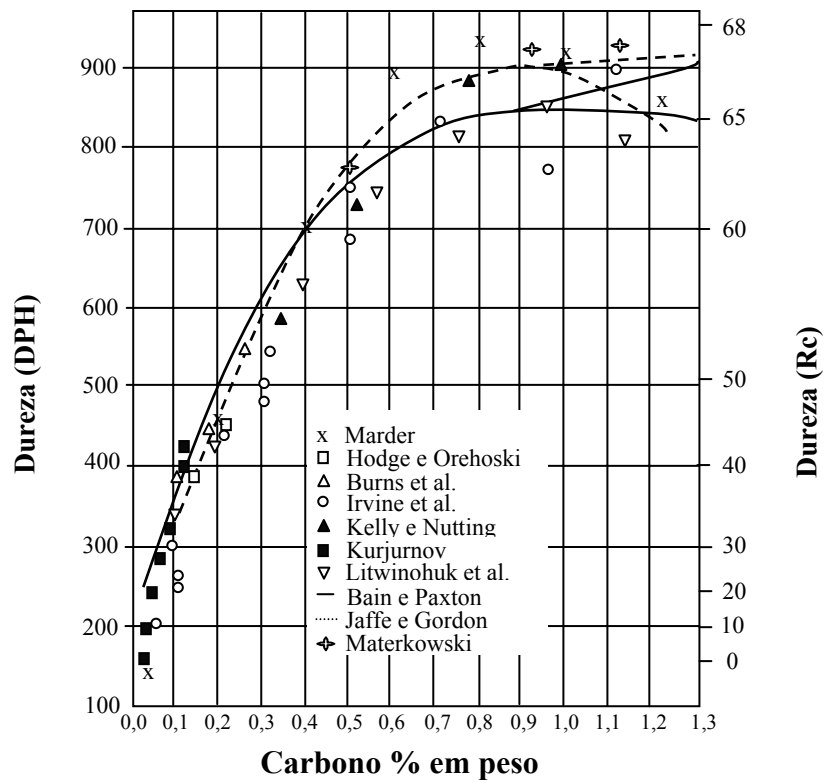


FIGURA 2.10: Curvas de diversos autores sobre a influência do carbono na dureza da martensita [28].

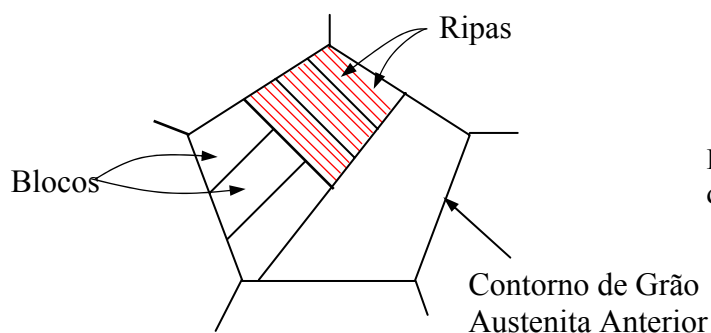


FIGURA 2.11: Representação esquemática da morfologia em ripas da martensita [9].

2.5.1.2 Precipitados de Têmpera

Os precipitados comumente encontrados nos aços inoxidáveis martensíticos, após têmpera, são os carbonetos $M_{23}C_6$, M_3C e MC e os nitretos MN .

Os nitretos MN e carbonetos MC apresentam estrutura CFC e nos aços, estes precipitados estão relacionadas com a presença de elementos como Ti , V e Nb que possuem alta afinidade com

o nitrogênio e o carbono. O Ti, V e Nb são adicionados ao material para melhorar a resistência mecânica (normalmente associado com decréscimo da tenacidade [5]), e para atuar como estabilizadores. A formação preferencial de carbonetos e nitretos deixam o cromo dissolvido na matriz para evitar a corrosão intergranular e por *pitching*. No que diz respeito aos aços CA6NM, o uso destes elementos não é previsto, provavelmente pela baixíssima quantidade de carbono e aos seus fortes efeitos ferritizante que estabiliza a ferrita delta a mais baixa temperatura.

Os carbonetos tipo M_3C , também chamados de cementita, são ricos em ferro e possui uma estrutura ortorrômbica, contendo 16 átomos por célula unitária. Segundo Ridal e Quarrel [31] mais de 1/5 dos átomos de ferro podem ser substituídos por cromo.

Estudos conduzidos por Janovec et al [32] num aço 12%Cr1%Mo mostraram que a têmpera em óleo a partir de 1100°C conduz ao autorevenido da martensita com precipitação de cementita rica em ferro do tipo $(Fe_4Cr)_3C$. Irvine [30] também observou a precipitação de Fe_3C num aço com 12%Cr, devido ao autorevenido da martensita.

Carbonetos $Cr_{23}C_6$ foram observados após têmpera em óleo a partir de 1050°C num aço 16Cr-2Ni [33]. Janovec et al [32] também identificou $Cr_{23}C_6$ nas interfaces dos contornos de grãos anteriores γ/δ , após as amostras serem resfriadas em óleo a partir de 1330°C, ou seja, dentro do campo ferrítico. Este carboneto possui duas morfologias distintas com diferentes composições químicas, sendo uma equiaxial com uma relação $Cr/Fe=2,4$ e a outra de morfologia mais fina com relação $Cr/Fe=1,2$. Em ambos também foram detectados molibdênio e vanádio.

A precipitação ocorre nas interfaces γ/δ , devido a diferença de solubilidade dos elementos que formam o precipitado nestas fases. O cromo tem a tendência de se difundir para ferrita devido a sua baixa solubilidade na austenita, enquanto que o carbono se difunde para a austenita.

Quanto à diferença entre as morfologias encontradas, acredita-se que a morfologia mais fina tenha se formado nos primeiros estágios da precipitação, e com subsequente enriquecimento de cromo tenha resultado em seu coalescimento com mudança para a morfologia mais exiaxial [32].

O $M_{23}C_6$ é um carboneto rico em cromo, possui estrutura cúbica complexa, contendo 116 átomos por célula. Em aços contendo cromo e molibdênio, a composição do carboneto pode variar entre $Cr_{23}C_6$ e $Fe_{21}Mo_2C_6$. O manganês é altamente solúvel tendo inclusive um carboneto isomorfo do $M_{23}C_6$. O vanádio e o níquel também podem se dissolver no $M_{23}C_6$ [34].

Este carboneto é associado com a fragilização dos aços inoxidáveis, e a sua precipitação não é um meio efetivo de obter-se resistência à alta temperatura devido às partículas serem grandes e crescerem rapidamente [35].

2.5.2 Revenido

Os objetivos da utilização do tratamento de revenido são diversos e dependem basicamente de sua composição química e da aplicação final do material. Na maioria dos aços martensíticos, como os aços AIMM (CA6NM), o revenido é utilizado com a finalidade de aumentar a tenacidade e a ductilidade.

Os fenômenos relacionados com o revenido são: a segregação de carbono para os defeitos de rede e a precipitação de carbonetos; recuperação e recristalização da estrutura martensítica, formação de ferrita e carbonetos [7]; e, no caso específico dos aços CA6NM, formação de austenita que permanece retida após resfriamento à temperatura ambiente – através de aquecimento do aço à temperatura ligeiramente acima de A_{c1} [1, 4, 16-19].

Nos aços CA6NM, o tratamento de revenido pode ser tanto simples quanto múltiplo, sendo neste último caso, o revenido duplo o mais usado [3]. O revenido simples é normalmente realizado numa faixa de temperatura em torno de A_{c1} [4]. Em temperaturas ligeiramente acima de A_{c1} se obtém os melhores valores de tenacidade [26], conforme será visto no item 2.6.3.

O revenido múltiplo aumenta ainda mais a tenacidade e diminui a dureza do material através de um aumento da quantidade de austenita retida. Normalmente ele é utilizado para refazer o primeiro revenido quando não se atinge a especificação de projeto, ou para diminuir ao máximo a dureza do material. Esta situação se encontra, por exemplo, em aplicações que demandam materiais resistentes à corrosão sob tensão em meios contendo H_2S (*Sulfide Stress Cracking*), nos quais, segundo a norma MR-01-75 da NACE [36], a dureza de 22 Rockwell C não pode ser excedida. Dificilmente com um único revenido, se alcança este mínimo [2].

Crawford e Redmond [37] com o objetivo de diminuir a dureza destes aços, propuseram que fosse utilizado um revenido duplo, com uma temperatura em torno de $670^{\circ}C$ no primeiro revenido e de $607^{\circ}C$ no segundo. Com este procedimento a quantidade de austenita retida aumentaria mais do que no revenido simples.

O esboço esquemático da figura 2.12 [18] mostra o mecanismo provável do aumento de austenita retida após o segundo revenido. O aquecimento do material a $670^{\circ}C$ seguido de resfriamento promove o revenido da martensita, a formação de uma nova martensita - através da austenita instável que se transforma - e ainda, a retenção de alguma austenita. Desta forma, criam-se novas interfaces (martensita revenida/austenita e martensita nova/austenita), conforme sugerido pela figura 2.12(c). Estas novas interfaces funcionam como novos sítios para nucleação de austenita, durante o segundo revenido a $607^{\circ}C$, aumentando significativamente a quantidade de

austenita retida. Com isto, como o próprio esboço sugere, além do aumento de austenita retida, há também um refinamento da microestrutura.

A seguir, serão comentadas as principais microestruturas obtidas após tratamento de revenido, que são: a martensita revenida, a austenita retida e os precipitados.

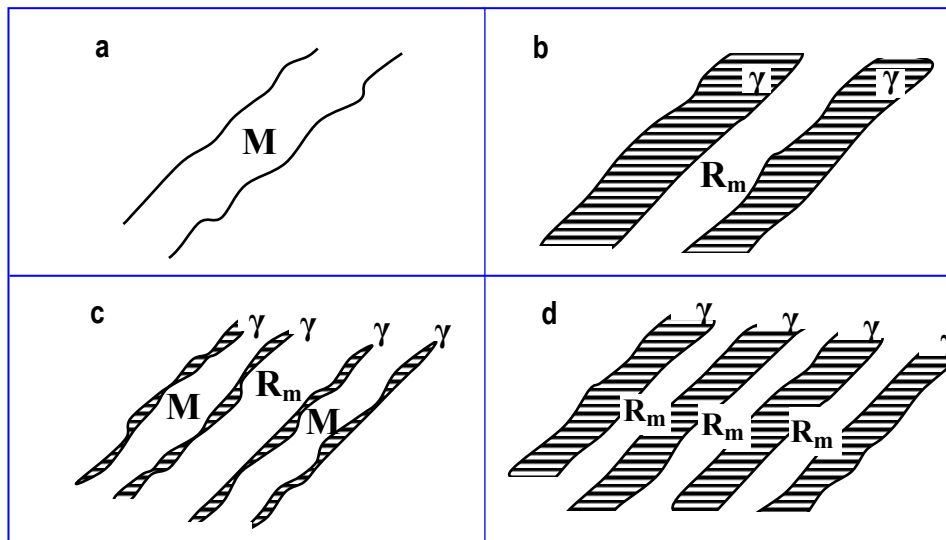


FIGURA 2.12: Esquema do refinamento da estrutura devido ao revenido duplo: a) 950°C/1h/ar. M: martensita em ripas; b) 950°C/1h/ar + 670°C/durante aquecimento. R_m: martensita revenida, γ: austenita; c) 950°C/01h/ar + 670°C/2h/ar (depois de resfriar). R_m: martensita revenida, M: martensita em ripas, γ: austenita; d) 950°C/01h/ar + 670°C/2h/ar + 600°C/2h/ar. [18]

2.5.2.1 Martensita Revenida

Usualmente para um aço baixo carbono, o revenido da martensita ocorre numa faixa de temperatura entre 250 e 650°C, onde, por um processo difusional, o carbono se precipita nas fases estáveis ferrita e cementita, conforme a reação simplificada [9]:



Assim sendo, a microestrutura da martensita revenida consiste de extremamente finas partículas de cementita dispersas na matriz ferrítica.

Segundo Smith [7], para aços baixo carbono, a morfologia inicial da cementita, que se precipita entre 200 e 300°C ou na têmpera de peças de grandes secções, é na forma de agulhas.

Neste caso, a sua nucleação ocorre nos pontos de maior energia, ou seja, preferencialmente nos contornos de ripas em temperaturas mais baixas, ou nos contornos e subcontornos da ferrita em temperaturas mais elevadas (próximas de 300°C). Na faixa de temperatura entre 400 e 650°C há coalescimento dos carbonetos que tendem a se esferoidizar. A força motriz deste crescimento das partículas de cementita é a redução global da energia de superfície do sistema [9].

Para aços com carbono superior a 0,2%, dois tipos de precipitados intermediários, podem preceder a formação da cementita que, por ordem de formação são: o carboneto ϵ (Fe_{2-3}C), que se precipita entre 100 e 200°C; e o carboneto de Hägg (Fe_5C_2) que se forma em apenas algumas ligas de aço alto carbono [7].

Em aços ligados, como é o caso do CA6NM, precipitados complexos se formam e serão discutidas no item 2.5.2.3.

O revenido da martensita aumenta sensivelmente a tenacidade e ductilidade e, em alguns casos, sem redução substancial da resistência mecânica. A elevada dureza e resistência da martensita revenida está relacionada com a alta relação de área entre os contornos de cementita e da matriz. Isto se deve às pequenas e numerosas partículas de cementita que se localizam nos contornos e discordâncias, e agem como barreiras à sua movimentação durante a deformação plástica. Dessa maneira, a matriz que é dúctil, é reforçada pela cementita [9].

Com o aumento das partículas de cementita se diminui a área de contato matriz/cementita e, conseqüentemente, forma-se um material mais macio e menos resistente.

Além do carbono, os elementos de liga substitucionais, presentes no CA6NM, quando em solução também aumentam a dureza e, portanto, a resistência mecânica. Segundo Chiaverini [8], este aumento de resistência não é acompanhado por sensível decréscimo da ductilidade.

2.5.2.2 Austenita Retida

A austenita retida proveniente da têmpera dos aços CA6NM é comumente pouco estudada, provavelmente pela pequena utilização do aço no estado como temperado aliado a sua pequena porcentagem, quando não sua completa ausência. Desta maneira, a austenita retida é realmente de maior interesse depois do revenido, pois esta se apresenta em maiores proporções, finamente dispersa na matriz martensítica, atingindo quantidades da ordem de 15 [1] a 30% [17] e influenciando nas propriedades mecânicas [16-18].

Apesar de não ser completamente entendida as razões pelas quais ocorre a retenção significativa de austenita após o revenido [1], sabe-se que a fração volumétrica de austenita retida

proveniente do revenido depende, além da composição química do aço, da temperatura de revenido, tempo de encharque e da velocidade de resfriamento.

A figura 2.13 [3] mostra a crescente formação de austenita com o aumento da temperatura, num ensaio dilatométrico de um aço CA6NM (13Cr4Ni1Mo). Pode-se observar o início de formação a 550 e final a 820°C. No entanto, através de ensaios dilatométricos adicionais (figura 2.14 [3]), constatou-se que o aumento de austenita retida estável ocorre até cerca de 620°C. Acima desta temperatura há formação de uma austenita instável que se transforma em martensita após resfriamento [3,16,17].

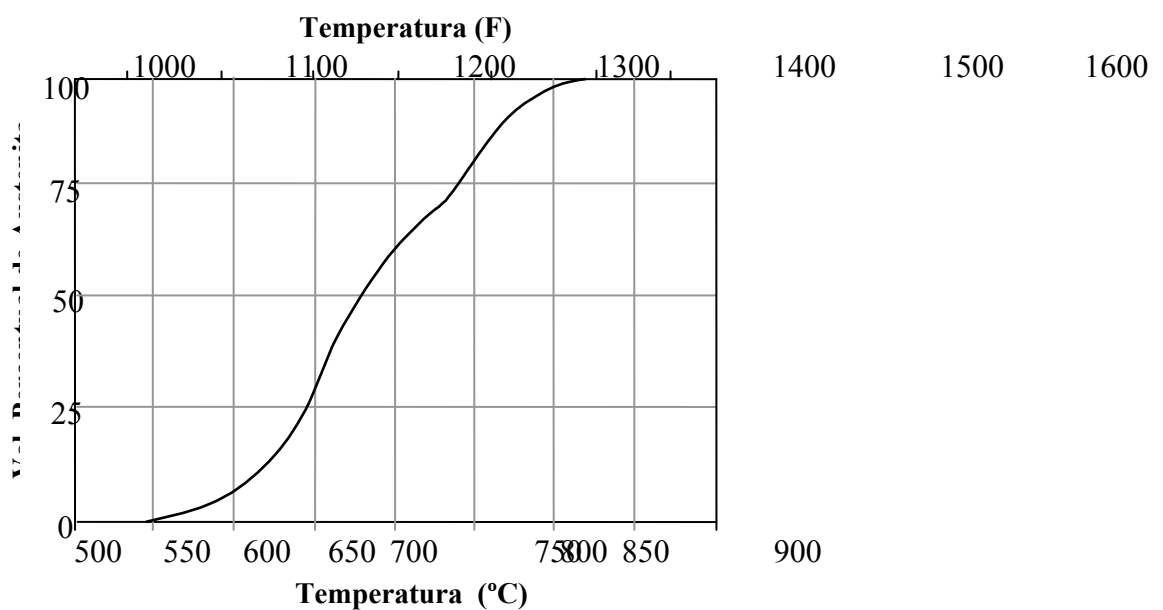


FIGURA 2.13: Percentual de austenita formada no revenido em função da temperatura de um aço CA6NM [3].

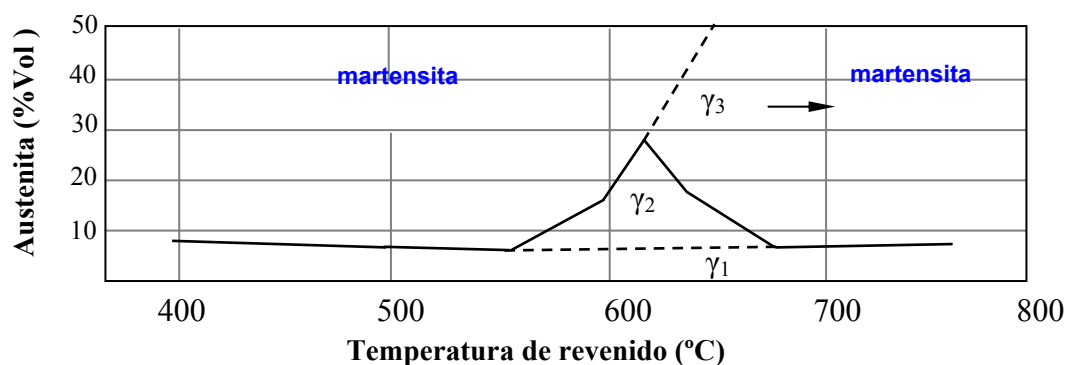


FIGURA 2.14: Representação esquemática da formação da austenita estável em função da temperatura, de um aço CA6NM. γ_1 - austenita residual estável, super-resfriada durante transformação γ - α ; γ_2 - austenita estável formada no revenido; γ_3 - austenita instável que se transforma em martensita (não revenida) após revenido [3].

Dong-Seok Leem [19] relacionou a fração volumétrica de austenita que permanece retida após resfriamento à temperatura ambiente (V_{RT}^{γ}), em diversas temperaturas de revenido, de um aço inoxidável martensítico baixo carbono 13%Cr-7%Ni-3%Si, através da equação 2.7 [19]. Onde: K é uma constante; V_T^{γ} é uma função que representa o volume de austenita formada; e f_T^s é uma função que representa sua estabilidade.

$$V_{RT}^{\gamma} = K V_T^{\gamma} f_T^s$$

Equação 2.7 [19]

As figuras 2.15 e 2.16 [19], mostram o aumento do volume de austenita formada com aumento da temperatura de revenido (V_T^{γ}) e a variação da concentração de elementos de liga na austenita retida em função da temperatura (f_T^s), respectivamente.

As concentrações de Cr, Si, e Ti (figura 2.16) apresentam-se aproximadamente constantes com a temperatura de revenido, ao passo que a de Ni diminui gradualmente com o aumento da temperatura. A diminuição do teor de Ni na austenita indica uma queda de sua estabilidade, pelo aumento da temperatura Ms local.

A figura 2.17 mostra o gráfico de V_{RT}^{γ} resultante da equação 2.7. Nota-se a competição entre as duas curvas (V_T^{γ} , f_T^s), resultando numa temperatura correspondente a um valor máximo de austenita retida.

Além da temperatura de revenido, a velocidade de resfriamento se tem mostrado um parâmetro importante no volume final de austenita retida, como constatado por Iwabuchi e Sawada [26] (figura 2.30). Pode ser ressaltado também, o trabalho de Dong-Seok Lêm *et al* [19] que encontraram para diversas temperaturas de revenido, substancial aumento de austenita retida nas amostras resfriadas ao forno quando comparadas com as resfriadas ao ar. A figura 2.18 [19] mostra os resultados obtidos.

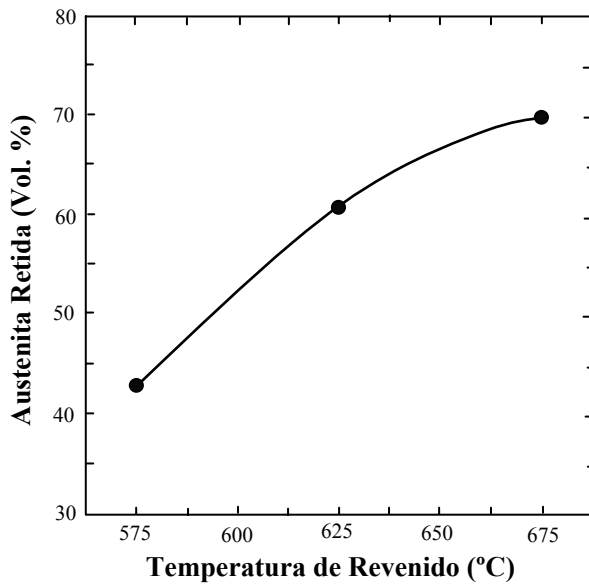


FIGURA 2.15: Efeito da temperatura de revenido sobre o volume de austenita formada (V_T^γ), num aço 16Cr2Ni0,2C [19].

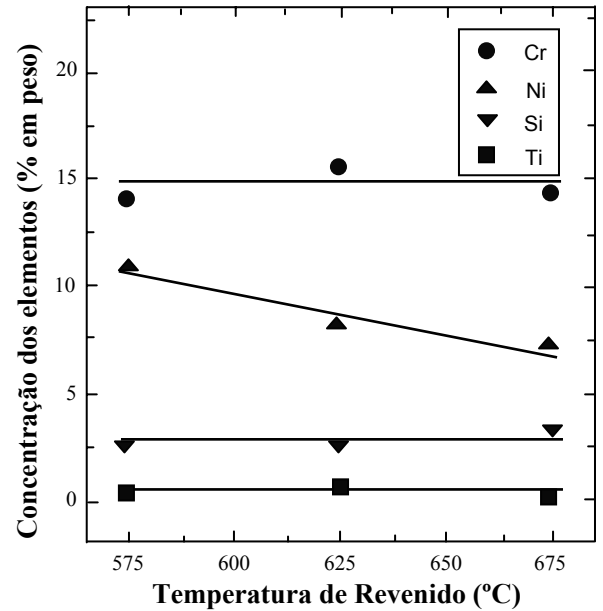


FIGURA 2.16: Variação da concentração de elementos de liga na austenita retida (f_T^s), em função da temperatura de revenido, num aço 16Cr2Ni0,2C [19].

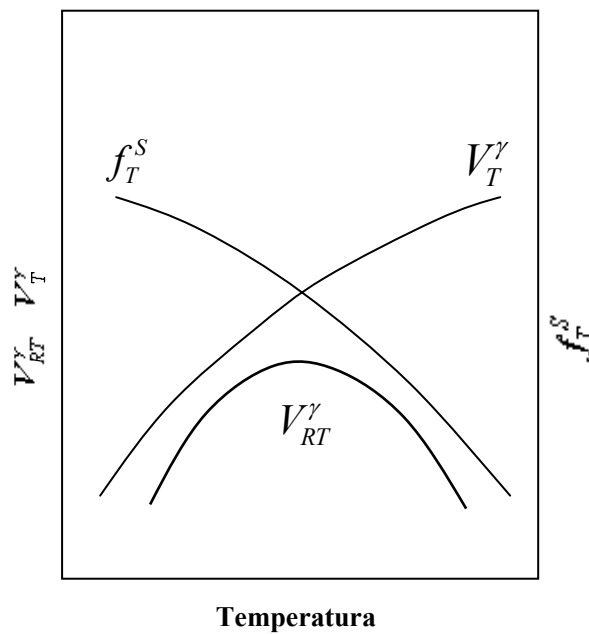


FIGURA 2.17: Curva V_{RT}^γ em função das variações de (V_T^γ , f_T^s) com a temperatura [19].

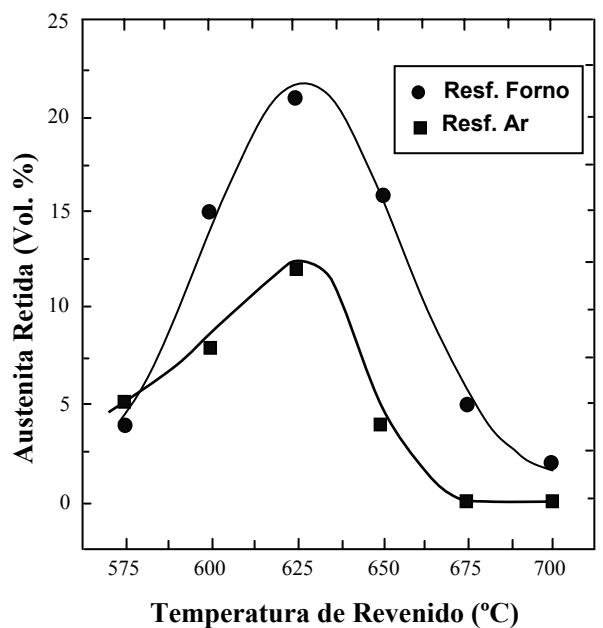


FIGURA 2.18: Variação de austenita retida em amostras resfriadas no forno e no ar, para diferentes temperaturas de revenido, aço 16Cr2Ni0,2C [19].

Segundo Bilmes *et al* [18], diversas teorias foram propostas na tentativa de explicar o mecanismo de aumento da tenacidade em materiais com microestrutura similar ao encontrado no CA6NM depois de revenida. Entre estas teorias está o modelo de “*crack blunting*”, ou modelo da trinca cega. Este modelo sugere que a trinca se propaga através da martensita até encontrar a austenita que é dúctil e estável. Neste ponto, o raio de curvatura de sua ponta aumenta, ou seja, torna-se cega, dificultando sua propagação. No entanto, novas constatações mostraram que as partículas de austenita retida sofrem transformação martensítica durante a passagem da frente da trinca, atuando como absorvedores de energia. Durante a propagação da trinca o campo de deformação induz a austenita a se transformar em martensita que é mais estável e menos densa. A expansão de volume produzido pela transformação tende a fechar a trinca, e ao mesmo tempo, a aliviar as tensões em sua ponta, melhorando a tenacidade.

2.5.2.3 Precipitados de Revenido

Segundo Irvine [30] durante o revenido de diversos aços com composição química básica de 12Cr0,1C, há formação de uma grande quantidade de Fe_3C à 300°C que resulta numa queda de dureza. Com longos tempos de revenido entre 450 e 500°C há uma precipitação fina de Cr_7C_3 , e indícios da formação de $M_2(C,N)$ que ocasiona um aumento da dureza de cerca de 10HV. O Cr_7C_3 aparentemente nucleou separadamente e “*in situ*” a partir da dissolução de Fe_3C . Neste caso, o $M_2(C,N)$ é o principal precipitado responsável pelo endurecimento secundário.

A adição de Mo e Ni estabilizam o carboneto $M_2(C,N)$, aumentando sua quantidade em relação ao Cr_7C_3 e causando um endurecimento secundário maior.

Com o aumento da temperatura acima de 500°C, observa-se uma crescente formação de $M_{23}C_6$, que é relativamente grande, e a dissolução de M_7C_3 e $M_2(C,N)$, que promove o amolecimento do aço.

Balan [33] identificou durante o revenido de um aço 16Cr2Ni0,2C a mesma ordem de formação de precipitados proposta por Irvine [30], porém observou também a presença de austenita retida, e ainda a sua precipitação na faixa de temperatura entre 300 e 400°C. As figuras 2.19 e 2.20 [33] mostram, respectivamente, a curva de dureza e porcentagem de austenita, em função da temperatura de revenido. Na curva de dureza, as amostras sofreram têmpera a partir de 1050°C por 45 minutos, sendo resfriadas ao óleo. Em seguida, as amostras foram aquecidas nas temperaturas indicadas nos gráficos por 60 minutos e resfriadas ao ar. Na curva da austenita retida, as amostras foram avaliadas em duas condições. Na primeira, as amostras foram às mesmas usadas

nos tratamentos térmicos realizados no ensaio de dureza, e na segunda condição, se fez resfriamento no nitrogênio líquido após têmpera em óleo para avaliar a estabilidade da austenita.

Segundo o autor, a queda inicial da dureza é devido à precipitação de M_3C que causa amolecimento da martensita, pois o carbono é retirado de solução. O endurecimento secundário observado na faixa de 400 a 500°C é decorrente da precipitação de M_7C_3 e $M_2(C,N)$, conforme observado por Irvine, porém, com tempos de revenido bem inferiores (o que antes era da ordem de grandeza de horas passou para minutos) e aumento de dureza secundária bem superior (de 10HV para 50HV). No entanto, o endurecimento secundário ocorre quando o volume de austenita é máximo, fazendo com que o autor conclua que, aparentemente, a precipitação de finas partículas de austenita seja o principal responsável pelo significativo aumento da dureza secundária do aço.

Uma possível justificativa do aumento da austenita retida, acima de 300°C, seria ao fato que o carboneto M_3C começa a se dissolver e a formar M_7C_3 . A dissolução de M_3C pode levar a um enriquecimento localizado de carbono – forte estabilizador da austenita – promovendo nucleação da austenita.

A queda de dureza entre 200 e 300°C está associado com a diminuição de austenita que aparentemente se transforma em M_3C .

Acima de 500°C há uma queda acentuada da quantidade de austenita, ao passo que se observa uma matriz ferrítica com carbonetos $Cr_{23}C_6$ coalescidos entre as ripas da martensita anterior.

Deste modo, foi sugerida uma seqüência de precipitação em função do aumento da temperatura de revenido, como segue: $M_3C \rightarrow \gamma_{ppt} \rightarrow (M_2(C,N), M_7C_3) \rightarrow M_{23}C_6$, onde γ_{ppt} é a austenita precipitada.

Entretanto, os resultados de Balan podem ter sido mascarados pela morfologia da austenita. Em baixas temperaturas de revenido a austenita se encontra finamente dispersa entre as ripas de martensita o que pode ter prejudicado na sua quantificação, realizada por difração de raios-X [40], conforme será visto no item 2.8.1.

Bilmes [18] num aço soldado 13Cr5,5Ni0,5Mo com 0,03% de carbono constatou a presença de $M_2(C,N)$ após o revenido simples (600°C/2horas) e duplo (670°C/2h+600°C/8h). A ausência de carbonetos como $M_{23}C_6$ ou M_7C_3 provavelmente se deva à presença de nitrogênio e molibdênio que estabiliza o $M_2(C,N)$ em relação aos outros.

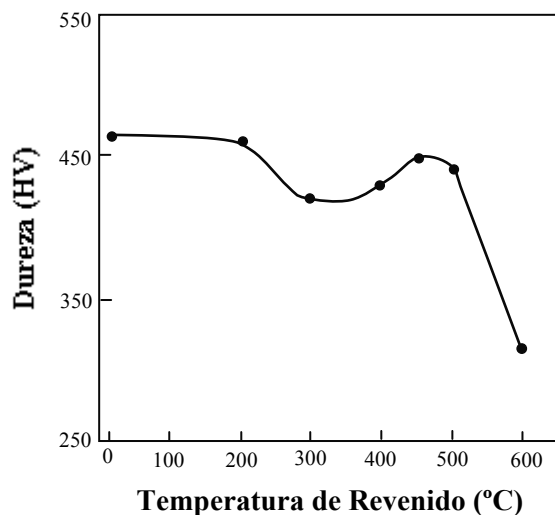


FIGURA 2.19: Efeito da temperatura de revenido na dureza de um aço 16Cr2Ni0,2C. Têmpera (1050°C/45min/óleo) e revenido por 1 hora e resfriamento ao ar [33].

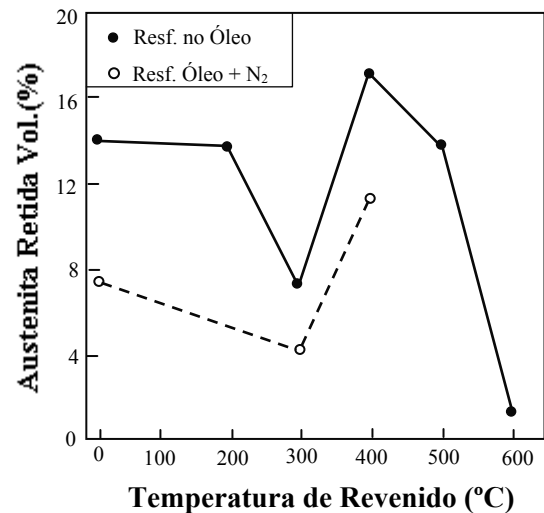


FIGURA 2.20: Variação da porcentagem de austenita retida para diferentes temperaturas de revenido num aço 16Cr2Ni0,2C [33], em duas condições: mesma condição da figura 2.19 e resf. no N₂ líquido após têmpera.

2.6 FRAGILIZAÇÃO INTERGRANULAR

Um fenômeno importante que pode ocorrer durante o tratamento térmico dos aços inoxidáveis martensíticos de baixo carbono é a fragilização intergranular [7,10].

Desta forma, os aços CA6NM também são susceptíveis a este tipo de fragilização que normalmente acontece quando são submetidos a resfriamentos mais lentos, como é o caso, por exemplo, do resfriamento do núcleo de peças de grandes secções. Estudos apontam como sendo o principal fator desta fragilização à presença de carbonetos do tipo Cr₂₃C₆ nas interfaces γ/δ , nos contornos de grãos austeníticos anteriores e revertidos, ou seja, nos contornos de austenita antes da têmpera e a formada no revenido, respectivamente [26].

Segundo Iwabuchi [38], a morfologia, o tamanho relativo e a quantidade de carbonetos variam com a velocidade de resfriamento e com o tempo de encharque dentro do campo de fragilização. Além disto, impurezas como fósforo, arsênio, estanho e antimônio também parecem influenciar na fragilização de maneira similar a dos aços baixa-liga.

A fragilização intergranular se deve à baixa energia de coesão entre a interface dos contornos dos grãos com os precipitados e impurezas. [7,10,26]. Neste caso, assume-se que as

trincas se iniciam ao redor dos carbonetos, localizados nos contornos de grãos e se propagam, ligando-se umas nas outras [38].

Como muitas vezes é inevitável um resfriamento mais lento no núcleo de peças de maiores volumes, procura-se otimizar a composição química de modo a minimizar a susceptibilidade a esta fragilização. Elementos como carbono, níquel, silício e molibdênio influenciam na cinética de precipitação de Cr_{23}C_6 , afetando, portanto, a tenacidade [26] – esta que, normalmente, é referida com o aumento da temperatura de transição dúctil-frágil ou FATT (*fracture appearance transition temperature*), e a fração de fratura intergranular.

Além da composição química e da velocidade de resfriamento, comentado acima, parâmetros como temperatura e tempo de revenido também têm sido estudados [27], e para um melhor entendimento de cada um destes fatores, se fará uma breve revisão. As informações contidas na revisão que se sucede tratam-se de experimentos realizados com aços inoxidáveis martensíticos macios do tipo 13Cr-Ni com 0,04% de carbono extraídas do trabalho de Sawada e Iwabuchi [26], salvo se aponte outras bibliografias.

2.6.1 Efeito da Composição Química

A presença do níquel como elemento de liga nos aços pode modificar toda a cinética das transformações de fases, alterando significativamente sua microestrutura final. O níquel – forte austenitizante – além de ampliar o campo gama e abaixar a temperatura M_s , retarda a difusão do carbono, o que aumenta a temperabilidade dos aços (para M_s acima da temperatura ambiente). A presença de níquel nos aços CA6NM aumenta a sua tenacidade à medida que retarda a precipitação de Cr_{23}C_6 . A figura 2.21 [26] mostra o efeito do teor de níquel na precipitação dos carbonetos e nas linhas de transformações M_s , A_c1 e A_c3 .

A figura 2.22 [26] mostra o efeito do carbono, silício e molibdênio na cinética de precipitação de Cr_{23}C_6 à 650°C e na temperatura de transição dúctil-frágil (FAAT), para um aço 13Cr-3,8Ni.

Como se pode observar, a redução de carbono e silício aumenta a tenacidade e retarda a precipitação de Cr_{23}C_6 , enquanto que o molibdênio tem efeito oposto. O carbono por ser um dos elementos formadores do Cr_{23}C_6 , quanto menor a sua quantidade, menor será a precipitação de Cr_{23}C_6 . O silício e molibdênio alteram a solubilidade do carbono no ferro. O molibdênio aumenta a solubilidade diminuindo, assim, a concentração de Cr_{23}C_6 , e o silício tem efeito oposto.

Segundo Smith [7] em aços baixa-liga, o molibdênio melhora a tenacidade, pois este inibe a segregação de fósforo para os contornos, precipitando-se como fosfetos na matriz.

Segundo Iwabuchi [38], o manganês e impurezas como fósforo, arsênio, estanho e antimônio também parecem influenciar na fragilização dos aços AIMM, assim como reportado em aços de baixa liga. Entretanto, foi verificado um maior efeito do fósforo (P) e carbono (C). A magnitude da fragilização intergranular foi linearmente proporcional ao parâmetro $(P + C/4)$. Segundo o autor, o fósforo, durante o revenido, segrega separadamente nos contornos da austenita anterior.

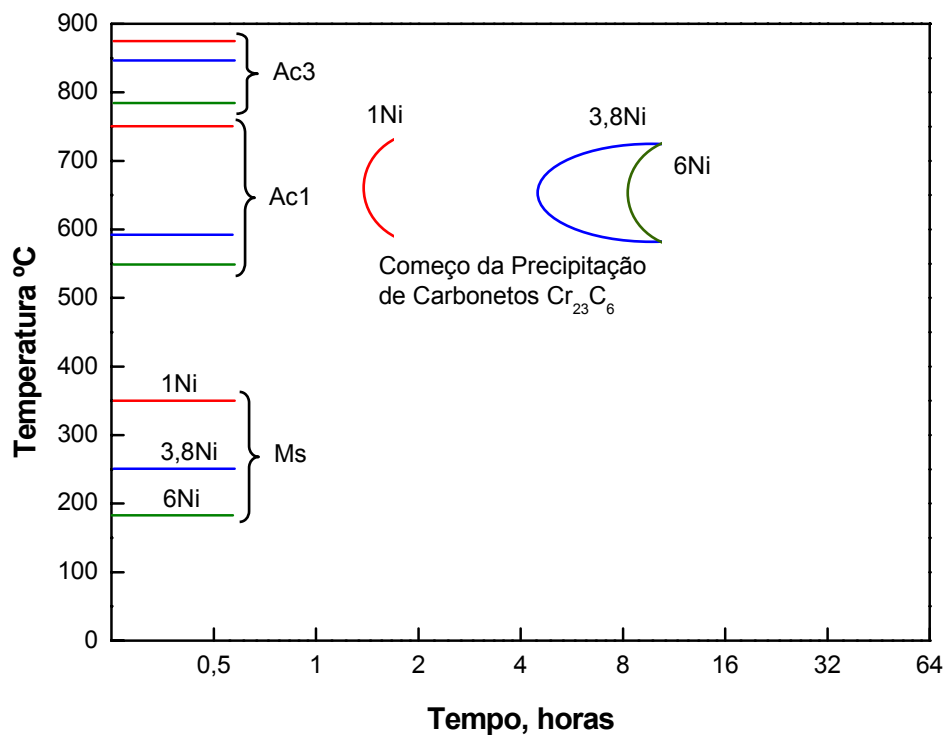


FIGURA 2.21: Diagrama parcial de transformação isotérmica para aços com diferentes teores de Ni e 13Cr, mostrando a influência do níquel em retardar a precipitação de Cr₂₃C₆. [26].

