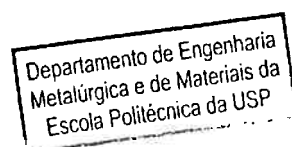


ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ISABELLE CRISTINE DE JESUS PEREIRA

**Estudo do comportamento de aço microligado submetido ao
tratamento de Têmpera e Partição**

São Paulo
2017



ISABELLE CRISTINE DE JESUS PEREIRA

**Estudo do comportamento de aço microligado submetido ao
tratamento de Têmpera e Partição**

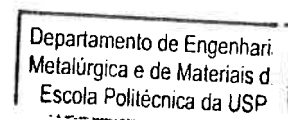
Trabalho de Formatura apresentado à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Engenheira Metalúrgica

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de
Materiais

Orientador: Prof. Dr. Hélio Goldenstein

Co-Orientador: Eng. Arthur Seiji Nishikawa

São Paulo
2017



AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Helio Goldenstein, pela orientação durante os anos de pesquisa e oportunidade de fazer parte do LTF. Ao Arthur S. Nishikawa, por toda a ajuda e paciência durante os últimos meses. A toda equipe do LTF, pelo auxílio, carinho e cafés, sempre nas horas essenciais.

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas, pela liga utilizada no presente trabalho.

Ao Prof. Samuel M. Toffoli, por me receber e guiar com leveza e sabedoria durante esses anos de PMT.

Aos amigos e amigas politécnicas, sem os quais os dias difíceis teriam sido muito mais difíceis.

À Leticia B. Yamada, Jady R. Auada e Laura B. Abrantes, pela parceria diária, pela delicadeza da nossa amizade, pela compreensão nos momentos em que me tornei incompreensível.

Às amigas paulistanas, e nascidas em outra cidade, pela torcida a cada passo do caminho.

À Isabela B. Basaglia, que foi minha família quando a minha mesmo estava a quilômetros de distância.

À Isabela B. Diogo e Lívia de Oliveira, por estarem comigo desde que eu me entendo por gente, por toda a força e amor dados durante todos esses anos.

Aos meus pais, Aparecida de Jesus Pereira e Fábio Donisete Pereira, pela inspiração, apoio incondicional, por terem acreditado quando eu mesma não acreditei. Aos meus irmãos, Isadora e Yuri, por serem o grande orgulho da minha vida, pelos abraços e lágrimas divididos, pelas conquistas compartilhadas.

E ao meu amor, que vem me inspirando desde o dia em que chegou a ser a melhor versão de mim mesma.

A todos que sabem que fizeram parte deste capítulo da minha história, onde entrei menina e sai mulher, *muito obrigada*.

RESUMO

No presente trabalho foi estudado o tratamento de Têmpera e Partição aplicado a um aço microligado. O aço submetido ao tratamento teve sua composição baseada aço comercial SAE-AISI 5120, modificado com adições de silício, nióbio, vanádio, molibdênio e boro. A fração de silício foi aumentada em 0,8% (em peso) com o propósito de se evitar a precipitação de cementita, enquanto a adição de molibdênio propiciou a elevação da temperabilidade do material. O efeito de duas variáveis de tratamento térmico na evolução microestrutural do material foram estudadas: a temperatura de têmpera e o tempo de partição. Os tratamentos térmicos foram realizados em um dilatômetro Bähr modelo DIL805A e a caracterização das amostras foi feita por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X. Os resultados apontaram que, mesmo com a adição de silício, houve precipitação de carbonetos e que, durante a etapa de partição, houve expansão das amostras. A esta expansão foi atribuído o fenômeno de migração das interfaces martensita/austenita.

ABSTRACT

In the present work, the Quenching and Partitioning heat treatment was conducted on a low-alloy steel. The steel composition was based on the commercial alloy SAE-AISI 5120 with additions of silicon, niobium, vanadium, molybdenum and boron. The silicon fraction was increased by 0.8 wt.% in order to avoid the precipitation of cementite, while the high molybdenum content increased the hardenability of the alloy. The effect of two heat treatment variables on the microstructural evolution was studied: the quenching temperature and the partitioning time. The heat treatments were performed in a Bähr dilatometer model DIL805A. The characterization of the samples was carried out by optical microscopy, scanning electron microscope, and X-ray diffraction. The results pointed that, even with the silicon addition, precipitation of carbides happened and during the partitioning stage, an expansion was observed in the samples. To this phenomenon the martensite/austenite interfaces migration was attributed.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Esquema do processo de Têmpera e Partição, produzindo microestrutura contendo austenita retida. C_i , C_γ e C_m representam, respectivamente, as concentrações de carbono inicial, na austenita e na martensita. QT representa a temperatura de têmpera e PT a temperatura de partição (Speer, Assunção, Matlock, & Edmonds, 2005).....	16
Figura 2 - Curva CCT da liga AISI 5120 modificada com Mo, B e Nb (Moreno, F., 2017, no prelo).	21
Figura 3 - Esquema ilustrativo do ciclo térmico de homogeneização aplicado.....	22
Figura 4 - Resultado da simulação da liga trabalhada no Thermo-Calc®.	23
Figura 5 - Detalhe do gráfico resultante da simulação no Thermo-Calc®, entre 800 e 850 °C.	24
Figura 6 - Ciclo térmico utilizado para o ensaio de dilatométrica para determinação de Têmpera e Partição.....	25
Figura 7 - Imagem do ciclo térmico base para os ensaios de dilatométrica.....	27
Figura 8- Fotografia das amostras homogeneizadas, embutidas, cortadas e atacadas com por Nital 2 %.	28
Figura 9 - Fração de martensita transformada a partir dos dados experimentais do dilatômetro e da aproximação pela equação de Koistinen & Marburger (1959).	33
Figura 10 – Determinação da temperatura ótima de têmpera, na qual se obtém máxima fração de austenita.	34
Figura 11 - Gráfico de Temperatura e Dilatação por Tempo da amostra temperada a 308 °C durante 1000 s.	35
Figura 12 - Gráfico de dilatação por temperatura da amostra temperada a 308 °C durante 1000 s.	35
Figura 13 - Dilatação relativa para diferentes tempos de partição, para as temperaturas de têmpera de 288, 308 e 328 °C.	36
Figura 14 - Microestrutura da amostra como recebida, feita em Microscópio Óptico, ataque realizado com Nital 2%.....	37
Figura 15 - Microestrutura da amostra como recebida, feita em Microscópio Óptico, ataque realizado com Nital 2%.....	37

Figura 16 - Microestrutura da amostra homogeneizada, feita em Microscópio Óptico, ataque realizado com Nital 2%.....	39
Figura 17 - Microestrutura da amostra homogeneizada, feita em Microscópio Óptico, ataque realizado com Nital 2%.....	39
Figura 18 - Imagem feita em microscópio óptico, de amostra temperada, atacada com Nital 2%.	40
Figura 19 - Imagem feita em microscópio óptico, de amostra temperada, atacada com Nital 2%.	40
Figura 20 - Imagem da seção transversal da amostra temperada a 288 °C e particionada a 350 °C, durante 10 s, pré-atacada com Nital 2% e atacada com Beraha.....	41
Figura 21 - Imagem da seção transversal da amostra temperada a 288 °C e particionada a 350 °C, durante 100 s, pré atacada com Nital 2% e atacada com Beraha.....	42
Figura 22 - Imagem da seção transversal da amostra temperada a 288 °C e particionada a 350 °C, durante 1000 s, pré atacada com Nital 2% e atacada com Beraha.....	42
Figura 23 - Imagem da seção transversal da amostra temperada a 308 °C e particionada a 350 °C, durante 10 s, pré atacada com Nital 2% e atacada com Beraha.....	43
Figura 24 - Imagem da seção transversal da amostra temperada a 308 °C e particionada a 350 °C, durante 100 s, pré atacada com Nital 2% e atacada com Beraha.....	43
Figura 25 - Imagem da seção transversal da amostra temperada a 308 °C e particionada a 350 °C, durante 1000 s, pré atacada com Nital 2% e atacada com Beraha.....	44
Figura 26 - Imagem da seção transversal da amostra temperada a 328 °C e particionada a 350 °C, durante 10 s, pré atacada com Nital 2% e atacada com Beraha. Detalhe de um antigo contorno de grão austenítico.	44
Figura 27 - Imagem da seção transversal da amostra temperada a 328 °C e particionada a 350 °C, durante 100 s, pré atacada com Nital 2% e atacada com Beraha.....	45

Figura 28 - Imagem da seção transversal da amostra temperada a 328 °C e particionada a 350 °C, durante 1000 s, pré-atacada com Nital 2% e atacada com Beraha.....	45
Figura 29 - Imagens feitas no MEV da seção longitudinal das amostras temperadas a 308 °C, particionadas a 350°C, durante 10 s, atacadas com Nital 2%.....	46
Figura 30 - Imagens feitas no MEV da seção longitudinal das amostras temperadas a 308 °C, particionadas a 350°C, durante 100 s, atacadas com Nital 2%.....	47
Figura 31 - Imagens feitas no MEV da seção longitudinal das amostras temperadas a 308 °C, particionadas a 350°C, durante 1000 s, atacadas com Nital 2%.....	47
Figura 32 - Imagens feitas no MEV da seção longitudinal das amostras temperadas a 288 °C, particionadas a 350 °C, durante 10 s, atacadas com Nital 2%. A seta preta indica o microconstituente MA.....	48
Figura 33 - Imagens feitas no MEV da seção longitudinal das amostras temperadas a 308 °C, particionadas a 350 °C, durante 10 s, atacadas com Nital 2%. A seta preta indica o microconstituente MA.....	49
Figura 34 - Imagens feitas no MEV da seção longitudinal das amostras temperadas a 328 °C, particionadas a 350 °C, durante 10 s, atacadas com Nital 2%. A seta preta indica o microconstituente MA.....	49
Figura 35 - Imagem feita no MEV da seção longitudinal da amostra temperada à 308 °C, particionada a 350°C, durante 10 s, atacada com Nital 2%. Indicado pelo círculo, observam-se no interior das ripas formas de coloração mais clara, prováveis carbonetos.....	50
Figura 36 - Difratogramas das amostras temperadas a 308 °C, particionadas a 350 °C, para os tempos de 10, 100 e 1000 s. Os gráficos estão deslocados dos eixos para tornar mais fácil a sua interpretação.	51
Figura 37 - Fração volumétrica de austenita retida pelos métodos de Rietveld e de integração numérica dos picos.....	52
Figura 38 - Imagem feita em MEV, de amostra temperada a 328 °C, particionada a 350°C durante 10 s, atacada com Nital 2%. As setas evidenciam as áreas onde se enxerga semelhança com a microestrutura encontrada por Kim, Speer e De Cooman (2011) em seu trabalho acerca da transformação isotérmica da martensita.	57
Figura 39 - Produto isotérmico obtido por Kim et al. (2011) em etapa de partição a 390 °C durante 10 s, onde as linhas pretas contínuas delimitam os grãos de	

austenita, as tracejadas delimitam os pacotes dentro destes grãos e as brancas indicam blocos que formam estes pacotes. (Kim, Speer, & De Cooman, 2011)	57
Figura 40 - A imagem foi feita com MEV, de amostra temperada a 308 °C, particionada a 350°C durante 100 s.	59
Figura 41 - A imagem foi feita com MEV, de amostra temperada a 308 °C, particionada a 350°C durante 1000 s.	59
Figura 42 - Dilatação contra Temperatura da amostra temperada a 288 °C e particionada a 350°C durante 10, 100 e 1000 s. Observa se uma mudança na taxa de dilatação bastante suave e abaixo de 100°C. A seta preta indica o sentido do tratamento.	61
Figura 43 - Dilatação contra Temperatura da amostra temperada a 308 °C e particionada a 350°C durante 10, 100 e 1000 s. Observa se uma mudança mais brusca na taxa de dilatação, levantando a hipótese de transformação de fase, na faixa de 200°C. A seta preta indica o sentido do tratamento.	62
Figura 44 - Dilatação contra Temperatura da amostra temperada a 328 °C e particionada a 350°C durante 10, 100 e 1000 s. Desta vez fica clara uma transformação de fase para o tempo de 10 s na faixa dos 300°C. A seta preta indica o sentido do tratamento.	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química do Aço SAE-AISI 5120.....	20
Tabela 2 - Composição aproximada do Aço CQ6.	20
Tabela 3 - Ciclos térmicos realizados nos ensaios de dilatométrica, com diferentes temperaturas de têmpera e tempos de partição.....	27
Tabela 4 - Especificações do ensaio de difração de raios x.....	29
Tabela 5 - Relação de intensidades teóricas calculadas.....	31
Tabela 6 - Cálculo das frações de martensita para cada temperatura de têmpera escolhida através da equação de Koistinen & Marburger (1959).....	34
Tabela 7 - Resultado da fração de austenita retida pelos métodos de Rietveld e Trapézios (Integração Numérica).	52
Tabela 8 - Cálculo do parâmetro de rede da austenita.	53
Tabela 9 - Estimativa do carbono presente na austenita retida através da equação de Dyson & Holmes.....	53
Tabela 10 - Cálculo da temperatura Ms para fração de carbono estimada na martensita fresca formada durante o resfriamento final das três amostras, de 10, 100 e 1000 s, através da equação de Van Bohemen.....	53
Tabela 12 - Comparação entre o Ms calculado pela equação de Van Bohemen e a temperatura onde ocorre descolamento entre a tangente do início de resfriamento final e a curva de dilatação, representando momento onde ocorre dilatação e onde provavelmente se tem transformação martensítica.....	61