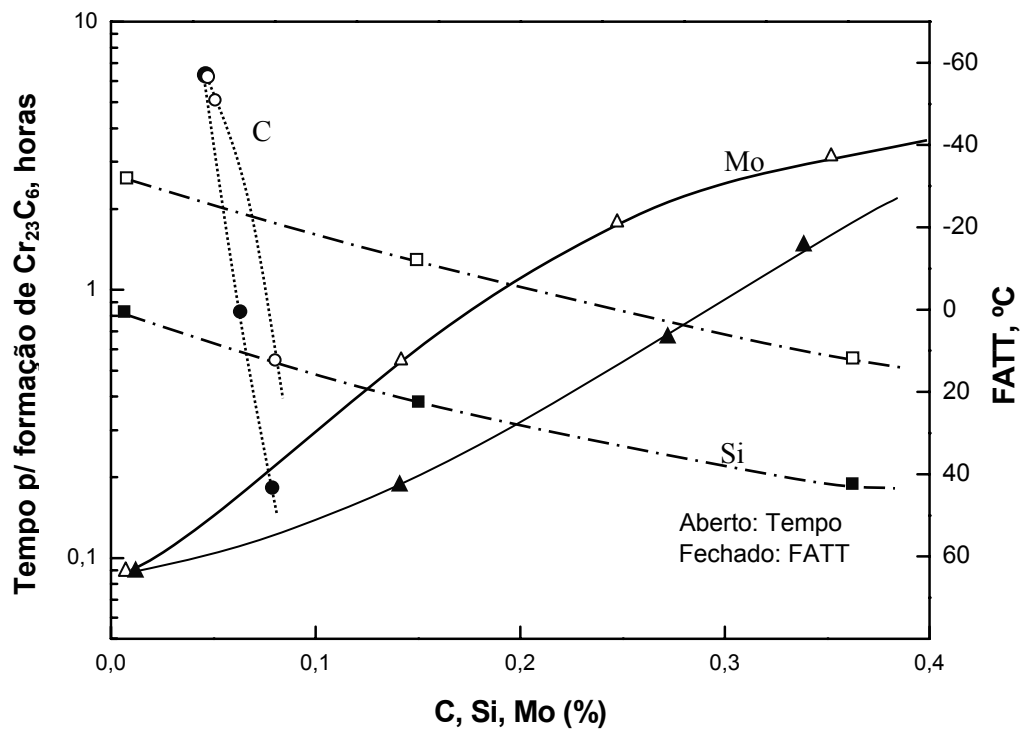


FIGURA 2.22: Efeito do C, Si, Mo no tempo em que inicia a precipitação de $Cr_{23}C_6$ à 650°C, e a FATT das amostras resfriadas a 50°C/h a partir de 950°C e revenida a 600°C. Material utilizado 13Cr-3,8Ni.[26].

A figura 2.23 [7] mostra a influência do carbono, do molibdênio e do vanádio na tenacidade de um aço com composição base Fe-12%Cr. As amostras permaneceram por 1 hora na temperatura de revenido.

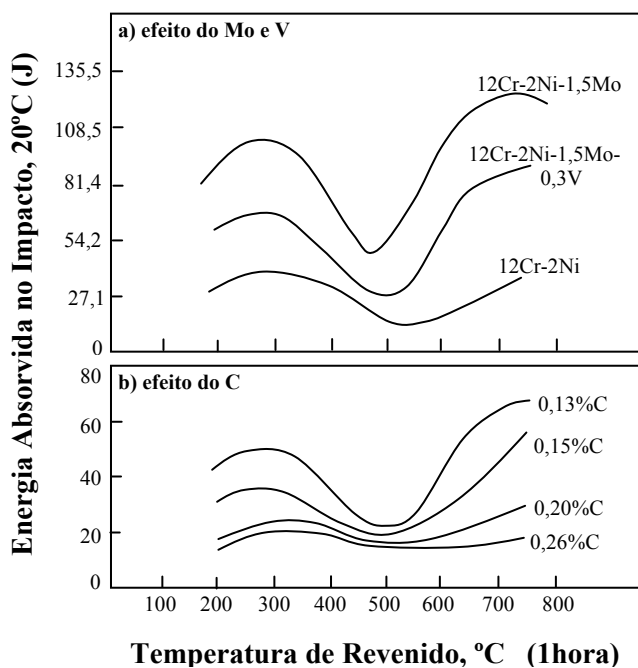


FIGURA 2.23: Efeito do molibdênio, vanádio e do carbono nas propriedades de impacto, em função da temperatura de revenido [7].

2.6.2 Efeito da Velocidade de Aquecimento e Temperatura de Austenitização

Andrés [39] em seu estudo sobre a precipitação de Cr_{23}C_6 , num aço 13Cr0,38Ni0,45C, verificou por ensaio de dilatométrica que a temperatura de solubilização total do carboneto Cr_{23}C_6 na austenita (A_{CC}) aumenta com o aumento da velocidade de aquecimento, conforme mostrado na figura 2.24 [39]. A figura 2.25 [39] mostra o decréscimo percentual de carbonetos Cr_{23}C_6 relativo à sua quantidade máxima ($\text{Cr}_{23}\text{C}_6/\text{Cr}_{23}\text{C}_6^{\text{Máx}}$), em função do aumento da temperatura de austenitização, para uma velocidade de aquecimento igual a $0,5^\circ\text{C}/\text{s}$ e de resfriamento rápida o suficiente para evitar precipitação de Cr_{23}C_6 . Verifica-se que a temperatura de mínima de austenitização, a qual se inicia a dissolução mais acentuada de Cr_{23}C_6 , é 1040°C . Acima desta temperatura a redução de carbonetos não dissolvidos é constante, atingindo níveis mínimos de 10% à 1110°C .

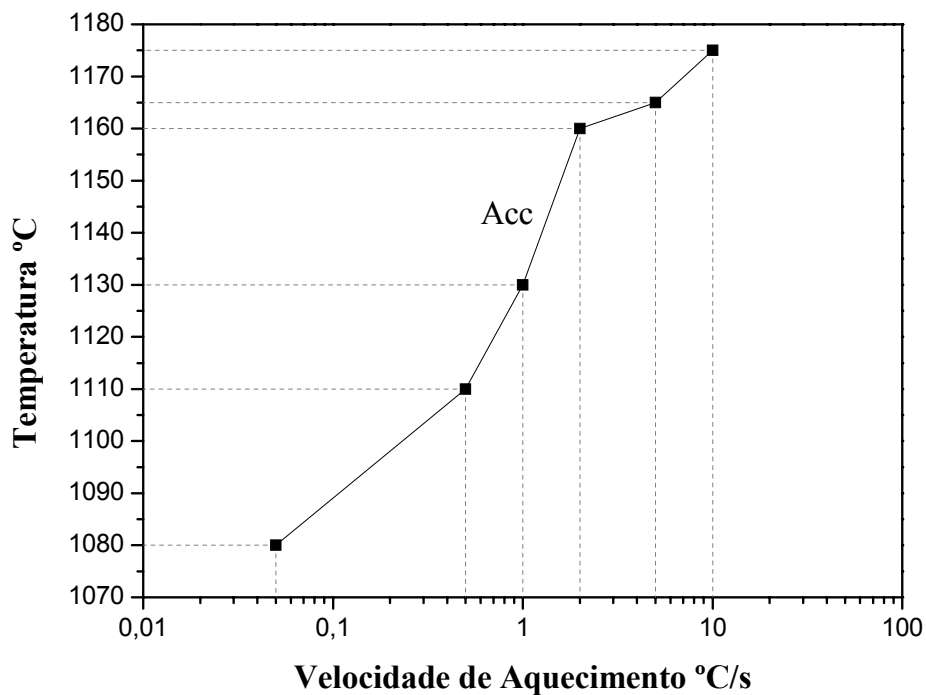


FIGURA 2.24: Influência da velocidade de aquecimento na temperatura de solubilização total (A_{CC}) [39].

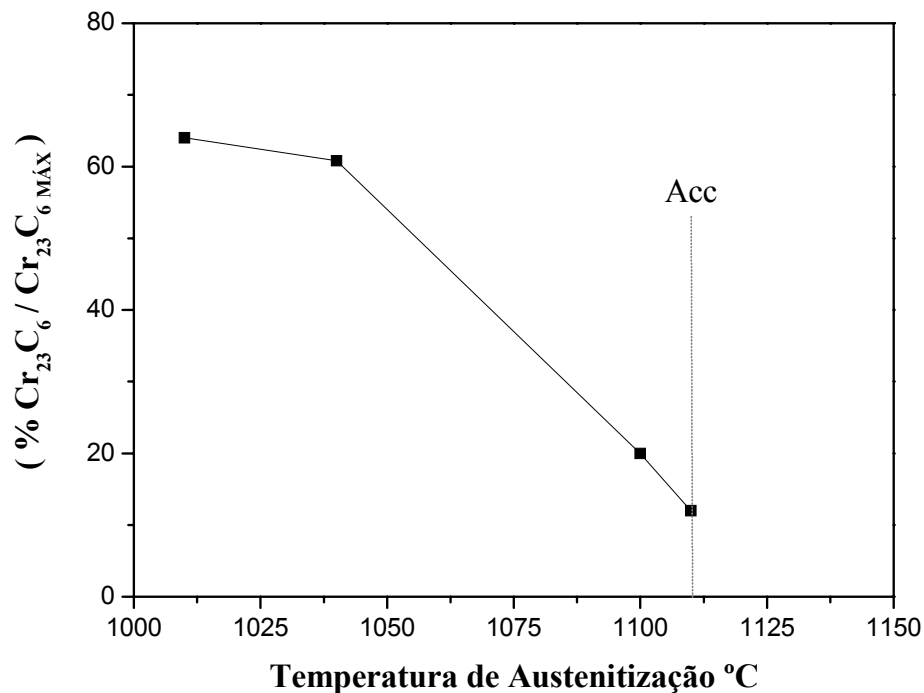


FIGURA 2.25: Porcentagem de Cr₂₃C₆ relativo à porcentagem total de Cr₂₃C₆ (obtida na amostra recozida e alta velocidade de resfriamento de (50°C/s)) [39].

2.6.3 Efeito da Velocidade de Resfriamento da Têmpera

Com o decréscimo da taxa de resfriamento a partir da temperatura de austenitização de 950°C e encharque de 08 horas, há uma perda da tenacidade que se acentua com uma taxa inferior a 50°C/hora, e um leve aumento do limite de resistência à tração como pode ser observado na figura 2.26 [26]. É importante observar que com o acréscimo de níquel, aumenta-se o valor de impacto.

No entanto, Andrés [39] verificou no aço 13Cr0,38Ni0,45C que a velocidade de resfriamento influencia na quantidade total de carbonetos, somente se a temperatura de austenitização for suficientemente alta para dissolver os carbonetos (próximo à temperatura Acc), caso contrário, estes permanecerão constantes e com concentrações relativamente altas. Isto pode ser observado pela figura 2.27 [39], que mostra para uma temperatura de austenitização de 1120°C, o efeito da velocidade de resfriamento só se torna nulo a partir de velocidades acima de 20°C/s, enquanto que, para a temperatura de austenitização abaixo de 1060°C não há nenhuma influência da velocidade de resfriamento - permanecendo alta e constante a quantidade de carbonetos. Utilizaram-se como parâmetros para a obtenção desta curva: a velocidade de aquecimento de 0,5°C/s que conforme figura 2.24 corresponde à temperatura Acc igual 1110°C; e o tempo de encharque na temperatura de austenitização igual a 60 segundos.

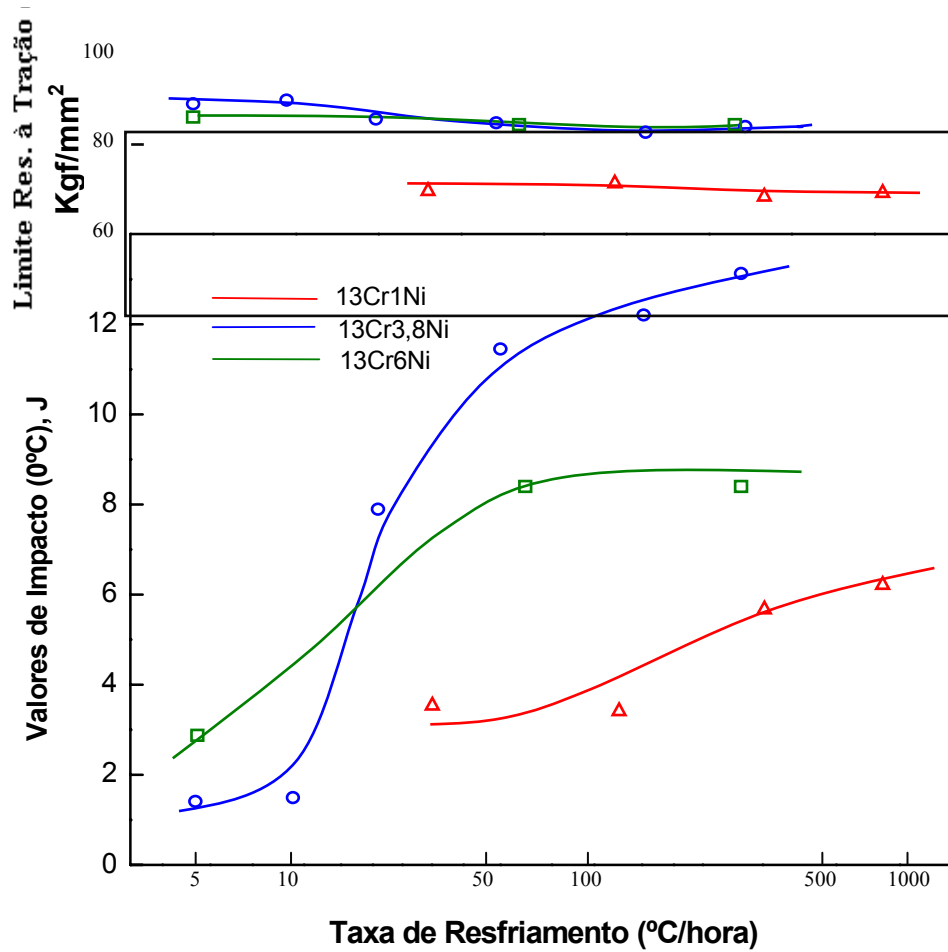


FIGURA 2.26: Limite de Resistência e tenacidade do aço fundido 13Cr-Ni em função da velocidade de resfriamento a partir da temperatura de austenitização [26].

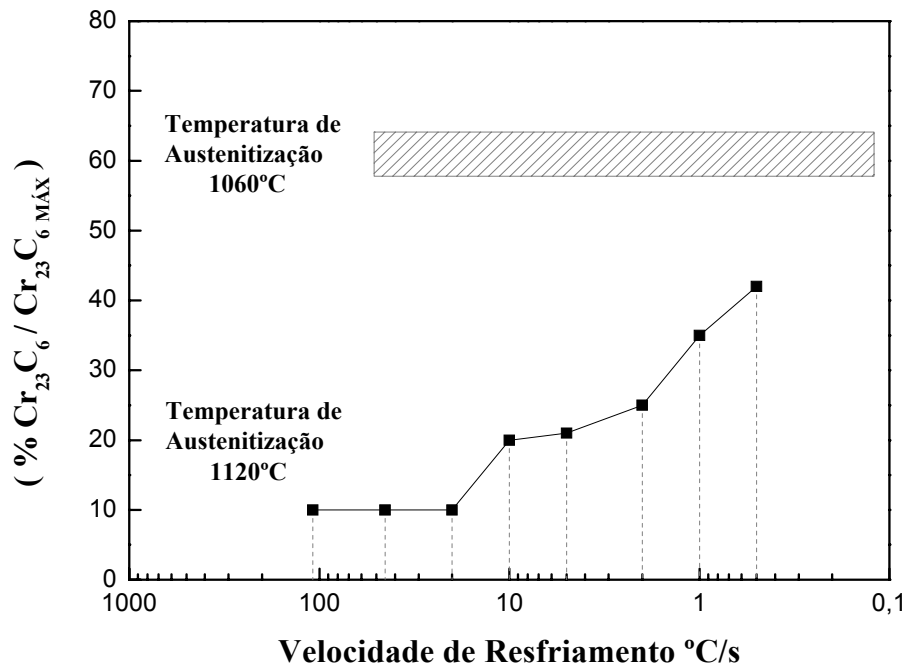


FIGURA 2.27: Influência da velocidade de resfriamento na precipitação de Cr₂₃C₆ a partir de duas temperaturas de austenitização (1060 e 1120°C) [39].

2.6.4 Efeito da Temperatura de Revenido

A influência da temperatura de revenido e do teor de níquel nas propriedades de impacto e de resistência mecânica é mostrada na figura 2.28 [26]. As amostras utilizadas foram temperadas a partir de 950°C (8horas/50°C/h). Como se pode observar, o valor máximo de impacto ocorre numa temperatura que é levemente superior a Ac1, para os 03 aços estudados. A tenacidade máxima foi associada ao completo revenimento da martensita, à formação de austenita estável que permanece retida após resfriamento, à decomposição dos carbonetos e sua dissolução parcial na austenita revertida [26], assim como, à dissolução das impurezas que se difundem na matriz [38].

Os valores de tenacidade mínima, possivelmente, estão relacionados com a mesma perda drástica de tenacidade, sofrida por aços inoxidáveis martensíticos de baixo carbono, relatado por Leslie [10] e Smith [7], na faixa de temperatura entre 475 a 550°C e 440 e 540°C, respectivamente. É importante ressaltar que ambos os autores mencionam que esta redução drástica da tenacidade acompanha um pequeno pico de endurecimento secundário. Segundo Leslie, esta fragilização deve ser atribuída mais a morfologia do carboneto do que a qualquer fenômeno de segregação de impurezas, enquanto que Smith entende que além da influência dos carbonetos e/ou nitretos, provavelmente ocorra também a segregação de impurezas.

Quanto à resistência mecânica pode-se perceber que esta diminui com o aumento da temperatura de revenido, exibindo um mínimo em Ac1. Acima da temperatura Ac1, a resistência mecânica tende a aumentar um pouco.

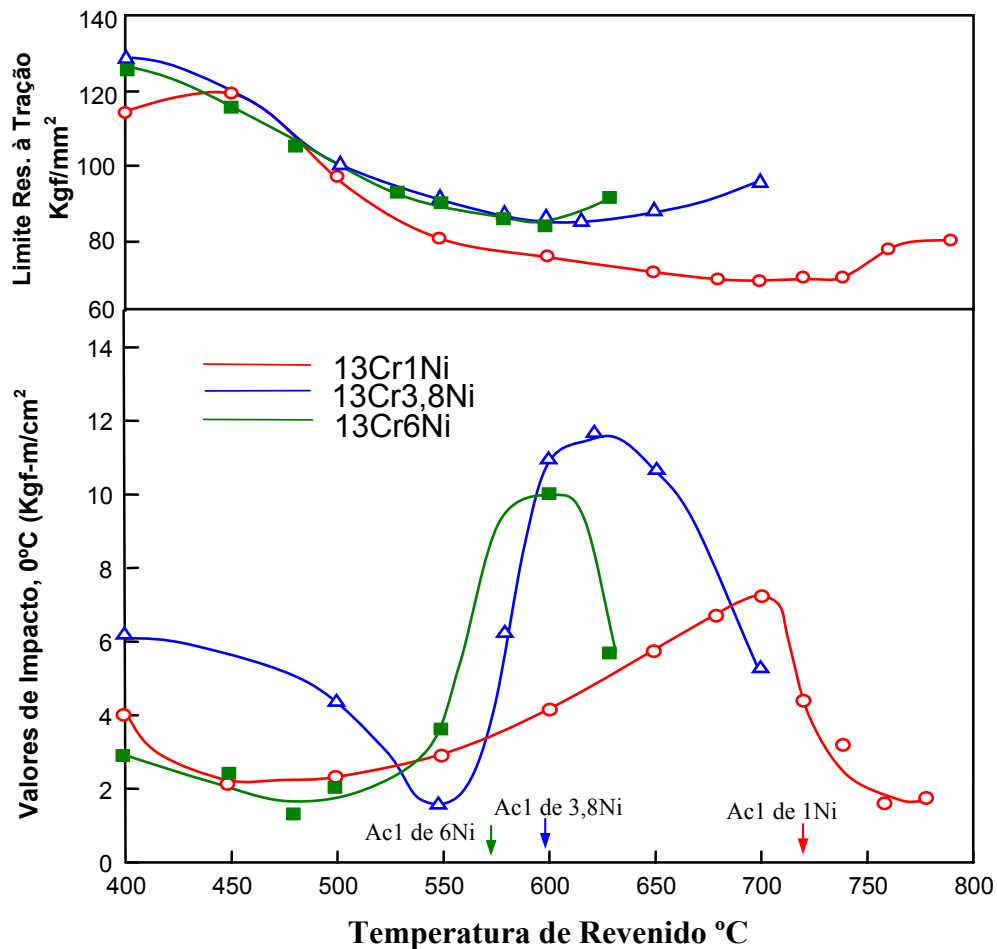


FIGURA 2.28: Efeito da temperatura de revenido nas propriedades mecânicas em aços fundidos tipo 13Cr-Ni para diferentes teores de níquel. [26]

2.6.5 Efeito da Velocidade de Resfriamento do Revenido

A figura 2.29 [26] mostra o efeito da velocidade de resfriamento de revenido para um aço 13Cr3,8Ni. Foram utilizadas duas condições de resfriamento, uma na água e outra no forno, sendo obtidas mais altos valores de impacto para o resfriamento na água. Medições de difração de raios-X mostraram que as amostras resfriadas na água possuem menores quantidades de austenita retida do que as resfriadas no forno (ver figura 2.30 [26]), indicando que, o aumento da quantidade de austenita formada deteriora a tenacidade, o que é justamente o contrário ao que foi exposto no item 2.4.2 “Tratamento Térmico no Revenido”, que justificava o aumento da quantidade de austenita retida como um dos fatores responsáveis pelo acréscimo da tenacidade.

No entanto, segundo o autor [26], quanto maior a quantidade de austenita no material, maior é o valor da tenacidade, desde que esta austenita seja estável. As amostras submetidas a

resfriamentos mais lentos formam uma austenita mais instável que se transforma mais facilmente sob deformação do que a austenita obtida num resfriamento mais rápido. Desta forma, quando a austenita é estável, proveniente de resfriamentos rápidos, maior é a sua eficiência em conter as trincas que levam à ruptura.

Esta menor quantidade de austenita retida nas amostras resfriadas mais rapidamente, provavelmente ocorra, devido a uma maior força de cisalhamento gerado pela mais alta taxa de resfriamento e a uma maior concentração de vazios de têmpera na temperatura M_s que possivelmente aumentou a difusão de elementos estabilizadores da austenita.

Conforme a figura 2.31 [26], o decréscimo da estabilidade da austenita durante resfriamentos mais lentos, deve-se a uma redução da quantidade de carbono na austenita, uma vez que se observa uma diminuição da solubilidade do carbono na austenita revertida com o decréscimo da temperatura. Além disto, esta diminuição da solubilidade favorece uma maior formação de carbonetos nos contornos de grão da austenita, devido a uma maior oferta de carbono nesta região. Pode-se notar também que a variação da FATT (indicativo da tenacidade), acompanha a queda da solubilidade.

Na figura 2.32 [26] é mostrado o efeito do molibdênio e silício sobre a tenacidade dos aços do tipo 13Cr-Ni. Torna-se evidente que a adição de molibdênio de 0,2 a 0,4 e a redução de silício melhora a tenacidade. Estes efeitos parecem estar associados com a mudança da solubilidade do carbono na austenita, ou seja, a adição de Mo e redução de Si aumenta a solubilidade do carbono e, assim, a estabilidade da austenita retida.

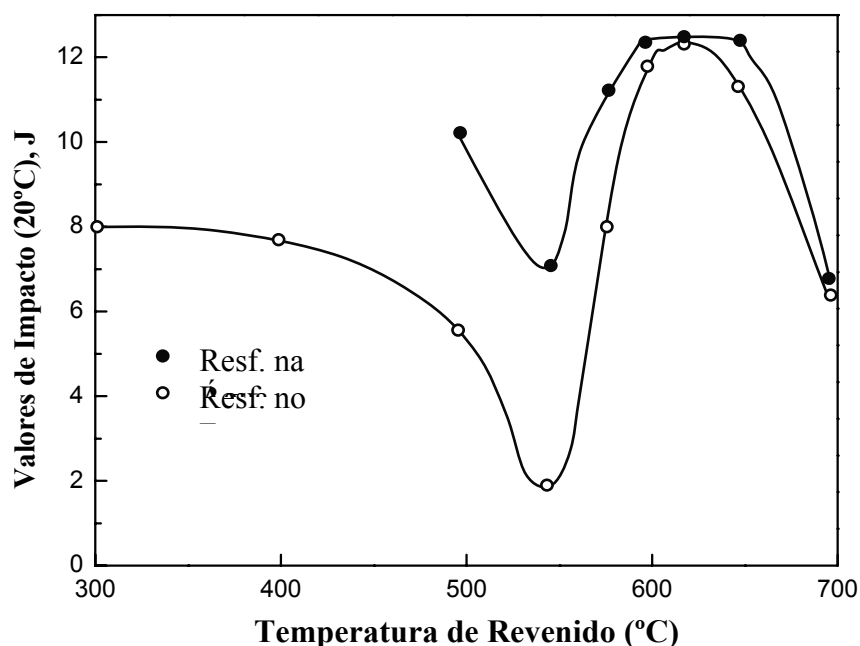


FIGURA 2.29: Efeito da velocidade de resfriamento a partir da temperatura de revenido sobre a tenacidade [26].

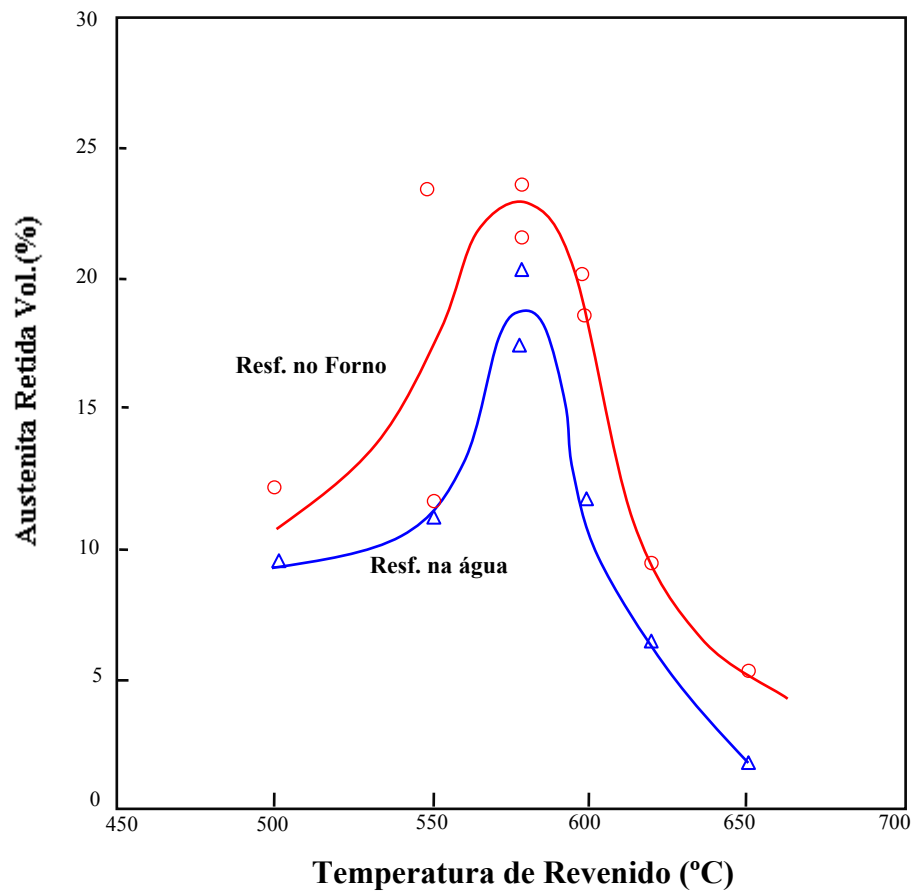


FIGURA 2.30: Quantidade de austenita retida nas amostras temperadas após resfriamento no forno ou na água a partir da temperatura de revenido [26].

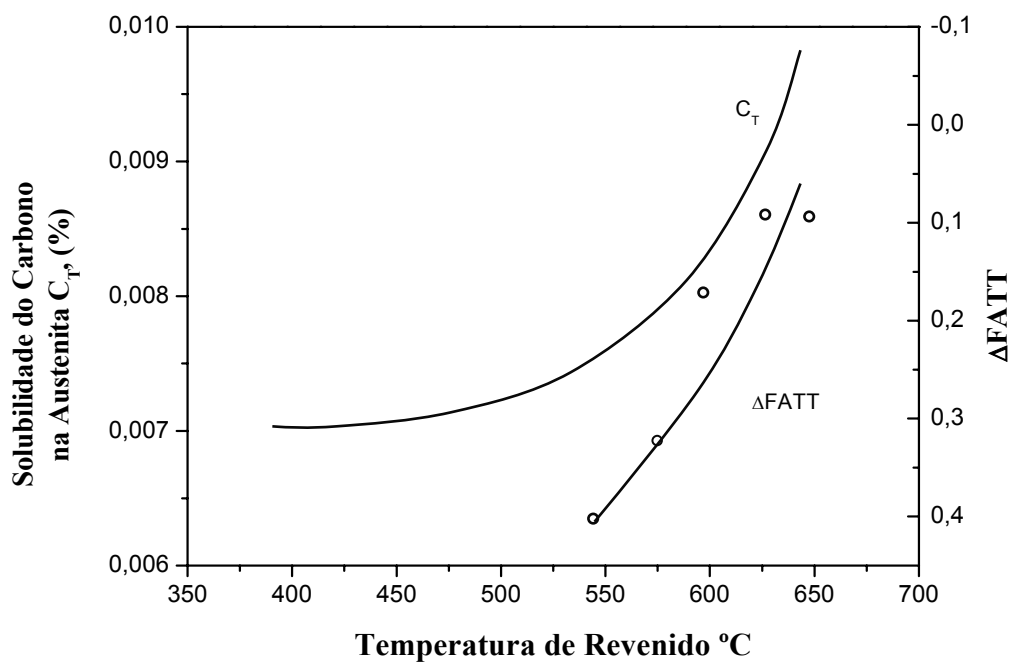


FIGURA 2.31: Efeito da temperatura de revenido na solubilidade do carbono na austenita e sobre a variação da FAAT que se mostra aumentar com decréscimo da temperatura [26].

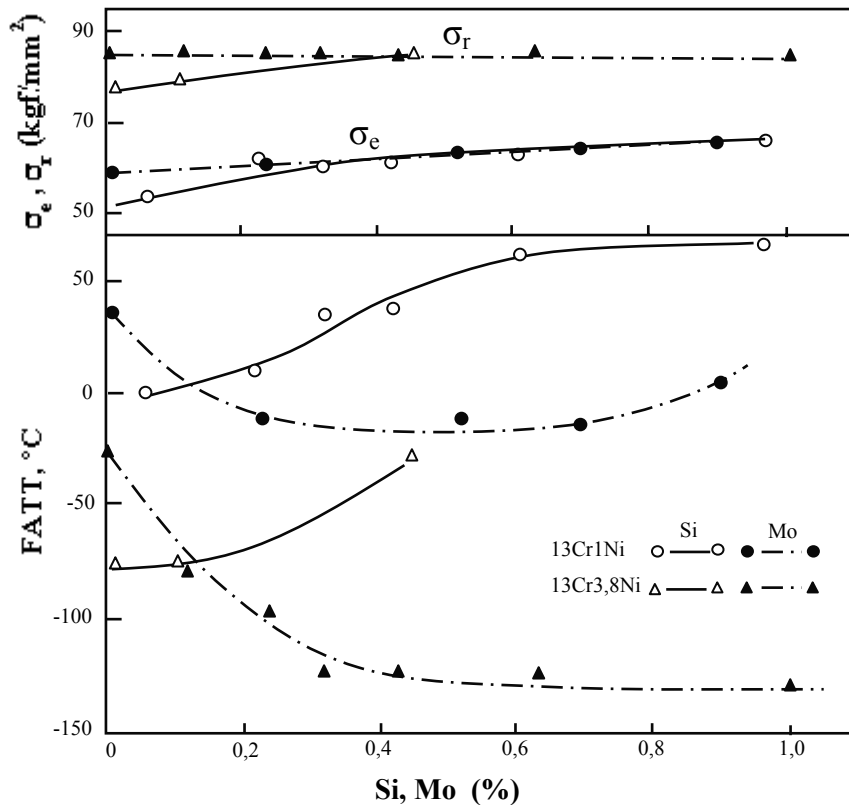


FIGURA 2.32: Efeito do molibdênio e silício sobre a tensão limite de escoamento, resistência à tração, e sobre a tenacidade (FATT) [26].

2.6.6 Efeito do Tempo de Encharque de Revenido

Iwabuchi [38] em seu estudo sobre fragilização em um aço 13Cr3,8Ni constatou o aumento percentual de fratura intergranular com o acréscimo do tempo de encharque em 3 diferentes temperaturas de revenido, conforme mostrado na figura 2.33 [38]. O autor observou, neste caso, que a redução da tenacidade é acompanhado de um aumento de volume de precipitados $Cr_{23}C_6$.

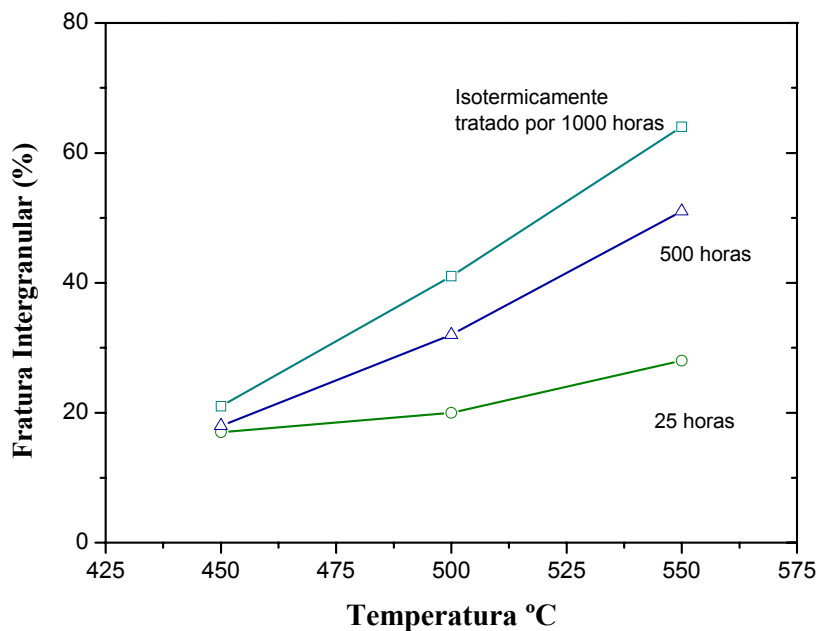


FIGURA 2.33: Influência do tempo de encharque na fratura intergranular [38].

2.6.7 Reversibilidade da Fragilização

Da mesma forma que em aços baixa-liga, a fragilização nos aços 13Cr-Ni também tem se mostrado reversível. Isto significa que aquelas peças que de alguma forma foram fragilizadas após os tratamentos térmicos, podem recuperar sua tenacidade através de subsequente tratamento de revenido seguido de resfriamento mais rápido nesta faixa de temperatura.

A figura 2.34 [26] mostra a reversibilidade para o aço 13Cr-3,8Ni que depois de fragilizado, devido ao resfriamento lento dentro do forno, teve sua tenacidade recuperada após novo tratamento de revenido a 600°C por 30 minutos e resfriado na água.

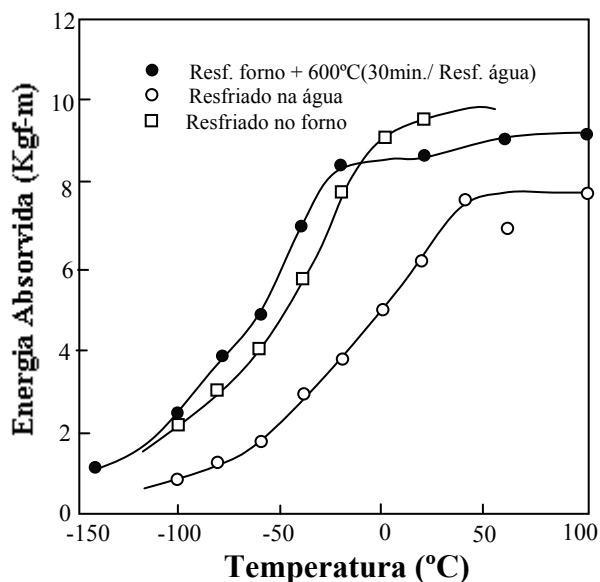


FIGURA 2.34: Influência do tempo de encharque nas temperaturas de revenido indicado sobre a fratura intergranular em porcentagem [26].

2.8 DETECÇÃO DE AUSTENITA RETIDA

A quantidade de austenita retida pode se detectada por diversos métodos, sendo que os mais utilizados são [40,41]: análise por metalografia ótica, dilatométrica, intensidade de saturação magnética, difratometria de raios-X, microscopia eletrônica e espectrometria Mössbauer. No entanto, algumas destas técnicas são imprecisas principalmente quando a quantidade de austenita é inferior a 10% e torna-se menos confiável em aços altamente ligados contendo grandes frações volumétricas de carbonetos [42]. Entre estas podemos citar a análise por metalografia ótica, dilatométrica e intensidade de saturação magnética. O método magnético possui a vantagem que o volume de austenita retida pode ser medido. No entanto, a precisão deste método depende da

disponibilidade de amostra padrão que deve possuir a mesma quantidade de carbonetos não-magnéticos da amostra a ser medida, o que torna este método difícil de ser aplicado.

Os métodos mais precisos e mais utilizados na quantificação de austenita retida são difratometria de raios-X [42] e espectrometria Mössbauer [43]. Todavia, a difratometria de raios-X e espectrometria Mössbauer, não são capazes de indicar qualquer característica morfológica [43].

2.8.1 Difração de raios-X

A difração de raios-X tem sido amplamente utilizada [40-44], sendo que o princípio básico para se determinar o volume de austenita retida consiste na comparação direta das intensidades integradas obtida de cada fase [41].

No entanto, simplificações podem ser feitas na determinação da austenita retida quando a quantidade de carbonetos é irrelevante e as duas principais fases são a austenita e a martensita ou ferrita, medindo-se somente, por exemplo, as intensidades integradas dos planos difratados (111) γ e (110) α , assumindo que:

$$V_{\gamma} + V_{\alpha} = 1 \quad \text{Equação 2.8 [19]}$$

$$V_{\gamma} = \frac{1,4I_{\gamma}}{I_{\alpha} + 1,4I_{\gamma}} \quad \text{Equação 2.9 [19]}$$

onde V_{γ} e V_{α} são as frações volumétricas da austenita e martensita, respectivamente, e I_{γ} e I_{α} são as intensidades integradas dos picos (111) γ e (110) α , respectivamente [19].

A quantificação de austenita retida pode ser prejudicada pela textura do material, como por exemplo da estrutura martensítica, e valores incorretos podem ser obtidos [40]. Observações realizadas no aço CA6NM, também verificaram que a distribuição da austenita retida finamente dispersa entre as ripas de martensita dificulta a precisão da análise [45].

2.8.2 Espectrometria de Mössbauer

O efeito Mössbauer, tanto por transmissão direta quanto por retroespalhamento, pode ser utilizado para medir a quantidade de austenita retida. Ambas as técnicas geram espectros que consiste num gráfico $N(v)$ da taxa de contagem no detector de fótons ou elétrons em função da velocidade da fonte [46].

Na primeira técnica, a configuração do sistema caracteriza-se com o alinhamento da fonte radioativa que se movimenta numa velocidade baixa da ordem de ± 10 mm/s com aceleração constante e o detector de fótons que é acoplado à instrumentação eletrônica necessária (amplificador, contador de pulsos, etc). No meio dos dois, insere-se a amostra ou absorvedor que deve ser bem fina da ordem de nanômetros para que a radiação possa atravessá-la sem ser excessivamente atenuada pelos mecanismos habituais de absorção pela matéria [46].

Na segunda técnica, em vez de se fazer contagens de fótons transmitidos através da amostra, detecta-se fótons ou elétrons que são emitidas pelo núcleo após a absorção ressonante do fóton incidente, ou seja, se faz a contagem de fótons ou de elétrons retroespalhados. Quando se faz a contagem de elétrons utiliza-se a técnica CEMS (*Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy*) que gera um espectro invertido comparado ao da transmissão. Neste caso, pode-se utilizar uma amostra espessa o que pode ser conveniente, pois algumas vezes a preparação de amostras finas por meios mecânicos ou químicos pode ocasionar mudanças de sua microestrutura, como por exemplo de fases metaestáveis. No entanto, no caso da CEMS, a penetração dos elétrons na face da amostra é somente ~ 200 nm, fazendo com que apenas a superfície seja analisada. A montagem do conjunto fonte, porta amostra e detector na CEMS são diferentes da técnica de transmissão e, apesar do alinhamento da fonte com o detector, a amostra é colocada dentro do detector de conversão, o qual é constituído de uma câmara de ionização preenchida com gás ionizante padrão (He +5%CH₄), com uma janela para a radiação incidente e um fio que é mantido a um potencial positivo próximo à amostra [46].

A austenita retida em uma estrutura martensítica é facilmente quantificada. O resultados se baseiam nos diferentes campos magnéticos hiperfinos de fácil distinção gerados por cada fase, e visualizados no espectro de Mössbauer. A sensibilidade para detecção de austenita retida é de 1% [18], sendo que a textura não afeta a área total dos subespectros correspondente às diferentes fases.

A espectrometria de Mössbauer é considerada uma análise pontual, sendo os sinais coletados dos átomos de ⁵⁷Fe, onde a textura do material não interfere nos resultados [43].

3. Metodologia e Procedimento Experimental

3.1 METODOLOGIA

A microestrutura dos aços inoxidáveis martensíticos é determinada não somente pela composição química, mas também pelo tratamento térmico aplicado, mostrando-se decisivo nas propriedades finais do material.

Por esta razão, neste trabalho, a estratégia experimental adotada objetivou simular em escala laboratorial as condições industriais das principais variáveis do tratamento térmico e microestruturais que pudessem alterar as propriedades mecânicas.

As propriedades mecânicas foram avaliadas através de ensaio de tração, impacto e dureza e a microestrutura através de caracterização metalográfica por meio de microscopia ótica e eletrônica de varredura, sendo a austenita retida determinada através de Espectrometria de Mössbauer e difração de raios-X. Análise de fratura foram realizadas nas amostras após ensaio de impacto, para verificar o modo de fratura e possível fragilização intergranular.

Tendo-se em vista a extensão deste trabalho, que teve como foco principal o estudo do efeito da temperatura de austenitização e da velocidade de resfriamento nas microestruturas e propriedades mecânicas de um aço CA6NM como temperado, e após primeiro e segundo revenido a 600°C, os experimentos foram divididos em três módulos. O primeiro módulo foi realizado concomitantemente com o segundo e terceiro módulos.

O primeiro módulo consistiu num conjunto de experimentos de modo a avaliar o material através do ensaio de dilatométrica para se determinar as linhas de transformações de fases (M_s , M_f , Ac_1 , Ac_3 e γ - δ), que são sensíveis, principalmente, às pequenas variações da composição química [26].

No total foram realizados dois ensaios de dilatométrica basicamente iguais, com uma diferença importante que foi a temperatura final de aquecimento, uma a 950°C e a outra a 1250°C.

O segundo módulo consistiu basicamente na têmpera a partir de 03 temperaturas de austenitização que foram a 950, 1050 e 1150°C. As amostras austenitizadas a 1050°C foram resfriadas no forno e no ar, enquanto que as amostras aquecidas a 950 e 1150°C foram resfriadas somente no ar. A literatura [6] mostra que quanto maior a temperatura de austenitização, para o mesmo tempo de encharque, maior é a dissolução dos carbonetos, maior é o tamanho de grão

austenítico e maior é a quantidade de austenita retida. Através da variação da temperatura de austenitização se procurou verificar o efeito destes parâmetros nas propriedades mecânicas.

No que se refere às duas velocidades de resfriamento, estas foram utilizadas com a finalidade de simular o processo industrial, especificamente, na fabricação de componentes de grandes secções. A velocidade de resfriamento destes são, consideravelmente, menor no núcleo do que na superfície levando a uma heterogeneidade da microestrutura, e conseqüentemente, das propriedades mecânicas [26]. Depois de concluído os tratamentos térmicos foram feitas as análises metalográficas, de fratura e os ensaios mecânicos, assim como, espectrometria de Mössbauer e difração de raios-X para verificar presença de austenita retida.

No terceiro módulo foi verificada a influência dos tratamentos térmicos de têmpera sobre o material após o primeiro e o segundo revenido. O revenido simples e duplo é de uso comum na indústria, e ambos podem ser utilizados de acordo com a especificação de projeto. Ensaios mecânicos, caracterização metalográfica e análise de fratura foram executadas tanto após o primeiro revenido quanto o segundo. Difração de raios-X foi utilizada na análise qualitativa de austenita retida após ambos os revenidos em algumas amostras.

O desenvolvimento dos experimentos é mostrado de forma esquemática na figura 3.1.

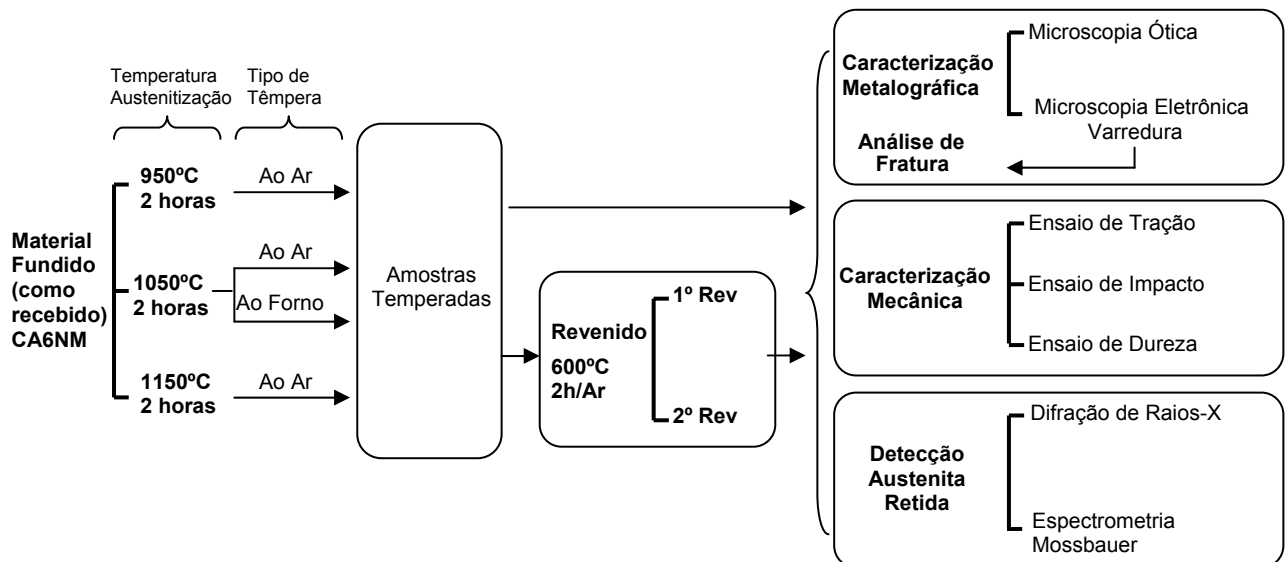


FIGURA 3.1: Procedimento experimental aplicado ao estudo das condições de têmpera na microestrutura e propriedades mecânicas de um aço CA6NM como temperado e após 1º e 2º revenido.

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.2.1 Condições Iniciais

O material estudado foi o aço inoxidável martensítico fundido CA6NM, fornecido pela empresa Eletro Aços Altona S.A, sendo a sua fundição realizada num forno convencional a arco elétrico, com refino num forno AOD (*Argon oxygen decarburization*) e vazado em molde de areia em forma de bloco de tamanho 240x190x30mm. A sua composição química é apresentada na

TABELA 3.2

TABELA 3.2 - Composição química do Aço CA6NM em estudo.

| Elemento (% em peso) | Aço utilizado | Norma ASTM A743-743M-98 Aço CA6NM [15] |
|----------------------|---------------|---|
| Carbono | 0,055 | máx. 0,06 |
| Manganês | 0,52 | máx. 1,00 |
| Silício | 0,58 | máx. 1,00 |
| Cromo | 12,63 | 11,5-14,0 |
| Níquel | 4,74 | 3,5-4,5 |
| Molibdênio | 0,51 | 0,4-1,0 |
| Fósforo | 0,034 | máx. 0,04 |
| Enxofre | 0,013 | máx. 0,03 |
| Cobre | 0,27 | ----- |

A identificação das amostras tratadas termicamente foi realizada através de um código alfanumérico, conforme mostrado a seguir:

yX

onde:

y – indica a condição do tratamento térmico aplicado durante a têmpera, ou seja, a temperatura de austenitização e meio de resfriamento.

- 1 – amostra aquecida a 950°C e resfriada ao ar.
- 2 – amostra aquecida a 1050°C e resfriada ao ar.
- 3 – amostra aquecida a 1050°C e resfriada ao forno.
- 4 – amostra aquecida a 1150°C e resfriada ao ar.

X – indica os tratamentos térmicos posteriores de revenido a 600°C.

Branco – caso não apareça nenhuma letra após o número, então a amostra não foi submetida a nenhum tratamento térmico posterior.

A – amostra submetida a um único revenido.

B – amostra submetida a duplo revenido.

Desta maneira, por exemplo, as amostras 1, 1A e 1B indicam que elas foram aquecidas a 950°C e resfriadas ao ar, sendo que a amostra 1 não sofreu revenido posterior, e as amostras 1A e 1B foram submetidas ao primeiro e ao segundo revenido, respectivamente.

3.2.2 Ensaio de Dilatometria

Os ensaios de dilatometria foram realizados num dilatômetro fabricado pela BP Engenharia – Modelo RB-3000 equipado com software RB-3000-20. O sistema de aquecimento utiliza um conjunto de resistências controlado por termopar. As variações dimensionais foram detectadas por um transdutor eletrônico de alta precisão e linearidade. A variação de temperatura junto à amostra foi controlada por termopar e a amostra protegida numa atmosfera de argônio e hidrogênio, com pressão positiva baixíssima, porém suficiente para evitar oxidação a altas temperaturas.

Foram usinadas duas amostras no estado como recebido, na forma de paralelepípedo de tamanho 7x7x23mm. A primeira foi austenitizada a 950°C e a segunda a 1250°C. O tempo de encharque foi de 20 minutos para ambas as amostras. Os ciclos térmicos utilizados no experimento são mostrados na tabela 3.2.

TABELA 3.2: Valores utilizados nos ensaios de dilatometria.

| Amostra 1250 | | | | | | | |
|---------------------|---|---|----------------------------------|---|----------------------------------|---|---|
| Aquec. | Temp. inicial T₀ (°C) | Taxa de aquecimento (°C/min.) | T₁[*] | Taxa de aquecimento (°C/min.) | T₂[*] | Taxa de aquecimento (°C/min.) | Temp. Final T_f (°C) |
| | 24 | 20 | 550 | 5 | 850 | 20 | 1250°C (encharque) 20 min. |
| Resfr. | Temp. inicial T₀ (°C) | Taxa de resfriamento (°C/min.) | T₁[*] | Taxa de resfriamento (°C/min.) | T₂[*] | Taxa de resfriamento (°C/min.) | Temp. Final T_f (°C) |
| | 1250 | 5 | 550 | 1 | 300 | 0,57 | 60 |
| Amostra 950 | | | | | | | |

| Aquec. | Temp. inicial T_0 (°C) | Taxa de aquecimento (°C/min.) | T_1^* | Taxa de aquecimento (°C/min.) | T_2^* | Taxa de aquecimento (°C/min.) | Temp. Final T_f (°C) |
|--------|-----------------------------|-----------------------------------|---------|-----------------------------------|---------|-----------------------------------|---------------------------|
| | | 24 | 20 | 550 | 20 | 850 | 20 |
| Resfr. | Temp. inicial T_0 (°C) | Taxa de resfriamento (°C/min.) | T_1^* | Taxa de resfriamento (°C/min.) | T_2^* | Taxa de resfriamento (°C/min.) | Temp. Final T_f (°C) |
| | 950 | 4 | 550 | 1 | 300 | 0,57 | 60 |

* T_1 e T_2 são temperaturas intermediárias definidas no processo

Como o dilatômetro é desprovido de sistema de refrigeração, as linhas de início e final da transformação martensítica (M_s e M_f), somente foram detectadas devido à alta temperabilidade do aço inoxidável, pois o resfriamento ocorreu lentamente dentro do forno. Através da tabela 3.2, pode-se observar a taxa de resfriamento média calculada através da curva de resfriamento do forno obtida no experimento, assim como, o seu decréscimo em função da diminuição da temperatura, que atingiu uma taxa média baixa de 0,57°C/min no intervalo entre 300 e 60°C.

3.2.3 Tratamento Térmico

Os tratamentos térmicos aplicados foram de têmpera e duplo revenido, sendo utilizado um forno tipo mufla (marca SCHALLY) sem proteção de atmosfera e com as temperaturas monitoradas pela utilização de termopares de Cromel-Alumel. O forno apresentou uma variação de $\pm 5^\circ\text{C}$ no seu interior. A curva de inércia de aquecimento e de resfriamento do forno, na faixa de 1150°C até a temperatura ambiente, podem ser observadas na FIGURA 3.2.

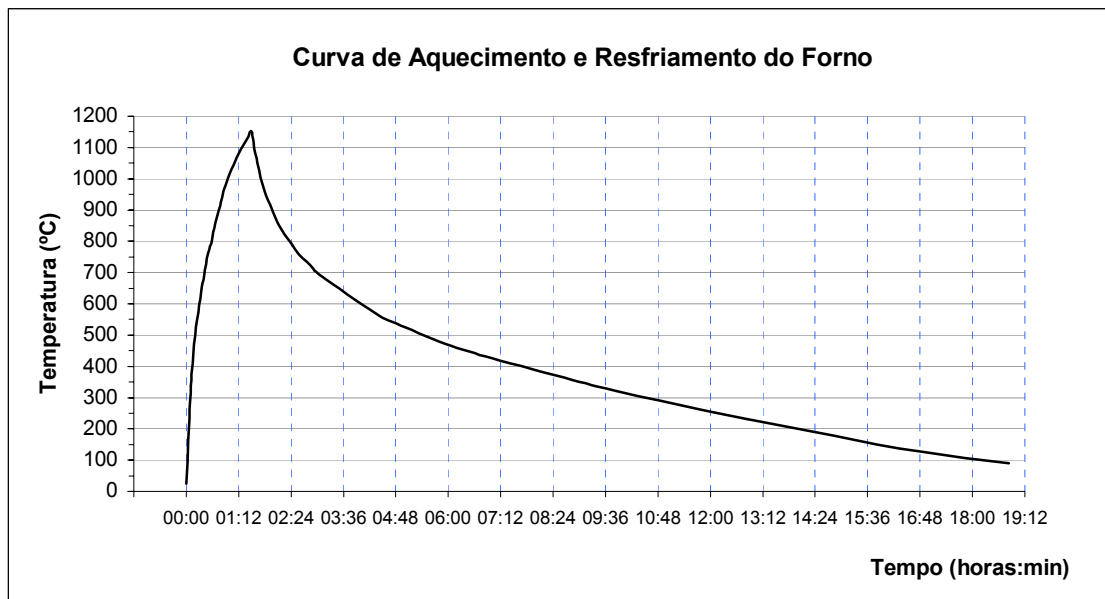


FIGURA 3.2: Curva de aquecimento e resfriamento do forno na faixa de 100 a 1150°C.

A seguir são detalhados os tratamentos térmicos de têmpera e revenido desenvolvidos no trabalho.

3.2.3.1 Têmpera

A têmpera foi aplicada em quatro lotes diferentes de amostras, cada lote contendo um bloco e meio, o qual, separadamente, foi levado ao forno frio para ser aquecido até temperatura de austenitização, que em ordem crescente foram: 950, 1050 e 1150°C, com tempo de encharque igual a 2 horas, sendo em seguida, o material resfriado ao ar a partir das 03 temperaturas de austenitização, e também resfriado dentro do forno para a temperatura de 1050°C. A tabela 3.3 mostra os tempos despendidos no aquecimento e resfriamento para diferentes faixas de temperatura, podendo se observar, por exemplo, o tempo que o material levou para aquecer até atingir a temperatura de austenitização a 950°C e o tempo de resfriamento dentro do forno a partir de 1050°C. Estes intervalos de tempo foram calculados através da figura 3.2.

TABELA 3.3: Tempo de aquecimento e resfriamento do forno para diferentes faixas de temperatura.

| Temperatura inicial (°C) | Temperatura final (°C) | Tempo de T_i p/ T_f^* (min) |
|--------------------------|------------------------|---------------------------------|
| 25 | 600 | 20 |
| 25 | 950 | 50 |
| 950 | 1050 | 15 |
| 950 | 1150 | 40 |
| 1050 | 100 | 16,5 horas |

* T_i e T_f são temperaturas inicial e final, indicadas.

Um terço do lote temperado foi separado para preparação das amostras e subsequente avaliação metalográfica e das propriedades mecânicas. O restante do lote foi dividido em duas partes iguais para tratamento do 1º e 2º revenido.

3.2.3.2 Revenido

As temperaturas do primeiro e segundo revenido foram iguais a 600°C, e foi de acordo com a prática usualmente empregada nas indústrias.

Em ambos os revenidos o procedimento experimental adotado foi o mesmo, sendo as amostras aquecidas a partir da temperatura ambiente até 600°C, permanecendo nesta temperatura por 2 horas, sendo, em seguida, resfriadas ao ar.

O tempo de aquecimento da temperatura ambiente até 600°C também está mostrado na tabela 3.3.

3.2.4 Propriedades Mecânicas

A caracterização mecânica das amostras foi realizada através do ensaio de tração, impacto e microdureza, no estado temperado, após primeiro e segundo revenido. As quantidades de testes realizados para cada ensaio mecânico podem ser observadas na tabela 3.4.

3.2.4.1 Ensaio de tração

Os ensaios de tração foram padronizados conforme a norma ASTM A370-97a [47], sendo utilizada a Máquina Universal de Ensaio – LOS UHP 60. Os corpos de prova empregados na

condição de como temperado, 1º e 2º revenido foram todos usinados com secção transversal circular e com diâmetro interno nominal de 12,5mm. Foi avaliado o limite de escoamento (σ_e), o limite de resistência (σ_r), percentagem de redução de área na secção de ruptura $Z(\%)$ e percentagem de alongamento longitudinal $A(\%)$, com base de medida de 50mm.

3.2.4.2 Ensaio de Impacto

Os ensaios de impacto foram realizados em uma máquina para ensaio de resistência ao impacto, de marca TREBEL e modelo PSW 30/15. Os corpos de prova foram usinados conforme norma ASTM E 23-72 [48] – *Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials*, no formato padrão 10x10x55 mm com entalhe ISO V. Os ensaios foram conduzidos na temperatura de 0°C.

3.2.4.3 Ensaio de Microdureza

Os ensaios de microdureza Vickers foram realizados num microdurômetro SHIMADZU, Modelo HMV-2, sendo o ensaio realizado segundo a norma ASTM E384 – 72 [49]. O objetivo do ensaio de microdureza foi o de determinar uma média da dureza da amostra, ou seja, principalmente da martensita e martensita revenida, e para isto, foi utilizada uma carga de 1,0 Kgf com tempo de impressão de 15 segundos. Conforme tabela 3.4, um total de 20 medidas foi feito para cada tratamento térmico, em uma única amostra polida e atacada previamente com reagente Vilella.

TABELA 3.4: Quadro mostra esquematicamente o número de testes para cada ensaio mecânico realizado.

| Temperatura de Austenitização | Velocidade de Resfriamento | Condição / Material | Ensaio de Tração | Ensaio Impacto Charpy | Microdureza |
|-------------------------------|----------------------------|---------------------|------------------|-----------------------|-------------|
| 950°C | Ao Ar | Temperado | 3 | 3 | 20 |
| | | Após 1º Revenido | 3 | 3 | 20 |
| | | Após 2º Revenido | 3 | 3 | 20 |
| 1050°C | Ao Ar | Temperado | 3 | 3 | 20 |
| | | Após 1º Revenido | 3 | 3 | 20 |
| | | Após 2º Revenido | 3 | 3 | 20 |
| 1050°C | Ao Forno | Temperado | 3 | 3 | 20 |
| | | Após 1º Revenido | 3 | 3 | 20 |
| | | Após 2º Revenido | 3 | 3 | 20 |
| 1150°C | Ao Ar | Temperado | 3 | 3 | 20 |
| | | Após 1º Revenido | 3 | 3 | 20 |
| | | Após 2º Revenido | 3 | 3 | 20 |
| | | Subtotal | 36 | 36 | 240 |

3.2.5 Caracterização Microestrutural

Para cada tratamento térmico realizado, pelo menos, três corpos de prova foram selecionadas para análise microestrutural (tamanho de grão e microestrutura) através de microscópio ótico e eletrônico de varredura (MEV). Foi realizada análise de fratura, nos corpos de prova de impacto, através de MEV. A austenita retida foi avaliada somente em três amostras que foram 2, 2A, 2B. A austenita retida da amostra 2 foi analisada por espectrometria de Mössbauer e difração de raios-X, e da 2A, 2B somente através de difração de raios-X. A seguir são detalhados a caracterização metalográfica e os dois métodos utilizados para avaliação da austenita retida.

3.2.5.1 Caracterização Metalográfica

Para a análise metalográfica, as amostras foram embutidas, posteriormente lixadas com granulometria variando de 120 a 800, e polidas em pasta de diamante com granulometria de 3 e de 1µm. Para revelar a microestrutura foram empregados os reagentes e temperaturas de ataque indicados na tabela 3.5. Estas microestruturas foram analisadas em microscópio ótico Olympus – Modelo BX60M equipado com câmera digital Olympus – Modelo DP11, e eletrônico de varredura PHILLIPS – ModeloXL30, em diversas ampliações.

Os tamanhos dos grãos austeníticos prévios foram determinados através de metalografia quantitativa, por microscopia ótica. Devido ao ataque, para revelar os contornos de grão austenítico prévio, não ter sido muito eficiente, atacando somente algumas e pequenas regiões, os grãos foram contados um a um.

As médias dos diâmetros dos grãos austeníticos, para cada tratamento térmico, foram calculadas através de uma amostragem de 70 grãos, obtida de diversas amostras e regiões.

TABELA 3.5: Reagentes utilizados para revelação das microestruturas.

| Reagente | | Utilização | Tempo de Ataque |
|----------|--|--|---|
| Vilella | 5ml HCl 1g ácido pícrico 100ml de Metanol (95%) | Revela microestrutura da matriz martensítica. | <i>Amostra Temperada</i> 2,5 a 3 minutos Ataque a frio |
| | | | <i>Amostra Revenida</i> 35 a 45 segundos Ataque a frio |
| ----- | 6g ácido pícrico 3ml HCl 100ml éter etílico 100ml de água destilada | Revela contornos de grãos austeníticos (utilizado nas amostras como temperadas). | <i>Amostra Temperada</i> 8 a 10 minutos (ataque a 50°C) |

3.2.5.2 Difração de Raios-X

A difração de Raios-X foi utilizada para verificar a presença de austenita retida, de ordem qualitativa, nas amostras 2, 2A e 2B. O difratômetro empregado foi de marca Philips, modelo X'pert MPD, utilizando radiação de Cu $\text{CuK}\alpha$, monocromador de grafite, tensão de 40KV,

intensidade de corrente no tubo de 30mA. A varredura foi feita num intervalo de $40^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$, com passo de $0,05^\circ$ e um segundo de exposição. A preparação das amostras foi efetuada, de maneira convencional, com lixamento seguido de polimento com pasta de diamante de $1\mu\text{m}$. Porém, deve-se ressaltar o cuidado durante a preparação destas amostras, que utilizaram menor pressão e maior tempo de polimento do que o normalmente empregado, de forma a obter uma superfície mais livre possível de deformação, evitando, assim, a transformação da austenita induzida por deformação.

3.2.5.3 Espectrometria de Mössbauer

A técnica empregada, usando o efeito de Mössbauer, foi o CEMS ou (*Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy*) que fez as contagens de elétrons emitidos pela face da amostra exposta à fonte radioativa de ^{57}Co em matriz Rh. A amostra foi colocada dentro do detector de conversão, o qual é constituído de uma câmara de ionização, preenchida com gás ionizante padrão ($\text{He} + 5\%\text{CH}_4$), com uma janela para a radiação incidente e um fio, mantido a um potencial positivo, próximo à amostra. A amostra antes do tratamento térmico foi usinada nas dimensões de 2,1cm de diâmetro e 1,7mm de espessura, e depois foi efetuado lixamento seguido de polimento com pasta de diamante de $1\mu\text{m}$, com os mesmos cuidados empregados na preparação das amostras usadas na difração de raios-X, para evitar transformação da austenita.

3.2.6 Avaliação Estatística

Os dados coletados nos experimentos foram avaliados estatisticamente através do cálculo de média, desvio padrão e erro padrão. Em alguns casos, devido à pequena quantidade de amostras e também aos valores próximos encontrados, se verificou a diferença entre as médias, através o método t-student, para uma confiança (α) = 98%. Na avaliação estatística dos tamanhos médios de grãos foram determinados os erros padrões para $\alpha = 95\%$.

A descrição desse método se encontra no Anexo A, nas páginas finais desse trabalho.

4. Resultados e Discussão

Para um melhor entendimento dos resultados obtidos neste trabalho, este capítulo foi dividido em 03 etapas. A primeira etapa é referente à apresentação e discussão dos resultados obtidos no ensaio de dilatométrica, enquanto que a segunda e terceira etapa trata dos resultados mecânicos e microestruturais obtidos no tratamento de têmpera e duplo revenido, respectivamente.

Na segunda e terceira etapa, devido à complexidade e quantidade de informações, os resultados obtidos dos diversos ensaios mecânicos realizados (impacto, microdureza, tração) serão discutidos sob duas perspectivas. A primeira será através da análise dos resultados de maneira horizontal, ou seja, os resultados serão discutidos dentro de cada tratamento térmico separadamente. Assim sendo, se adotará na discussão dos resultados a mesma ordem cronológica com que foram realizados os tratamentos, que foi de têmpera seguido de 1º e 2º revenido. Quanto à outra perspectiva, esta consiste na análise dos resultados verticalmente, ou seja, os dados serão analisados entre os tratamentos térmicos, comparando-se os efeitos dos tratamentos posteriores sobre a têmpera.

4.1 PRIMEIRA ETAPA - ENSAIO DE DILATOMETRIA

A figura 4.1 mostra a curva obtida no ensaio de dilatométrica durante o aquecimento à 1250°C seguido de resfriamento. As velocidades de aquecimento utilizadas e as suas respectivas faixas de temperatura estão indicadas na tabela 3.2.

Na figura 4.2 pode-se observar o trecho de aquecimento da curva de 1250°C. Estas curvas são a de dilatação térmica relativa ao comprimento inicial da amostra ($\Delta l/l_0$) em função da temperatura (curva superior), e a sua derivada em relação à temperatura $\left(\partial\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)/\partial T\right)$.

As transformações de fases foram determinadas baseando-se na curva da derivada $\partial\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)/\partial T$, devido a esta ser mais sensível à variação de temperatura do que a curva $\Delta l/l_0$, e, portanto, mais precisa na determinação das temperaturas críticas de transformação.

Desta maneira, nos trechos onde a derivada é constante indica que nenhuma transformação está acontecendo, enquanto que perturbações na derivada mostram que uma nova fase está se formando. Isto porque, a presença de uma nova fase - que possui diferente coeficiente de dilatação térmica em relação a sua fase inicial - altera a variação da dilatação térmica e, assim, o valor da

própria derivada. Para facilitar a interpretação dos resultados obtidos foram traçadas retas nos trechos onde a derivada tem a tendência de ser constante.

Pode-se observar através da figura 4.2, pela curva da derivada, uma oscilação no início do aquecimento, a qual é atribuída às acomodações termomecânicas da amostra e porta-amostra. Com o aumento da temperatura a partir de 80°C há uma estabilização da derivada que permanece constante e com baixas amplitudes até a temperatura de aproximadamente 570°C.

Após a temperatura de 570°C – temperatura em que há um pico da derivada – há um segundo pico em 590°C que antecede o início de uma forte depressão côncava para cima. Desta maneira, estes dois picos delimitam duas regiões bastante distintas, indicando que estas temperaturas, possivelmente, sejam os limites de incerteza do início de transformação da fase alfa-gama, ou seja, o limite inferior e superior de Ac_1 . Estes limites estão indicados na figura 4.2.

O mesmo critério empregado na determinação dos limites de Ac_1 foi utilizado na determinação dos limites de Ac_3 . As temperaturas do limite inferior e superior de Ac_3 , como indicado, foram definidas em 790 e 807°C, respectivamente.

Quanto à temperatura de início de transformação de fase gama para ferrita δ , acreditava-se que esta seria determinada através de aquecimento até a temperatura máxima utilizada no ensaio que foi de 1250°C – temperatura máxima aconselhada, por razões de capacidade do dilatômetro. No entanto, após o limite superior da temperatura crítica de Ac_3 não se observou nenhuma mudança da tendência de reta da deriva, não indicando, portanto, a ocorrência de outra transformação subsequente. De acordo com a literatura [18], nos aços CA6NM, o campo da ferrita δ tende a se estabilizar em temperaturas mais baixas, cerca de 1200°C. Apesar de não se ter determinado a temperatura de transformação γ - δ aquecendo a amostra até 1250°C, pode-se garantir que em todos os tratamentos de têmpera, as amostras foram austenitizadas somente dentro do campo gama., uma vez que Ac_3 foi determinado por volta de 800°C e o campo da ferrita δ se localiza acima de 1250°C.

Quanto à determinação da temperatura de início de transformação da martensita (M_s), esta apenas foi possível devido à alta temperabilidade do aço CA6NM, pois o dilatômetro era desprovido de sistema de refrigeração, sendo os dados coletados com a amostra resfriando lentamente dentro do forno. O tempo médio que levou a amostra para resfriar foi de 4 horas.

No total, foram determinados dois valores de M_s , em função de duas temperaturas de austenitização (1250 e 950°C). Na amostra aquecida até a temperatura de austenitização de 1250°C, obteve-se uma temperatura M_s igual a 248°C (ver figura 4.3), enquanto que, para a temperatura de austenitização de 950°C, M_s foi igual a 245°C (ver figura 4.4). Dessa forma, conclui-se que para este intervalo de temperatura de austenitização não houve nenhuma influência

significativa na temperatura Ms. Além disto, como Ms para temperatura de 1250°C é ligeiramente superior, comparada com o Ms para temperatura de 950°C, acredita-se que este desvio de temperatura entre os Ms (248-245°C) seja proveniente de imprecisão operacional ou de medição do dilatômetro, isto porque, se esperava que Ms (1250°C) fosse inferior a Ms (950°C), uma vez que à 1250°C há uma maior dissolução dos carbonetos na austenita, o que aumenta potencialmente os teores de elementos de liga em solução capazes de abaixar Ms [25].

Para a amostra austenitizada a 1250°C, a temperatura final de transformação da martensita (Mf) foi determinada utilizando-se os mesmos critérios empregados na determinação da temperatura Ms, sendo que o valor de Mf obtido foi de 90°C. Este valor se aproxima bastante do valor de Mf calculado através da equação $Mf = Ms - 150^\circ\text{C}$ usada para os aços AIMM [17], que resulta em $Mf = 98^\circ\text{C}$. Porém, quanto ao Mf da amostra austenitizada a 950°C não foi possível a sua determinação, decorrente de falhas na medição. Portanto, Mf (950°C) foi determinada através da equação ($Mf = Ms - 150^\circ\text{C}$) que, como visto anteriormente, se mostrou condizente com a amostra resfriada a partir de 1250°C. O valor calculado de Ms (950°C) está indicado na figura 4.4.

É importante notar que, diferentemente dos resultados de Ac1 e Ac3, os quais foram determinados os seus respectivos limites inferiores e superiores, os resultados de Ms apresentam somente um único valor de temperatura. Isto é consequência do intervalo de incerteza aumentar com o aumento da curvatura da curva ($\Delta l/l_0$) [50]. Deste modo, a temperatura Ms, apesar de apresentar uma faixa de incerteza, esta é bastante pequena, devido à pequena curvatura ($\Delta l/l_0$). Por isto, considerou-se apenas um valor de temperatura para Ms.

Através da tabela 4.1, pode-se comparar os resultados obtidos neste trabalho, referentes às temperaturas Ac1, Ac3, Ms e Mf, com os de outros pesquisadores. Quanto às temperaturas Ac1 e Ac3, pode-se perceber que, apesar dos resultados aqui obtidos serem diferentes dos da literatura, estes estão condizentes com os outros apresentados, pois seguem uma mesma tendência em relação à variação da composição química, principalmente quanto ao teor de níquel. Como comentado anteriormente na página 10, pequenas variações dos teores de níquel afetam bastante na temperatura de eutetóide, podendo também ser observado na tabela 4.1.

Segundo Gooch [4], para os aços CA6NM, não parece haver ainda equações confiáveis que relacione Ac1 com a composição química.

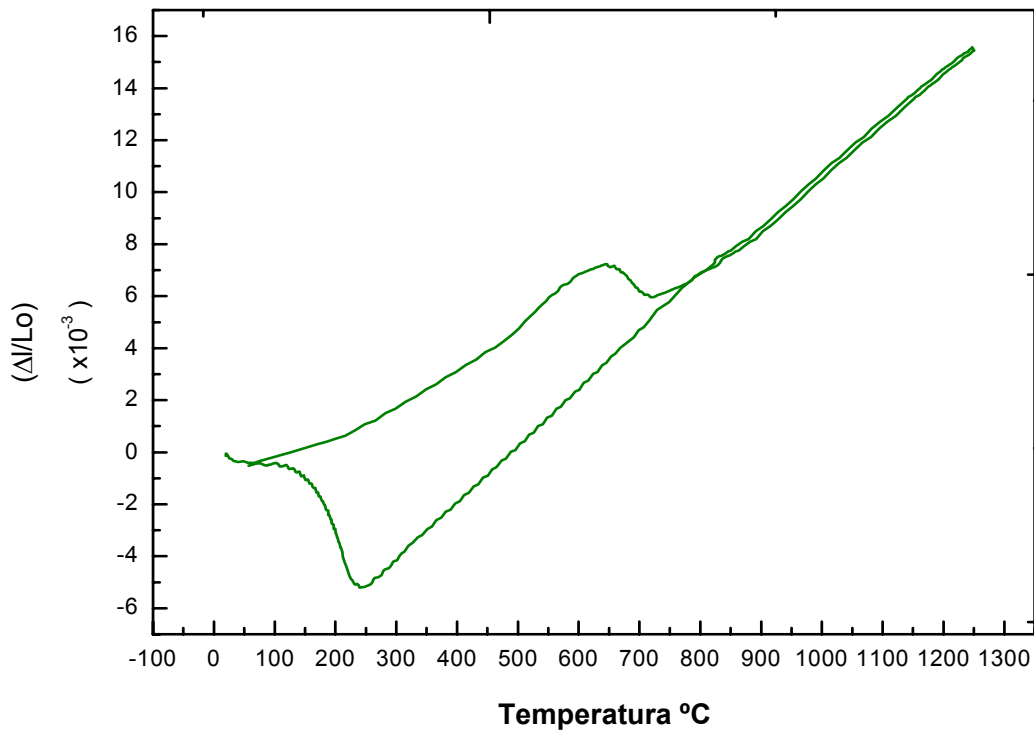


FIGURA 4.1: A figura 4.1 mostra a curva obtida no ensaio de dilatometria durante o aquecimento à 1250°C seguido de resfriamento.

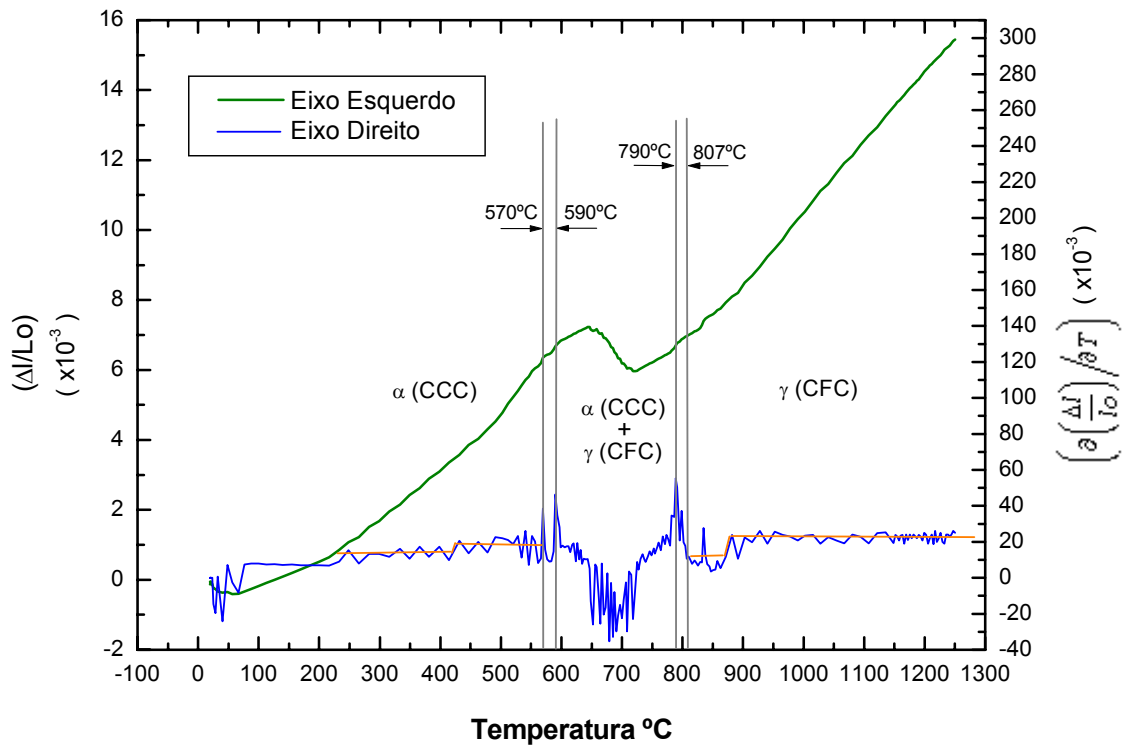


FIGURA 4.2: Curvas de dilatometria da amostra aquecida a 1250°C, sendo calculado os limites de Ac1 e Ac3. Quanto a temperatura de transformação de γ - δ esta não foi determinada após aquecimento até 1250°C.