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVO	14
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 O TRATAMENTO DE TÊMPERA E PARTIÇÃO E O CONCEITO DE PARTIÇÃO DE CARBONO	15
3.2 REAÇÕES COMPETITIVAS DURANTE A ETAPA DE PARTIÇÃO	17
3.2.1 Reação bainítica e precipitação de carbonetos.....	17
3.2.2 Migração da interface martensita/austenita.....	18
3.2.3 Martensita isotérmica	19
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	20
4.1 MATERIAL.....	20
4.2 MÉTODOS.....	22
4.2.1 Tratamento de homogeneização.....	22
4.2.2 Determinação da temperatura de austenitização	23
4.2.3 Determinação da temperatura de têmpera.....	24
4.2.4 Tratamentos de Têmpera e Partição.....	26
4.2.5 Preparação de amostras	28
4.2.6 Caracterização microestrutural das amostras	29
4.2.7 Difração de Raios X	29
5 RESULTADOS.....	33
5.1 DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE TÊMPERA.....	33
5.2 RESPOSTA DILATOMÉTRICA DURANTE A TÊMPERA E PARTIÇÃO	34
5.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	36
5.3.1 Microscopia óptica.....	36
5.3.2 Microscopia eletrônica.....	46

5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	50
5.5 ESTIMATIVA DA COMPOSIÇÃO DE FASES FINAL DO MATERIAL.....	53
6 DISCUSSÃO	55
6.1 NATUREZA DO PRODUTO ISOTÉRMICO FORMADO NA ETAPA DE PARTIÇÃO	55
6.1.1 Migração de interfaces martensita/austenita	55
6.1.2 Martensita isotérmica	56
6.1.3 Formação de Bainita	58
6.2 FORMAÇÃO DE MARTENSITA FRESCA NO RESFRIAMENTO FINAL.....	60
7 CONCLUSÕES	64
REFERÊNCIAS.....	65

1 INTRODUÇÃO

O processo de Têmpera e Partição aplicado aos aços trata-se de uma proposta relativamente nova na metalurgia de ligas ferrosas, que objetiva a produção de uma microestrutura multifásica composta principalmente de uma mistura de martensita e austenita estável à temperatura ambiente. A maneira de se obter esta microestrutura é pela estabilização da austenita não transformada através de seu enriquecimento com carbono. A martensita presente no material confere resistência e, por sua vez, a austenita proporciona ductilidade ao material (Echeverri, 2017). Sendo assim, o material resultante possui alta resistência mecânica associada a boas propriedades de conformação e ductilidade. Estas características tornam-se requisito na conformação de chapas para carroceria, por exemplo. A carroceria de um automóvel possui componentes complexos, e para a sua produção o material precisa passar por um processo de conformação sem que sua resistência seja comprometida. Do ponto de vista da competitividade do produto, quanto menor a espessura da chapa menor o peso do automóvel, e assim melhor o desempenho do mesmo. O tratamento de Têmpera e Partição em ligas de baixo carbono possibilita a fabricação de chapas conformáveis, mesmo que em formatos complexos, e resistentes, sem que seja necessário aumentar a espessura da chapa para garantir resistência, facilitando a conformação das peças. (Echeverri, 2017)

Desde os primeiros estudos na década de 2000 o processo vem sendo aprimorado e aplicado em diferentes tipos de ligas ferrosas. Usualmente, os aços utilizados contêm de 0,15%-0,30% C em massa e elementos de liga, como o silício, que suprimem a formação de cementita (Fe_3C), que usualmente está presente no aço à temperatura ambiente em estado de equilíbrio metaestável (Wang & Speer, 2013). Aços com quantidades significativas de austenita retida produzidas por transformação a baixas temperaturas normalmente resultam em microestruturas compostas por martensita empobrecida em carbono e/ou bainita livre de carbonetos com austenita retida entre as ripas de bainita e/ou martensita (Speer, Assunção, Matlock, & Edmonds, 2005).

O aço escolhido para realizar o tratamento foi desenvolvido no Instituto de Pesquisas Tecnológicas. A premissa inicial é que, quando submetido ao tratamento de Têmpera e Partição, o material deve não ter, ou ter pouca, formação de

carbonetos e o carbono deve particionar quase que totalmente da martensita para a austenita retida em sua microestrutura.

2 OBJETIVO

O objetivo do trabalho é caracterizar a microestrutura resultante do aço tratado pelo processo de Têmpera e Partição, variando a temperatura de têmpera e o tempo de partição.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O TRATAMENTO DE TÊMPERA E PARTIÇÃO E O CONCEITO DE PARTIÇÃO DE CARBONO

O processo de Têmpera e Partição foi primeiramente proposto em 2003, quando Speer et al. (2003) afirmaram que, ao limitar a precipitação de carbonetos, o carbono presente na martensita pode migrar, ou particionar, para a austenita, estabilizando-a a temperatura ambiente. O conceito de partição de carbono da martensita para austenita era usualmente ignorado uma vez que, após a têmpera, a temperatura seria baixa demais para que houvesse difusão de carbono. Por sua vez, a martensita supersaturada em carbono durante a etapa de revenimento resultaria na precipitação de carbonetos. O modelo então proposto por Speer e colaboradores considerava que, suprimindo reações competitivas, como a formação de bainita, cementita ou carbonetos de transição, tornar-se-ia possível a partição de carbono para a austenita residual. Neste modelo, propõe-se que o fim da partição se dá quando a martensita e austenita se encontram em equilíbrio metaestável (Speer, Assunção, Matlock, & Edmonds, 2005).

O equilíbrio metaestável entre martensita e austenita em baixas temperaturas é denominado Equilíbrio Restringido de Carbono (CCE, do inglês *Constrained Carbon Equilibrium*). A nomenclatura advém da situação em que a partição de elementos substitucionais é ausente frente aos intersticiais (os átomos de ferro estão imóveis em relação ao carbono) e a interface martensita/austenita é considerada fixa ou estacionária (Speer, Assunção, Matlock, & Edmonds, 2005). O cálculo do CCE desenvolvido por Speer et al. mostrou que, sob tais condições, é esperado que a maior parte do carbono particione da martensita para a austenita e que altos níveis de enriquecimento tornam-se possíveis. Entretanto, foi estabelecido que uma boa aproximação desse modelo é a de que, de fato, todo o carbono particiona da martensita para a austenita. Finalmente, com os resultados do modelo CCE, sugere-se um novo processo, onde há formação de austenita através de tratamento intercrítico ou de total austenitização, seguido de têmpera controlada até uma temperatura entre a temperatura de início de transformação martensítica (M_s) e temperatura de fim de transformação martensítica (M_f). Por meio desta têmpera em

temperatura intermediária, é possível controlar a fração de martensita e austenita do material. Após a têmpera, é feito um tratamento isotérmico, onde o controle da partição é feito através do tempo de duração desta etapa, de modo que com a difusão do carbono estabilize a austenita residual à temperatura ambiente (Speer, Assunção, Matlock, & Edmonds, 2005). A este processo é atribuída a denominação “Têmpera e Partição”. A Figura 1 ilustra esquematicamente um ciclo térmico correspondente ao processo de Têmpera e Partição, onde houve austenitização total seguida de têmpera e etapa de partição.

A diferença fundamental entre o processo de Têmpera e Partição e têmpera e revenimento é esta hipótese de que a supersaturação em carbono da martensita é aliviada com a partição de carbono para a austenita, e não pela formação de carbonetos durante o revenimento da martensita.

O tratamento de Têmpera e Partição foi visado para aplicações similares às que se utilizam, por exemplo, os aços TRIP, que requerem alta resistência mecânica e boa conformabilidade, a fim de obter um produto capaz de ainda absorver energia após finalizado. (Echeverri, 2017)

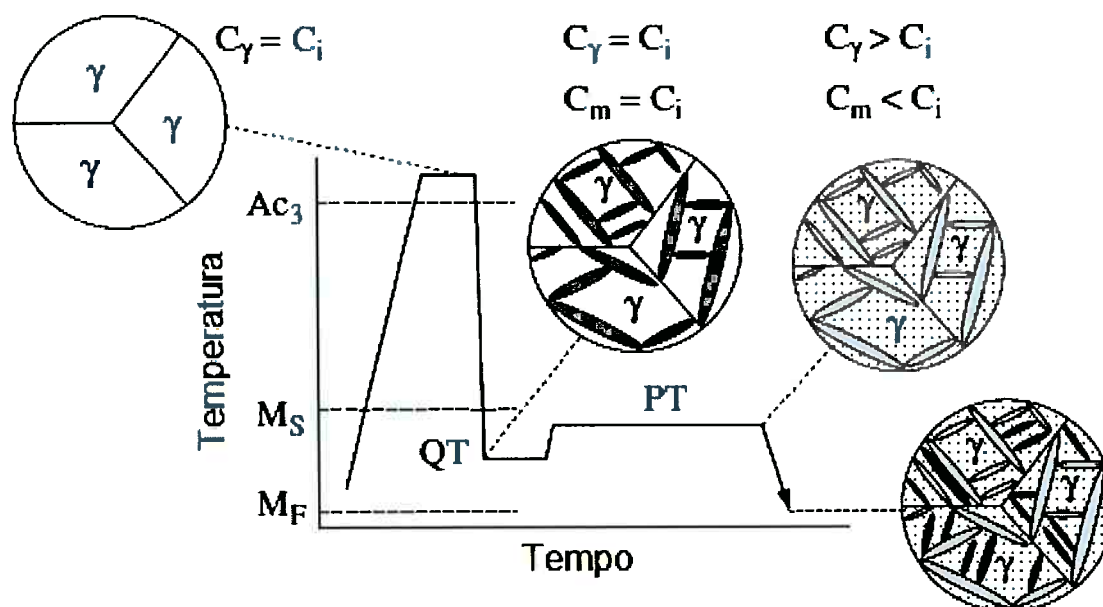


Figura 1 - Esquema do processo de Têmpera e Partição, produzindo microestrutura contendo austenita retida. C_i , C_γ e C_m representam, respectivamente, as concentrações de carbono inicial, na austenita e na martensita. QT representa a temperatura de têmpera e PT a temperatura de partição (Speer, Assunção, Matlock, & Edmonds, 2005).

3.2 REAÇÕES COMPETITIVAS DURANTE A ETAPA DE PARTIÇÃO

3.2.1 Reação bainítica e precipitação de carbonetos

Idealmente, espera-se que a microestrutura final obtida pelo processo de Têmpera e Partição seja composta de martensita empobrecida em carbono (martensita revenida) e austenita retida. Durante a etapa de partição, ainda é possível a transformação de uma fração de austenita que não foi estabilizada em ferrita bainítica (Wang & Speer, 2013), ou em uma nova martensita, denominada martensita fresca (Santofimia M. , Zhao, Petrov, Kwakernaak, Sloof, & Sietsma, 2011). As premissas adotadas para os modelos que assumem apenas estes produtos são a ausência de precipitação de carbonetos durante o tratamento, bem como a não decomposição da austenita em bainita. No entanto, estas reações são quase sempre inevitáveis, justificando diversos estudos acerca das transformações que ocorrem durante a etapa de partição, dadas algumas condições iniciais.

O estudo de HajyAkbari et al. (2015) objetivou explicitar justamente a interação entre as reações competitivas da etapa de partição, sendo elas a própria partição de carbono para a austenita, a precipitação de carbonetos e como é sua influência na formação de bainita durante a etapa. Com uma liga de baixo carbono, alto silício, alto manganês e distribuição heterogênea dos elementos, HajyAkbari et al. realizaram tratamentos de Têmpera e Partição em diversas temperaturas de têmpera e variados tempos de partição. O trabalho mostrou que a precipitação de carbonetos se dá dentro da martensita formada durante a têmpera inicial (martensita inicial, M_i), e que esta está intimamente ligada à fração de austenita retida, pois a fração mássica de carbono da martensita inicial é reduzida. Logo, quanto menor a quantidade de carbono disponível para partição, menor a quantidade de austenita estabilizada. Além disso, constatou-se que com a presença de carbonetos a partição de carbono para austenita só se inicia após a dissolução destes. Portanto, é necessário um tempo mais longo de partição para que os carbonetos sejam dissolvidos e dessa forma o carbono difunda para a austenita e uma maior quantidade de austenita seja estabilizada.

O trabalho HajyAkbari et al. (2015) também discute a formação de bainita durante a etapa de partição. Seus resultados indicaram que tanto maior é a fração

de bainita formada quanto maior for a temperatura de têmpera utilizada. Isto ocorre porque quanto maior a temperatura de têmpera, maior a quantidade inicial de austenita não transformada que pode vir a ser transformada em bainita. No entanto, o produto bainítico observado é isento de carbonetos devido ao alto teor de silício da liga. Dessa forma, a reação bainítica colabora com o enriquecimento em carbono da austenita. Por conseguinte, o trabalho constatou que a formação de bainita reduz a fração de martensita formada durante o resfriamento final (martensita fresca).