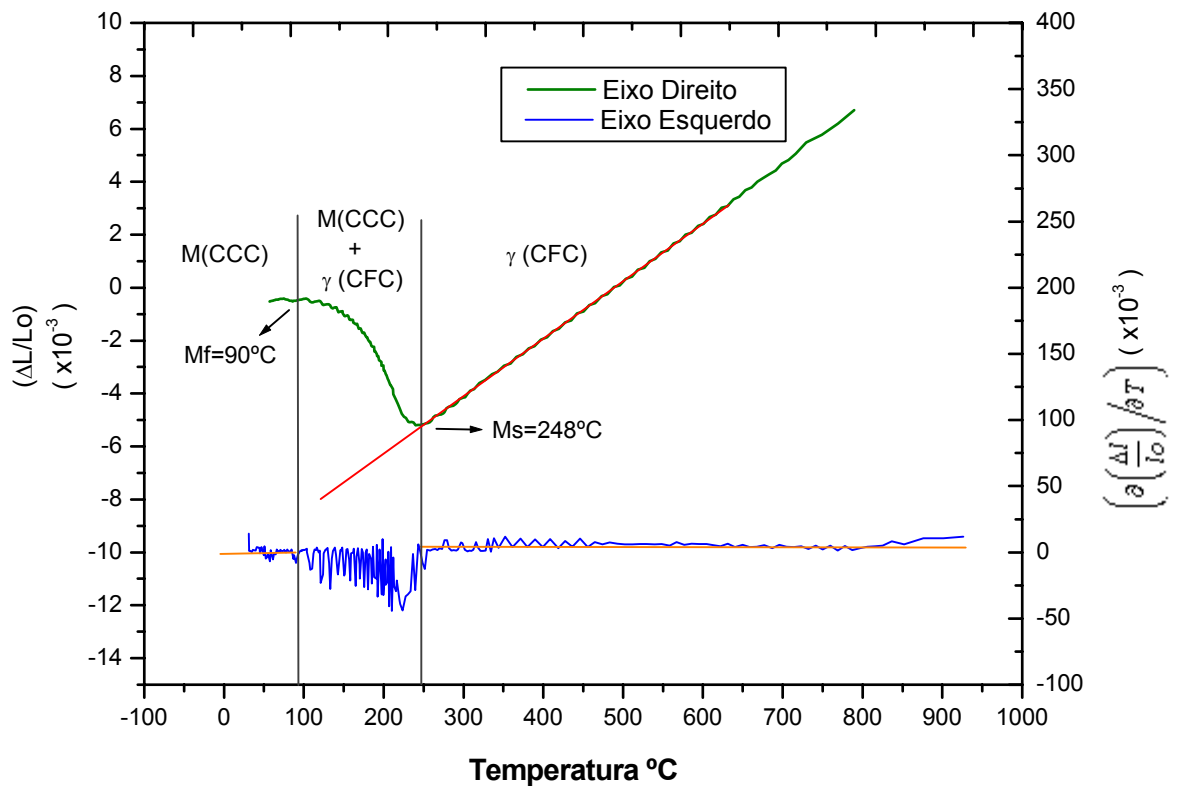


FIGURA 4.3: Curvas de dilatometria da amostra aquecida a 1250°C e resfriada lentamente dentro do forno, indicando as temperaturas de transformações M_s e M_f .

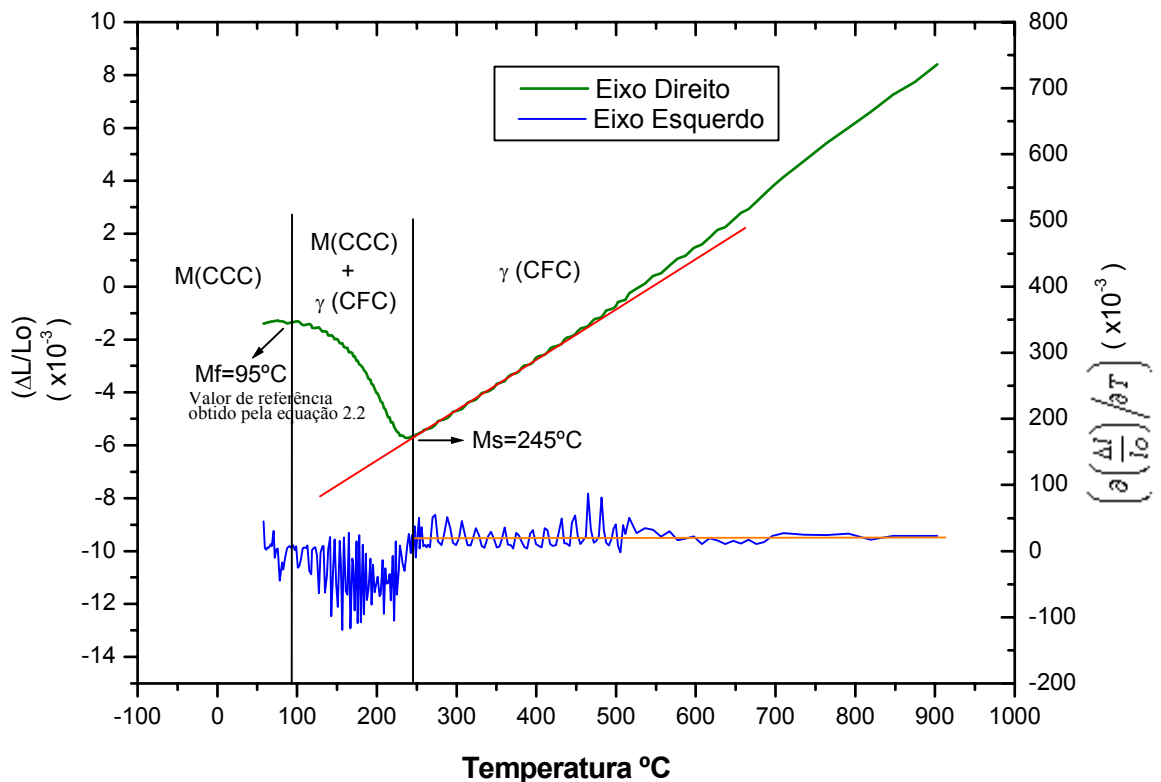


FIGURA 4.4: Curvas de dilatometria da amostra aquecida a 950°C e resfriada lentamente dentro do forno, indicando as temperaturas de transformações M_s e M_f .

TABELA 4.1: Comparação de valores de Ac1, Ac3, Ms e Mf encontrados por outros pesquisadores.

| Referência Bibliográfica | Identificação do Aço - Composição Química | Ac1 (°C) | Ac3 (°C) | Ms (°C) | Mf (°C) |
|--------------------------|--|----------|----------|---------|---------|
| Deste trabalho | 0,055C/0,58Si/0,52Mn/12,6Cr/4,74Ni/0,51Mo | 580* | 800* | 245* | 95* |
| [17] | Aplicada a eq. 2.1 e 2.2 (pp11) no cálculo de Ms e Mf. Composição química é a mesma da linha anterior. | -- | -- | 194 | 44 |
| [1] | 13,0Cr/4,0Ni | | | 280 | 30 |
| [3] | 0,042C/0,80Si/0,48Mn/11,9Cr/3,52Ni/0,55Mo | 550 | 820 | 275 | 100 |
| [51] | 13,0Cr/4,5Ni | -- | -- | 225 | 75 |
| [26] | 0,04C/0,35Si/0,67Mn/12,3Cr/1,0Ni/0,155Mo | 760 | 870 | 350 | -- |
| [26] | 0,04C/0,45Si/0,77Mn/12,0Cr/3,76Ni/0,16Mo | 590 | 840 | 250 | -- |
| [26] | 0,04C/0,36Si/0,66Mn/12,5Cr/6,0Ni/0,17Mo | 550 | 780 | 190 | -- |

* Valores médios calculados com os dados coletados neste trabalho.

Na tabela 4.1 pode-se observar que os valores de Ms e Mf, calculado através da equação empírica 2.1 e 2.2 (pp 11), divergem dos valores encontrados experimentalmente neste trabalho. A composição química utilizada nestas equações, que resultaram nos valores Ms = 194°C e Mf = 44°C, é a do aço CA6NM estudado (tabela 3.1 (pp51)).

Segundo a norma ASTM A743-93, o resfriamento durante a têmpera do aço CA6NM deve ser realizado a uma temperatura abaixo de 95°C, o que coincide com a temperatura Mf obtido neste trabalho.

ANÁLISE HORIZONTAL

Dentro da análise horizontal dos resultados serão, primeiramente, apresentadas as microestruturas, os valores das propriedades mecânicas com suas respectivas análises estatísticas e, em seguida, serão discutidos os efeitos da microestrutura sobre as propriedades mecânicas. Desta maneira, analisar-se-á o efeito da microestrutura de um modo mais amplo, levando-se em consideração, não somente, cada parâmetro das propriedades mecânicas isoladamente, mas seus efeitos conjugados.

4.2 SEGUNDA ETAPA – TRATAMENTO TÉRMICO DE TÊMPERA

4.2.1 Microestrutura

As figuras 4.5 a 4.8 mostram as microestruturas das amostras 1 a 4, respectivamente. Como se pode observar, estas microestruturas são típicas de martensita em ripas, e embora não sejam possíveis quantificar nem as ripas da martensita (a espessura e o comprimento), nem os seus

blocos e pacotes, que são parâmetros importantes que influenciam nas propriedades mecânicas, pode-se perceber que as ripas de martensita do material temperado a partir de 1150°C (amostra 4) são maiores e mais grosseiros quando comparadas com os demais materiais que tiveram mais baixas temperaturas de austenitização.

As figuras 4.9 e 4.10 mostram as ripas de martensita com um maior aumento das amostras 2 e 3, respectivamente. Estas micrografias foram obtidas através do microscópio eletrônico de varredura (MEV).

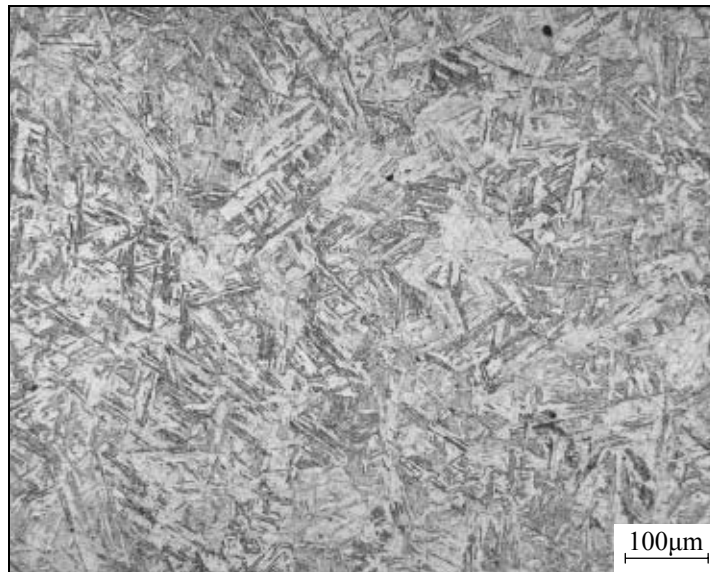


FIGURA 4.5: Micrografia obtida após têmpera a partir de 950°C (amostra 1). Ataque: Vilella.

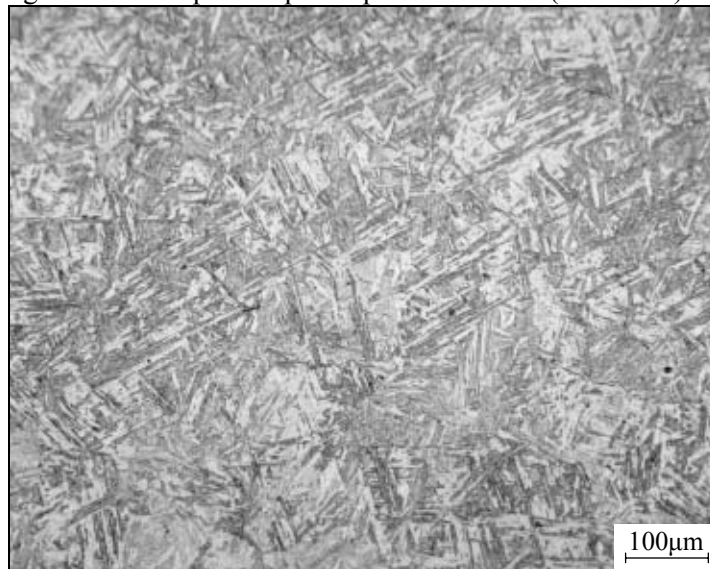


FIGURA 4.6: Micrografia obtida após têmpera a partir de 1050°C (amostra 2). Ataque: Vilella.

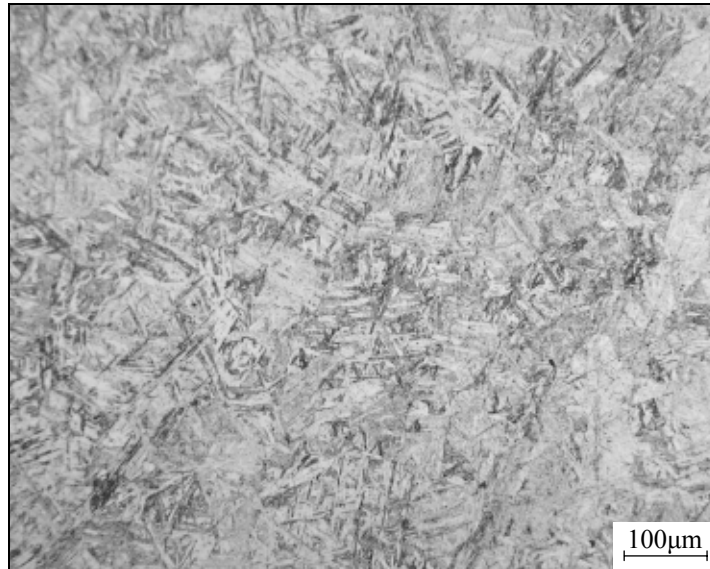


FIGURA 4.7: Micrografia obtida após têmpera a partir de 1050°C, resfriado no forno (amostra 3). Vilella

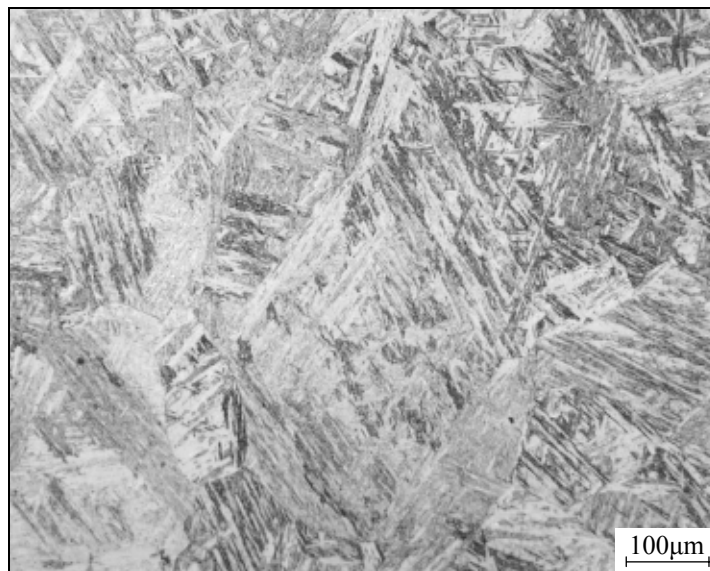


FIGURA 4.8: Micrografia obtida após têmpera a partir de 1150°C (amostra 4). Ataque: Vilella.

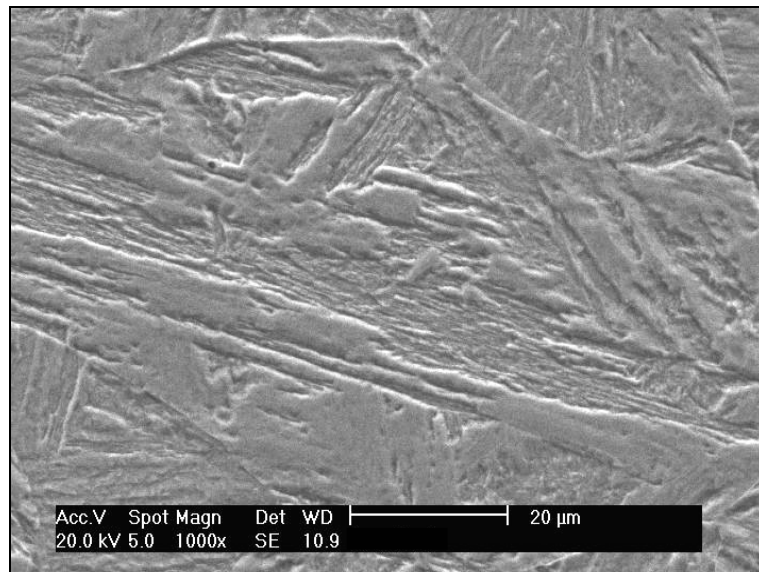


FIGURA 4.9: Micrografia obtida após têmpera a partir de 1050°C (amostra 2). Ataque: Vilella.

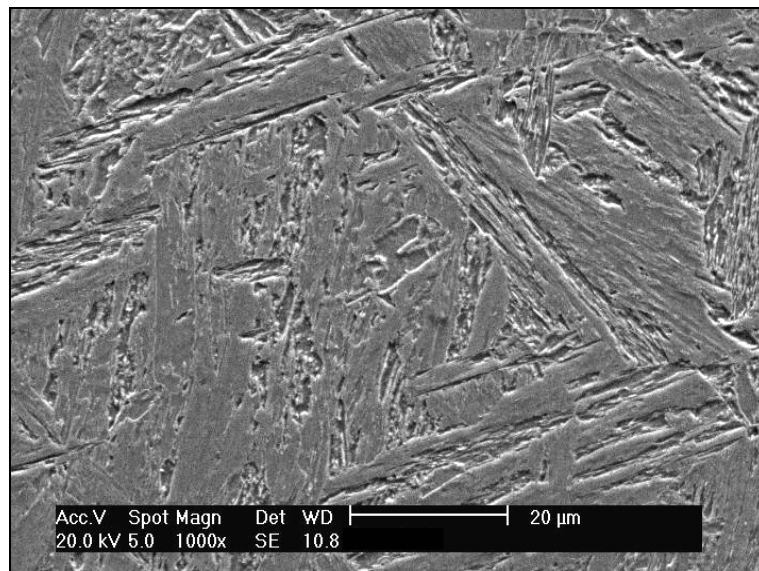


FIGURA 4.10: Micrografia obtida após têmpera a partir de 1050°C, resfriado no forno (amostra 3). Vilella.

4.2.1.1 Tamanho de Grão da Austenita Prévia

As figuras 4.11 a 4.14 mostram os contornos de grãos austeníticos prévios das amostras 1 a 4, respectivamente. A tabela 4.2 mostra os valores dos diâmetros médios medidos dos grãos austeníticos com seus respectivos erros padrões e desvios padrões, referente a cada tratamento térmico. Como se pode observar, o valor médio do tamanho de grão aumentou com o aumento da temperatura de austenitização, atingindo um valor médio de 105,2 µm para a temperatura de 1150°C (amostra 4). É importante ressaltar que devido às dificuldades em se fazer às medições dos tamanhos de grãos - decorrente de poucos grãos serem revelados no ataque químico, conforme

mencionado anteriormente -, esta análise estatística apresentada é semiquantitativa, mostrando mais uma tendência dos valores médios dos tamanhos dos grãos do que valores estatísticos representativos finais [59].

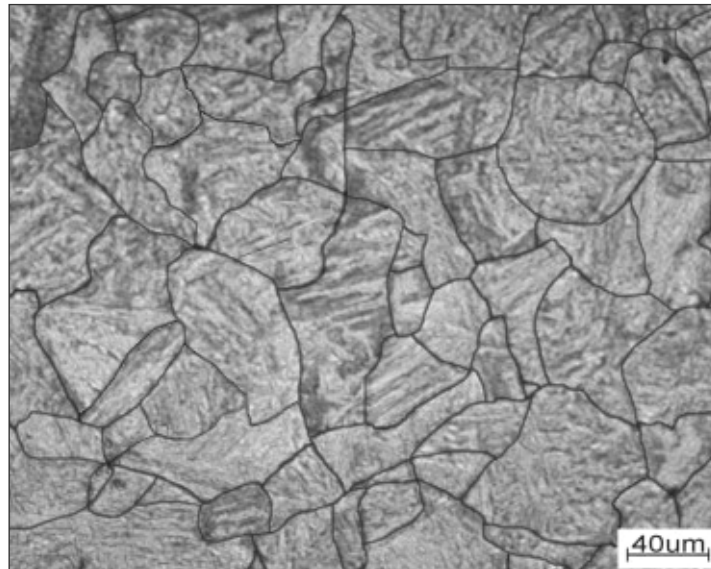


FIGURA 4.11: Micrografia obtida após têmpera a partir de 950°C (amostra 1) mostrando os contornos de grãos da austenita prévia. Ataque: ver tabela 3.5 (pp57).

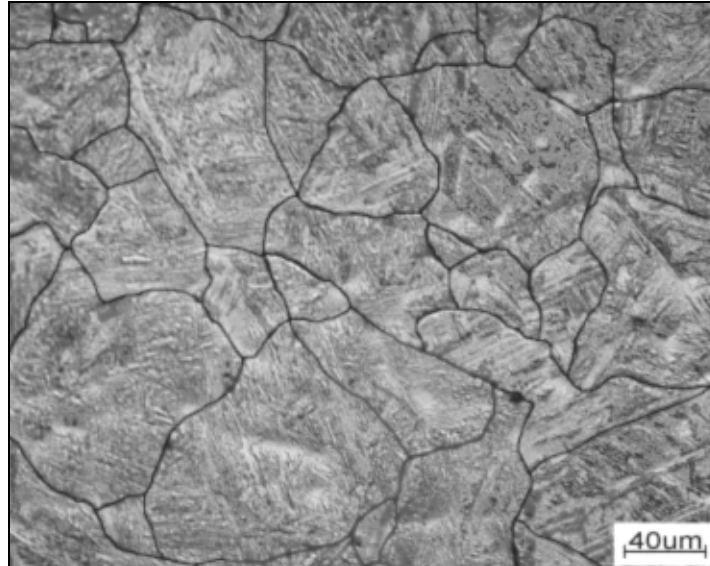


FIGURA 4.12: Micrografia obtida após têmpera a partir de 1050°C (amostra 2) mostrando os contornos de grãos da austenita prévia. Ataque: ver tabela 3.5 (pp57).

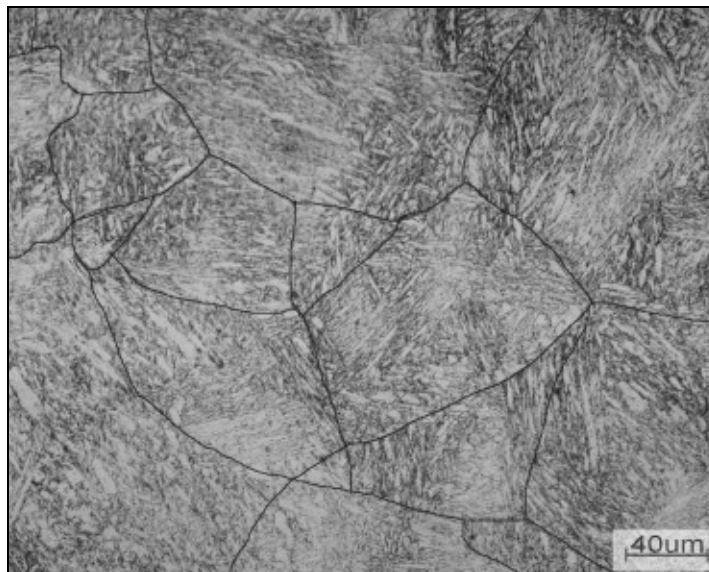


FIGURA 4.13: Micrografia obtida após têmpera a partir de 1150°C (amostra 3) mostrando os contornos de grãos da austenita prévia. Ataque: ver tabela 3.5 (pp57).

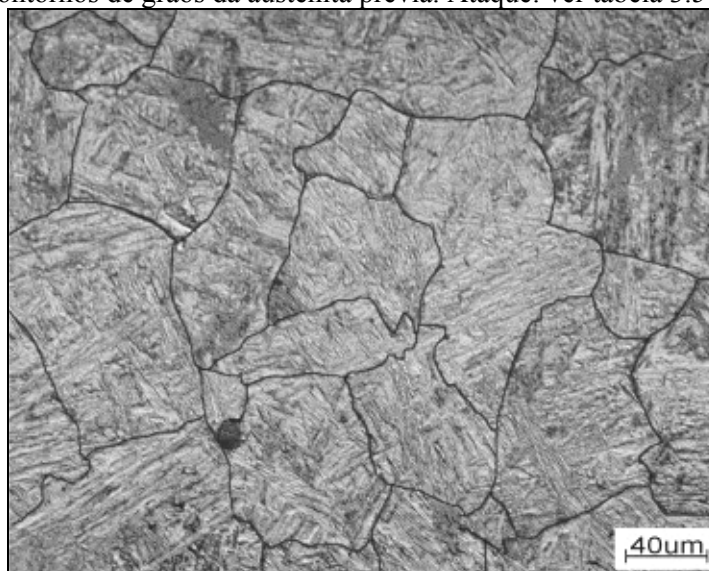


FIGURA 4.14: Micrografia obtida após têmpera a partir de 1050°C com resfriamento no forno (amostra 4) mostrando os contornos de grãos da austenita prévia. Ataque: ver tabela 3.5 (pp57).

TABELA 4.2: Tamanho dos grãos austeníticos prévios para as amostras dos diferentes tratamentos térmicos.

| Tratamento Térmico | Diâmetro Médio* (μm) | Desvio Padrão (μm) |
|--------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| Amostra 1 | 47 \pm 14 | 60 |
| Amostra 2 | 63 \pm 15 | 64 |
| Amostra 3 | 66 \pm 12 | 54 |
| Amostra 4 | 105 \pm 22 | 93 |

* o número mais a direita corresponde ao erro padrão para um $\alpha = 95\%$.

4.2.1.2 Fratura

As figuras 4.15 e 4.16 mostram as fractografias obtidas a partir das superfícies fraturadas dos corpos de prova do ensaio de impacto, das amostras 2 e 3, respectivamente. Pôde-se perceber a presença de dois micromecanismos de fratura: a dúctil e a frágil.

Em relação a todas as amostras (1 a 4), pode-se afirmar, comparativamente, que todas apresentaram fraturas dúcteis e frágeis, numa proporção (grosseiramente aproximada) de 90% dúcteis e 10% frágeis. A figura 4.15 mostra uma região que sofreu fratura por clivagem, numa área localizada próximo ao entalhe do corpo de prova Charpy. Pode-se notar também a presença de alvéolos (*dimples*), característica de fratura dúctil. Os alvéolos se formam e coalescem ao redor de precipitados e/ou inclusões [52], como as observadas na figura 4.17. Através da figura 4.16, também se pode observar a presença de alvéolos, e uma pequena área central que apresentou uma fratura por clivagem.

Como se pode observar pelas fractografias, as fraturas foram intragranular, não havendo nenhum indício de fragilização intergranular.

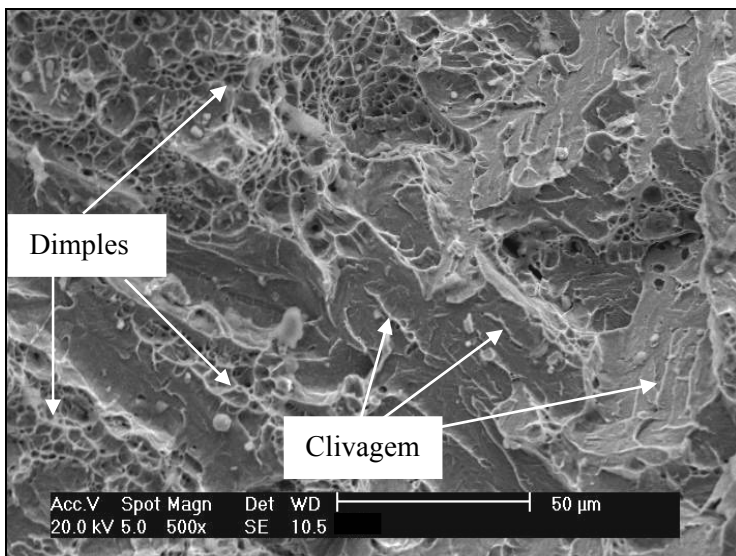


FIGURA 4.15: Fractografia da superfície do corpo de prova Charpy da amostra 2 (1050°C/ar) obtida por MEV.

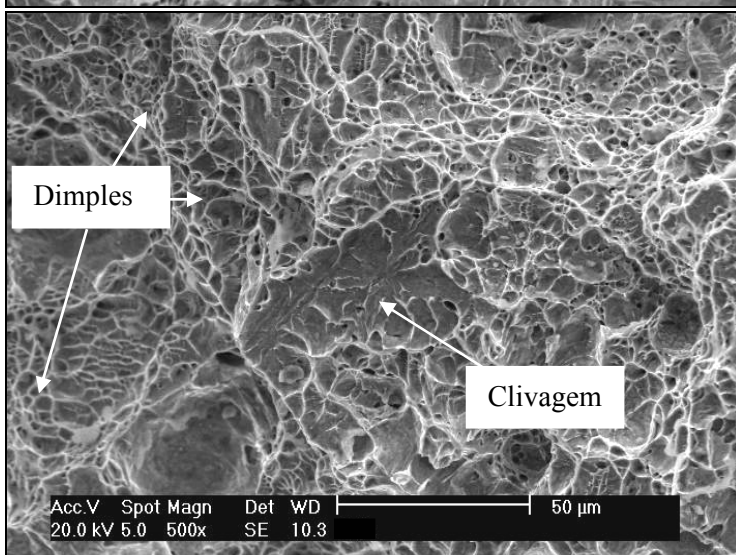


FIGURA 4.16: Fractografia da superfície do corpo de prova Charpy da amostra 3 (1050°C/forno) obtida por MEV.

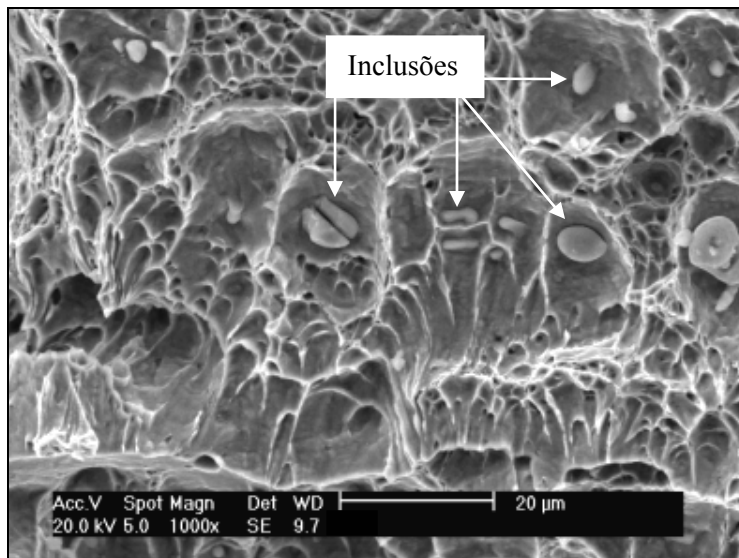


FIGURA 4.17: Fractografia da superfície do corpo de prova Charpy da amostra 2 (1050º/ar) obtida por MEV. As setas indicam as inclusões localizadas dentro dos alvéolos.

4.2.1.3 Detecção de Austenita Retida

A austenita retida da amostra 2 foi analisada por espectrometria de Mössbauer - pela técnica de contagem de elétrons retroespalhados (CEMS) - e por difração de raios-X, sendo os resultados apresentados nas figuras 4.18 e 4.19, respectivamente.

Apesar de que através da espectrometria de Mössbauer seja possível distinguir diferenças entre fases, mesmo em pequenas porcentagens, a figura 4.18 mostra que não há presença de austenita, sendo observado apenas os campos hiperfinos associados com a ferrita. A precisão para detecção de austenita é cerca de 1% [18].

Quanto à técnica de difração de raios-X (XRD), como se pode observar pela figura 4.19, apenas os planos da fase da ferrita foram difratados, não havendo nenhuma evidência de austenita na amostra.

Comparando-se as duas técnicas (CEMS e XRD), segundo Mijovilovich e al, em seu trabalho sobre detecção de austenita retida em aços contendo múltiplas fases [43], ambas as técnicas podem causar fortes desvios do valor real de austenita contida no material, sempre com a tendência em detectá-la numa menor quantidade do que a existente. Estes desvios se devem por razões, tais como: peculiaridades intrínsecas de cada técnica, preparação da amostra (e.g. tipo de polimento) e a sua microestrutura (e.g. textura da microestrutura e interação entre as fases presentes).

Através da técnica da CEMS, apenas a superfície é analisada, atingindo uma profundidade máxima de 10-100nm, de maneira que, apesar da textura e a cristalinidade do material não

influenciarem na contagem da austenita, a superfície da amostra, quando polida mecanicamente é sujeita a grande deformação plástica, induzindo a austenita retida a se transformar por deformação. Desta forma, tendo-se em vista que o procedimento de preparação das amostras utilizada neste trabalho foi o de polimento mecânico, pode-se sugerir que mesmo que houvesse pequena quantidade de austenita, esta se reduziu a níveis inferiores a 1%, impossibilitando sua detecção.

A difração de raios-X é influenciada principalmente pela textura do material e, no caso da martensita que apresenta alta textura (comparada, por exemplo, com o material esferoidizado), esta ocasiona uma redução da quantidade de austenita medida.

Em todo caso, acredita-se que mesmo que houvesse austenita retida no material temperado, estas são em quantidades bastante pequenas, de modo que, se assumiu a inexistência de austenita na amostra analisada.

Este resultado está de acordo com a previsão de Crawford [1] que considera que nos CA6NM, após têmpera, a microestrutura consiste essencialmente de 100% martensita. Sendo que há uma tendência maior de retenção de austenita nas ligas de mesma composição base dos CA6NM, porém, com teor de cromo entre 15 e 17%. Isto se deve basicamente ao fato que, com o aumento do teor de cromo, diminui-se a temperatura M_f (aproximando-a da temperatura ambiente), tornando, assim, a transformação completa da austenita em martensita mais difícil.

Conforme será visto no item 4.2.3.1.1, a quantidade de austenita retida pode ser afetada pela temperatura de austenitização, uma vez que esta influencia em M_f e no tamanho de grão austenítico. Tendo-se em vista que os valores de M_f não foram influenciados para as diferentes temperaturas de austenitização (950 e 1250°C) (ver tabela 4.5), e que os valores médios dos tamanhos de grão - para todas as amostras temperadas - tiveram uma pequena variação (ver tabela 4.2), acredita-se que a quantidade de austenita permaneceu constante com a variação da temperatura de austenitização. Deste modo, da mesma maneira que não se verificou a presença de austenita na amostra (2) analisada, possivelmente, as outras amostras também não a tenham.

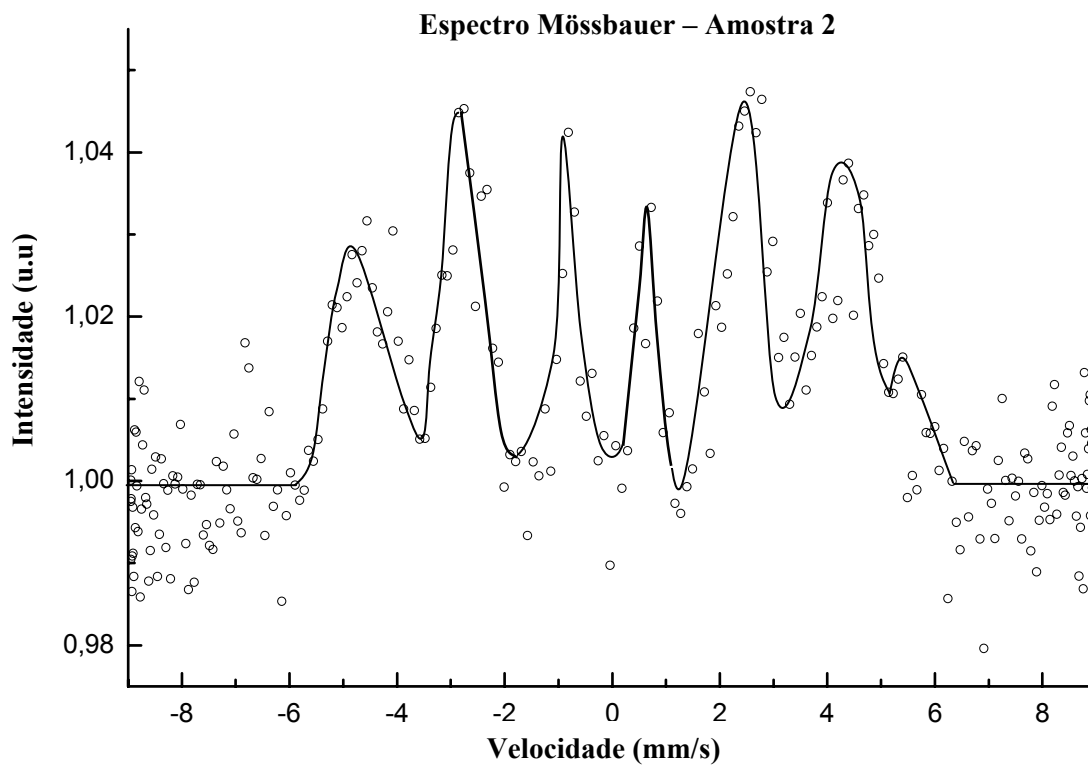


FIGURA 4.18: Espectro resultante de análise por espectrometria Mössbauer (CEMS) da amostra 2.

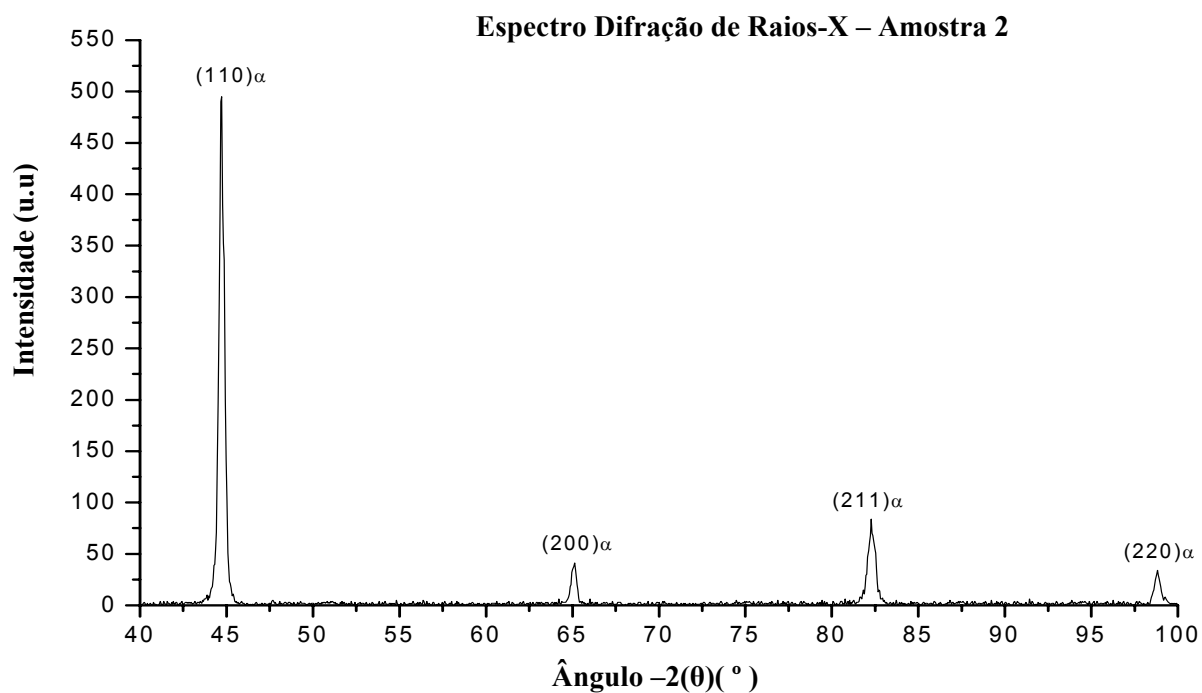


FIGURA 4.19: Espectro resultante de análise por difração de raios-x na amostra 2.

4.2.2 Propriedades Mecânicas

Os resultados apresentados a seguir estão expostos em módulos que são compostos por dois gráficos e uma tabela (figura 4.20). O gráfico menor, localizado acima da tabela, contém as médias das amostras tratadas termicamente com seus respectivos desvios padrões. A tabela fornece os dados discretos dos resultados obtidos, assim como, as médias, os desvios padrões e o *t de student*. O *t de student*, neste caso, é referente à diferença entre as médias das amostras, que foram comparadas duas a duas, e calculadas para uma confiança de 98%. Nos casos onde o ensaio consistiu de 03 repetições, o valor de *t de student* é de 3,74, tendo-se em vista que o grau de liberdade é 04. No teste de microdureza, que consistiu de 20 repetições por amostra o valor de *t de student* é de 2,43, pois o grau de liberdade é 18. Os valores absolutos de *t de student* apresentados na tabela, podem ser visualizados no gráfico maior. O valor de *t de student* limite, ou seja, igual a 3,74 ou 2,43 está mostrado neste gráfico, assim como, semi-retas que indicam quais as amostras que estão sendo comparadas. Informações mais detalhadas sobre a avaliação estatística adotada neste trabalho estão no Anexo A.

Através das figuras 4.20 a 4.25, pode-se observar os resultados obtidos no ensaio de impacto, o limite de escoamento, a microdureza, o limite de resistência, o alongamento longitudinal e a redução de área na secção de ruptura, das amostras 1 a 4, respectivamente.

Como se pode observar pela figura 4.20, a maior média de energia absorvida de impacto foi para a amostra 4 (33,6 J), apresentando uma diferença significativa em relação às amostras 2 e 3. Apesar da diferença entre as médias das amostras 2 e 4 (U2-U4) não ser significativa para uma confiança de 98%, pois está abaixo do limite para *t de student* = 3,74, esta se localiza bem próxima deste limite. Ao mesmo tempo, as semi-retas localizadas abaixo da semi-reta (U2-U4) estão bem distantes desta última, indicando que (U2-U4) é significativo quando analisado todo o conjunto. Analisando-se os desvios padrões, verifica-se que a amostra 1 é a que apresenta maior dispersão dos resultados, enquanto que para as outras amostras os valores dos desvios padrões são menores e semelhantes.

Nas figuras 4.21 e 4.23 pode-se perceber que os valores do limite de escoamento e de resistência, para os diversos tratamentos de têmpera, são muito próximos e que a diferença entre as médias destes não é significativa.

A microdureza em Vickers das amostras temperadas, pode ser observada na figura 4.21, podendo-se destacar que somente houve diferença entre as médias das amostras 1 e 3 (U3-U1), sendo que as outras médias, estaticamente ($\alpha=98\%$), são iguais. Nota-se, também, que o desvio

padrão de todas as amostras comportaram-se de maneira parecida, com amplitude média de cerca de 15 Vickers.

Nas figuras 4.24 e 4.25 pode-se notar que o alongamento longitudinal e a redução de área na estrição se comportaram de maneira muito semelhante, tanto no aspecto da tendência dos desvios padrões, que se mostra maior na amostra 1 e menor na amostra 2, quanto da inexistência de diferença entre as médias para todas as amostras.

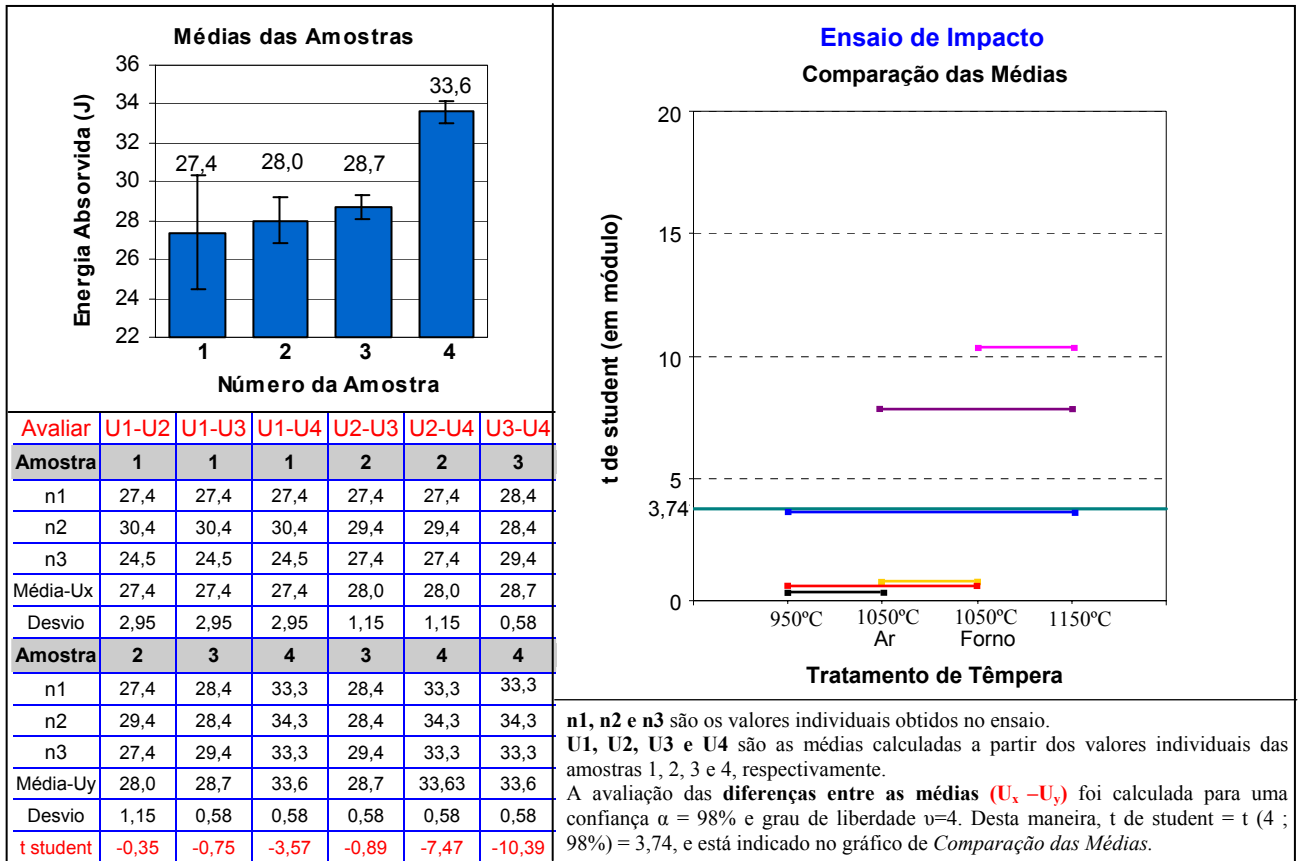


FIGURA 4.20: Resultados obtidos no ensaio de impacto, comparando os diversos tratamentos de têmpera.

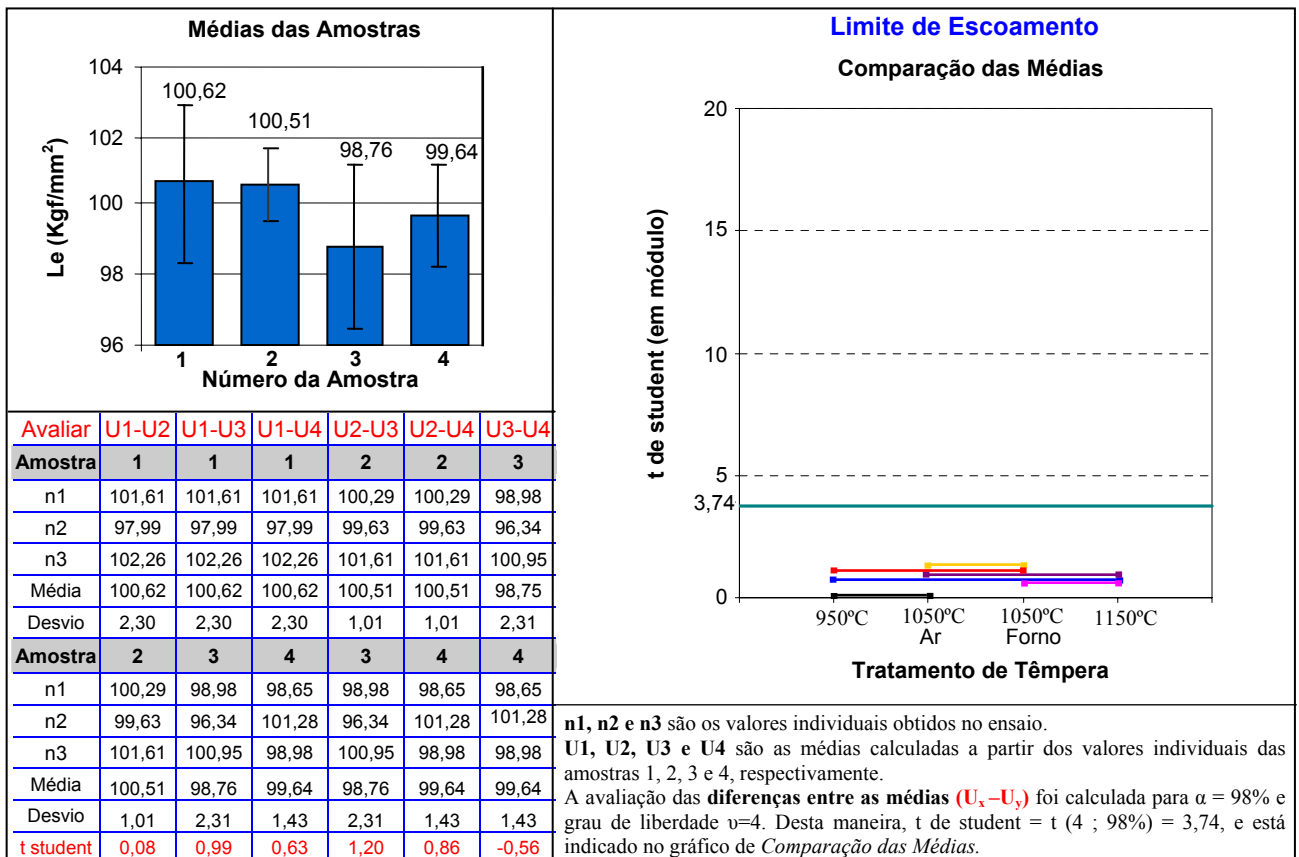


FIGURA 4.21: Resultados obtidos do limite de escoamento, comparando os diversos tratamentos de têmpera.

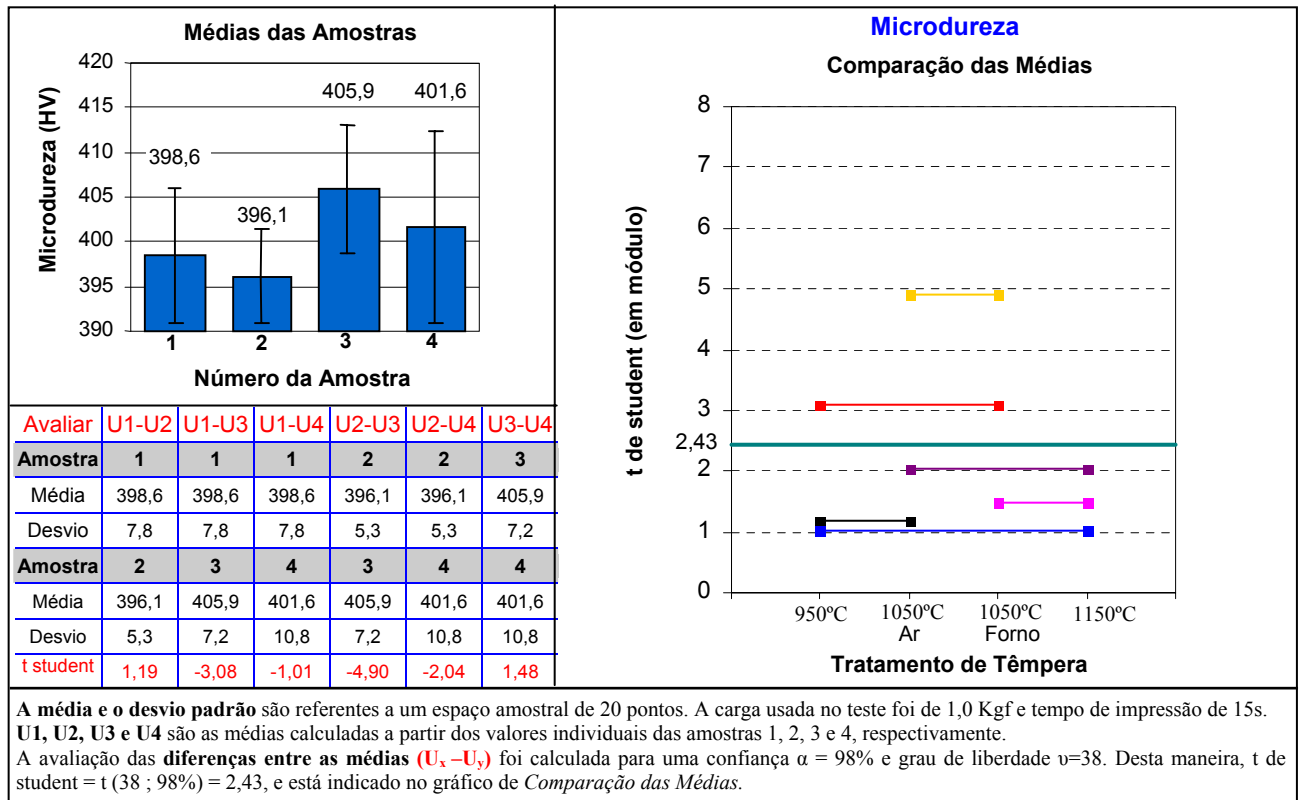


FIGURA 4.22: Resultados obtidos da microdureza (Vickers), comparando os diversos tratamentos de têmpera.

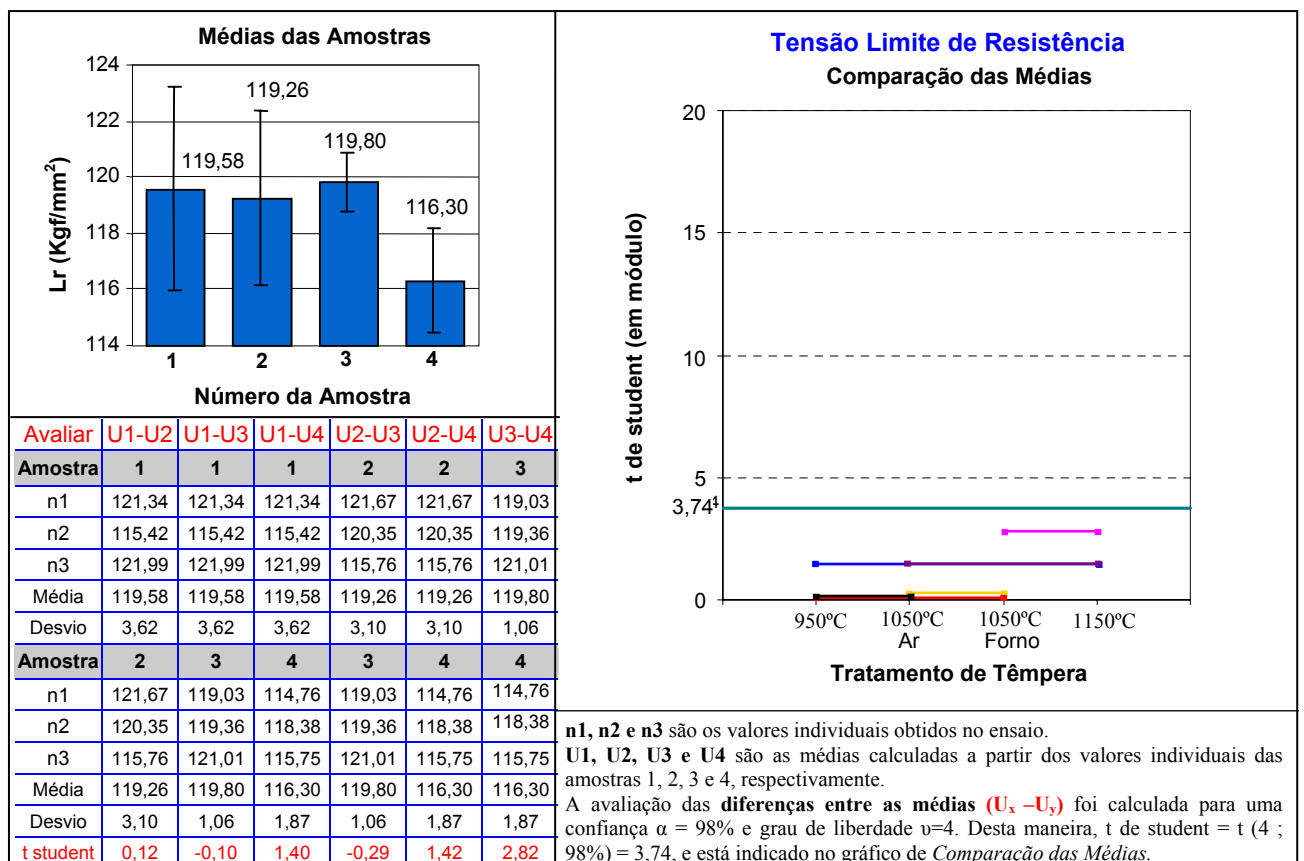


FIGURA 4.23: Resultados obtidos do limite de resistência, comparando os diversos tratamentos de têmpera.

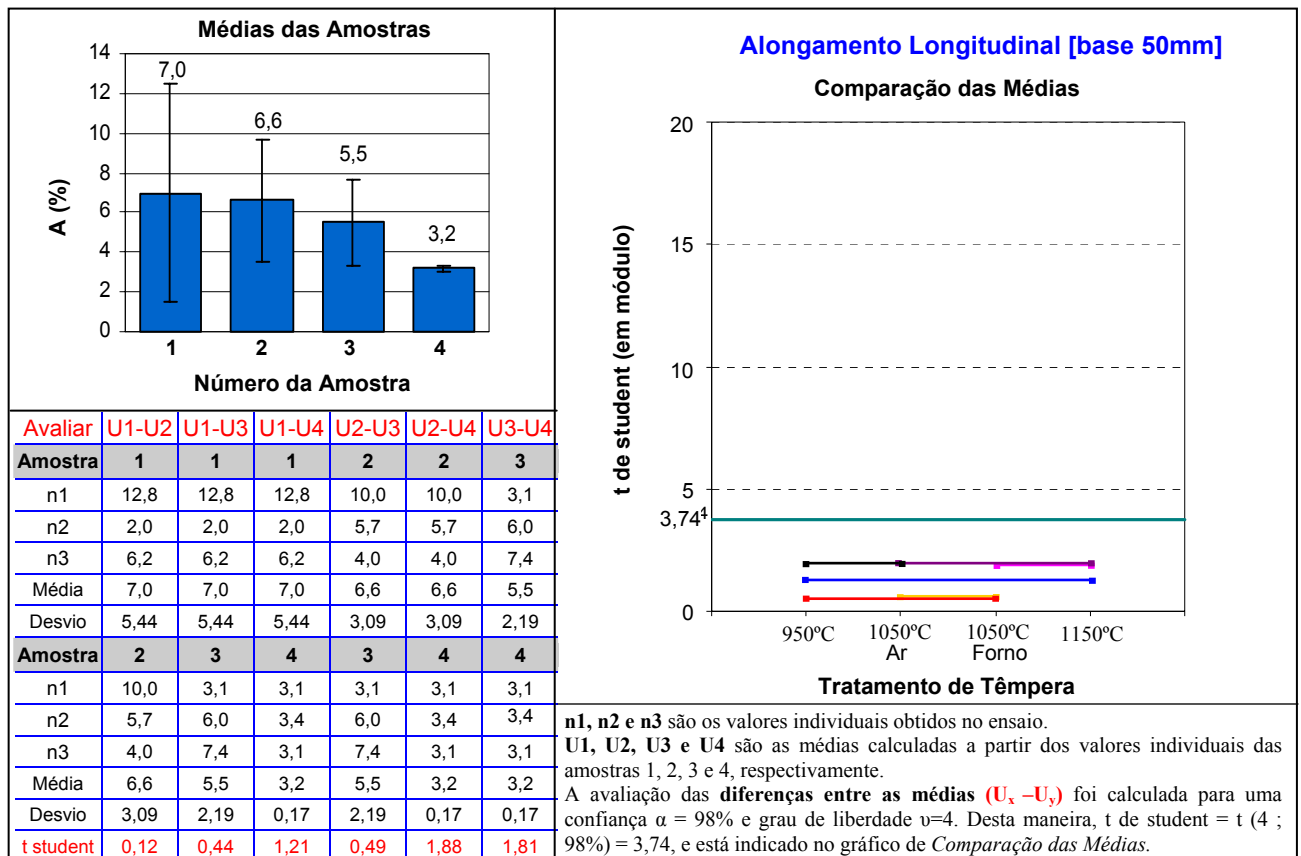


FIGURA 4.24: Resultados obtidos do alongamento longitudinal para os diversos tratamentos de têmpera.

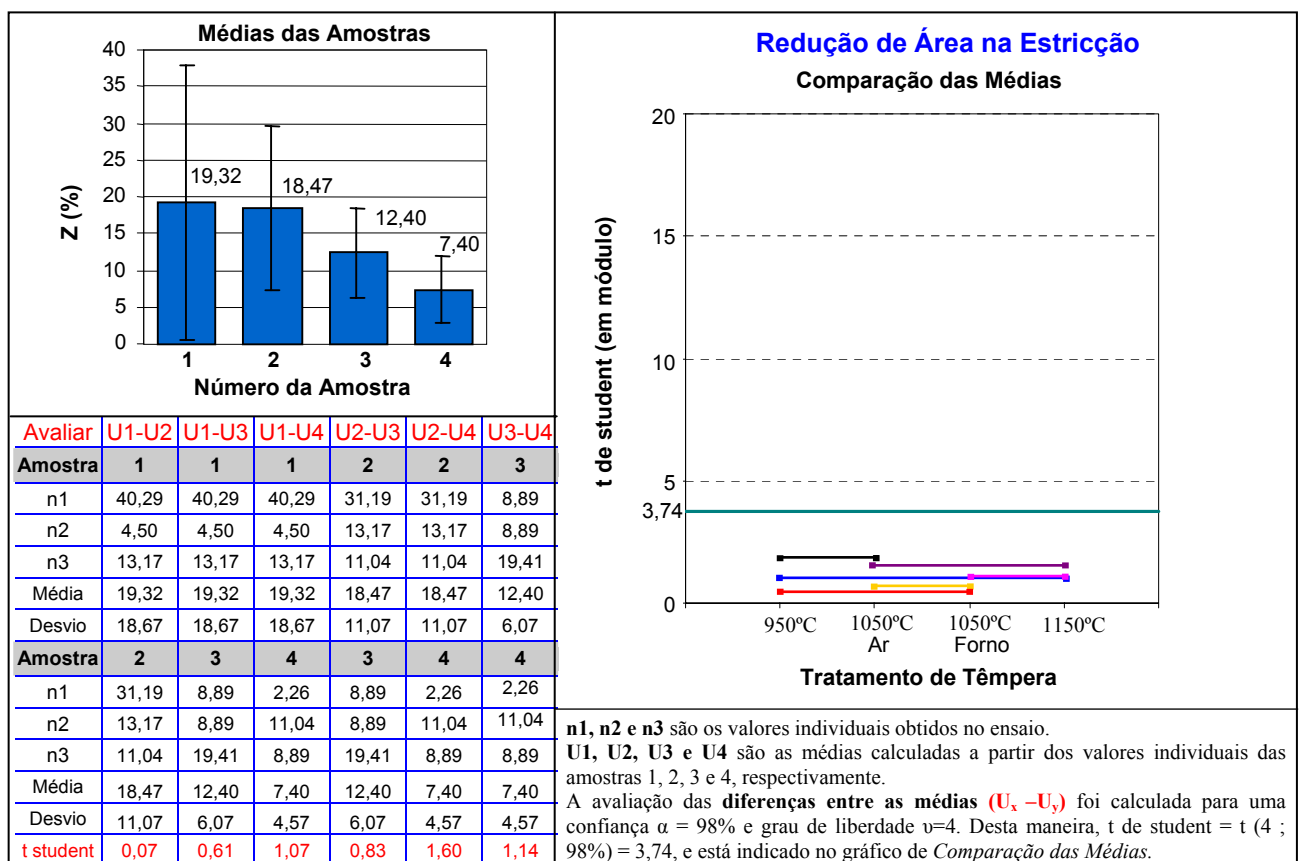


FIGURA 4.25: Resultados obtidos da redução de área na estricção para os diversos tratamentos de têmpera.

4.2.3 Propriedades Mecânicas X Microestrutura

A seguir serão discutidos os resultados obtidos referentes ao tratamento de têmpera, relacionando as propriedades mecânicas com as microestruturas. Levando-se em consideração os parâmetros analisados (microestruturais e propriedades mecânicas), decidiu-se discuti-los, para facilitar o entendimento, separadamente nos seguintes subitens:

- Influência da temperatura de austenitização nas propriedades mecânicas;
- Influência da velocidade de resfriamento nas propriedades mecânicas;

4.2.3.1 Influência da temperatura de austenitização nas propriedades mecânicas

A temperatura de austenitização é um dos principais parâmetros do tratamento térmico e influencia diretamente nas características microestruturais, mesmo com pequenas variações. Isto porque, esta afeta na difusividade dos elementos e na estabilidade dos precipitados, no sistema. Neste sentido, as principais variáveis microestruturais suscetíveis a modificações são: o tamanho de grão austenítico e o teor de precipitados solubilizados (a solubilização foi brevemente discutida no item anterior 3.2.1). Ambas as variáveis serão discutidas separadamente nos itens que seguem.

4.2.3.1.1 Influência dos Precipitados e de sua Solubilização

Os precipitados influenciam diretamente nas propriedades mecânicas, podendo modificá-las profundamente, sendo que os principais fatores que as influenciam são: grau de coerência precipitado/matriz, tamanho, localização, distribuição e quantidade de precipitados na matriz. De uma maneira geral, estas variáveis são avaliadas através de seus efeitos sobre o grau de dificuldade que impõem na movimentação de discordâncias.

Desta forma, para dois aços iguais, levando-se em consideração apenas a variável quantidade de precipitados - com os precipitados uniformemente distribuídos na matriz - a tendência é que quanto maior for a sua quantidade, maior será a sua resistência mecânica, uma vez que muitos dos precipitados se localizam nas discordâncias, impedindo o seu deslocamento. No entanto, deve-se ressaltar que, para esta situação, outras propriedades, como por exemplo, a energia absorvida no impacto pode cair.

Tendo-se em vista à complexidade de se avaliar a influência destas variáveis isoladamente sobre as propriedades mecânicas, devido à interação mútua de seus efeitos, estas são normalmente avaliadas em conjunto.

Com a solubilização dos precipitados, promovem-se dois efeitos distintos sobre a microestrutura martensítica. O primeiro efeito se refere à redução da quantidade de precipitados, e o segundo é decorrente do aumento da concentração de elementos de liga em solução na austenita. Este aumento da concentração de elementos de liga influencia na temperatura de transformação M_s , e portanto, em outras variáveis, como por exemplo, no auto-revenimento da martensita e na retenção de austenita retida [25]. Desta maneira, quanto maior a solubilização dos precipitados, maior é a quantidade de elementos de liga capazes de abaixar M_s , o que tende a diminuir o efeito do autorevenido e a aumentar a quantidade de austenita retida. A austenita retida tende a aumentar, uma vez que o valor de M_f tende a abaixar com decréscimo de M_s , ficando cada vez mais difícil de se completar a transformação martensítica, principalmente quando M_f fica abaixo da temperatura ambiente.

Além disto, a solubilização dos precipitados também influencia no crescimento do tamanho de grão austenítico, uma vez que os precipitados atuam como barreiras ao seu crescimento. Segundo Chiaverini [6], o tamanho de grão austenítico também influencia na quantidade de austenita retida, sendo que quanto maior o grão austenítico maior é a quantidade de austenita retida. Isto se deve, segundo o autor, ao mecanismo da transformação martensítica que se inicia nos contornos de grãos e se propaga para o seu centro, fazendo com que grãos grandes retenham mais austenita no seu interior, já que estes possuem uma menor relação de área por volume.

Nos experimentos realizados de dilatométrica pôde-se verificar a não influência da solubilização dos precipitados e do tamanho de grão austenítico na temperatura M_s , através do aquecimento da amostra em duas temperaturas (950 e 1250°C). Como não se obteve uma variação significativa do valor de M_s , que permaneceu praticamente constante a 245°C, pode-se desconsiderar o efeito do autorevenido nas amostras temperadas (amostras 1 a 4). Outra variável que também pode ser desconsiderada, pelo menos nesta etapa de tratamento de têmpera, é a quantidade de austenita retida, conforme comentado no item 4.2.1.3. Portanto, na análise da influência da microestrutura sobre as propriedades mecânicas, serão consideradas apenas aquelas variáveis associadas ao tamanho de grão austenítico e aos precipitados não dissolvidos.

Apesar de não ter sido possível verificar a presença dos precipitados nas micrografias apresentadas no item 4.2.1 e, da ausência de equações de solubilidade específicas para o CA6NM – principalmente as relacionadas com carboneto $Cr_{23}C_6$, conforme se pode observar nos itens 2.5.1.2,

2.5.2.3 e 2.6.2 (p 23, 31 e 37) –, se estimará qualitativamente seus efeitos através dos resultados das propriedades mecânicas no item 4.2.3.1.3.

4.2.3.1.2 Influência do Tamanho de Grão Austenítico

Com o aumento da temperatura de austenitização, como comentado anteriormente, há um acréscimo do tamanho de grão austenítico e um aumento da dissolução de carbonetos. Após a transformação martensítica, o tamanho da austenita prévia determinará características importantes da martensita, como o tamanho dos pacotes e blocos [25], que implicará nas propriedades mecânicas. De uma maneira geral, quanto menor o tamanho de grão austenítico, menor serão os pacotes e blocos da martensita, ou seja, mais refinada será a estrutura martensítica. Deste modo, maior será o valor de resistência (principalmente do limite de escoamento) e de impacto, pois da mesma maneira que atua o refino de grão no material policristalino em aumentar a resistência e o impacto, este efeito também ocorre com o material temperado [25, 28]. Esta relação pode ser feita porque dentro dos pacotes da martensita existe uma mesma orientação cristalográfica semelhante ao que ocorre com os grãos do material policristalino. Segundo Norström [53], a relação do tipo Hall-Petch, verificada nos materiais policristalinos, que associa a resistência do limite de escoamento (σ_y) com o tamanho médio do pacote da martensita (\bar{D}), mostra-se válida em relação ao tamanho dos pacotes da martensita. Esta relação do tipo Hall-Petch pode ser observada no terceiro termo da equação 2.6 (pp21). A equação 2.6 associa o limite de escoamento (σ_y) com a superposição das contribuições dos diversos tipos de endurecimento encontrada numa estrutura martensítica de baixo carbono.

Como se pode observar, a tensão limite de escoamento (σ_y) é dependente da raiz quadrada do tamanho médio do pacote da martensita e também de outros parâmetros que normalmente são difíceis de precisar. Porém, segundo Petty e Krauss [25 e 28], a influência dos contornos dos pacotes e blocos é, na verdade, de menor importância no acréscimo da resistência quando comparado com os outros mecanismos de endurecimento presentes com a transformação martensítica.

4.2.3.1.3 Análise das Propriedades Mecânicas

Conforme a figura 4.20, as amostras 1 e 4 foram as que apresentaram, respectivamente, um maior e menor valor no desvio padrão. Além disto, o valor médio da amostra 4 obtido foi de 33,6 J, sendo o maior valor médio encontrado e, a única média que apresentou uma diferença significativa

em relação às demais. Tendo-se em vista a mais baixa temperatura de austenitização utilizada na amostra 1, esperava-se que esta apresentasse melhores valores de impacto (média e desvio), uma vez que sua microestrutura resultante mostrou-se mais refinada, proveniente de um tamanho de grão menor. A diferença das microestruturas das amostras 1 e 4 pode ser observada nas figuras 4.5 e 4.8, respectivamente. Todavia, o efeito dos precipitados não foi considerado, e apesar destes não terem sido mensurados, sabe-se que uma temperatura mínima de austenitização é requerida para dissolução dos precipitados a fim de garantir uma boa homogeneização do material [6,39], conforme mostrado no item 2.6.2. É importante ressaltar que no caso dos aços CA6NM a norma [15] prevê uma temperatura mínima de 1010°C.

Portanto, apesar da amostra 1 ter apresentado uma microestrutura mais refinada, provavelmente uma menor solubilização dos precipitados tenha sido responsável pelo menor valor de resistência ao impacto e maior desvio padrão. Desta forma, a amostra 1 obteve, em termos de solubilização de precipitados, uma microestrutura mais heterogênea, quando comparada com a amostra 4. Portanto, pode-se concluir que esta menor resistência ao impacto, se deve ao predomínio de um menor grau de solubilização dos precipitados sobre o efeito positivo de uma microestrutura mais refinada.

Quanto ao ensaio de tração, como se pode observar pela figura 4.21 e 4.23 a diferença entre as médias de tensão do limite de escoamento e de resistência são insignificantes, entre todas as amostras. Esperava-se que as amostras 1 e 4 apresentassem diferenças entre suas médias, sendo maior a da amostra 1, devido ao menor grão e maior número de precipitados. Na realidade, a amostra 1 apresentou um valor médio um pouco superior do que a amostra 4, porém, devido à instabilidade decorrente de uma microestrutura frágil (martensita não revenida) – caracterizado pelo alto desvio padrão – não foi possível verificar esta diferença.

Pode-se observar pelas figuras 4.24 e 4.25 que o alongamento longitudinal e a redução de área na estricção se comportaram de maneira muito semelhante, tanto no aspecto da tendência dos desvios padrões (maior na amostra 1 e menor na amostra 4), quanto da inexistência de diferença entre as médias para todas as amostras. Comparando estes resultados com o de impacto, pode-se observar que ambos os desvios padrões seguiram uma mesma tendência. Isto reforça a teoria que a amostra 4 apresentou uma maior homogeneização.

Em relação às medidas de microdureza, pode-se perceber, através da figura 4.21, que houve diferença entre as médias (U1-U3) e (U2-U3). Ao comparar estes resultados com os valores da tensão do limite de resistência verifica-se que há uma discrepância entre estas duas propriedades, isto é, não se seguiu uma mesma tendência, como era o esperado. Todavia, sabe-se que a

microdureza é uma análise pontual que, comparativamente, tem uma área de impressão cerca de 100 vezes menor do que a da dureza, o que pode ter levado a esta diferença dos resultados.

4.2.3.2 Influência da velocidade de resfriamento nas propriedades mecânicas

Como observado no item 2.6.3 (p38), um resfriamento lento do material, a partir do campo austenítico, pode levar à degradação de sua tenacidade devido à ocorrência de fragilização intergranular.

Para avaliar a influência da velocidade de resfriamento nas propriedades mecânicas, principalmente quanto à queda de tenacidade decorrente do resfriamento mais lento, fez-se também o resfriamento do material a partir de 1050°C dentro do forno, o qual é representado pela amostra número 3.

Através do diagrama apresentado na figura 4.22 é possível prever o início da precipitação de Cr_{23}C_6 , para os aços CA6NM, em função do teor de níquel e da velocidade de resfriamento.

Através desta figura, pode-se deduzir que a amostra 3 – teor de Ni igual a 4,74% - tendo permanecido apenas 1 hora e 20 minutos na faixa de temperatura entre 750 a 600°C, segundo o gráfico de resfriamento do forno (figura 3.2), não sofreu fragilização. Isto porque, nestas condições, um tempo mínimo de cerca de 6,0 a 7,0 horas era necessário nesta faixa de fragilização para que se iniciasse a precipitação de Cr_{23}C_6 .

Esta previsão de ausência de fragilização intergranular através da figura 2.22, é confirmada pela a análise de fratura (figura 4.16), e a análise das propriedades mecânicas, principalmente dos valores de impacto no ensaio Charpy (figura 4.20). Como se pode observar pela figura 4.20, comparando-se as amostras 2 e 3 – estas amostras tiveram mesmo tratamento térmico, porém com diferentes velocidades de resfriamento a partir do campo austenítico – não houve uma diferença significativa entre as médias de energia absorvida destas amostras, não havendo, portanto, indício de fragilização.

4.3 TERCEIRA ETAPA – 1º e 2º TRATAMENTO TÉRMICO DE REVENIDO

4.3.1 Microestrutura

Nas figuras 4.26 a 4.33 são apresentadas as microestruturas obtidas após 1º e 2º revenido, das amostras 1A a 4A e 1B a 4B, conforme indicado. Como se pode observar estas microestruturas são típicas de martensita revenida, e, da mesma forma que as microestruturas martensíticas da primeira etapa deste trabalho, também não foram possíveis quantificá-las após os tratamentos de revenido. No entanto, pode-se perceber que as amostras temperadas a partir de 1150°C seguido de 1º e 2º revenido (amostras 4A e 4B), originaram uma microestrutura maior e mais grosseira quando comparada com as demais amostras que tiveram mais baixas temperaturas de austenitização.

Pode-se perceber que após o revenimento, as microestruturas resultantes ainda mantêm a morfologia de ripas da martensita que a originou, e a presença de precipitados (regiões escuras) ocorridos no revenido.

Comparando as microestruturas das amostras do 2º com as do 1º revenido, pode-se observar que a morfologia de ripas da martensita ainda permanece.

As figuras 4.34 e 4.35 mostram a martensita revenida das amostras 2A e 2B, respectivamente, obtidas por MEV. Pode-se observar através da figura 4.35, num aumento de 3000X, precipitados (não identificados) formados principalmente entre as ripas da martensita e nos contornos de grãos.

Microestrutura obtida após
primeiro revenidoMicroestrutura obtida após
segundo revenido

(Todas as micrografias estão num aumento de 500X e foram atacadas com o reagente Vilella).

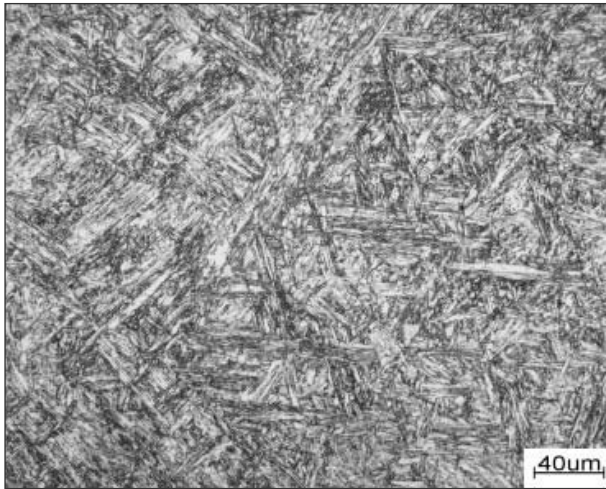


FIGURA 4.26: Micrografia da amostra 1A (950°C/ar).