3.2.2 Migração da interface martensita/austenita

De Knijf et al. (2015) observaram que, para uma interface semi coerente e tempos maiores de partição, houve migração da interface martensita/austenita, e estudaram esta movimentação com base na difusão dos átomos entre as fases, principalmente o enriquecimento/empobrecimento em carbono das mesmas. O mecanismo que fundamentou este estudo foi proposto por Santofimia et al. (2008), que sugere o surgimento de uma força motriz para a migração da interface, que surge pela diferença de potencial químico do ferro na austenita e na martensita, causada pelo enriquecimento em carbono de uma das fases. Esta força motriz torna-se responsável pela migração dos átomos de ferro na interface. O sentido da migração é definido por qual fase está enriquecida em carbono. No caso, se a martensita for empobrecida em carbono frente a uma austenita enriquecida, observou-se migração da interface no sentido de expansão da austenita, enquanto a direção oposta foi constatada para uma martensita enriquecida em carbono (Santofimia, Zhao, & Sietsma, 2008).

Santofimia et al. (2011) também observou que, durante tratamentos Têmpera e Partição, durante a etapa de partição, ocorre expansão da amostra tratada. Esta expansão poderia ser associada a alguns fenômenos, como formação de bainita ou nucleação de martensita isotérmica durante a etapa. No entanto, para condições de tratamento onde a temperatura de partição é superior temperatura M_s do material, não é possível associar a expansão à nucleação de martensita. Por outro lado, para tempos de partição reduzidos, não se observa a formação de bainita. Dadas estas condições de tratamento, a expansão foi atribuída ao crescimento isotérmico da martensita particionada, formada durante a têmpera, evidência do mecanismo proposto por Santofimia et al. (2008). A expansão foi constatada através de

dilatação durante etapa de partição, considerando que esta não se dá pelo efeito da partição do carbono no parâmetro de rede. A expansão da martensita particionada foi observada para tempos curtos de partição, onde não se tem formação bainítica, e para temperaturas acima do M_s , onde não deve haver nucleação martensítica.

3.2.3 Martensita isotérmica

A martensita é produto de uma transformação displaciva adifusional, ou seja, uma reação que acontece pelo movimento coordenado dos átomos, sem difusão. A têmpera, tratamento que consiste de um resfriamento brusco, quando feita em uma liga de composição adequada ao processo resulta em uma microestrutura martensítica. Esta martensita resultante de um tratamento com variação de temperatura é chamada por alguns de martensita atérmica (Kim, Speer, & De Cooman, 2011). No entanto, a existência de uma martensita que nucleia e cresce isotermicamente tem sido reportada na literatura (Kim, Speer, & De Cooman, 2011). Kim et al. (2011) estudaram as características da martensita formada em tratamentos isotérmicos. Os autores compararam a microestrutura resultante de uma têmpera completa e aquela oriunda de um tratamento isotérmico subsequente a uma têmpera interrompida em uma temperatura abaixo da temperatura de início da transformação martensítica (M_s). Eles constataram que o produto deste tratamento isotérmico resultava em um produto isotérmico com morfologia similar à martensita em ripas com taxa de transformação comparável à taxa de transformação da martensita atérmica. As principais diferenças identificadas foram na estrutura das ripas. No estudo foi possível enxergar que as ripas de martensita isotérmica eram maiores e seus contornos mostraram-se mais "ondulados" ao invés de planos, como na martensita atérmica. Quanto à cristalografia, foram identificadas apenas pequenas diferenças em relação à orientação entre as ripas. (Kim, Speer, & De Cooman, 2011)

A martensita isotérmica torna-se então candidata a produto de um tratamento de Têmpera e Partição quando a etapa de partição é realizada abaixo da temperatura M_s da liga tratada.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

O aço utilizado neste trabalho foi desenvolvido no Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) como parte do trabalho de mestrado do aluno Felipe Moreno Siqueira Borges, ainda em andamento. A liga foi denominada CQ6, e sua composição teve como base o Aço SAE-AISI 5120. O Aço SAE-AISI 5120 é um aço de construção civil de baixa liga a base de Cromo e com baixo teor de Carbono.

Tabela 1 - Composição química do Aço SAE-AISI 5120.

C%	Mn%	P%	S%	Si%	Cr%
0,17 – 0,22	0,70 – 0,90	0,040	0,040	0,20 – 0,35	0,70 – 0,90

No desenvolvimento da liga CQ6, o aluno objetivava encontrar a melhor combinação de elementos de maneira que fosse possível controlar a transformação bainítica, bem como a formação de carbonetos, e refinar o tamanho de grão austenítico durante os tratamentos pertinentes ao trabalho do aluno.

Dentre as modificações estão o aumento do teor de silício e manganês em quase 1,0%, associada a adição de outros elementos. A Tabela 2 mostra a composição final da liga CQ6.

Tabela 2 - Composição aproximada do Aço CQ6.

%C	%Si	%Mn	%Cr	%Nb	%Mo	%V	%Ti	%N	%B
0,22	1,18	1,74	1,45	0,021	0,19	0,19	0,023	0,0061	0,0029

O aluno levantou a curva CCT do Aço SAE-AISI 5120 modificado, de composição similar a liga CQ6. Esta é mostrada na Figura 2.

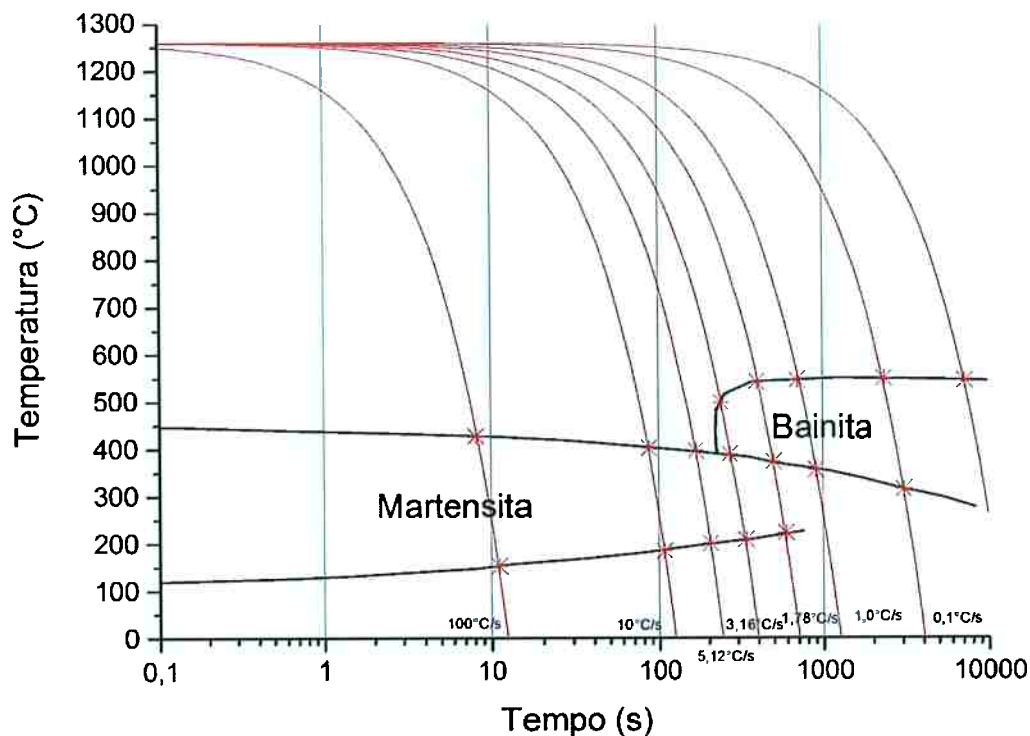


Figura 2 - Curva CCT da liga AISI 5120 modificada com Mo, B e Nb (Moreno, F., 2017, no prelo).

Observa-se que o material possui boa temperabilidade, sendo necessários tempos de resfriamento superiores a 100 s para que haja formação de bainita. A observação desta curva sugere que, para a liga CQ6, encontrar-se-ia algo similar, dado que as composições entre o material da curva levantada e o aço CQ6.

A geometria das amostras foi determinada pelas especificações do dilatômetro Bähr DIL805A, equipamento utilizado nos tratamentos térmicos. Estas foram recebidas usinadas no formato de varetas cilíndricas, com diâmetro de aproximadamente 4 mm e cortadas com aproximadamente 10 mm de comprimento.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Tratamento de homogeneização

Com base em outros ciclos de homogeneização realizados em ligas similares no laboratório, foi definido um ciclo térmico a alta temperatura para eliminar heterogeneidades composicionais (microsegregação) nas amostras, antes dos demais tratamentos do estudo serem realizados. Para evitar a oxidação e decarbonetação da liga durante o tratamento, as peças foram encapsuladas a vácuo em um tubo de sílica. O tratamento foi realizado em um forno câmara Linn High Term. O ciclo térmico do tratamento consistiu de três etapas: no estágio I, as amostras foram aquecidas dentro do forno a $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ até atingirem $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$; no estágio II, as amostras foram mantidas à $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$; no estágio III elas foram resfriadas dentro do forno à taxa de $-5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, e finalmente o forno foi desligado e as amostras ficaram por mais aproximadamente 100 min (1h40min), concluindo a etapa de resfriamento. O ciclo térmico é representado na Figura 3.

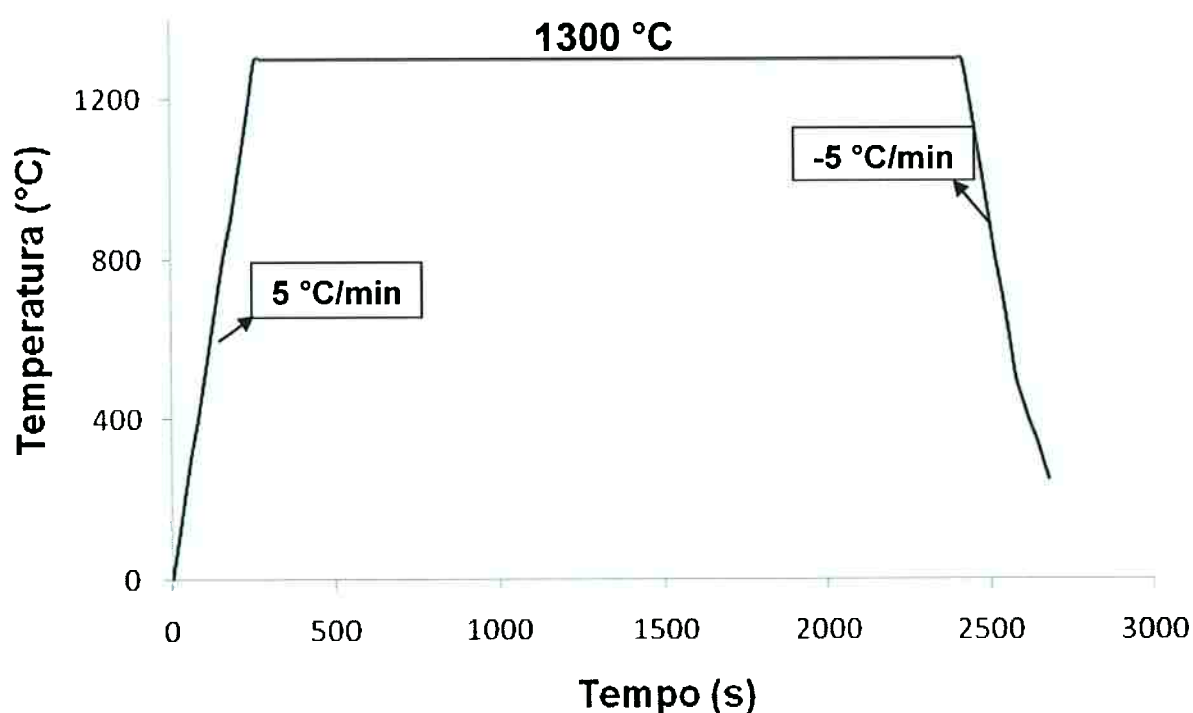


Figura 3 - Esquema ilustrativo do ciclo térmico de homogeneização aplicado.

4.2.2 Determinação da temperatura de austenitização

A temperatura de austenitização foi determinada através do uso do software de termodinâmica computacional Thermo-Calc® com o uso do banco de dados TCFE. O procedimento se dá através da entrada das variáveis de estado e da composição da liga. O programa consulta a base de dados termodinâmica e determina o estado de equilíbrio para determinada condição. Variando-se uma determinada variável, como, por exemplo, a temperatura, pode-se determinar como as fases em equilíbrio variam em função da temperatura. A Figura 4 mostra a evolução das frações de fase em função da temperatura determinada pela simulação no software. Observa-se que a temperatura onde se encontra 100% de austenita (Ae3), ou seja, austenitização plena, aproxima-se de 825°C.