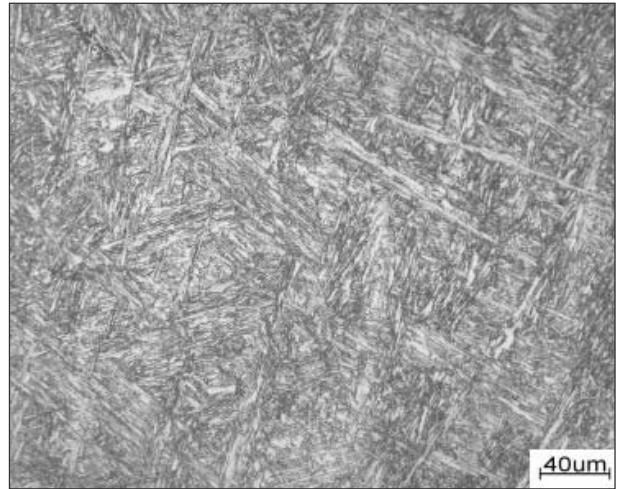


FIGURA 4.30: Micrografia da amostra 1B (950°C/ar).

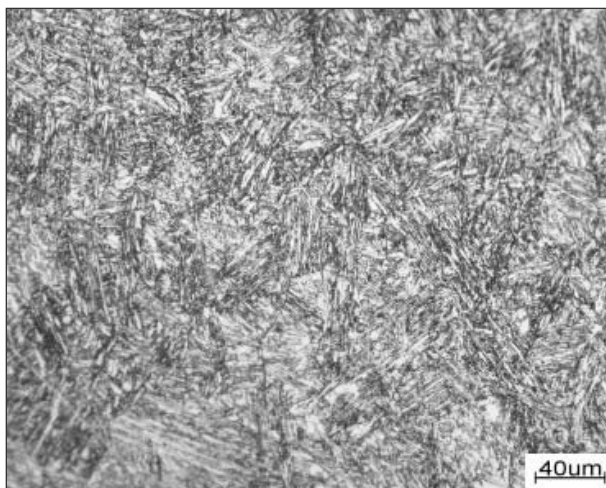


FIGURA 4.27: Micrografia da amostra 2A (1050°C/ar).

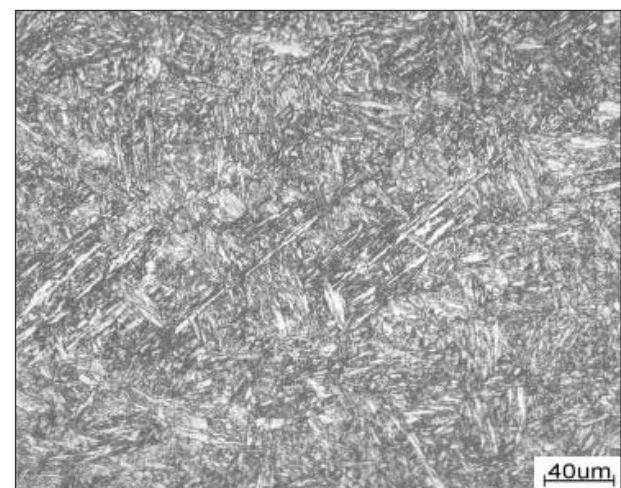


FIGURA 4.31: Micrografia da amostra 2B (950°C/ar).

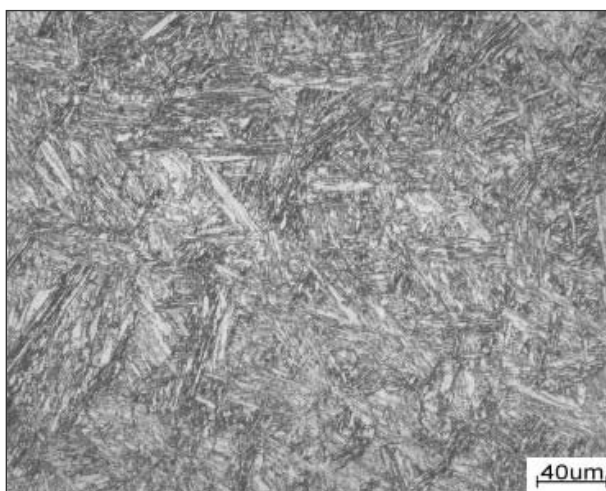


FIGURA 4.28: Micrografia da amostra 3A (1050°C/formo).

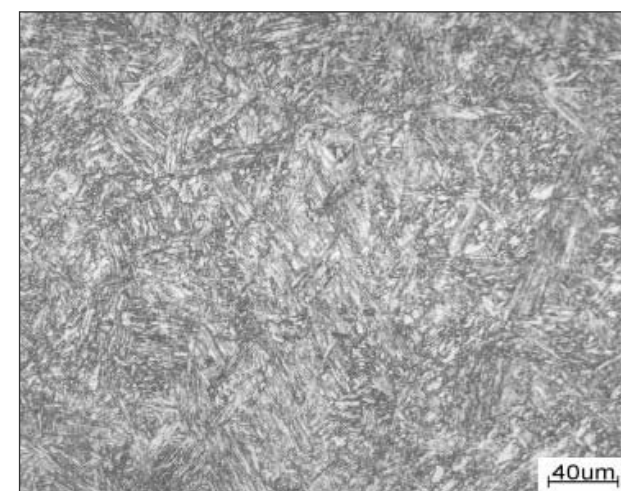


FIGURA 4.32: Micrografia da amostra 3B (1050°C/formo).

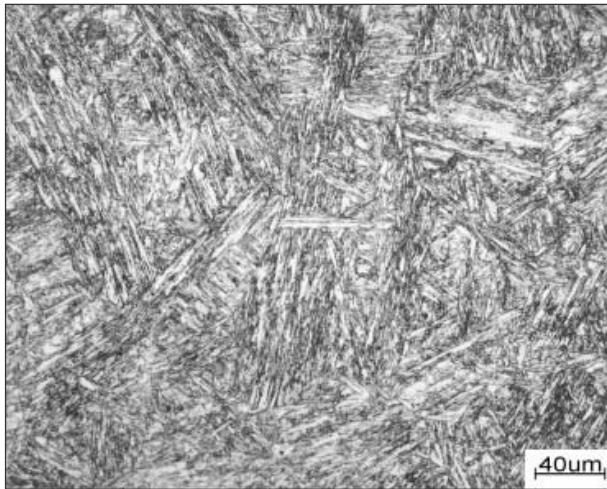


FIGURA 4.29: Micrografia da amostra 4A (1150°C/ar).

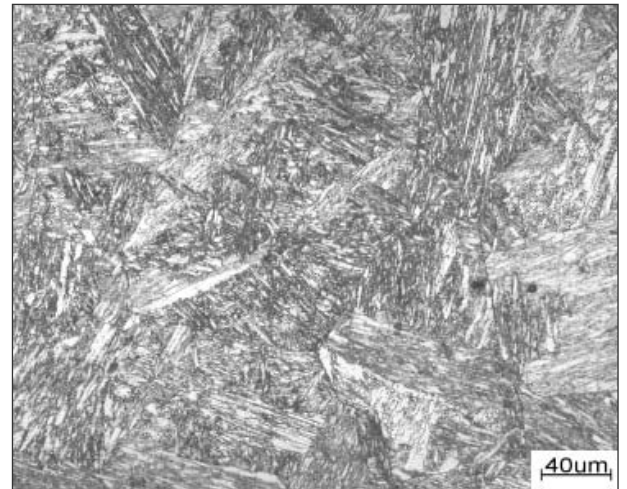


FIGURA 4.33: Micrografia da amostra 4B (1150°C/ar).

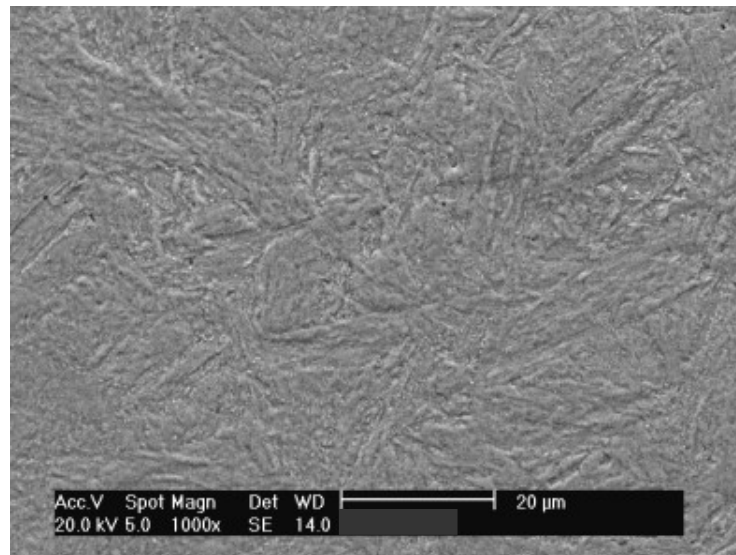


FIGURA 4.34: Micrografia da amostra 2A obtida por MEV. Aumento de 1000x, ataque reagente Vilella.

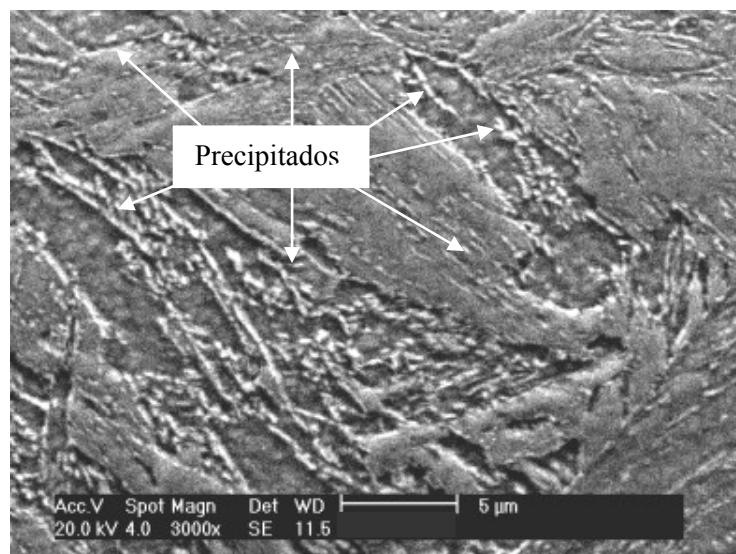


FIGURA 4.35: Micrografia da amostra 2B obtida por MEV, mostrando os precipitados formados no revenido. Aumento de 3000x, ataque com reagente Vilella.

4.3.1.1 Fratura

Todas as amostras após 1 e 2º revenido sofreram fraturas muito semelhantes, 100% dúctil, transgranular, de aspecto fibroso e sem diferenças perceptíveis em relação ao tamanho dos alvéolos formados. As figuras 4.36 e 4.37 mostram as fractografias obtidas a partir das superfícies fraturadas dos corpos de prova do ensaio de impacto, das amostras 2A e 2B, respectivamente. Estas fractografias representam genericamente o conjunto de todas as amostras revenidas, mostrando as características de fratura dúctil.

Segundo Bilmes [18], a alta densidade de alvéolos (*micro-void*), observada nos aços 13Cr-4Ni, após revenimento, está associada a um grande número de interfaces internas provenientes tanto de inclusões não-metálicas quanto da presença de partículas de austenita retida. Como será visto a seguir, estas características alcançadas durante o revenido está relacionada com o acréscimo da tenacidade do material.

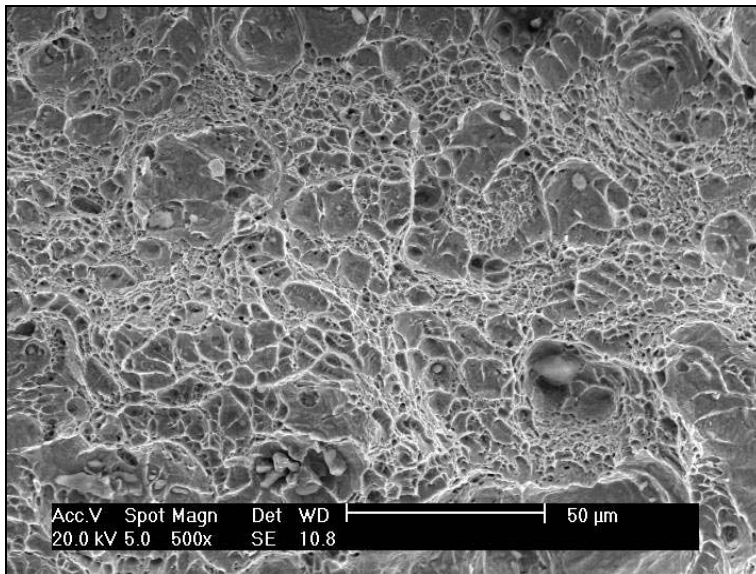


FIGURA 4.36: Fractografia da superfície do corpo de prova Charpy da amostra 2A (1050°C/ar/2ºrev) obtida por MEV.

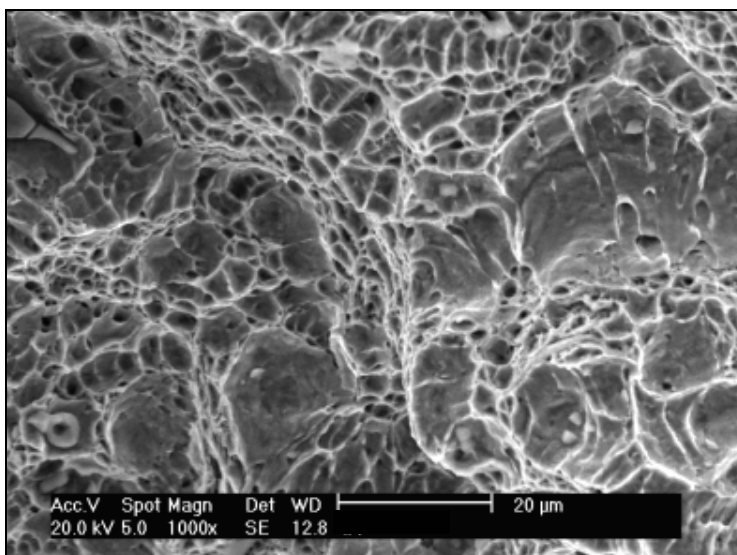


FIGURA 4.37: Fractografia da superfície do corpo de prova Charpy da amostra 2B (1050°C/ar/2ºrev) obtida por MEV.

4.3.1.2 Detecção de Austenita Retida

Tendo-se em vista que se detectou austenita retida nas amostras 2A e 2B, através de difração de raios-X (figura 4.38 e 4.39), então, não se fez tão necessária a utilização da técnica de espectrometria de Mössbauer.

Como se pode observar pela figura 4.38 e 4.39, tanto os planos da ferrita como os da austenita aparecem nos espectros difratados. Apesar de não terem sido calculados a porcentagem de austenita contida nestas amostras, pode-se perceber que, proporcionalmente, a intensidade de raios-X difratados dos planos da austenita, em relação à intensidade difratada dos planos da ferrita, é visivelmente maior na amostra 2B do que na 2A. Isto indica que a amostra 2B possui uma quantidade maior de austenita retida, conforme se pode perceber pelas equações 2.8 e 2.9 [19]. A tabela 4.3 mostra os valores das intensidades de ambas as fases com seus respectivos planos, e proporções calculadas percentualmente.

É importante ressaltar que apesar de não terem sido realizadas difrações de raios-X em todas as amostras, sabe-se que o revenido foi realizado no campo bifásico, o que provavelmente fez com que todas retivessem austenita após resfriamento.

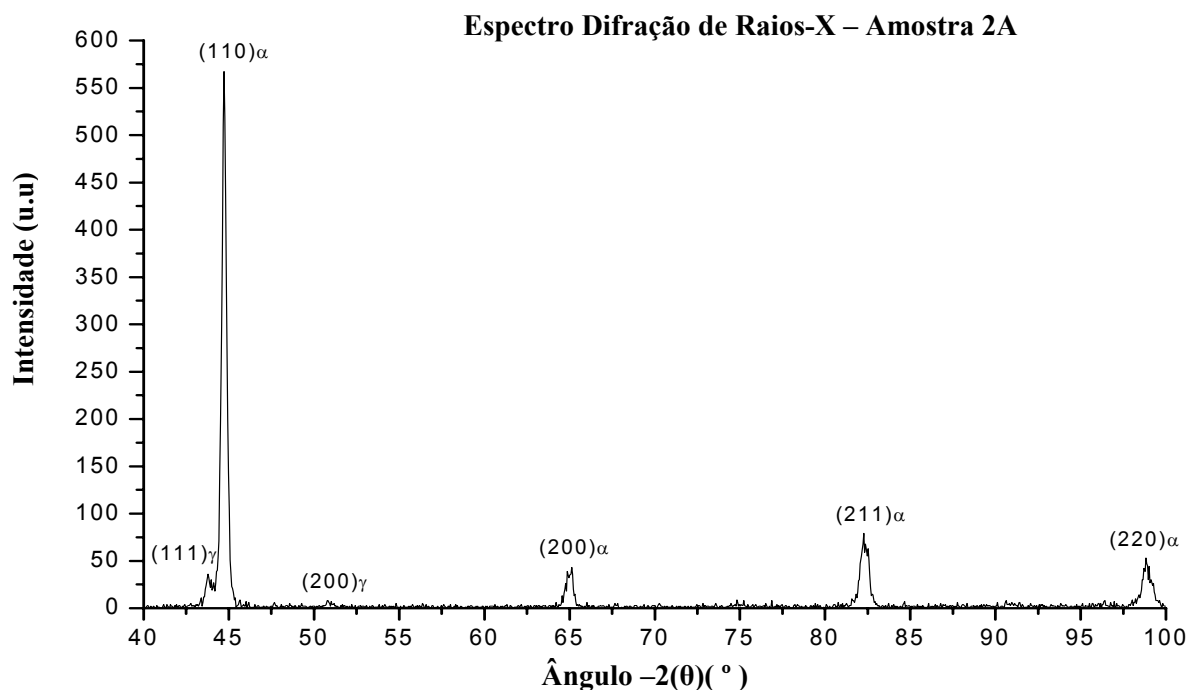


FIGURA 4.38: Espectro resultante de análise por difração de raios-x na amostra 2A.

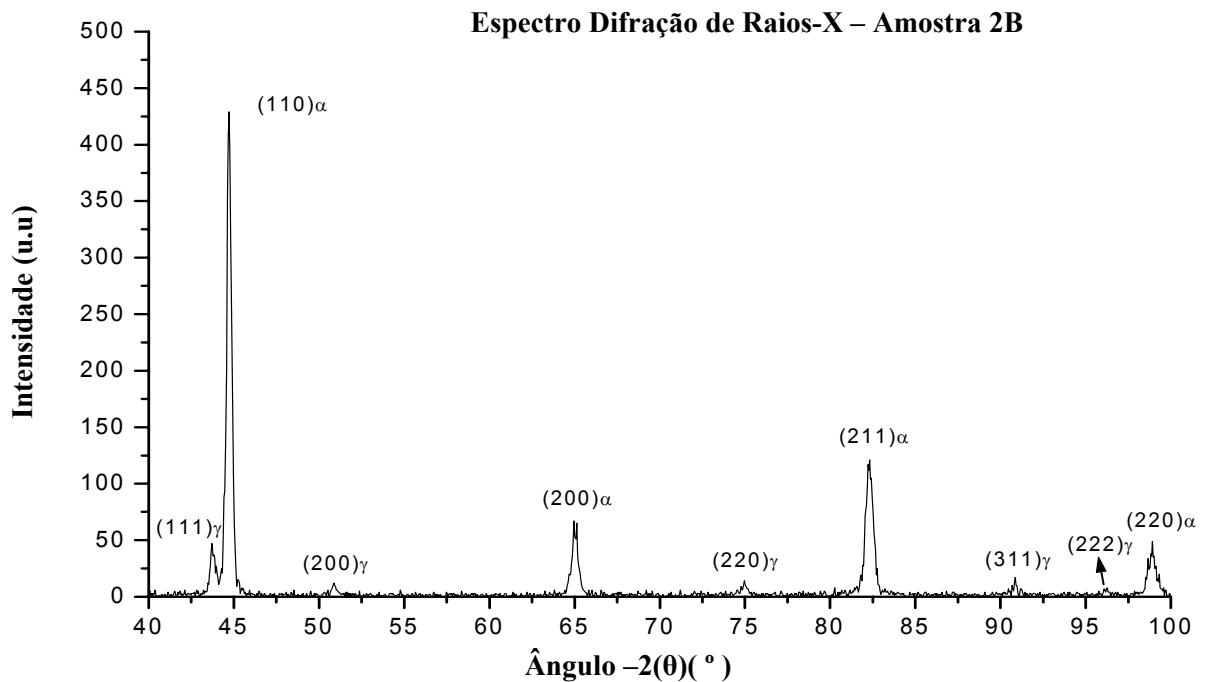


FIGURA 4.39: Espectro resultante de análise por difração de raios-x na amostra 2B.

TABELA 4.3: Comparação das intensidades difratadas das amostras 1A e 1B, para os planos da austenita e ferrita.

| Amostra | Plano Cristalino | Intensidade (u.u) | Proporção das Intensidades sendo indicado os respectivos planos. |
|---------|------------------|-------------------|--|
| 2A | $\alpha(110)$ | 567 | $\gamma(111) / \alpha(110) \rightarrow 35/567 = 6,17 (\%)$ |
| | $\alpha(220)$ | 45 | |
| | $\alpha(211)$ | 80 | $\gamma(200) / \alpha(220) \rightarrow 8/45 = 17,7 (\%)$ |
| | $\gamma(111)$ | 35 | |
| | $\gamma(200)$ | 8 | $\gamma(220) / \alpha(211) \rightarrow 9/80 = 11,25 (\%)$ |
| | $\gamma(220)$ | 9 | |
| 2B | $\alpha(110)$ | 430 | $\gamma(111) / \alpha(110) \rightarrow 47/430 = 10,9 (\%)$ |
| | $\alpha(220)$ | 64 | |
| | $\alpha(211)$ | 120 | $\gamma(200) / \alpha(220) \rightarrow 15/64 = 23,4 (\%)$ |
| | $\gamma(111)$ | 47 | |
| | $\gamma(200)$ | 15 | $\gamma(220) / \alpha(211) \rightarrow 16/120 = 13,4 (\%)$ |
| | $\gamma(220)$ | 16 | |

4.3.2 Propriedades Mecânicas Após 1º e 2º Revenido

Da mesma forma que o item anterior 4.1.2, os resultados das propriedades mecânicas do material após 1º e 2º revenimento estão expostos em módulos que são compostos por dois gráficos e

uma tabela. Detalhes para o entendimento destes módulos, podem ser encontrados no item citado acima.

Através das figuras 4.40 a 4.45 podem ser observados os resultados obtidos no ensaio de impacto, o limite de escoamento, a microdureza, o limite de resistência, o alongamento longitudinal e a redução de área na secção de ruptura, das amostras 1A a 4A, respectivamente.

4.3.3 Propriedades Mecânicas X Microestrutura

Através do revenimento, que ocorre por um processo difusional, há um aumento da ductilidade e tenacidade, devido à segregação de carbono para os defeitos de rede, a precipitação de carbonetos, e a recuperação e recristalização da estrutura martensítica [10 e 7]. Especificamente para aço CA6NM, um ganho extra de tenacidade está associado também a formação de austenita que permanece retida após resfriamento à temperatura ambiente – através de aquecimento do aço à temperatura ligeiramente acima de Ac1 [1, 4,16-19]. A figura 4.35 mostra a micrografia da amostra 2B obtida por MEV, mostrando os precipitados formados no revenido.

Como se pode observar pela figura 4.40, a maior média de energia absorvida de impacto foi da amostra 4A (62,4J), que apresentou uma diferença significativa em relação às amostras 2 e 3. Apesar da diferença entre as médias das amostras 1A e 4A (U1A-U4A) não ser significativa, percebe-se que mesmo após o 1º revenido, ainda se preserva a mesma tendência de uma melhor tenacidade associada a uma mais alta temperatura de austenitização. Analisando-se os desvios padrões, verifica-se que a amostra 1A é a que apresenta maior dispersão dos resultados, enquanto que a amostra 4A é a que apresenta um menor desvio padrão, o mostra a influência positiva de uma mais alta temperatura de austenitização.

Através da figura 4.46, pode-se observar que com o revenimento duplo houve um aumento da média de tenacidade, com o aumento da temperatura de austenitização. Sendo significativo a diferença entre as médias somente das amostras 1B e 4B.

Quanto ao limite de escoamento e de resistência após 1º revenido, pode-se notar pelas figuras 4.41 e 4.43, respectivamente, que as médias das amostras 4A foram superiores em relação às amostras 1A. Desta forma, acredita-se que uma melhor dissolução dos precipitados da amostra 4A possa ter favorecido uma precipitação mais fina no revenido, aumentando os valores destas propriedades.

No entanto, ao analisar estas propriedades após 2º revenido (figura 4.55 e 4.57), pode-se notar que as amostras 2B e 3B - temperatura intermediária de austenitização (1050°C) -, foram as que apresentaram maiores valores. Os motivos são incompreendidos, uma vez que se esperava que a

amostra 1B e 4B, continuasse a apresentar diferença entre suas médias, como ocorrido após 1º revenido.

De uma maneira geral, a maior proximidade dos valores das médias e os pequenos desvios padrões obtidos, em relação às diferentes propriedades mecânicas (impacto, resistência mecânica, ductilidade, dureza), é uma característica apresentada pelo material após 1º e 2º revenido. O que indica que esta homogeneidade é um reflexo de uma homogeneidade microestrutural alcançada pelo(s) revenido(s).

Através da tabela 4.4, pode-se comparar os resultados obtidos neste trabalho com de outras fontes, após revenido simples. Pode-se notar que as duas últimas linhas são normas referentes ao aço CA6NM. Observa-se que os resultados obtidos neste trabalho estão dentro da faixa de aceitação de ambas as normas (ASTM A743-743M e DIN 17445) para toda as propriedades, exceto quanto ao valor de impacto que segundo a norma ASTM A743-743M nada pode ser afirmado. Isto porque a temperatura em que foi realizado o teste (0°C) é diferente da temperatura acertada pela norma (-73°C).

Em relação aos resultados obtidos pelos outros pesquisadores, torna-se difícil fazer uma comparação com os alcançados neste trabalho, devido tanto às diferenças de composição química, quanto ao desconhecimento dos tratamentos térmicos aplicados. No entanto, pode-se perceber que os valores estão próximos, havendo algum distanciamento sobretudo no impacto, principalmente pela diferença em que foram realizados os respectivos ensaios.

TABELA 4.4: Comparação dos valores das propriedades mecânicas com de outras fontes, após 1º revenido.

| Referência Bibliográfica | Identificação do Aço - Composição Química | σ_r Kgf/mm ² | $\sigma_{e(0,2)}$ Kgf/mm ² | A(%) [Base 50mm] | Redução de Área Z(%) | Impacto |
|--------------------------|--|-----------------------------------|--|---------------------|----------------------|-------------------|
| Deste trabalho | 0,055C/0,58Si/0,52Mn/.12,6Cr/4,74Ni/0,51Mo | 94* | 85* | 17* | 41* | 58 J* (0°C) |
| [18] | 0,028C/0,76/0,73/12Cr/5,39Ni/0,46Mo | 99 | 89 | 18 | 66 | 59 J (-77°C) |
| [57] | 0,043C/0,6Si/0,46Mn/11,8Cr/4,22Ni/0,62Mo | 97 | 90 | 18 | 57 | 67 J (20°C) |
| [58] | 0,035C/0,35Si/0,5Mn/12,3Cr/1,0Ni/0,155Mo | 95 | 68 | 23 | -- | 119 J (20°C) |
| [26] | 0,04C/0,45Si/0,77Mn/12,0Cr/3,76Ni/0,16Mo | 90 | -- | -- | -- | 100 J (0°C) |
| [15] | CA6NM - norma ASTM A743-743M | [77-95] | 56 (mínimo) | 15 (mínimo) | 35 (mínimo) | mín. 27 J (-73°C) |
| [56] | CA6NM – German Standard DIN 17445 | [90-110] | 85 (mínimo) | 12 (mínimo) | -- | mín. 55 J (0°C) |

*Valores médios calculados com os dados coletados neste trabalho.

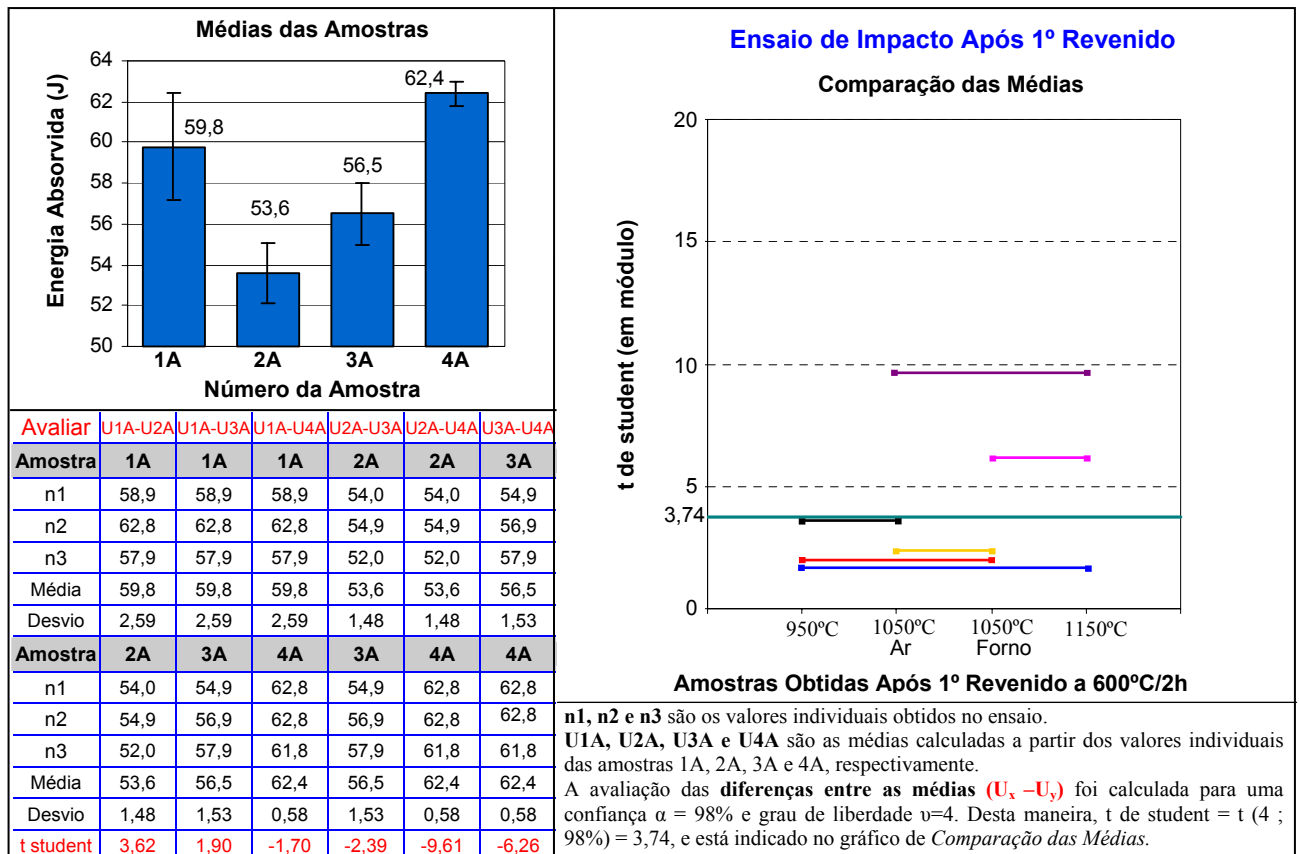


FIGURA 4.40: Resultados obtidos no ensaio de impacto para os diversos tratamentos após 1º revenido.

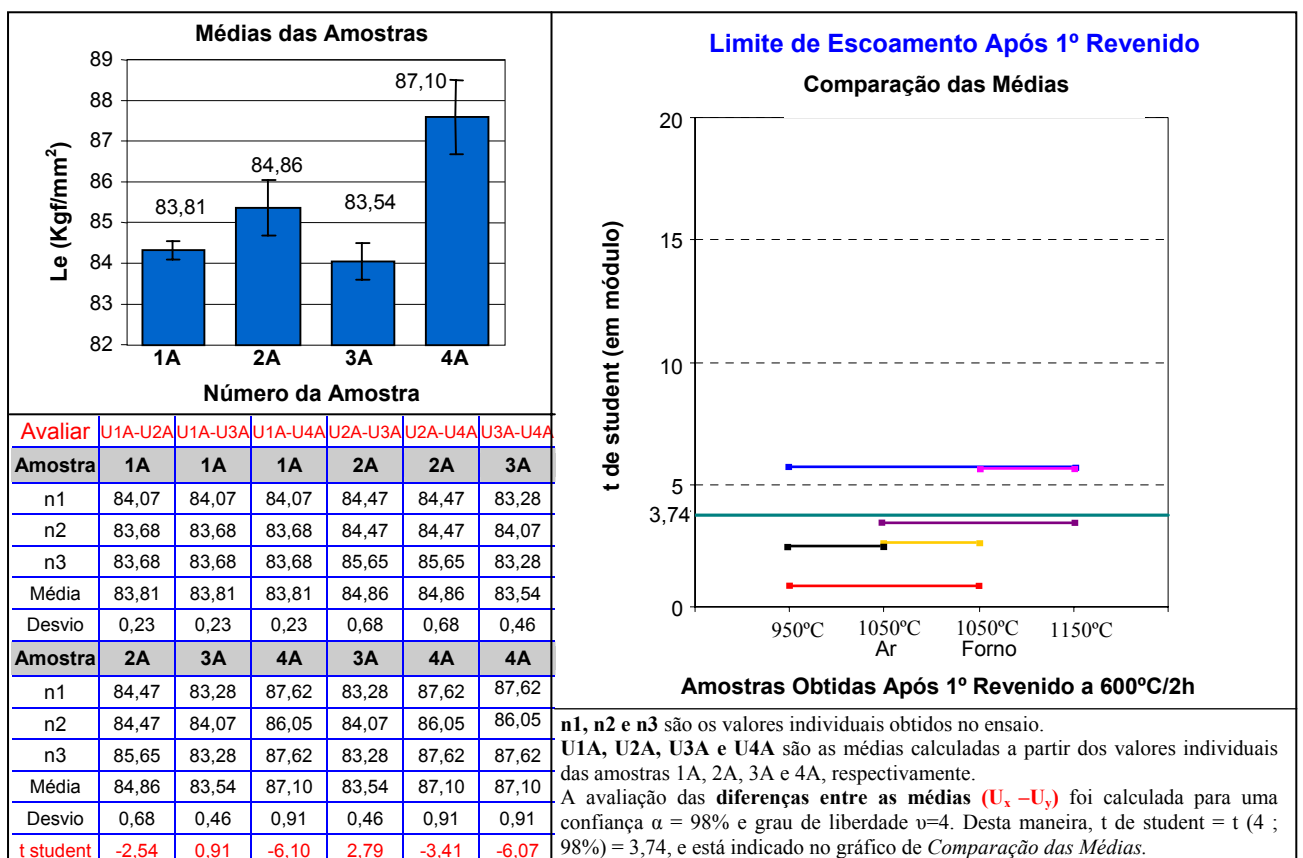


FIGURA 4.41: Resultados obtidos do limite de escoamento para os diversos tratamentos após 1º revenido.

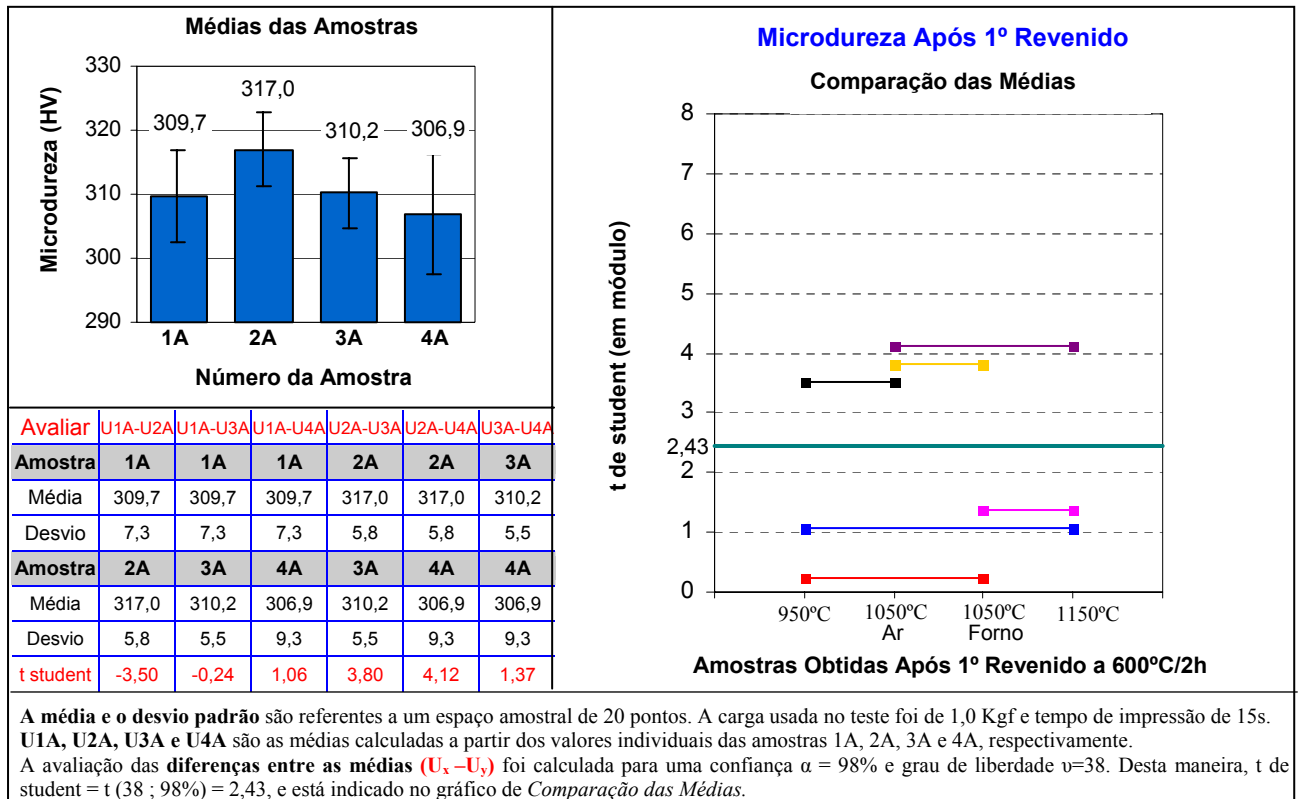


FIGURA 4.42: Resultados obtidos da microdureza (Vickers) para os diversos tratamentos após 1º revenido.

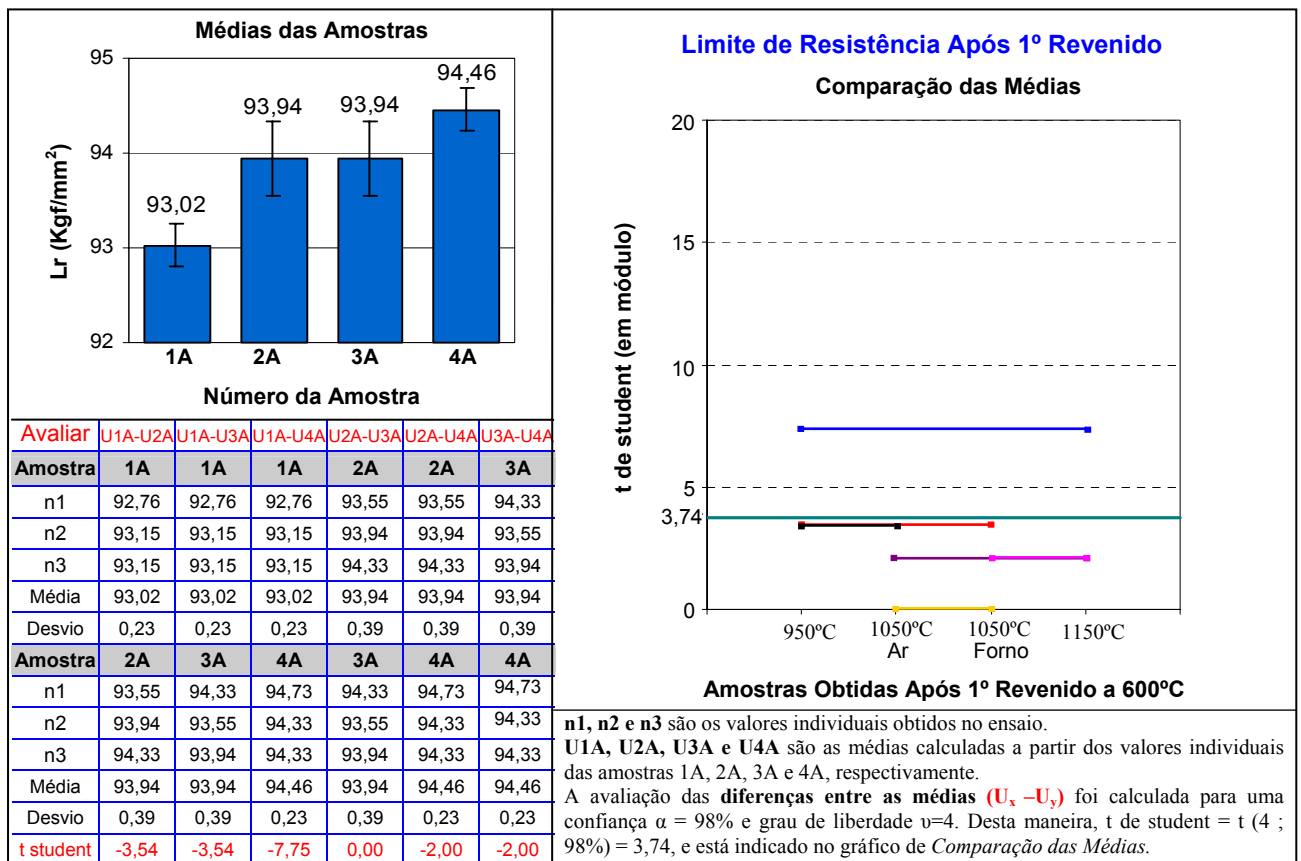


FIGURA 4.43 Resultados obtidos do limite de resistência para os diversos tratamentos de após 1º revenido.

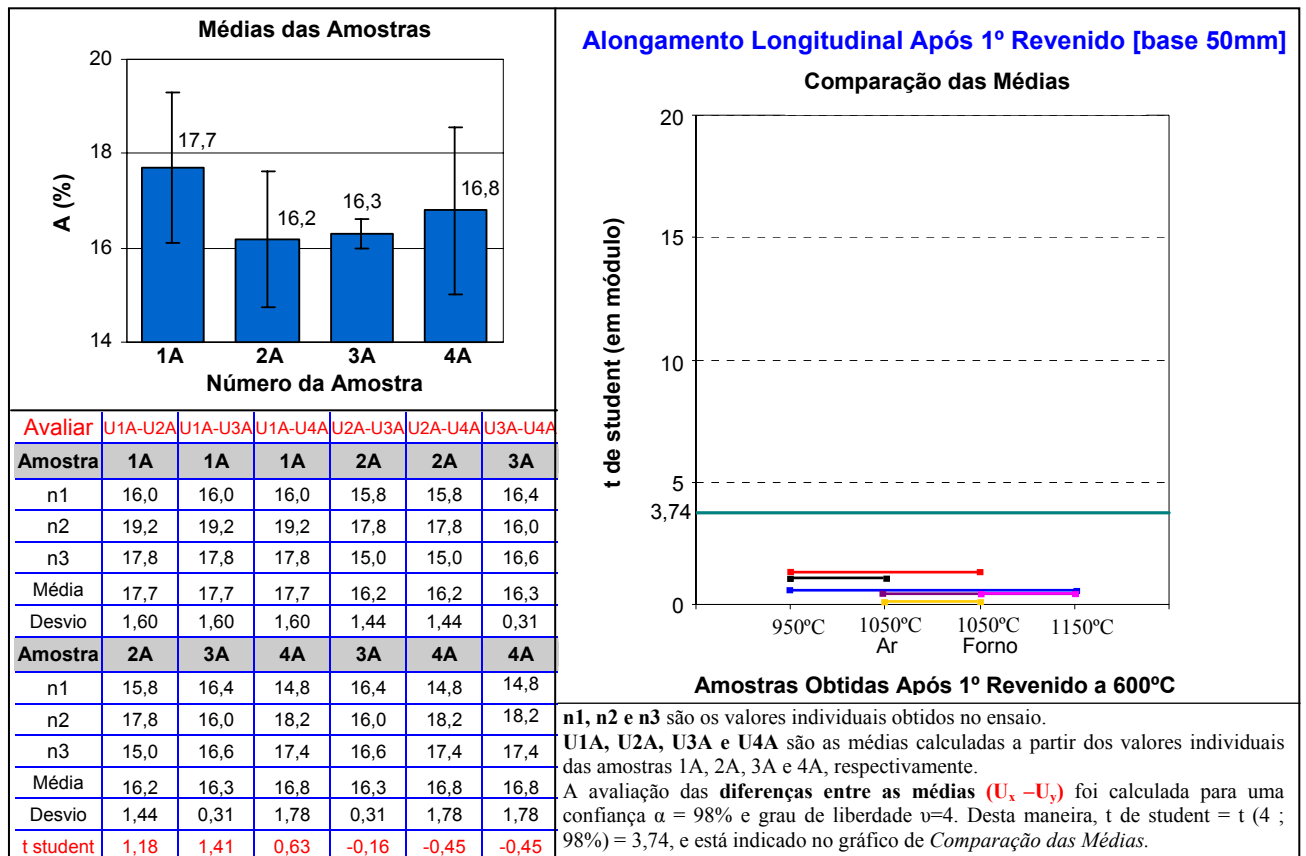


FIGURA 4.44: Resultados obtidos do alongamento (%) para os diversos tratamentos após 1º revenido.

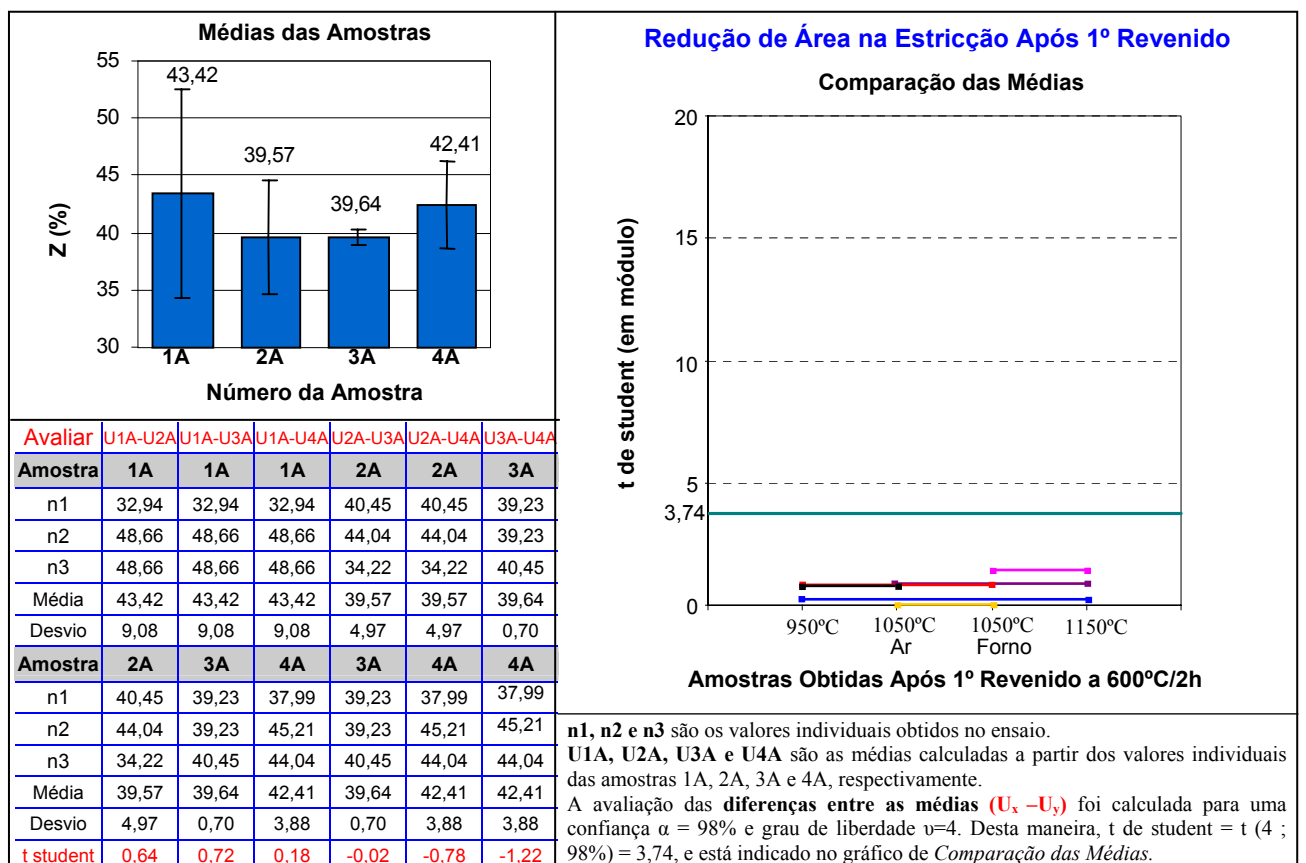


FIGURA 4.45: Resultados obtidos da redução de área (%) para os diversos tratamentos após 1º revenido.

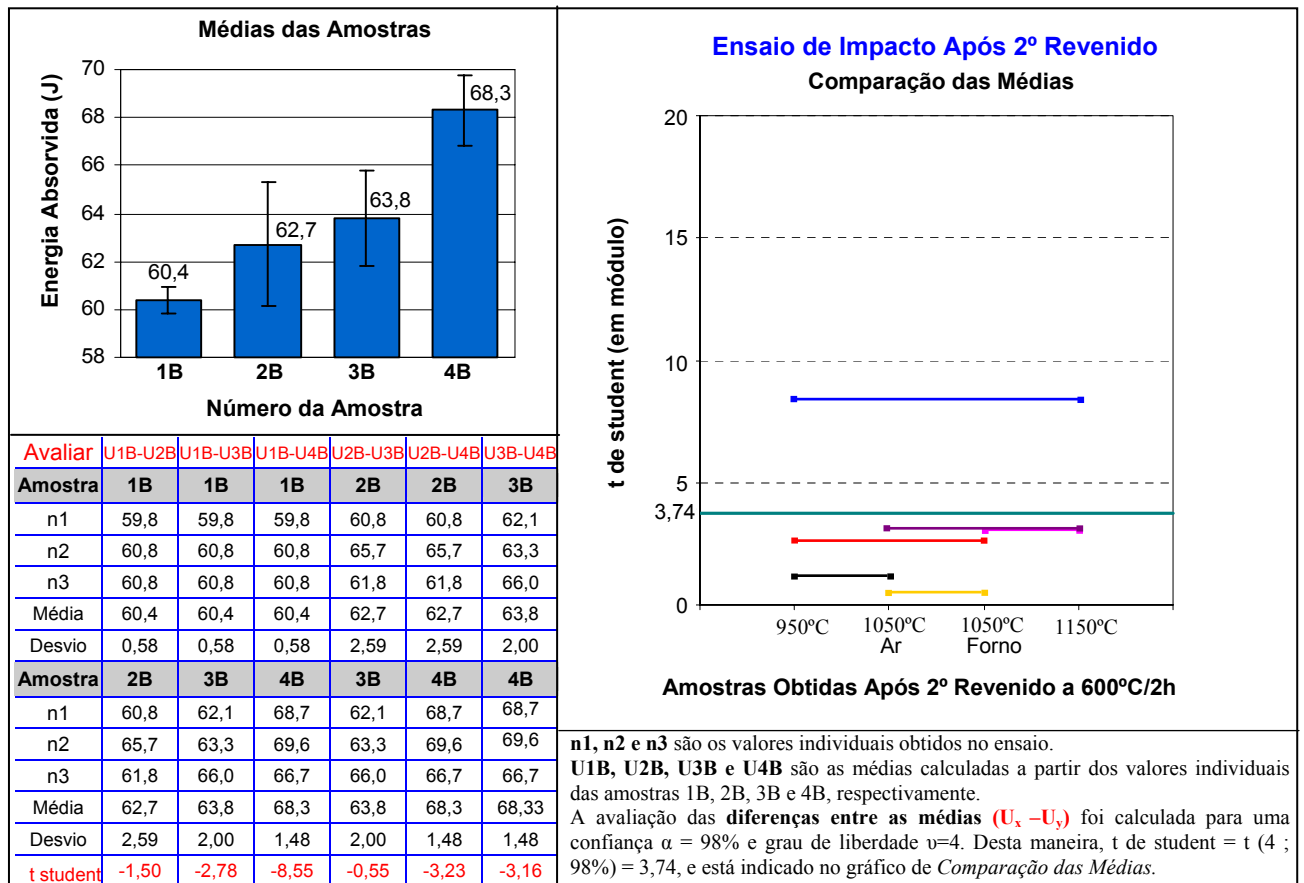


FIGURA 4.46: Resultados obtidos no ensaio de impacto para os diversos tratamentos após 2º revenido.

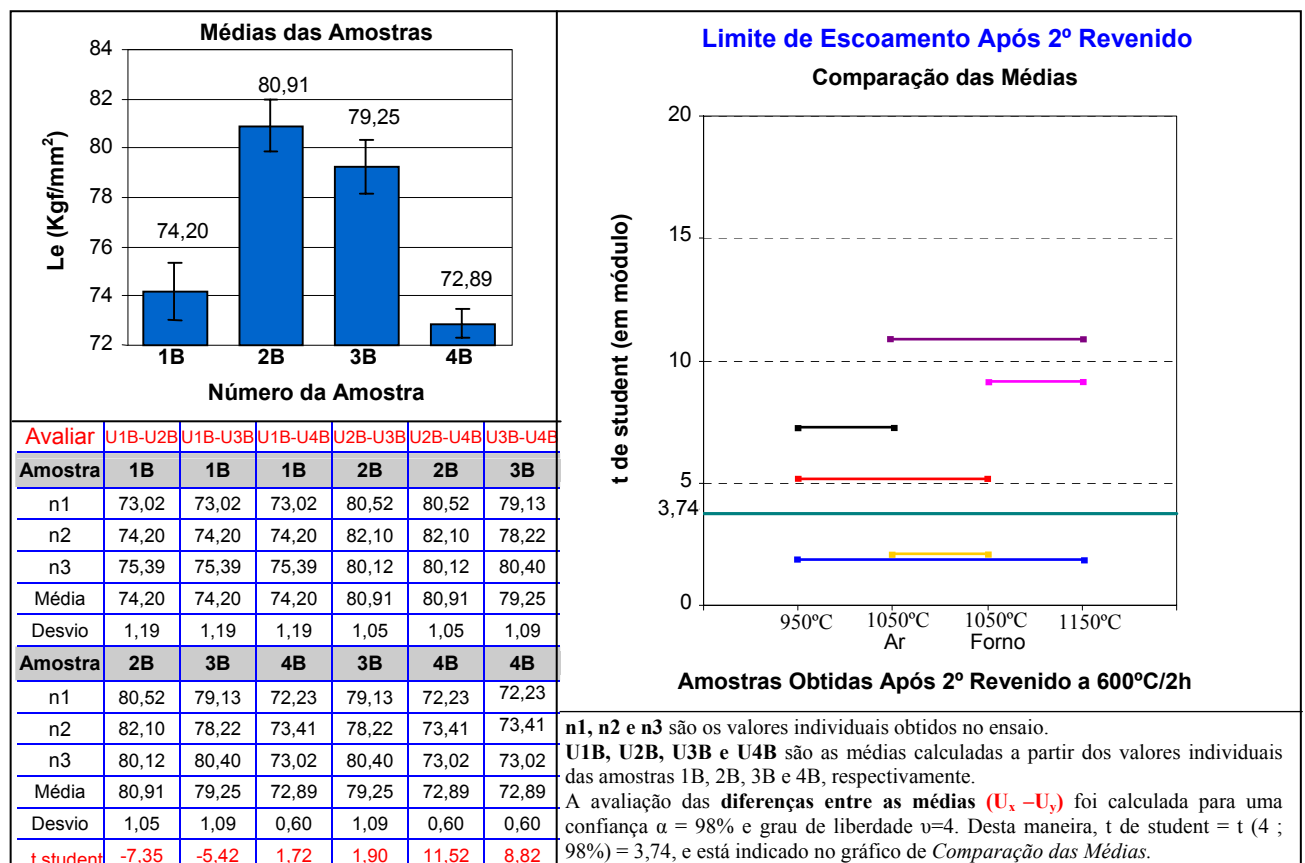


FIGURA 4.47: Resultados obtidos do limite de escoamento para os diversos tratamentos após 2º revenido.

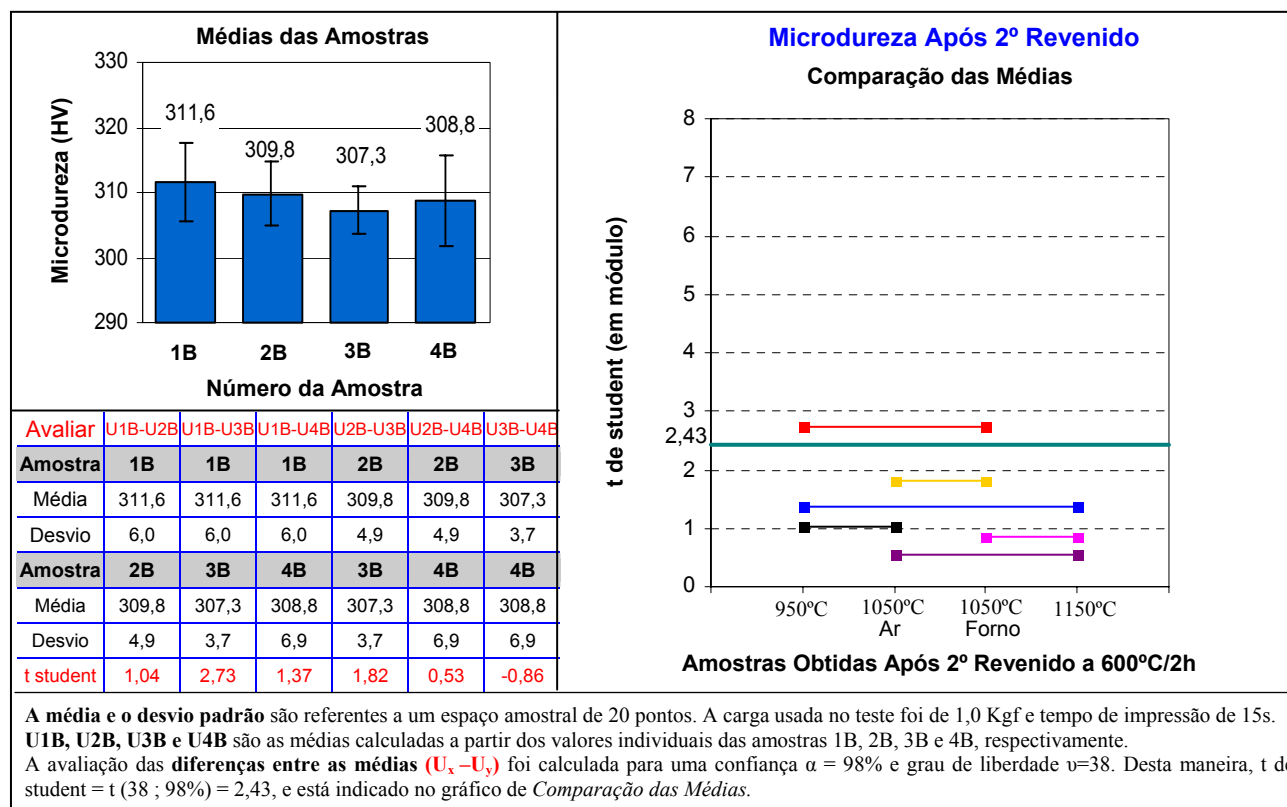


FIGURA 4.48: Resultados obtidos da microdureza (Vickers) para os diversos tratamentos após 2º revenido.

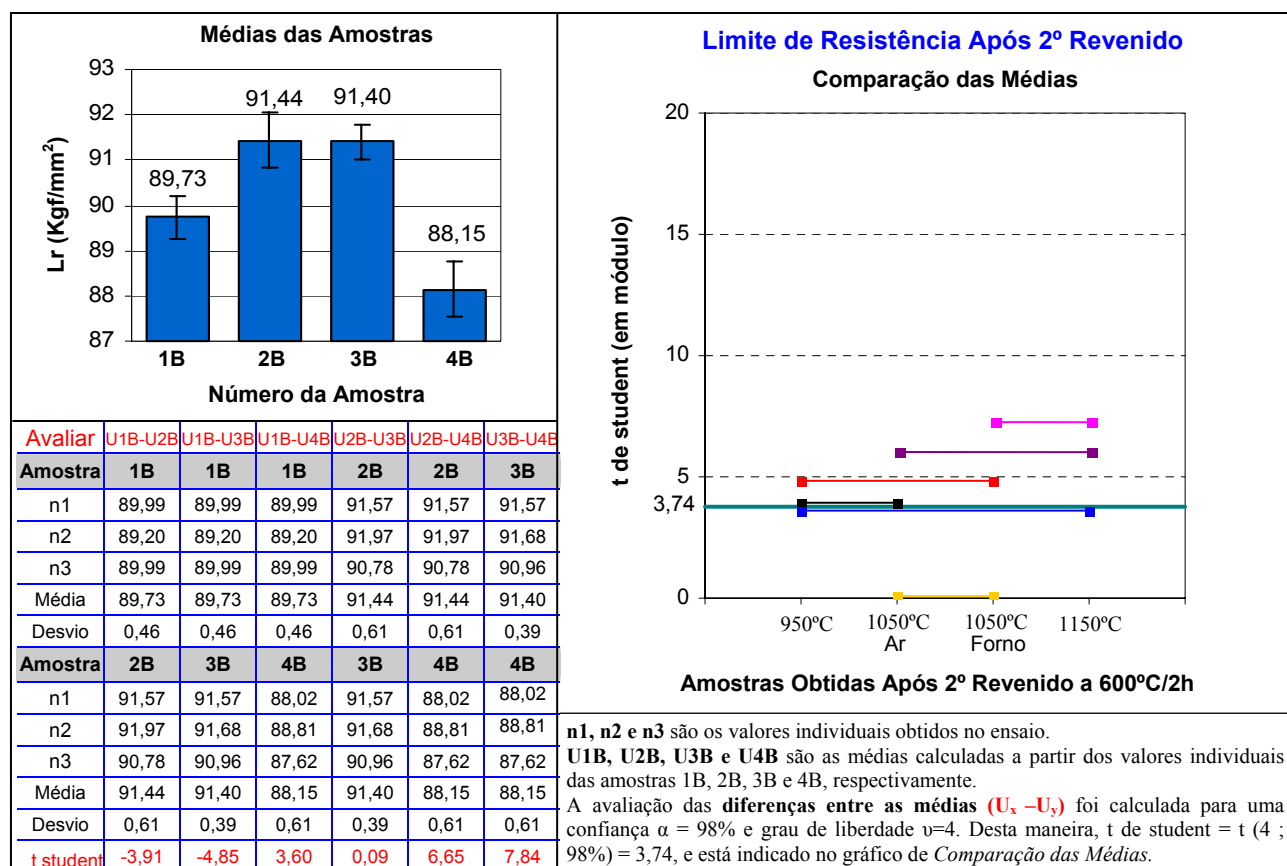


FIGURA 4.49: Resultados obtidos do limite de resistência para os diversos tratamentos após 2º revenido.

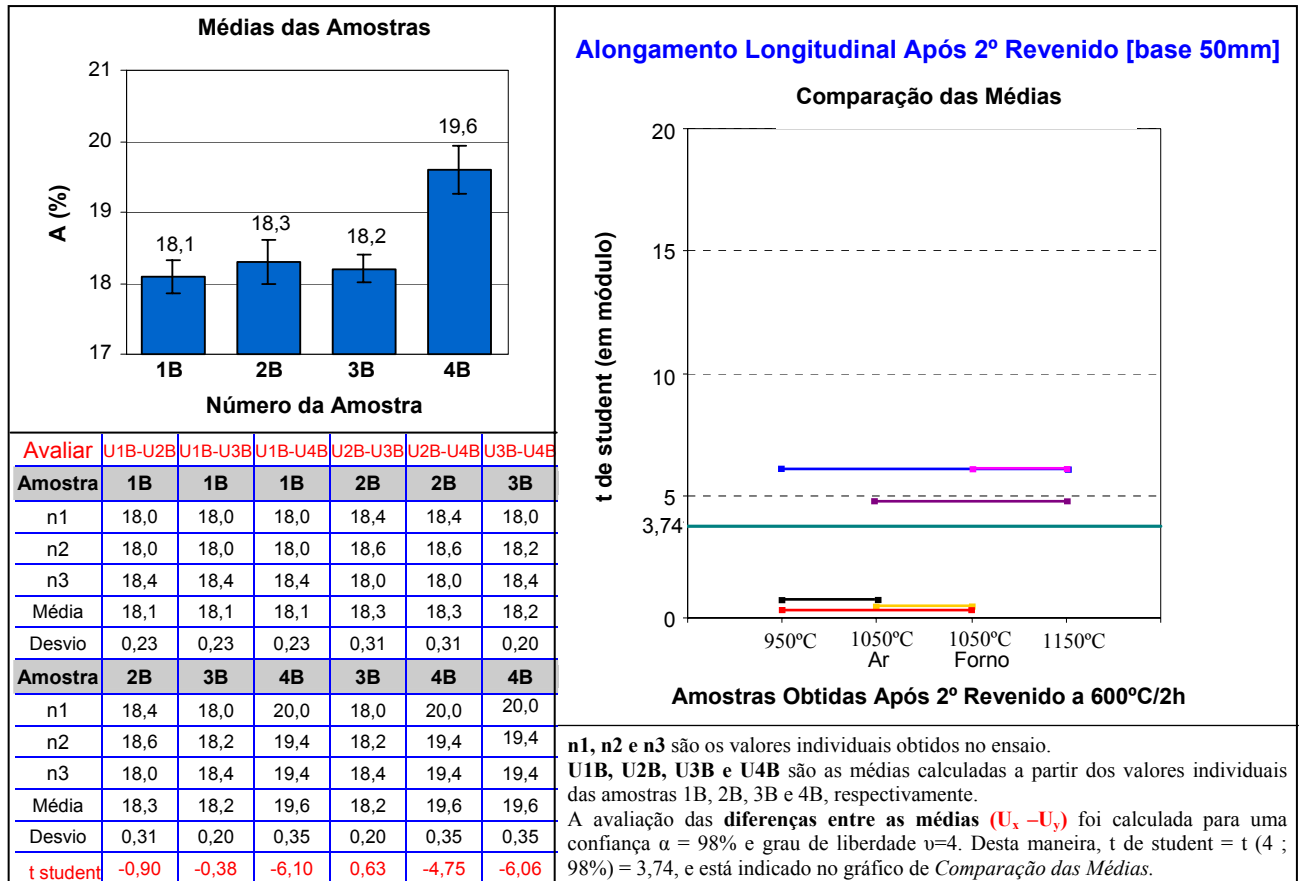


FIGURA 4.50: Resultados obtidos do alongamento (%) para os diversos tratamentos após 2º revenido.

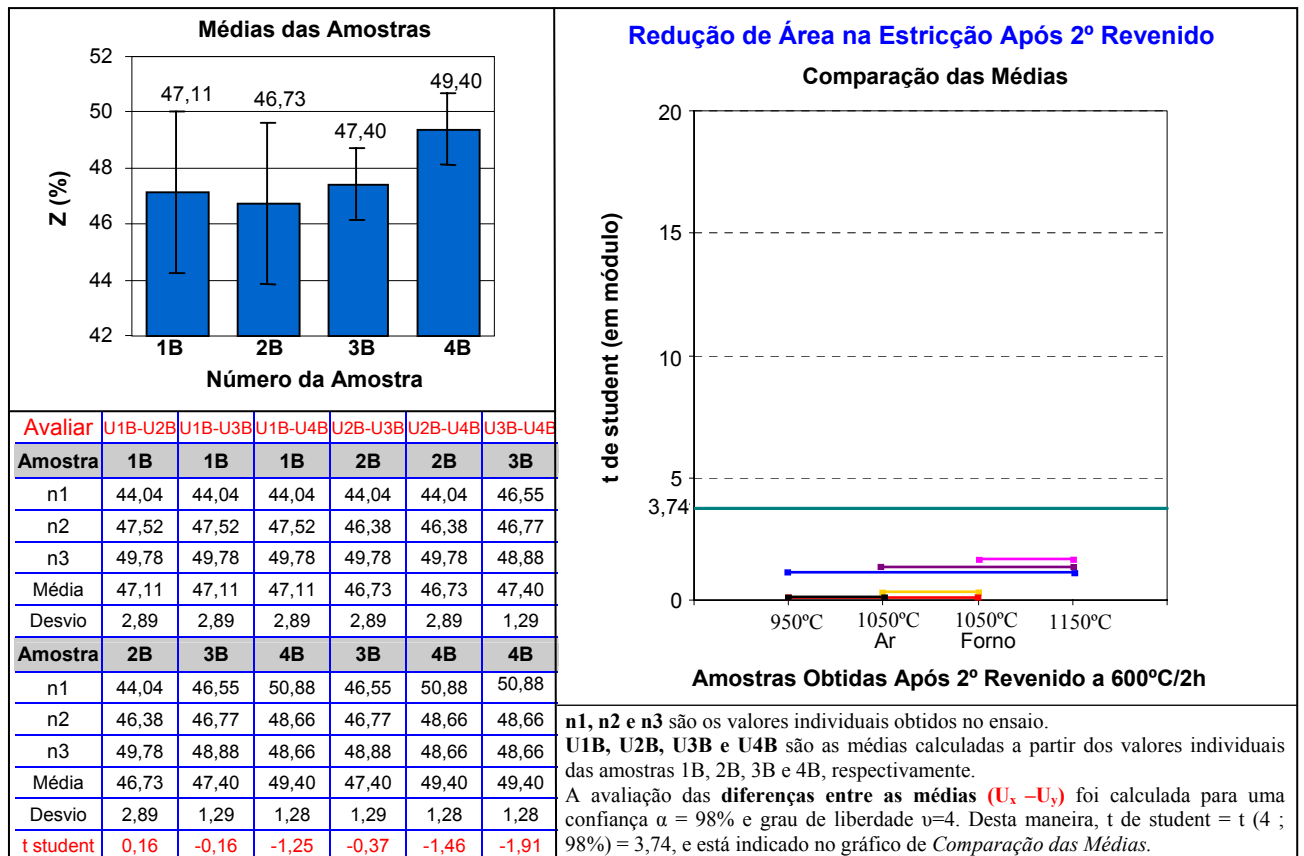


FIGURA 4.51: Resultados obtidos da redução de área (%) para os diversos tratamentos após 2º revenido.

ANÁLISE VERTICAL

Na análise vertical dos resultados serão apresentadas as propriedades mecânicas com suas respectivas análises estatísticas, de modo a se comparar o efeito do 1º e do 2º revenido sobre a têmpera. Para tanto, os resultados estão separados em figuras compostas de 4 tabelas, sendo que cada figura está associada a uma propriedade mecânica. As tabelas estão na mesma ordem que foram nomeadas as amostras. Por exemplo, a figura 4.52 representa a propriedade de impacto, sendo a primeira tabela referente às amostras 1, 1A e 1B. A segunda tabela, da mesma figura, mostra as propriedades de impacto das amostras 2, 2A e 2B; e assim sucessivamente ocorre para a terceira e quarta tabelas. Quanto à avaliação estatística, esta está apresentada na última linha de cada tabela, mostrando se há diferença significativa entre as médias avaliadas para uma confiança de 98%.

Através das figuras 4.52 a 4.57 podem ser observados os resultados obtidos no ensaio de impacto, o limite de escoamento, a microdureza, o limite de resistência, o alongamento longitudinal e a redução de área na secção de ruptura, respectivamente.

4.4 Propriedades Mecânicas X Microestrutura

Como se pode observar pelas figuras 4.52 a 4.57, em linhas gerais, as maiores mudanças dos valores das propriedades mecânicas ocorreram após o primeiro revenido, sendo que, após o segundo revenido, os valores médios seguiram a mesma tendência do primeiro revenido, porém de uma maneira bem menos acentuada.

Na figura 4.52, pode-se observar que todas as amostras temperadas (1 a 4) tiveram a sua tenacidade praticamente duplicada após o primeiro revenido, sendo que, após o segundo revenido o aumento ficou em torno de 12%, comparado com o tratamento prévio.

Quanto à ductilidade (avaliada pelo alongamento e redução de área), percebe-se pelas figuras 4.56 e 4.57, que após o primeiro revenido o aumento foi cerca de 150% em relação às amostras temperadas, sendo que, após o segundo revenido o aumento ficou em torno de 15%.

Os limites de escoamento e de resistência das amostras temperadas tiveram seus valores médios reduzidos de aproximadamente 22% após primeiro revenido, sendo que, após o segundo revenido a redução ficou em torno de 5%. Esta mesma tendência ocorreu em relação a microdureza.

Como dito anteriormente, o acréscimo da tenacidade e ductilidade nos aços CA6NM está associado, além do revenimento da martensita, à formação e retenção de uma fração de austenita que permanece finamente dispersa na matriz ferrítica, após aquecimento do material ligeiramente acima de Ac1 [1, 4,16-19]. Conforme discutido anteriormente, as amostras após 1º e 2º revenido, possuem austenita retida, sendo maior nas amostras após 2º revenido.

Apesar da dificuldade em se quantificar a contribuição real desta austenita retida no aumento de tenacidade e ductilidade do material em estudo, pode-se observar pela figura 2.29 [26] que, através interpolação para um teor de Ni = 4,47% (composição do aço em estudo), este acréscimo é de cerca de 10%. Este valor aproximado foi estimado da seguinte forma:

$$AI = \{[Imáx - I(Ac1)] / I(Ac1)\} * 100 \quad \text{Equação (4.1)}$$

onde:

AI = aumento percentual de energia absorvida no impacto proveniente da austenita retida;

Imáx = valor máximo de energia absorvida no impacto (temperatura de revenido ligeiramente acima de Ac1);

I (Ac1) = valor de energia absorvida no impacto na temperatura de revenido igual a Ac1.

É importante observar que a equação 4.1 é uma aproximação, pois desconsidera efeitos paralelos, como, por exemplo, um melhor revenido da martensita devido ao aumento da temperatura.

Ainda em relação à tenacidade, como visto na análise horizontal, as amostras 4, 4A e 4B apresentaram sempre – respectivamente dentro de cada tratamento que o corresponde – a maior média. Isto também pode ser observado pela figura 4.52. Além disto, pode-se observar que a amostra 4B é a que apresenta maior valor médio em relação a todas as outras amostras. Ou seja, a amostra 4B, que teve uma mais alta temperatura de austenitização (1150°C) no tratamento de têmpera, conservou esta boa característica, mesmo após o revenido duplo. Desta forma, pode-se concluir que, possivelmente, uma maior quantidade de precipitados dissolvidos durante o tratamento de austenitização da amostra 4, tenha atuado positivamente na tenacidade, prevalecendo sobre o efeito negativo de uma microestrutura mais grosseira.

O efeito da temperatura de austenitização após o 2º revenido pode ser observado pela comparação da diferença percentual dos valores médios das propriedades mecânicas das amostras 1B e 4B, mostradas na tabela 4.5. Pode-se notar que uma mais alta temperatura de austenitização,

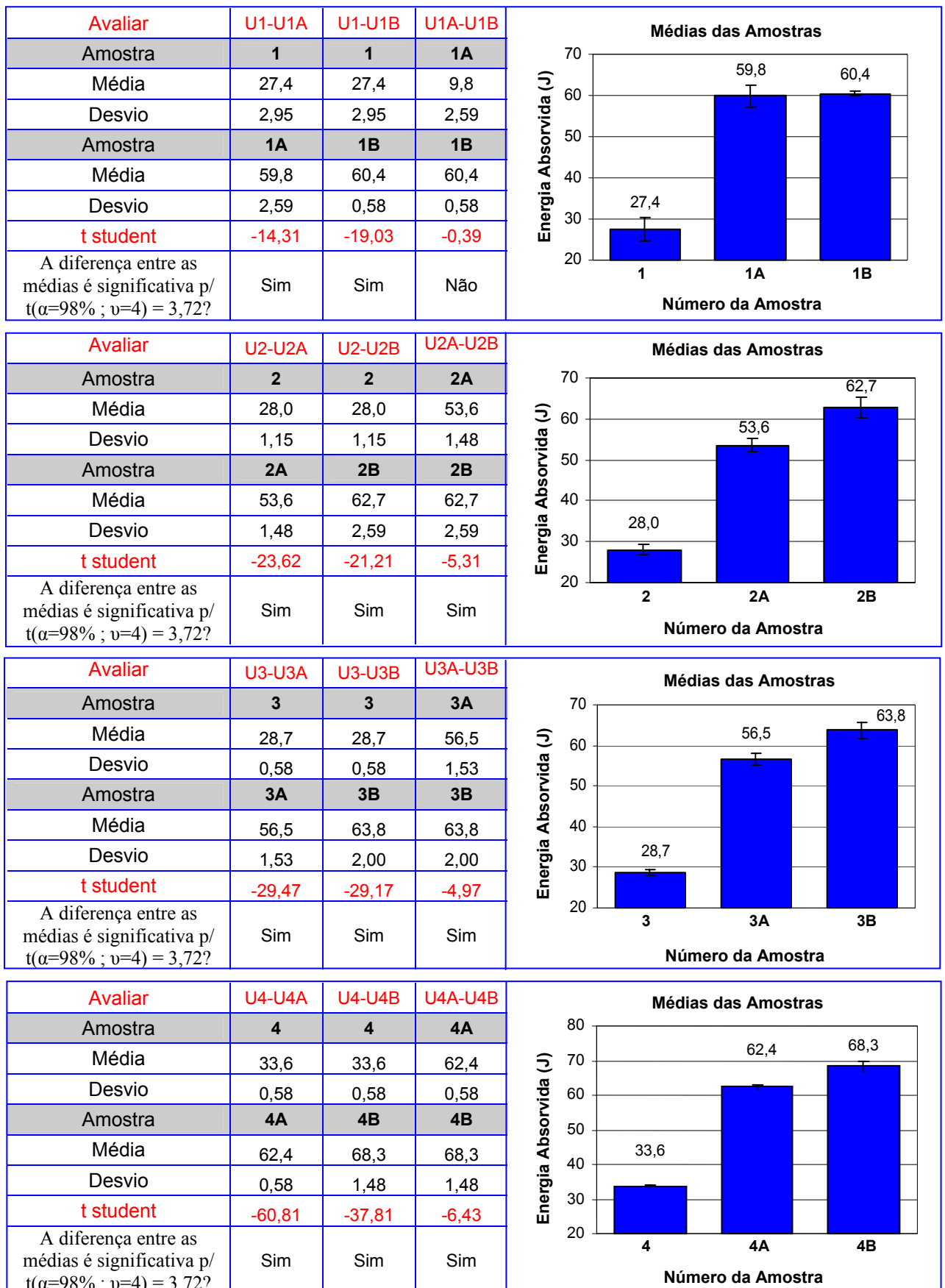
após o 2º revenido, aumentou mais pronunciadamente a resistência ao impacto (13,0%) e o alongamento (8,3%) do que diminuiu o limite de resistência e escoamento. Deste modo, sob esta perspectiva, o uso de maiores temperaturas de austenitização é interessante.