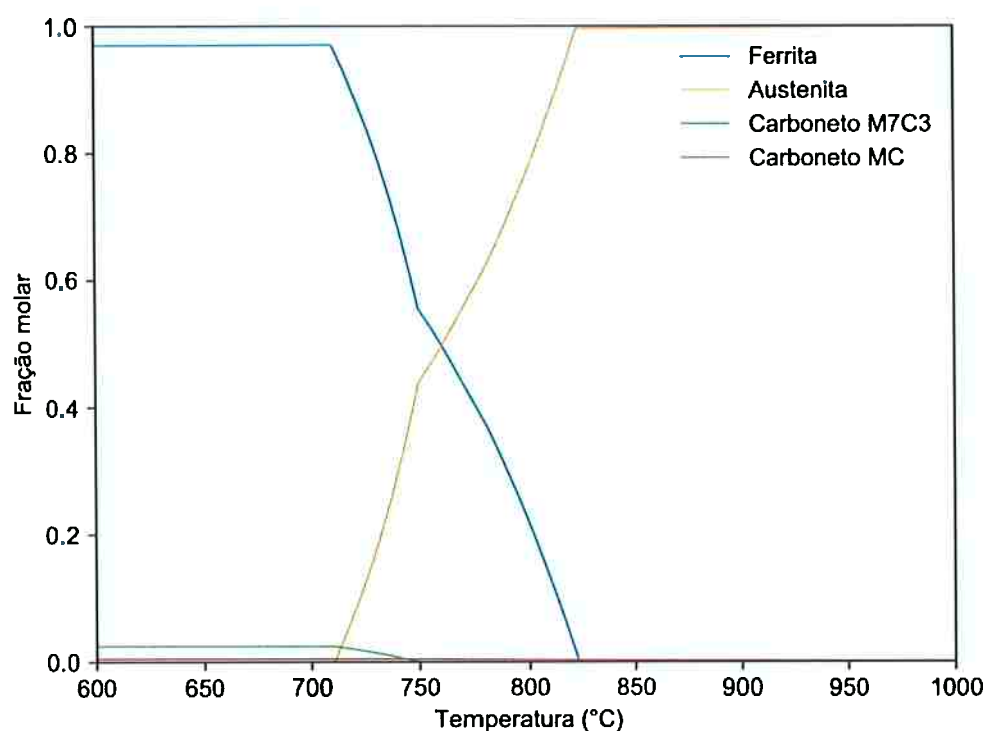


Figura 4 - Resultado da simulação da liga trabalhada no Thermo-Calc®.

Para efeito de precisão, o gráfico foi aumentado para a faixa de temperatura de 800 a 850 °C, resultando na Figura 5, que mostra que a temperatura Ae3 calculada é aproximadamente 823 °C.

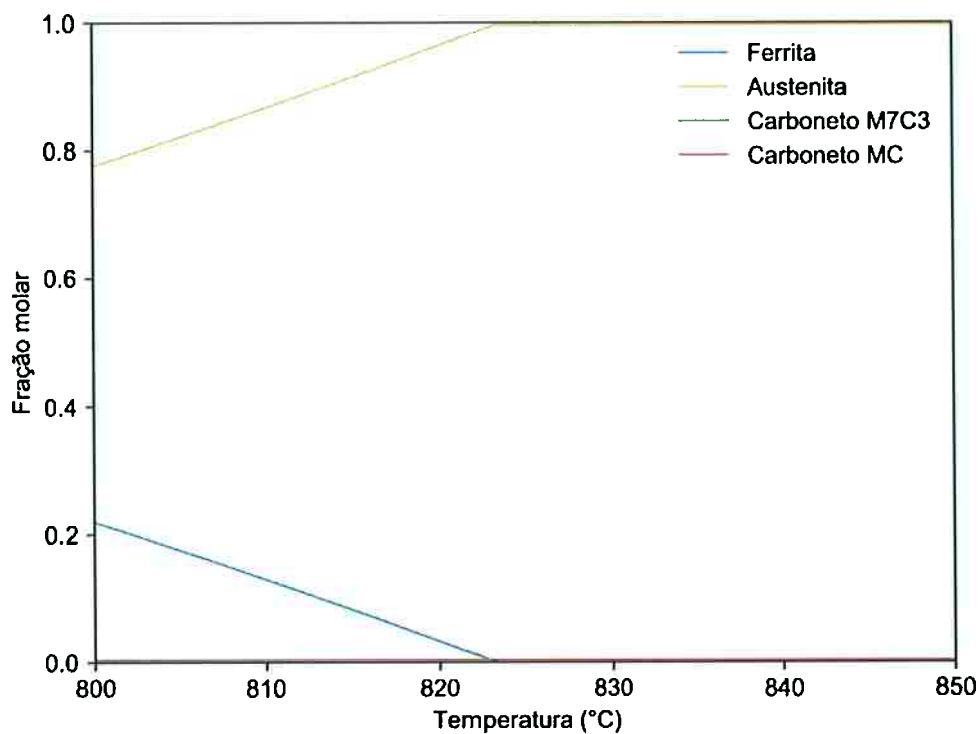


Figura 5 - Detalhe do gráfico resultante da simulação no Thermo-Calc®, entre 800 e 850 °C.

4.2.3 Determinação da temperatura de têmpera

A primeira etapa para determinação da temperatura de têmpera consistiu em determinar a curva de transformação martensítica em função da temperatura de têmpera. Para tanto, foram realizados dois ensaios onde duas amostras foram igualmente austenitizadas a 900 °C por 30 min e rapidamente resfriadas até a temperatura ambiente sob fluxo de gás hélio à taxa de 30 °C/s, como mostrado na Figura 6.

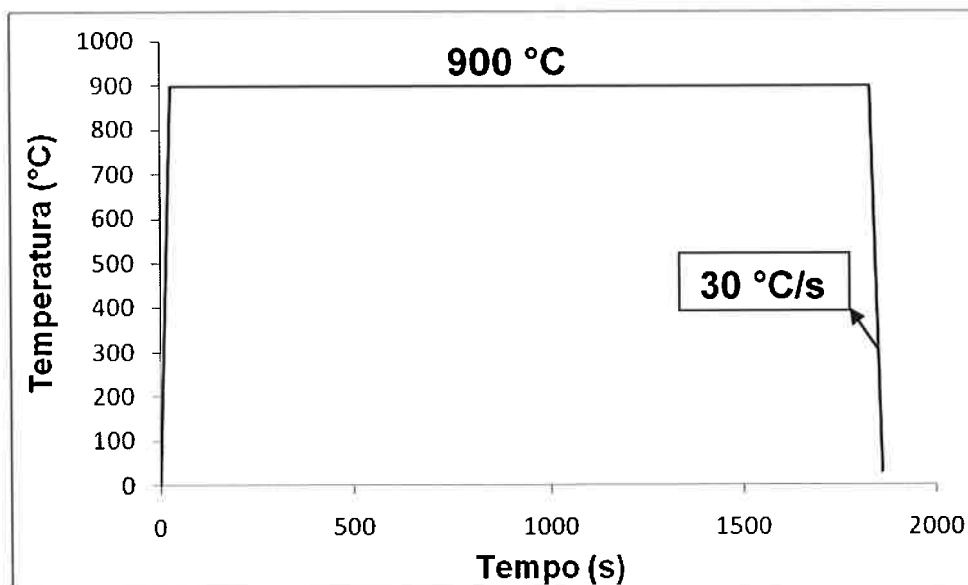


Figura 6 - Ciclo térmico utilizado para o ensaio de dilatometria para determinação de Têmpera e Partição.

Os ensaios foram realizados no dilatômetro de têmpera Bähr DIL805A, localizado no departamento de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica da USP (PMT-USP). No equipamento o aquecimento é controlado pelo fenômeno de indução magnética, provida por uma bobina de cobre refrigerada a água. A atmosfera da câmara do equipamento é controlada e pode variar entre vácuo, ar e gás inerte. A temperatura é medida por meio de um ou mais termopares soldados à amostra. O equipamento é capaz de, entre outras funções, registrar os dados de temperatura, dilatação e temperatura nominal (previamente programada). Os experimentos foram conduzidos utilizando termopares tipo S (Pt/Pt-Rh). A geometria das amostras para realização do ensaio é específica e descrita no tópico 4.1.1.

Os dados de dilatação provenientes do ensaio realizado no dilatômetro foram tratados de modo a representar curva da fração transformada de martensita em função da temperatura. Por sua vez, essa curva foi ajustada por meio da equação proposta por Koistiner e Marburger (1959). A equação expressa de forma concisa a fração de martensita transformada (e o seu valor suplementar, que corresponde à fração de austenita não transformada) em função da temperatura de têmpera, tendo como parâmetros de ajuste a temperatura de início da transformação martensítica (M_s) e um coeficiente β .

Uma vez obtido estes parâmetros, foi utilizado um software desenvolvido pelo aluno de pós-graduação Arthur Nishikawa para determinar a temperatura ótima de têmpera (Nishikawa, 2017), segundo a metodologia desenvolvida por Speer et al.

(2003), baseada em equações empíricas e a equação de Koistinen-Marburger. Uma temperatura ótima de têmpera deve ser estimada, pois por um lado para uma baixa taxa de transformação na têmpera inicial ter-se-á uma fração maior de austenita, porém ela será pouco estável devido ao baixo teor de enriquecimento durante a etapa de partição; por outro lado, se a transformação martensítica inicial resultar em grande fração de martensita, embora a austenita sofra maior enriquecimento de carbono, a fração inicial de austenita será menor.

O teor de carbono da austenita utilizado no software foi de 0,22%, sendo este o teor de carbono total da liga, assumindo que todo o carbono presente seja particionado, e a temperatura de partição adotada foi de 350 °C, a partir de ensaios similares encontrados na literatura (Santofimia, et al., 2011).

4.2.4 Tratamentos de Têmpera e Partição

Os ensaios de dilatométrica para os experimentos de Têmpera e Partição foram também realizados no dilatômetro Bähr 805A segundo o procedimento experimental descrito no tópico anterior.

Os ciclos térmicos escolhidos foram baseados nas temperaturas definidas pelas metodologias anteriores (austenitização e têmpera), enquanto que a temperatura de partição foi escolhida com base na literatura (Santofimia, et al., 2011). A Figura 7 mostra os ciclos térmicos de Têmpera e Partição realizados nas amostras.

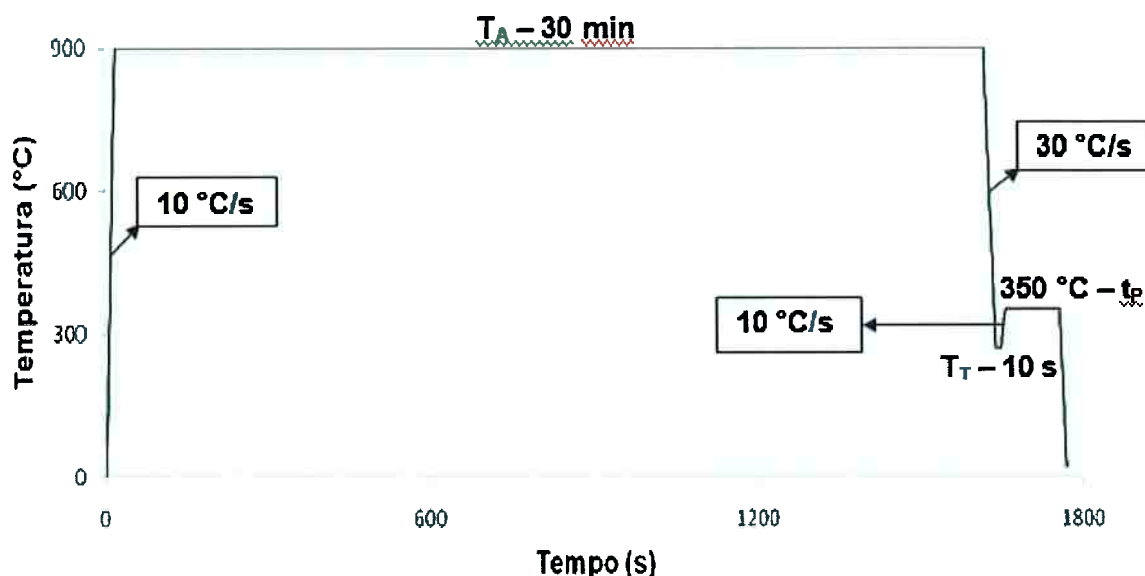


Figura 7 - Imagem do ciclo térmico base para os ensaios de dilatométrica.

De maneira a tentar entender como o material se comportaria em termos de microestrutura e fração de austenita versus fração de martensita, os parâmetros a ser variados foram: temperatura de têmpera (288, 308 e 328 °C) e tempo de partição (10, 100 e 1000 s), conforme a Tabela 3 indica.

Tabela 3 - Ciclos térmicos realizados nos ensaios de dilatométrica, com diferentes temperaturas de têmpera e tempos de partição.

Temperatura de Austenitização (T _A)	Temperatura de Têmpera (T _T)	Temperatura de Partição (T _P)	Tempo de Partição (t _P)
900°C	288 °C	350 °C	10 s
			100 s
			1000 s
	308 °C		10 s
			100 s
			1000 s
	328 °C		10 s
			100 s
			1000 s

4.2.5 Preparação de amostras

As amostras foram todas preparadas de maneira similar, variando o ataque conforme necessidade. De maneira geral todas foram cortadas, tratadas, embutidas, lixadas em lixas d'água de 100 a 1200, polidas nos panos de 6, 3 e 1 μm . A Figura 8 mostra como as mesmas ficaram após procedimento.

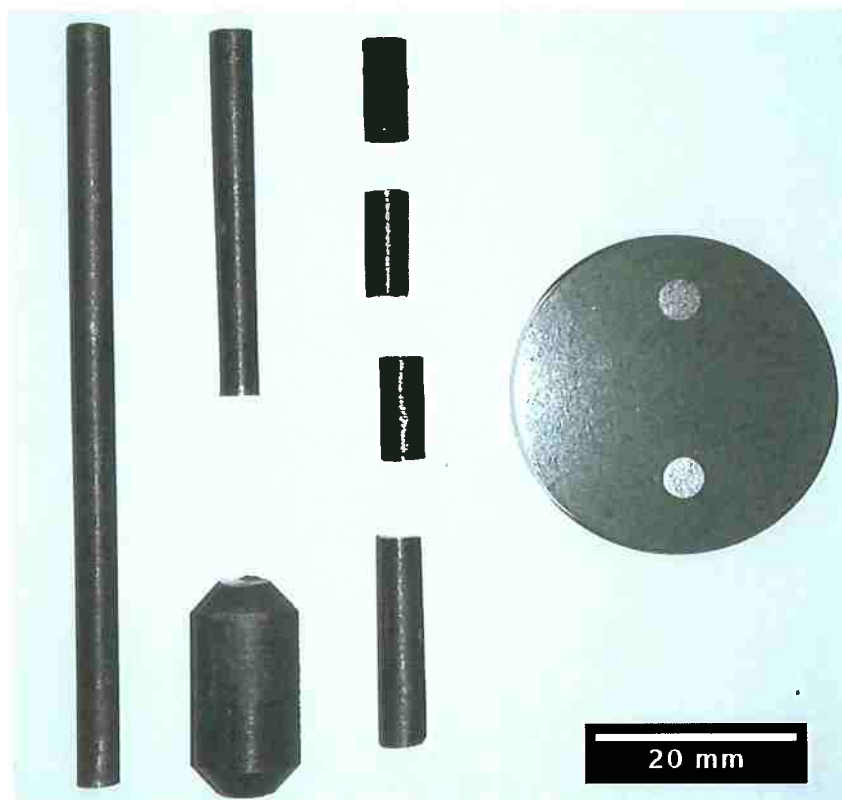


Figura 8- Fotografia das amostras homogeneizadas, embutidas, cortadas e atacadas com por Nital 2 %.

As amostras provenientes tanto da homogeneização quanto do tratamento de têmpera para determinação da temperatura ótima de têmpera foram atacadas com Nital 2% (etanol + 2%vol HNO_3), enquanto que as amostras que sofreram tratamento de Têmpera e Partição foram pré-atacadas com Nital 2% durante aproximadamente 10 s e atacadas com Beraha (0,318 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ + 1,66 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 10 mL H_2O) por 1 min, em intervalos de 30 s, para caracterização em Microscópio Óptico.

Para caracterização em Microscópio Eletrônico, as amostras além de preparadas com as lixas e panos, também foram polidas com sílica coloidal e somente atacadas com Nital 2%.

As amostras destinadas a difração de raios X também foram polidas com sílica coloidal e não foram atacadas.

4.2.6 Caracterização microestrutural das amostras

A caracterização das amostras foi feita por meio de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. Para obtenção das imagens através de microscopia ótica, foram utilizados os microscópios ópticos Laboratório de Caracterização Microestrutural Hubertus Colpaert (LCMHC, PMT-USP), de modelo Olympus BX60M com câmera CCD acoplada, com aumentos de 50 a 1000x.

As imagens de microscopia eletrônica foram feitas no microscópio eletrônico de varredura modelo Philips XL 30, que é capacitado com detectores de elétrons secundários, elétrons retroespalhados e raios X (EDS). O microscópio se encontra no Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica (LabMicro, PMT-USP), e as imagens utilizadas no presente trabalho foram obtidas pelo detector de elétrons secundários.

4.2.7 Difração de Raios X

O ensaio de difração de raios X realizado nas amostras foi feito no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT), vinculado ao Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da USP. O equipamento, modelo Philips X'Pert PRO PW 3040/00, segundo os parâmetros de varredura apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Especificações do ensaio de difração de raios x.

Tubo	Tensão (kV/mA)	Ângulo Inicial (°)	Ângulo Final (°)	Passo angular (°)	Tempo de Passo (s)	Configuração
Cobre	45-40	35,0	105,0	0,02	200,00	Normal

A análise dos resultados foi feita com o ajuste do difratograma pelo método de Rietveld, que consiste de um modelo estrutural que inclui parâmetros como a estrutura cristalina, intensidade teórica dos picos, variações do equipamento, entre outros (Young, 1995). Este possibilita o refino do difratograma através de um método

iterativo a partir do ajuste do padrão difratométrico. A análise de Rietveld dos difratogramas foi feita utilizando o software GSAS, sendo ultimamente obtidas informações de parâmetro de rede e quantificação das fases. Os picos de difração foram indexados considerando-se apenas a presença de martensita (transformada pela têmpera e pelo resfriamento final) e austenita, desconsiderando a presença de carbonetos. (Larson & Von Dreele)

Adicionalmente, as fases foram também quantificadas pelo procedimento convencional que se baseia na relação entre as intensidades teóricas e as áreas integradas dos picos de difração (Gnaüpel-Herold & Creuziger, 2011), seguindo a equação 4.1.

$$f_Y = \frac{\left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{I_i^{(Y)}}{R_i^{(Y)}} \right)}{\left(\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \frac{I_i^{(\alpha+m)}}{R_i^{(\alpha+m)}} + \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{I_i^{(Y)}}{R_i^{(Y)}} \right)} \quad (4.1.)$$

em que f_Y e $f_{\alpha+m}$ são as frações de austenita e martensita, respectivamente. Os coeficientes R_i correspondem às intensidades teóricas para cada pico de difração e os coeficientes I_i são as áreas integradas dos picos de difração obtidos no difratograma, descontado do ruído de fundo.

Para determinação das áreas foi utilizado o método dos trapézios, que consiste em dividir o intervalo de integração em partes iguais e então somar-se a área de cada uma destas parcelas, resultando da área total dentro do intervalo definido. No caso, os intervalos foram definidos de acordo com a localização dos picos.

Por sua vez, a determinação das intensidades teóricas foi feita por meio do programa *open source* PowderCell, que possui banco de dados com informações cristalográficas de diversas fases e seus difratogramas teóricos. Na Tabela 5 a seguir estão apresentadas as intensidades teóricas encontradas no programa e utilizadas para a quantificação:

Tabela 5 - Relação de intensidades teóricas calculadas.

Fase	hkl	$R_{i=hkl}$	Fase	hkl	$R_{i=hkl}$
α	200	16251,15	γ	200	38810,34
	211	30723,62		220	21345,01
	220	10511,06		311	25702,52

Estimativa do enriquecimento em carbono da austenita

A partir do parâmetro de rede da austenita determinado no refino de Rietveld foi possível, através da equação empírica de Dyson & Holmes (1970), estimar o teor de carbono presente nesta fase. A equação tem como parâmetros o próprio parâmetro de rede da austenita e a composição química da austenita:

$$\begin{aligned}
 a_0(\pm 0,0016) = & \\
 & 3,578 + 0,033 C(\pm 0,011) + 0,00095 Mn(\pm 0,00015) - 0,0002 Ni(\pm 0,00004) + \\
 & 0,0006 Cr(\pm 0,0003) + 0,022 N(\pm 0,0034) + 0,0056 Al(\pm 0,0007) - \\
 & 0,0004 Co(\pm 0,0001) + 0,0015 Cu(\pm 0,0005) + 0,0031 Mo(\pm 0,0004) + \\
 & 0,0051 Nb(\pm 0,0012) + 0,0039 Ti(\pm 0,0009) + 0,0018 V(\pm 0,0004) + \\
 & 0,0018 W(\pm 0,0003)
 \end{aligned} \quad (4.4.)$$

em que os símbolos dos elementos químicos representam a porcentagem mássica de cada elemento na austenita.

Após a estimativa de carbono presente na austenita feita pela equação (Dyson & Holmes, 1970), a metodologia empírica estabelecida por Van Bohemen (2012), representada pelas equações 4.5. e 4.6., foi então utilizada para se estimar a temperatura M_s da austenita retida após o tratamento:

$$M_s = 565 - \sum_i K_i x_i - 600[1 - \exp(-0,96 x_C)] \quad (4.5.)$$

$$\sum_i K_i x_i = 31x_{Mn} + 13x_{Si} + 10x_{Cr} + 18x_{Ni} + 12x_{Mo} \quad (4.6.)$$

Finalmente, com a temperatura M_s obtida foi feita uma segunda tentativa de quantificação, desta vez das fases finais do tratamento, através da equação de

Koistiner & Marburger (1959) utilizando o mesmo β obtido na determinação de temperatura de têmpera e o novo M_s , resultante do valor estimado de carbono na austenita.

5 RESULTADOS

5.1 DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE TÊMPERA

Seguindo a metodologia adotada para determinação da temperatura de têmpera, a fração transformada de martensita foi determinada. A curva de fração transformada em função da temperatura foi então ajustada pela equação de Koistinen & Marburger. Ambas as curvas, experimental e ajustada, são mostradas na Figura 9.

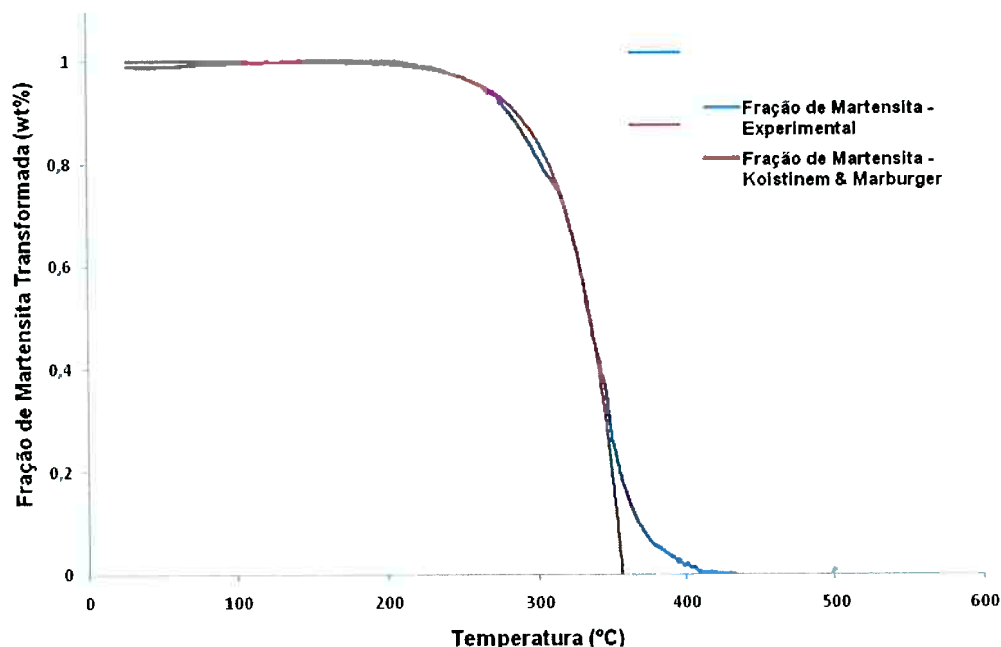


Figura 9 - Fração de martensita transformada a partir dos dados experimentais do dilatômetro e da aproximação pela equação de Koistinen & Marburger (1959).

O ajuste pela equação de Koistinen & Marburger possibilitou a determinação dos parâmetros β e M_s , equivalentes a $0,03301\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ e $357\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente. A partir destes valores e a porcentagem mássica de carbono inicial da martensita (considerada a fração mássica de toda a liga, 0,22), a temperatura ótima de têmpera foi determinada em $308\text{ }^{\circ}\text{C}$. Conforme indicado na Figura 10, o material temperado nesta temperatura apresenta a maior fração de austenita retida possível após o processo de Têmpera e Partição.