TABELA 4.5: Diferença percentual dos valores médios das propriedades mecânicas entre as amostras 1B e 4B.

| Propriedade Mecânica | Valor Médio (1B) | Valor Médio (4B) | Diferença Percentual (de 1B em relação à 4B) |
|--|-------------------------|-------------------------|---|
| Energia Absorvida (J) | 60,4 | 68,3 | 13,0 |
| Limite de Escoamento (Kgf/mm ²) | 74,20 | 72,89 | -1,7 |
| Microdureza (Vickers) | 311,6 | 308,8 | -0,9 |
| Limite de Resistência (Kgf/mm ²) | 89,73 | 88,15 | -1,7 |
| Alongamento (%) [base 50 mm] | 18,1 | 19,6 | 8,3 |
| Redução de Área (%) | 47,11 | 49,4 | 4,9 |

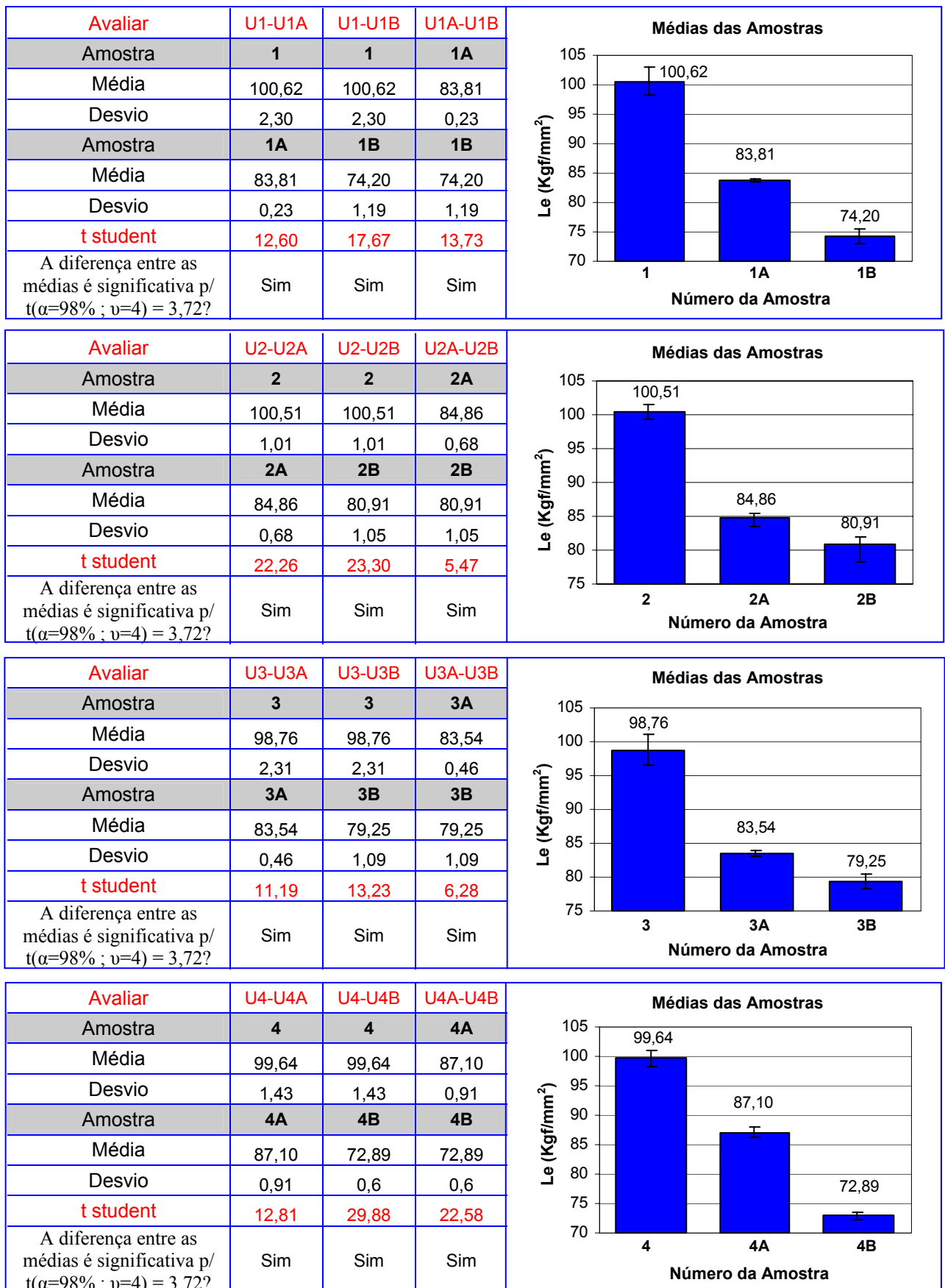
IMPACTO

FIGURA 4.52: Exposição vertical dos resultados obtidos da energia absorvida no impacto.



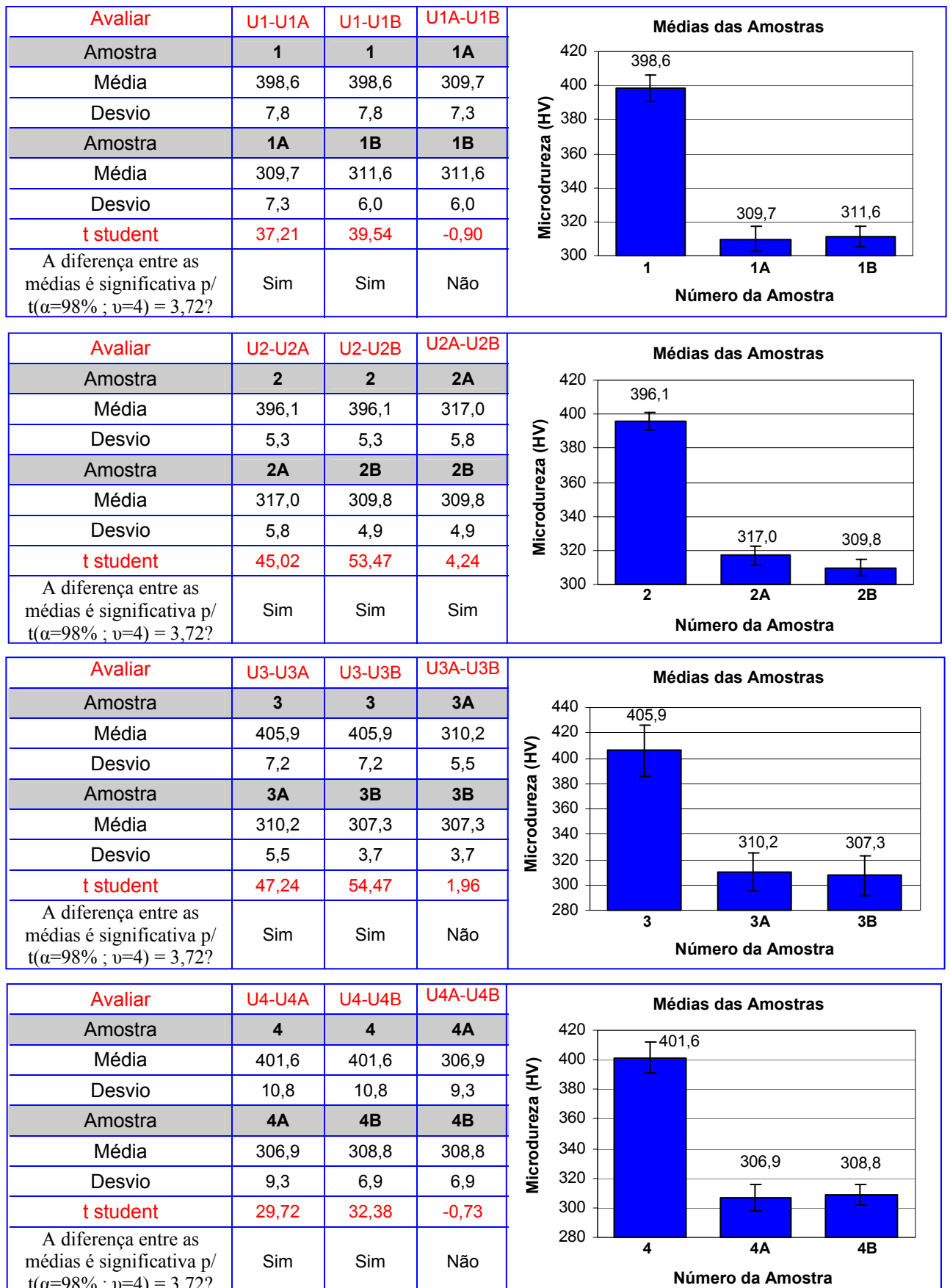
TENSÃO LIMITE DE ESCOAMENTO

FIGURA 4.53: Exposição vertical dos resultados obtidos da tensão do limite de escoamento.



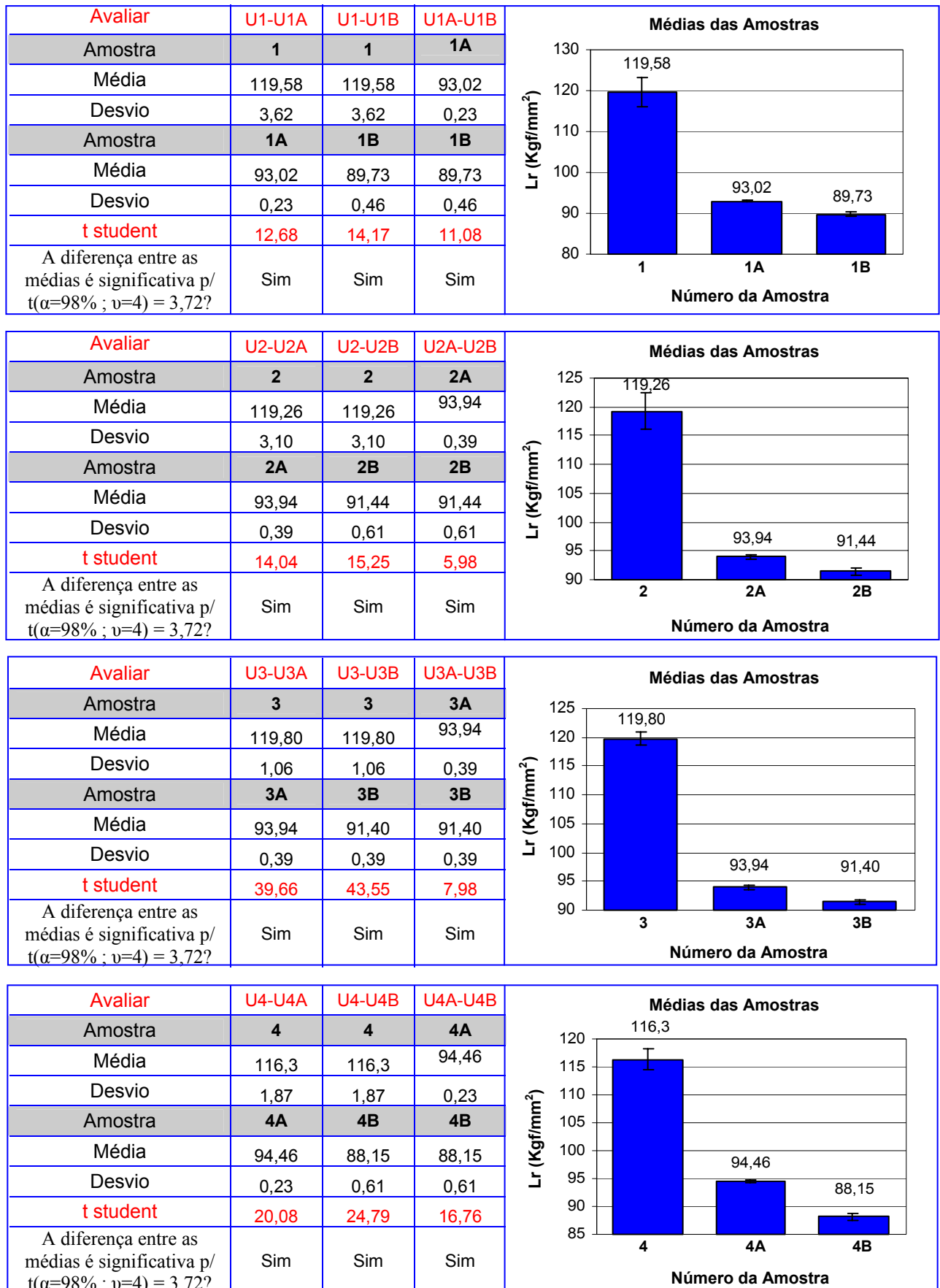
MICRODUREZA (VICKERS)

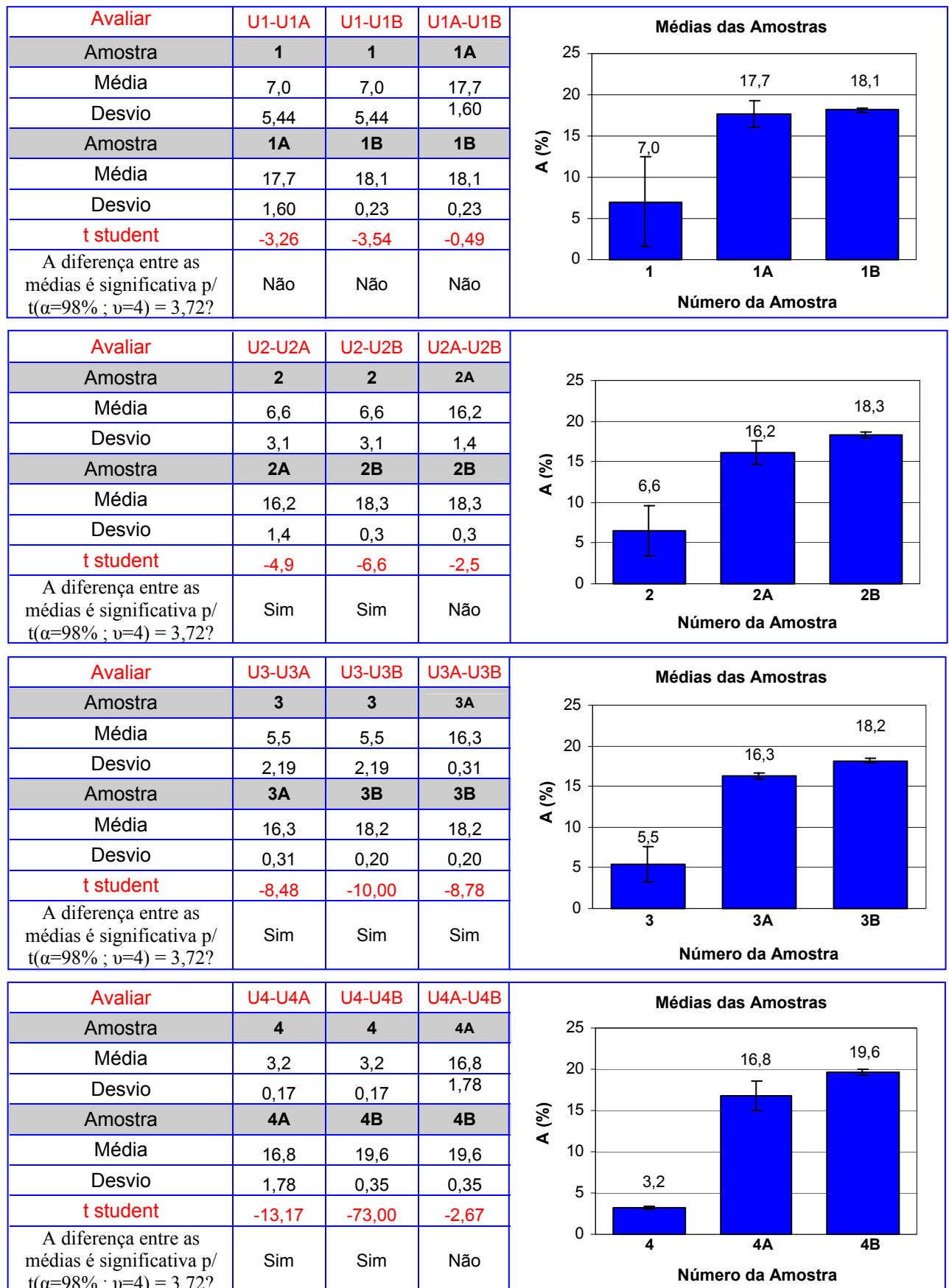
FIGURA 4.54: Exposição vertical dos resultados obtidos da microdureza em Vickers.



TENSÃO LIMITE DE RESISTÊNCIA

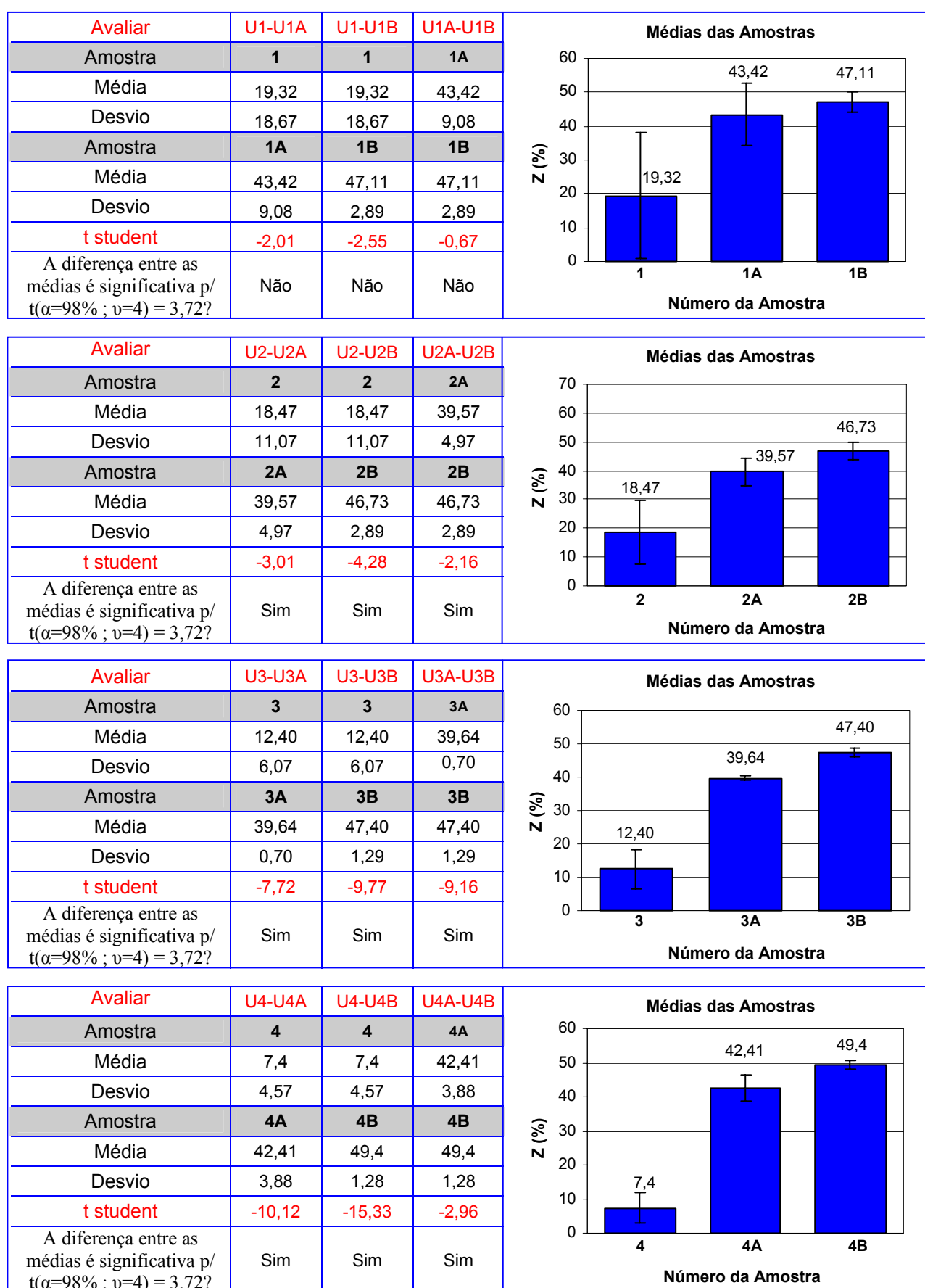
FIGURA 4.55: Exposição vertical dos resultados obtidos da tensão do limite de resistência.



ALONGAMENTO (A) [base 50mm]**FIGURA 4.56:** Exposição vertical dos resultados obtidos do alongamento (%).

REDUÇÃO DE ÁREA NA ESTRICÇÃO (Z)

FIGURA 4.57: Exposição vertical dos resultados obtidos da redução de área na estricção (%).



5. Conclusões

A partir dos resultados obtidos chegaram-se as seguintes conclusões:

Quanto ao ensaio de dilatométrica.

1. O ensaio de dilatométrica permitiu definir as temperaturas críticas de transformação A_{c1} , A_{c3} , M_s e M_f que foram: 580, 800, 245, 95°C, respectivamente.
2. A variação da temperatura de austenitização (950 - 1250°C) não influenciou na temperatura de transformação M_s e M_f que foi da ordem de 245 e 95°C, respectivamente.

Quanto à têmpera.

1. Com o aumento da temperatura de austenitização observou-se um acréscimo do tamanho médio do grão austenítico.
2. O material austenitizado a mais baixa temperatura (950°C) foi o que apresentou uma pior resistência ao impacto (menor valor médio e maior desvio padrão), ao passo que a melhor resistência mecânica foi a do material austenitizado a mais alta temperatura (1150°C). Isto se deve possivelmente ao predomínio do efeito da dissolução de carbonetos em mais altas temperaturas, em relação ao efeito de uma microestrutura mais grosseira, proveniente de um maior tamanho de grão austenítico.
3. Não se constatou a presença de austenita retida, nem por espectrometria de Mössbauer, nem por difração de raios-X.
4. Não se constatou fragilização no material resfriado ao forno, uma vez que este não ficou tempo suficiente na faixa de fragilização.
5. A velocidade de resfriamento (ao ar e ao forno) não influenciou nas propriedades mecânicas.
6. O modo de fratura observada na superfície das amostras de impacto foi de aproximadamente 90% dúctil e 10% frágil.

Quanto ao primeiro revenido.

1. O revenimento a 600°C (temperatura ligeiramente acima de Ac1) promoveu revenimento da martensita e formação de austenita que permaneceu retida após resfriamento.
2. As propriedades mecânicas reagiram com o acréscimo acentuado da energia absorvida e da ductilidade (100% e 150%, respectivamente), porém com um declínio do limite de resistência e de escoamento (22%). A ductilidade foi avaliada através dos valores de alongamento percentual A (%) e de redução de área na estrição Z(%).
3. Observa-se, após o 1º revenido, a mesma tendência do valor médio das amostras temperadas a partir de 1150°C em apresentarem superior resistência ao impacto, comparadas com as demais. Ou seja, a temperatura de austenitização tem sido uma variável importante.
4. O modo de fratura apresentada pelos corpos de prova Charpy foi 100% dúctil, em todas as amostras.

Quanto ao segundo revenido.

1. Através do 2º revenido a 600°C houve ligeiro acréscimo da tenacidade e da ductilidade, em relação ao primeiro revenido, seguido de pequeno decréscimo da tensão do limite de resistência e de escoamento. As quais foram atribuídas a um revenimento mais completo da martensita e aumento da quantidade de austenita retida.
2. Após 2º revenido, observa-se a mesma tendência do valor médio da energia absorvida das amostras temperadas a partir de 950°C em ser mais baixo, comparado com as demais amostras.
3. As amostras temperadas a partir de 1150°C foram as que apresentaram maiores valores de impacto.
4. Comparando-se percentualmente os valores médios das propriedades mecânicas das amostras 1B e 4B, pode-se notar que uma mais alta temperatura de austenitização (4B - 1150°C) aumentou mais pronunciadamente a resistência ao impacto (13,0%) e o alongamento (8,3%) do que diminuiu o limite de resistência (1,7%) e escoamento. Deste modo, sob esta perspectiva, o uso de maiores temperaturas de austenitização é interessante.
5. A temperatura de austenitização mostrou-se ser uma variável importante.

6.Sugestões de Trabalhos Futuros

Sugere-se como estudo complementar os seguintes tópicos:

1. Estudo da dissolução dos precipitados na faixa de austenitização, correlacionando-a com as propriedades mecânicas.
2. Estudo da influência da temperatura e tempo de revenido sobre as propriedades mecânicas.
3. Correlacionar a presença de austenita retida com a tenacidade após tratamento de revenido.
4. Estudo da influência da temperatura de austenitização na cavitação e corrosão sob tensão.

6.Referência Bibliográfica

- [1] CRAWFORD, J.D. et al. "High-Strength Cast Stainless Steels with Enhanced Corrosion Resistance," *Stainless Steel. ASTM STP 756. V. G. Behal and A. S. Melilli.* 1982, p355-368.
- [2] NALBONE, C.S. "Effects of Carbon Content and Tempering Treatment on the Mechanical Properties and Sulfide Stress Corrosion Cracking Resistance of AOD-Refined CA6NM," *Stainless Steel Casting, ASTM STP 756. V. G. Behal and A. S. Melilli.* 1982, p315-331.
- [3] CRAWFORD, J. D. CA6NM an Update. In; **29th Annual Steel Founder's Society of America Technical and Operating Conference.** Nov 1974, p 1-13.
- [4] GOOCH, T. G. Heat Treatment of Welding 13%Cr-4%Ni Martensitic Stainless Steel for Sour Service. **Welding Research Supplement.** July, 1995, p 213-222.
- [5] PADILHA, A. F. e GUEDES, L.C. Aços Inoxidáveis Austeníticos: Microestrutura e Propriedades, **Hemus Editora Limitada, S.P.,**1994.
- [6] CHIAVERINI, V. Aços e Ferros Fundidos, 4^{ed.}, São Paulo, **ABM,** 1977.
- [7] SMITH, W. F. Structure and Properties do Engineering Alloys. 2. ed. Singapore: **McGraw-Hill,** 1993.
- [8] CHIAVERINI, V. Aços-Carbono e Aços-Liga: Características Gerais, Tratamentos Térmicos, Principais Tipos; **Associação Brasileira de Metais,** 2^o edição, S.P. 1965.
- [9] CALLISTER, William D. Materials Science and Engineering : An Introduction, 5th edition, **John Wiley & Sons, Inc.,** 5th edition, 1999.
- [10] LESLIE, W. C. The Physical Metallurgy of Steels. **McGraw-Hill series in material science and engineering.** 1981.
- [11] SUUTALA, N. et al. Ferrite-Austenite Solidification Mode in Austenite Stainless Steel Welds. **Metallurgical Transaction A.** V. 11A, Maio, 1980, p 717-725.
- [12] REICK, W.; POHL, M.; PADILHA, A. F. O Desenvolvimento dos Aços Inoxidáveis Ferríticos-Austeníticos com Microestrutura Duplex. **Metalurgia e Materiais – ABM.** V.48, N.409, Set 1992.
- [13] WELDING Handbook. Vol. 4,8 ed. U.S.A. :**AWS,** 1998.
- [14] METALS Handbook, V. 1, 9th edition Properties and Selection of Metals. U.S.A.: **ASM,** 1984.
- [15] ASTM A 743/A 743M – 98a^{el}. Standard Specification for **Castings, Iron-Chromium, Iron-Chromium-Nickel, Corrosion Resistant, for General Application.**

- [16] STRAUBE, H. Developments for Additional Improvement of Low Carbon Martensitic Cr-Ni Stainless Steels. **Conference on Materials Development in Turbo Machinery Design**. Cambridge, UK, Set. p 12-14, 1988.
- [17] FOLKHARD, E. **Welding Metallurgy of Stainless Steels**. New York – Wiem: Springer Verlag, 1988. p. 98, 181.
- [18] BILMES, P.D. et al. Characteristics and Effects of Austenite Resulting from Tempering of 13Cr-NiMo Martensitic Steel Weld Metals. **Materials Characterization**, 2001, V. 46, p285-296.
- [19] LEEM, DONG-SEOL et al. Amount of Retained Austenite at Room Temperature after Reverse Transformation of Martensite to Austenite in an Fe-13%Cr-7%Ni-3%Si Martensitic Stainless Steel. **Scripta Materialia**, 2001, V. 45, p767-772.
- [20] HONEYCOMBE, R.W.K. Steels Metallurgy and Materials Science. **Edward Arnold Ltd.**, Londres, 1981.
- [21] PEREIRA, S. A., Desenvolvimento de Procedimento de Reparo por Soldagem em Aços Inoxidáveis Martensíticos com Metal de Adição Similar sem TTP. **Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica**, Florianópolis, 2000, p19.
- [22] PEREIRA, O.J.&BEECH, J.In. Solidification Technology in the Foundry and Cast House. Conventry. **Metals Society**, 1980, p. 315. Citado em [5], p58.
- [23] SCHÄFER, L. Influence of Delta Ferrite and Dendritic Carbides on the Impact and Tensile Properties of a Martensitic Chromium Steel. **Journal of Nuclear Materials**, 1998, p1336-1339.
- [24] TANI, F. et al. Definition of Experimental Cycles for Reducing the Amount of Delta Ferrite in Precipitation-Hardening Martensitic Stainless Steels. **Quaderni Pignone**, 1988, V 45, p17-45.
- [25] PETTY, E. R. Martensite: Fundamentals and Technology. **Longman Group Ltd.** 1970, p11, p119-136 e 174.
- [26] IWABUCHI, Y. e SAWADA. S. “Metallurgical Characteristics of a Large Hydraulic Runner Casting of Type 13Cr-Ni Stainless Steel,” Stainless Steel. **ASTM STP 756. V. G. Behal and A. S. Melilli.** 1982, p332-354.
- [27] IWABUCHI, Y. Intergranular Failure Along Prior Austenite Grain Boundary of Type CA.NM Stainless Cast Steel. **Transactions JPN. Foundrymen’s Soc.** Nov. 1994, V.13, p 1-12.
- [28] KRAUSS, G. Martensite in Steel: Strength and Structure. **Materials Science and Engineering**, A273-275, 1999, p40-57.
- [29] MARDER, A.R. e KRAUSS, G. Hardenability Concepts with Applications to Steels. **AIME**, 1978, p238.

- [30] IRVINE, K. J. et al. The Physical Metallurgy of 12% Chromium Steels. **Journal of The Iron and Steel Institute**, Agosto 1960, p 386-405.
- [31] RIDAL, K.A. e QUARREL, A.G. Journal of the Iron and Steel Institute. N200, 1962, p359. Citado em [55], p 15.
- [32] JANOVEC. J. et al. Evolution of Secondary Phases During Quenching and Tempering 12%Cr Steel. **Materials Science and Engineering**, A249, 1998, p184-189.
- [33] BALAN. K.P. et al. Austenite Precipitation During Tempering in 16Cr-2Ni Martensitic Stainless Steels. **Scripta Materialia**, V. 39, N° 7 p901-905, 1998.
- [34] BAKER, R. G. and NUTTING, J., Journal of the Iron and Steel Institute 193, 257, 1959. Citado em [55], p15.
- [35] HONEYCOMBE, R.W.F e EDMONDS, D.V. Precipitation Processes in Solids. **K.C. Russel e H.I. Aaronson, TMS-AIME**, Warrendale, p121, 1978. Citado em [55], p15.
- [36] NACE Standard MR-01-75, Sulfide Stress Cracking Resistant Metallic Material for Oil Field Equipment, **National Association of Corrosion Engineers**, 1980.
- [37] CRAWFORD, J.D. e REDMOND, J. D. **Steel Foundry Facts**. N° 330, Março 1972, p56-58. Citado em [2], p 320.
- [38] IWABUCHI, Y. Intergranular Embrittlement of 13%Cr-4%Ni Steels on Slow Cooling from Tempering. **The 38th Japan Congress on Materials Research**, Março 1995, 109-116.
- [39] ANDRÉS, C. G. et al. Control of $M_{23}C_6$ in 0,45C-13Cr Martensitic Stainless Steel by Means of Three Representative Heat Treatment Parameters. **Materials Science and Engineering**, A241, 1998, p211-215.
- [40] ZHAO, L. et al. Magnetic and X-Ray Diffraction Measurements for the Determination of Retained Austenite in TRIP Steels. **Materials Science and Engineering**, A313, 2001, p145-152.
- [41] ZHANG, M. X. et al. Determination of Retained Austenite Using an X-Ray Texture Goniometer. **Materials Characterization**, V45, 2000, p39-49.
- [42] DURNIN, J. e RIDAL, A. Determination of Retained Austenite in Steel by X-Ray Diffraction. **Journal of the Iron and Steel Institute**, January, 1968, p60-67.
- [43] MIJOVILOVICH, A. et al. Mössbauer Study of Retained Austenite Phase in Multiphase Steels. **Materials Science and Engineering**, A283, 2000, p65-69.
- [44] WU, W. et al. The Relationship Between Alloying Elements and Retained Austenite in Martensitic Stainless Steel Welds. **Scripta Materialia**, 42, 2000, p1071-1076.
- [45] THOMAS, G. **Metalurgical Transactions**, 9A, 1978, p 439. Citado em [55], p11.
- [46] RECHENBERG, H.R. Introdução à Espectroscopia Mössbauer, **IFUSP**, 1995.

- [47] ASTM A370-97a. Standard Test Methods and Definitions for **Mechanical Testing of Steel Products**, 1997.
- [48] ASTM E23 – 72 (Reapproved 1978). Standard Methods for **Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials**, 1985, p273-289.
- [49] ASTM E384 – 72 (Reapproved 1979). Standard Methods for **Microhardness Vickers of Materials**, 1985, p559-579.
- [50] ELDIS, G. T. A Critical Review of Data Sources for Isothermal Transformation and Continuous Cooling Transformation Diagrams. **The Metallurgical Society of AIME - Proceedings of a Symposium held at the Sheraton-Chicago Hotel, October 24-26, 1977**, p 126-157.
- [51] BLOME, K. et al. Reconditioning of Worn Turbines with Metal - Cored. **Stainless Steel Europe**, April, 1995, p 58-61.
- [52] METALS HANDBOOK. Fractography and Atlas of Fractographs. **American Society for Metals**. 8ª Edição, Vol 9, 1974, p 64-78.
- [53] NORSTRÖM, L. A. **Scand, J. Metall.** 5, 159, 1976. Citado em [54]
- [54] OLIVEIRA, C.A.S. Têmpera Direta de Aços de Baixa Liga: Aspectos Cinéticos, Microestruturais e de Propriedades Mecânicas, Tese de Doutorado, COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, 1994.
- [55] OLIVEIRA, C.A.S. Transformação Martensítica e Revenido. Núcleo de Pesquisa Tecnológica (NPT), Cosipa-Cubatão, São Paulo, Fevereiro, 1986.
- [56] NIEDERAU, H.J. “A New Low-Carbon 16Cr-5Ni Stainless Martensitic Cast Steel,” *Stainless Steel*. **ASTM STP 756. V. G. Behal and A. S. Melilli**. 1982, p387.
- [57] Gysel, W. et al. “CA6NM: New Developments Based on 20 Years' Experience,” *Stainless Steel*. **ASTM STP 756. V. G. Behal and A. S. Melilli**. 1982, p413.
- [58] HENKE, Sérgio L. Desenvolvimento de Procedimento de Soldagem de Aço Inoxidável Martensítico Macio Tipo CA-6NM sem Tratamento Térmico Posterior. **Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica**. Florianópolis, 1998.
- [59] ASTM E112-88 Standard Test Methods for Determining Average Grain Size, Annual Book of ASTM Standards, USA: ASTM, vol. 03-01, 1991, p280-305.
- [60] SPIEGEL, M.R. Estatística: resumo da teoria, 875 problemas resolvidos, 619 problemas propostos, SP, McGraw-Hill do Brasil, 1976.

A - PROCEDIMENTO ESTATÍSTICO

Devido à proximidade dos valores médios e/ou grande dispersão dos desvios padrões obtidos das propriedades mecânicas, necessitou-se uma avaliação estatística para predizer, com maior exatidão, se as médias eram significativamente diferentes. Como a quantidade de amostras disponíveis neste estudo foi pequena utilizou-se a distribuição de *t de student*. Normalmente o valor de α empregado foi de 98%, exceto na determinação do intervalo de confiança do tamanho médio de grão austenítico que se utilizou $\alpha=95\%$.

A1 - Diferença entre duas médias

Para verificar se a diferença entre duas médias (U_1 e U_2) com seus respectivos desvios padrões (S_1 e S_2) é significativa para um determinado intervalo de confiança (α) e grau de liberdade (v), utilizou-se as seguintes equações [60]:

$$t = \frac{(U_1 - U_2)}{\sqrt{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}} \sqrt{\frac{n_1 n_2 (n_1 + n_2 - 2)}{n_1 + n_2}} \quad (\text{a1})$$

$$v = (n_1 + n_2 - 2) \quad (\text{a2})$$

onde:

$t = t$ de student;

$(U_1 - U_2)$ = diferença entre as duas médias;

n_1 e n_2 = tamanho do espaço amostral referente às médias U_1 e U_2 , respectivamente;

S_1 e S_2 = desvio padrão referente às médias U_1 e U_2 , respectivamente;

v = número de graus de liberdade.

Desta maneira, o valor absoluto de *t de student* $(\alpha/2 \text{ e } v)$ é comparado com o valor de *t de student* resultante da equação (a1). Caso t resultante da equação (a1) estiver dentro do intervalo $(- t_{(\alpha/2 \text{ e } v)} \text{ a } + t_{(\alpha/2 \text{ e } v)})$, então, a diferença entre as médias testadas não é significativa, ou seja, as médias das propriedades mecânicas são iguais. Exemplificando, tem-se para $n_1=n_2=3$ (número de ensaios normalmente realizados neste trabalho) que o grau de liberdade $v=4$. Sendo adotado $\alpha=98\%$, tem-se que $(1-\alpha/2) = 0,01$. Portanto, $t_{(\alpha/2 \text{ e } v)} = t_{(0,01 \text{ e } 4)} = 3,74$ (tabela A1). Desta maneira,

se o valor de t resultante da equação a.1 estiver entre o intervalo (+3,74 a -3,74), então, não existe diferença entre as médias testadas. Para $n_1=n_2=20$ (número de medidas realizadas no ensaio de microdureza) o grau de liberdade é 38, e para $\alpha=98\%$ tem-se t de student absoluto = 2,32 (tabela A1).

TABELA A1 – Valores de t de student para um nível de significância igual a 0,02 em função de v [60].

| v | $t_{0,01}$ | v | $t_{0,01}$ |
|-----|------------|----------|------------|
| 1 | 31,82 | 16 | 2,58 |
| 2 | 6,96 | 17 | 2,56 |
| 3 | 4,54 | 18 | 2,55 |
| 4 | 3,74 | 19 | 2,53 |
| 5 | 3,36 | 20 | 2,52 |
| 6 | 3,14 | 21 | 2,51 |
| 7 | 2,99 | 22 | 2,50 |
| 8 | 2,89 | 23 | 2,50 |
| 9 | 2,82 | 24 | 2,49 |
| 10 | 2,76 | 25 | 2,48 |
| 11 | 2,71 | 26 | 2,47 |
| 12 | 2,68 | 27 | 2,47 |
| 13 | 2,65 | 28 | 2,46 |
| 14 | 2,62 | 29 | 2,46 |
| 15 | 2,60 | ∞ | 2,32 |

A2 - Intervalo de Confiança do Tamanho Médio do Grão Austenítico

O erro padrão dos tamanhos médios dos grãos austeníticos (pp 68), foram determinados para $\alpha=95\%$, e grau de liberdade $v = 69$ (infinito), através das seguintes equações [60]:

$$E = t_{\alpha/2} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (\text{a3})$$

$$v = n - 1 \quad (\text{a4})$$

onde:

E = erro padrão

t = t de student, sendo que $\alpha/2 = (1-\alpha/2) = 0,025$ para $\alpha=95\%$.

Portanto: $t_{(1-\alpha/2; v)} = t_{(0,025; \text{infinito})} = 1,96$

S = desvio padrão

n = número de contagens, neste caso, $n = 70$.