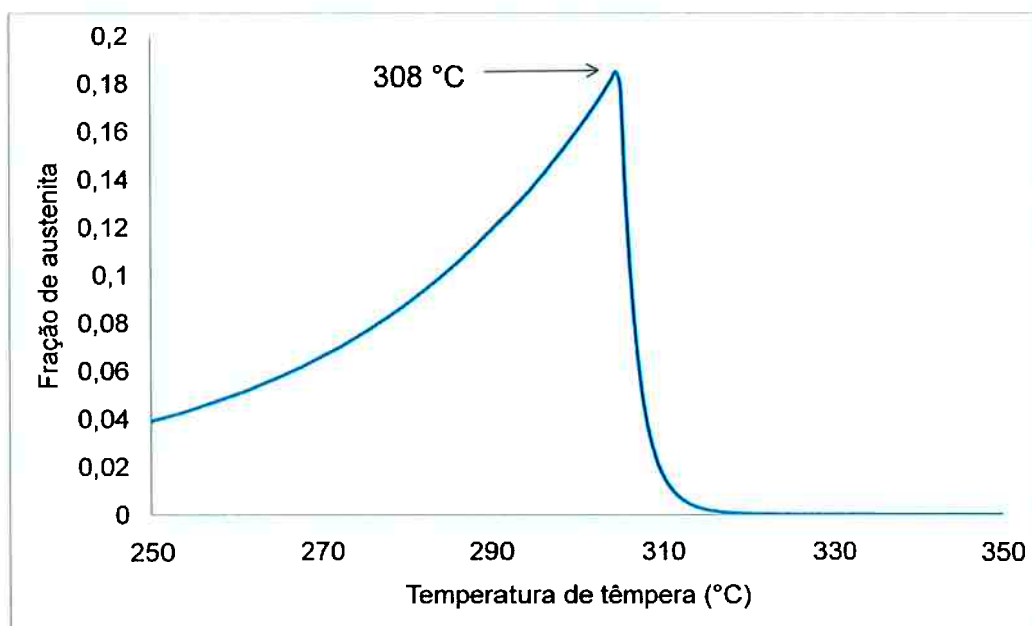


Figura 10 – Determinação da temperatura ótima de têmpera, na qual se obtém máxima fração de austenita.

A escolha das temperaturas a serem realizados os tratamentos foi feita de maneira a estudar o efeito que a temperatura de têmpera teria na microestrutura final do material. A partir disto foi determinado que, além da temperatura ótima, seriam realizados tratamentos 20 °C acima e 20 °C abaixo de 308 °C. O resultado desta variação mostrou a diferença de fração de martensita transformada antes da etapa de partição, conforme indicado na Tabela 6.

Tabela 6 - Cálculo das frações de martensita para cada temperatura de têmpera escolhida através da equação de Koistinen & Marburger (1959).

Temperatura (°C)	F_M Inicial (vol.%)
288	90,7
308	82,1
328	65,5

5.2 RESPOSTA DILATOMÉTRICA DURANTE A TÊMPERA E PARTIÇÃO

A Figura 11 mostra o ciclo de temperatura utilizado sobreposto da dilatação sofrida pela amostra durante o tratamento de uma amostra representativa (têmpera a 308 °C, partição a 350 °C por 1000 s).

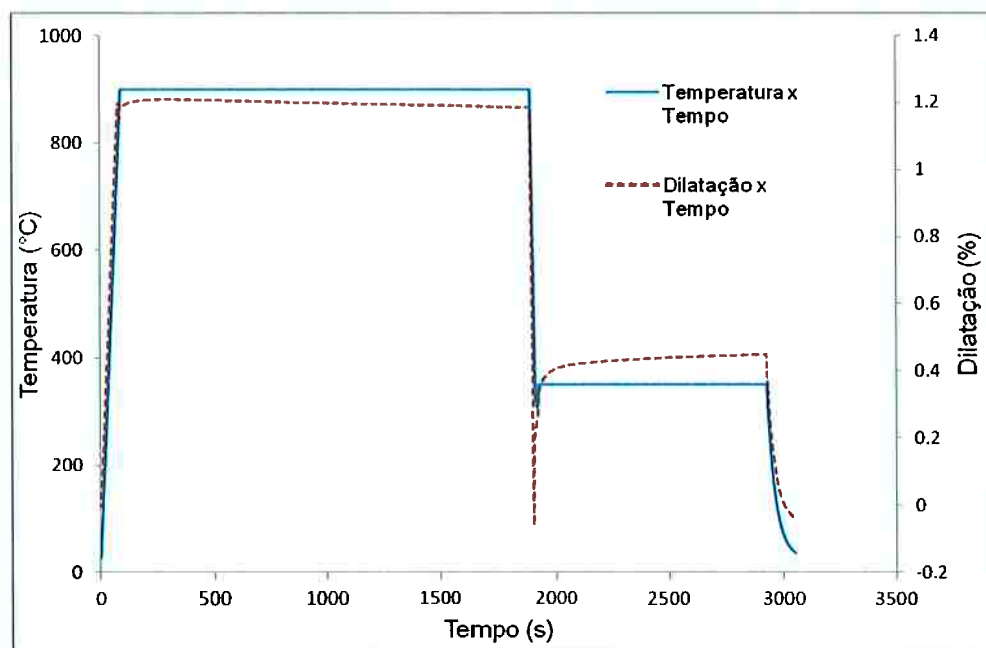


Figura 11 - Gráfico de Temperatura e Dilatação por Tempo da amostra temperada a 308 °C durante 1000 s.

Na Figura 12 é apresentada a dilatação em função da temperatura para a mesma condição de tratamento térmico correspondente à Figura 11. Observa-se que no início da etapa de austenitização há uma contração associada à formação de austenita a partir da microestrutura inicial. Na etapa de têmpera a amostra sofre rápida contração devido à diminuição da agitação térmica e, quando a amostra atinge a temperatura M_s ela sofre uma expansão associada à transformação martensítica.

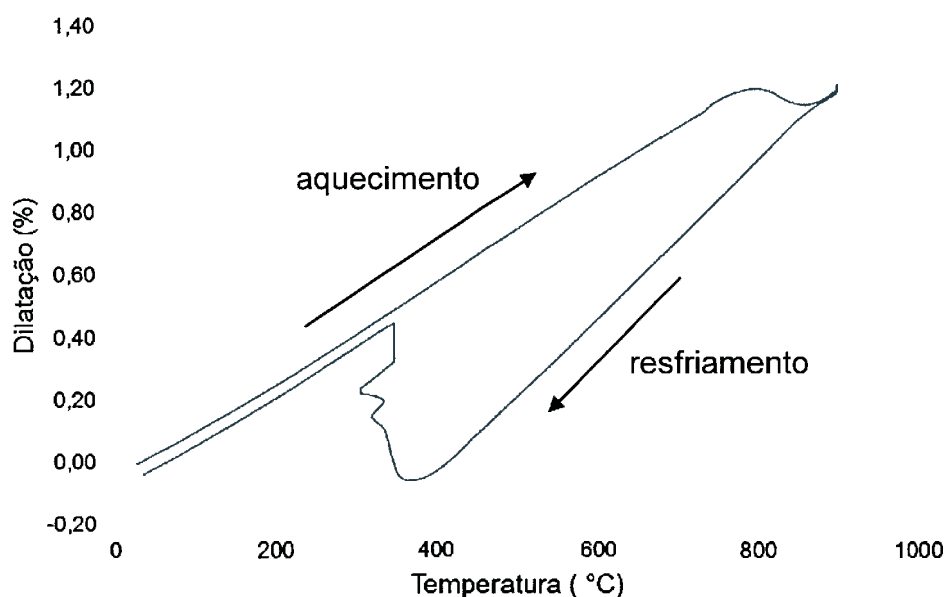


Figura 12 - Gráfico de dilatação por temperatura da amostra temperada a 308 °C durante 1000 s.

Durante a etapa de partição foi observada dilatação significativa das amostras, e variações nessa dilatação conforme a temperatura de têmpera na qual foi realizado o tratamento, bem como o tempo de partição. A Figura 13 evidencia esta diferença.

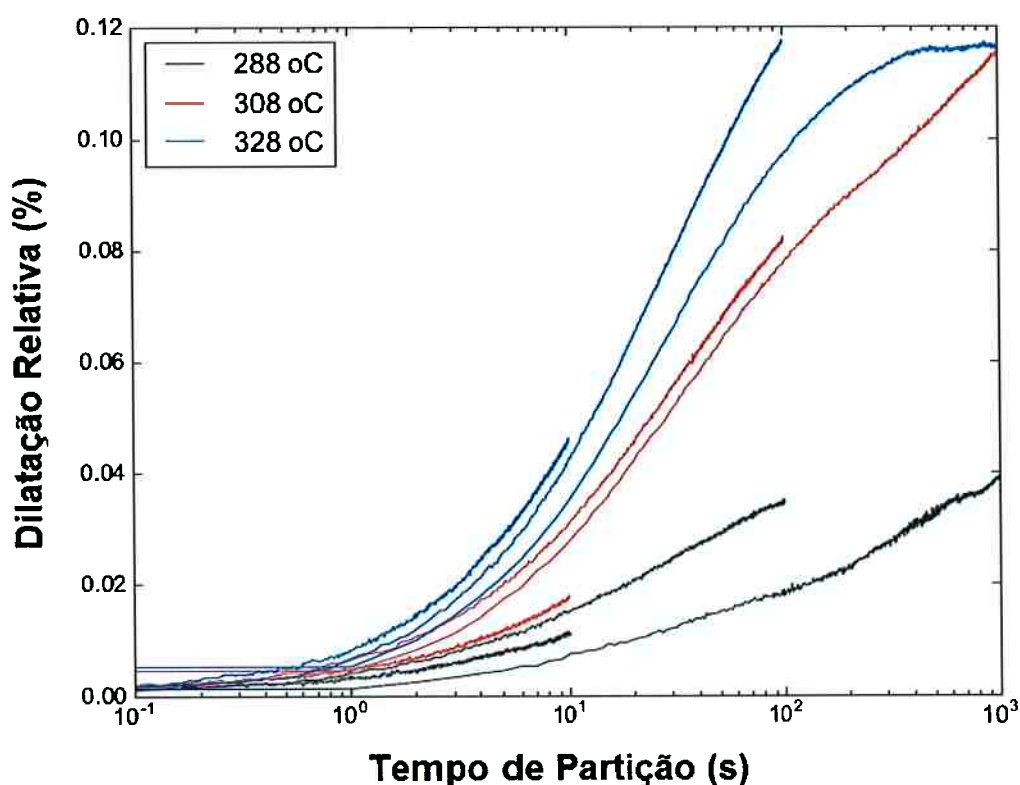


Figura 13 - Dilatação relativa para diferentes tempos de partição, para as temperaturas de têmpera de 288, 308 e 328 °C.

A dilatação é monotônica em função do tempo para todas as condições. Nota-se que com o aumento da temperatura de têmpera é observada uma dilatação maior.

5.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

5.3.1 Microscopia óptica

Todas as amostras foram analisadas em microscópio óptico, registrando as etapas desde a preparação para o tratamento até a caracterização pós-tratamento.

Amostra como recebida

As figuras 14 e 15 mostram as microestruturas das amostras na condição como recebida.

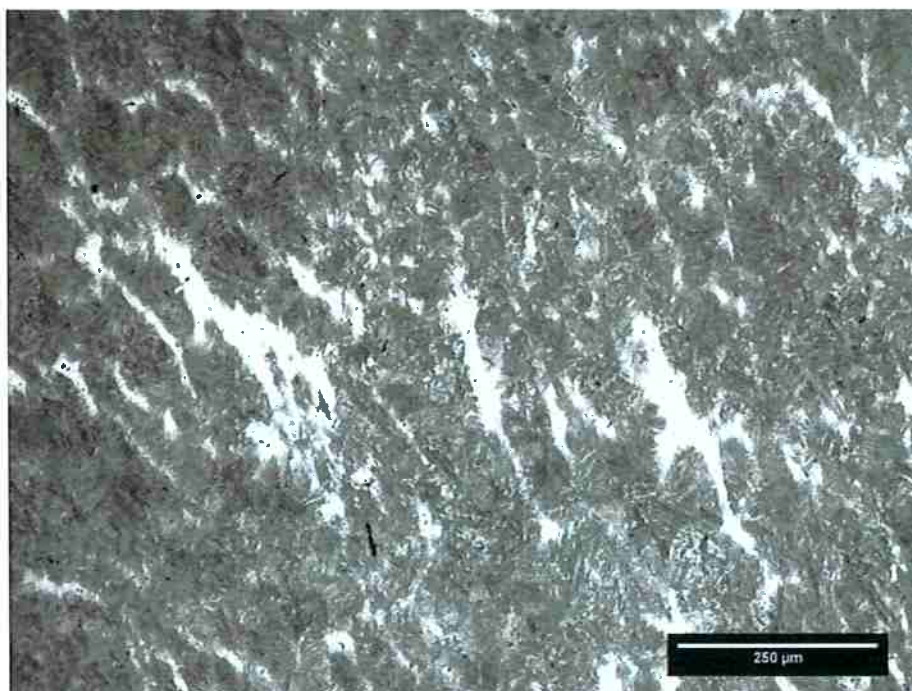


Figura 14 - Microestrutura da amostra como recebida, feita em Microscópio Óptico, ataque realizado com Nital 2%.

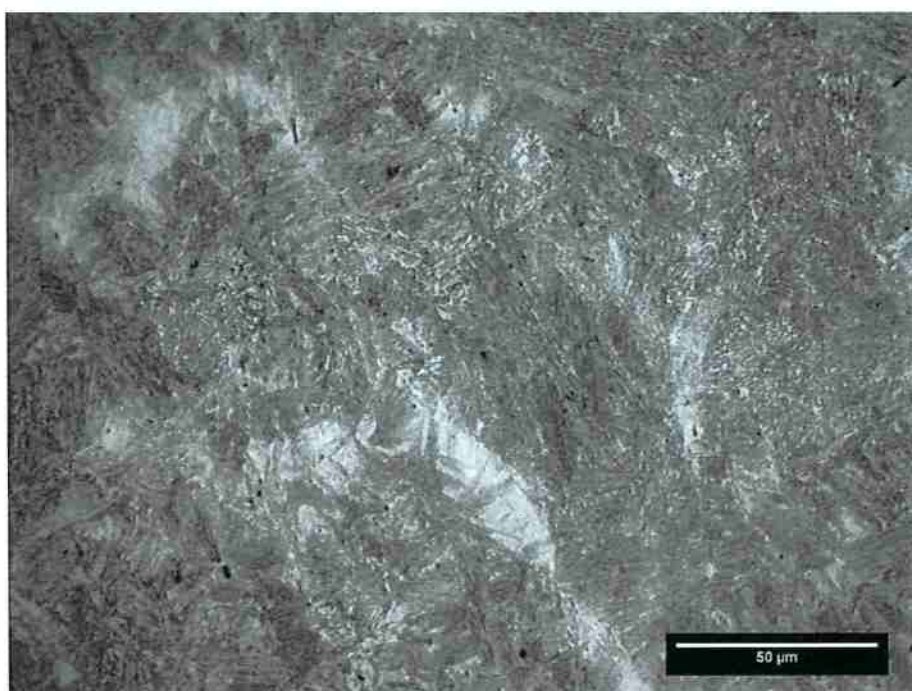


Figura 15 - Microestrutura da amostra como recebida, feita em Microscópio Óptico, ataque realizado com Nital 2%.

Nota-se na Figura 14 (menor aumento) que a disposição de grãos é irregular, com agulhas de orientação difusa e diferentes concentração de fases, indicando segregação. Na Figura 15 observa-se a presença de duas fases, que aparecem heterogeneamente pela amostra.

Amostra homogeneizada

A possibilidade de segregação e bandeamento da microestrutura da liga e dos elementos presentes resultou na decisão de homogeneização das amostras antes de prosseguir com os tratamentos seguintes

Foi feita a caracterização de uma amostra homogeneizada para comparação com a amostra como recebida, com o objetivo de observar se o ciclo térmico de homogeneização foi eficaz ou não. A amostra foi preparada da mesma maneira que a amostra como recebida.

As figuras 16 e 17 representam a microestrutura da amostra homogeneizada e mostram que a homogeneização foi bem sucedida. Foi constatado um aumento significativo do tamanho de grão, e aparentemente os diferentes tons de cinza distribuídos demonstram grãos de orientação diferente (Figura 16), mas com uma microestrutura homogênea ferrítica e bem distribuída, o que é mais fácil de enxergar na micrografia de aumento maior (Figura 17).



Figura 16 - Microestrutura da amostra homogeneizada, feita em Microscópio Óptico, ataque realizado com Nital 2%.

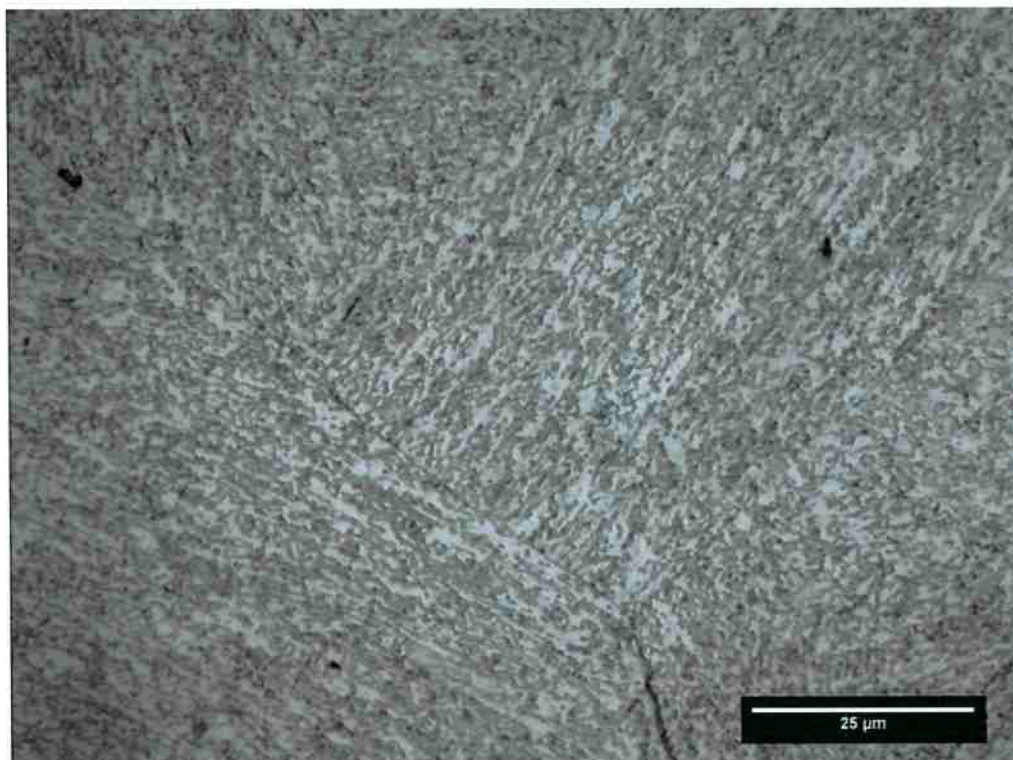


Figura 17 - Microestrutura da amostra homogeneizada, feita em Microscópio Óptico, ataque realizado com Nital 2%.

Amostra temperada

A microestrutura das amostras após ensaio de têmpera é mostrada nas figuras 18 e 19.



Figura 18 - Imagem feita em microscópio óptico, de amostra temperada, atacada com Nital 2%.

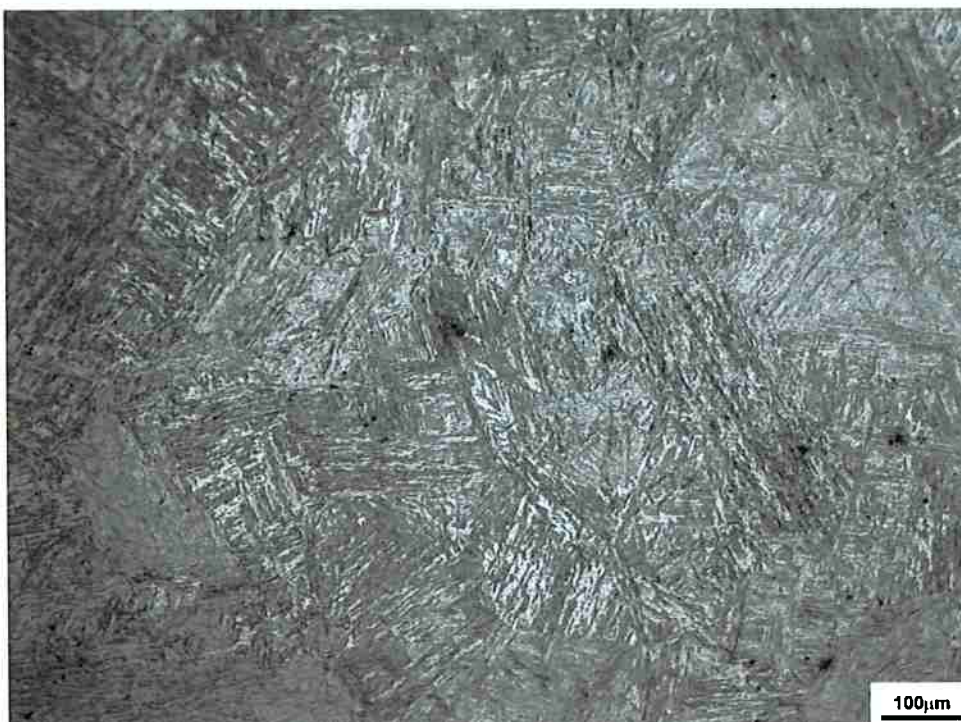


Figura 19 - Imagem feita em microscópio óptico, de amostra temperada, atacada com Nital 2%.

Observa-se que a microestrutura é martensítica, como objetivada pelo tratamento e esperada devido à alta temperabilidade do material.

Amostras tratadas pelo processo de Têmpera e Partição

Foram realizados nove tratamentos, variando a temperatura de têmpera e o tempo de partição. As amostras foram pré-atacadas com Nital 2% e atacadas com o reagente Beraha, que colore a ferrita. A martensita, por sua vez, também é colorida devido à semelhança entre seu arranjo atômico e o da ferrita. Por sua vez, a austenita não é colorida pelo reagente, embora isto não signifique que todas as superfícies claras na micrografia sejam austenita.

As figuras 20-28 mostram as imagens feitas das amostras. Todas foram consideradas como microestruturas martensíticas, não sendo possível a identificação de austenita com esta técnica. Observa-se regiões mais escuras e regiões mais claras, sendo os diferentes tons de cinza atribuídos a diferentes orientações da martensita.



Figura 20 - Imagem da seção transversal da amostra temperada a 288 °C e particionada a 350 °C, durante 10 s, pré-atacada com Nital 2% e atacada com Beraha.

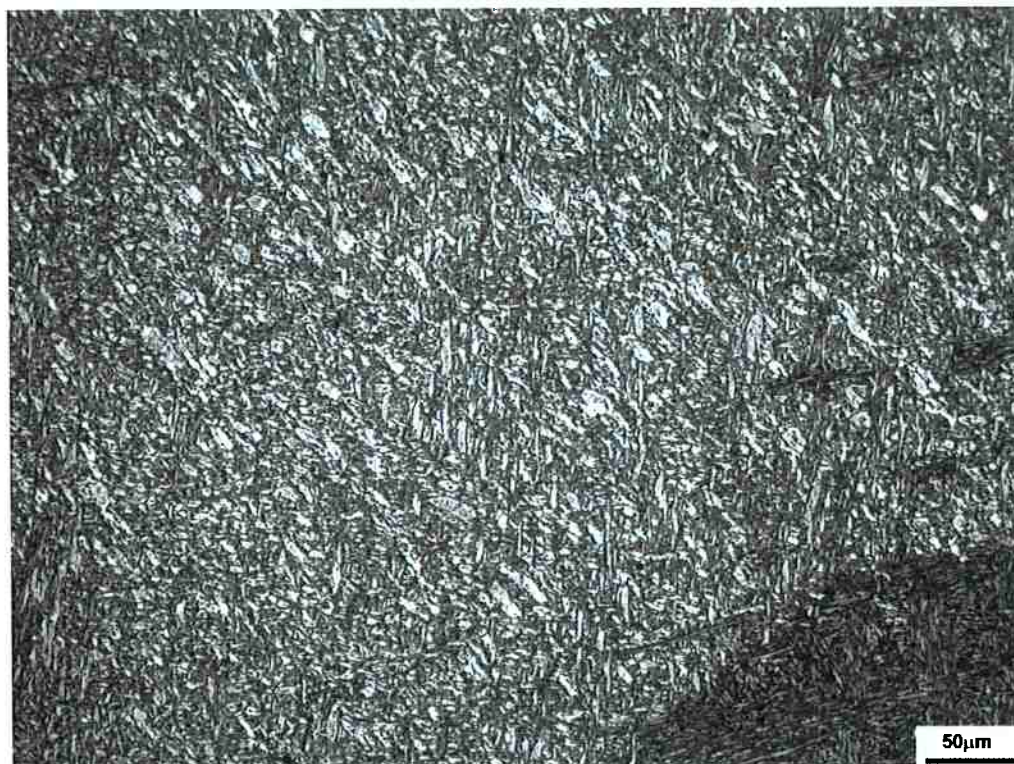


Figura 21 - Imagem da seção transversal da amostra temperada a 288 °C e particionada a 350 °C, durante 100 s, pré atacada com Nital 2% e atacada com Beraha.

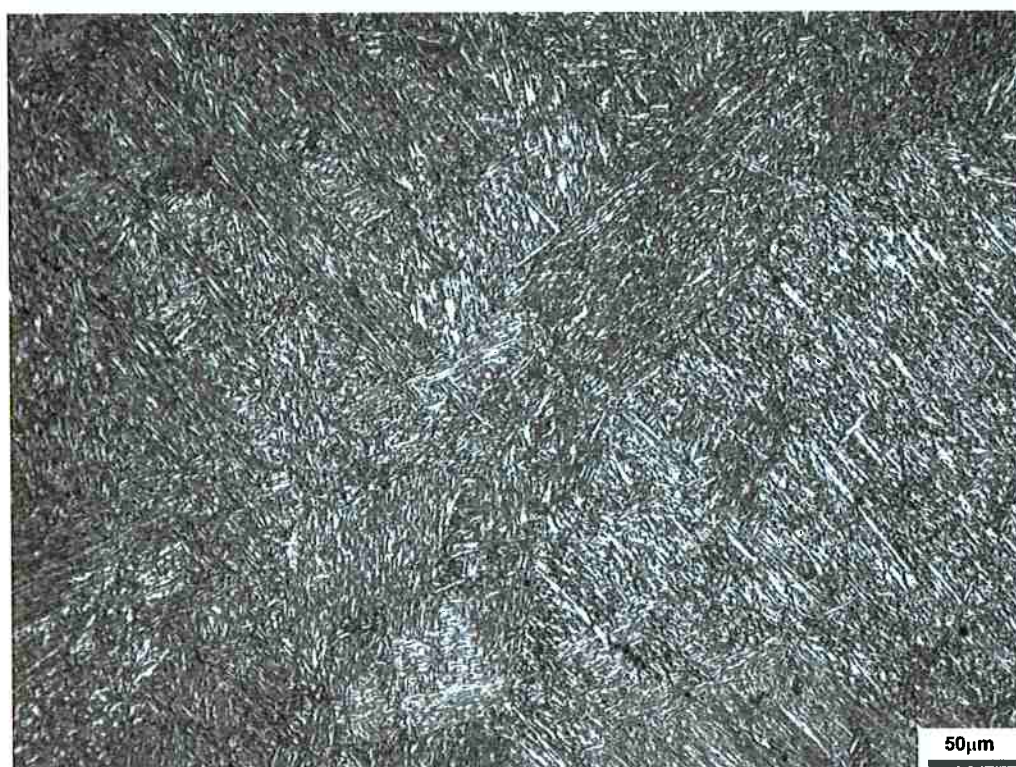


Figura 22 - Imagem da seção transversal da amostra temperada a 288 °C e particionada a 350 °C, durante 1000 s, pré atacada com Nital 2% e atacada com Beraha.



Figura 23 - Imagem da seção transversal da amostra temperada a 308 °C e particionada a 350 °C, durante 10 s, pré atacada com Nital 2% e atacada com Beraha.

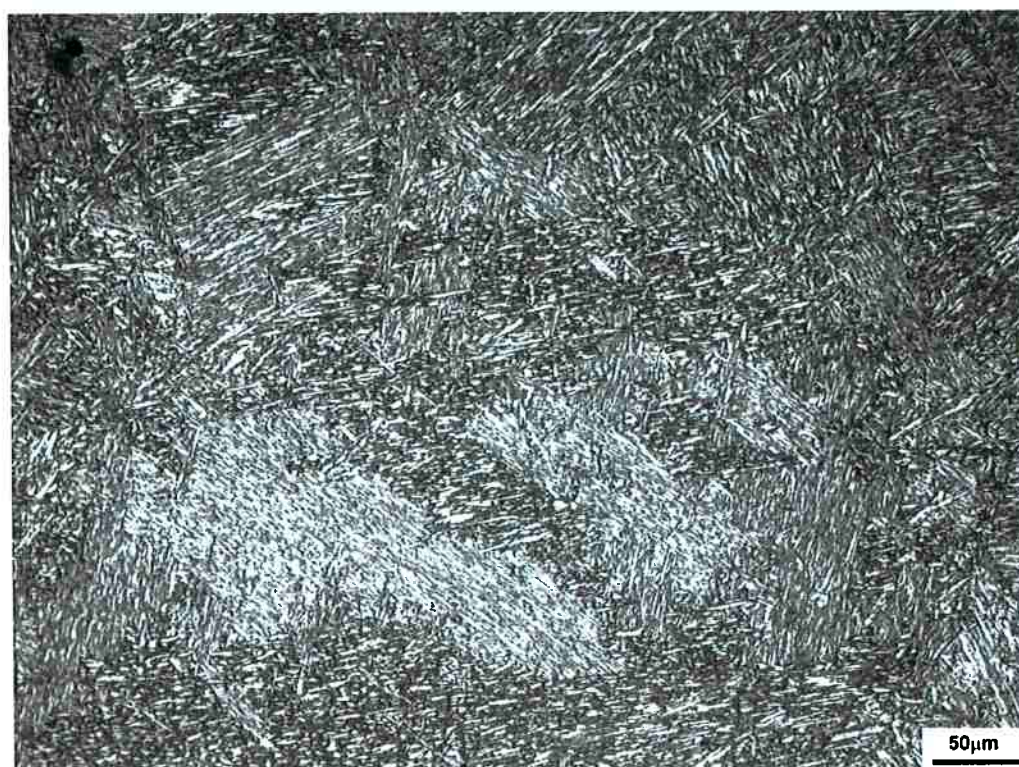


Figura 24 - Imagem da seção transversal da amostra temperada a 308 °C e particionada a 350 °C, durante 100 s, pré atacada com Nital 2% e atacada com Beraha.

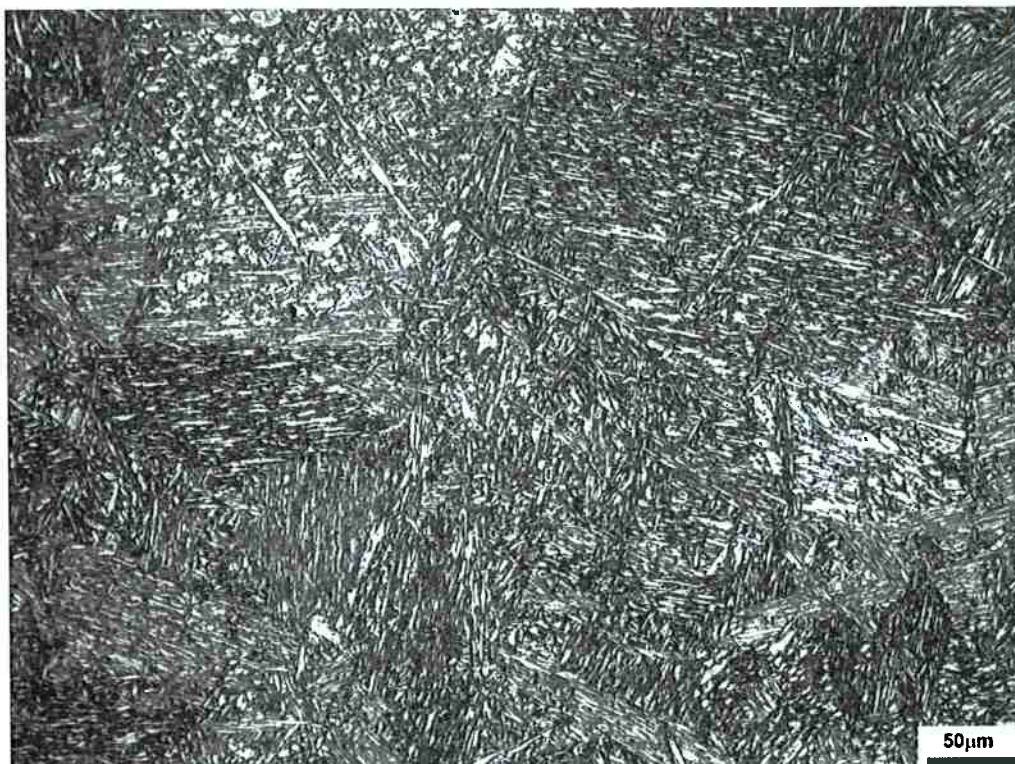


Figura 25 - Imagem da seção transversal da amostra temperada a 308 °C e particionada a 350 °C, durante 1000 s, pré atacada com Nital 2% e atacada com Beraha.



Figura 26 - Imagem da seção transversal da amostra temperada a 328 °C e particionada a 350 °C, durante 10 s, pré atacada com Nital 2% e atacada com Beraha. Detalhe de um antigo contorno de grão austenítico.

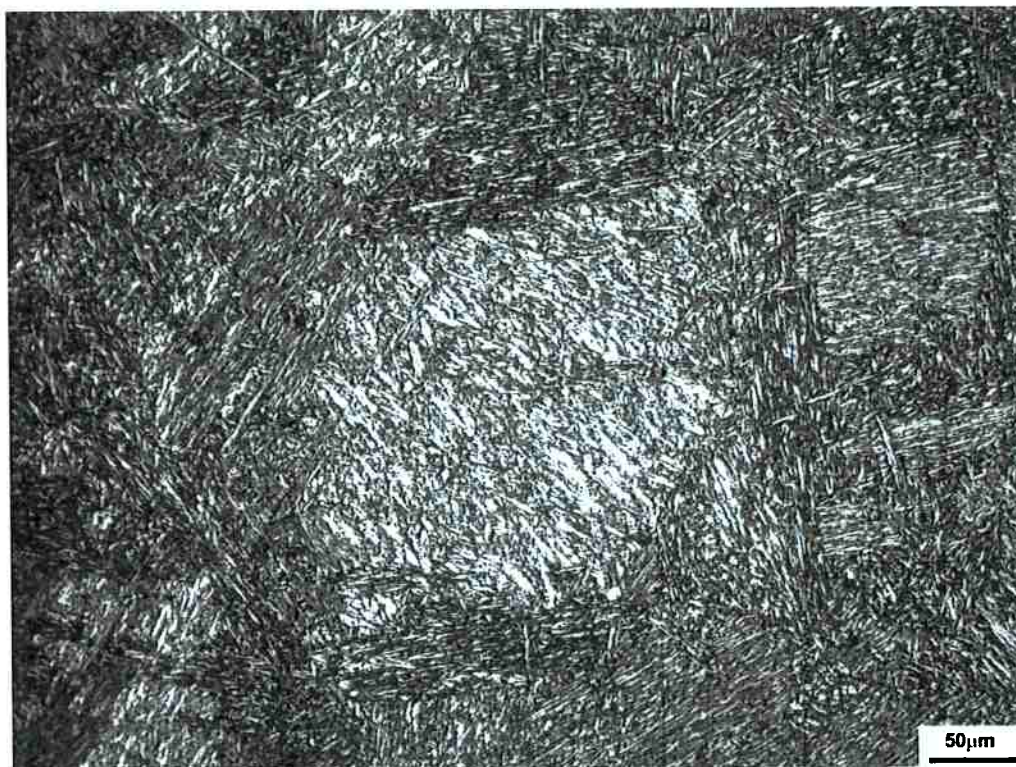


Figura 27 - Imagem da seção transversal da amostra temperada a 328 °C e particionada a 350 °C, durante 100 s, pré atacada com Nital 2% e atacada com Beraha.

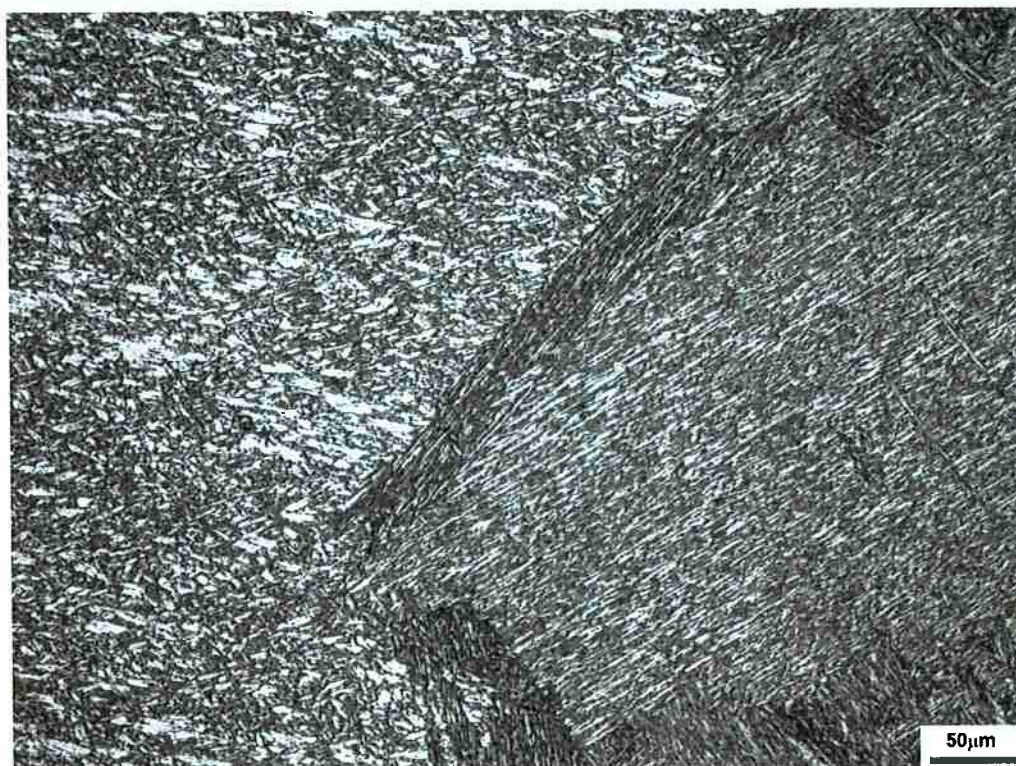


Figura 28 - Imagem da seção transversal da amostra temperada a 328 °C e particionada a 350 °C, durante 1000 s, pré-atacada com Nital 2% e atacada com Beraha.

Embora não tenha sido realizada uma análise quantitativa das figuras, uma avaliação qualitativa das figuras permite afirmar que há uma mudança na morfologia da martensita para todas as temperaturas, entre os tempos 100 e 1000 s. Observa-se espessamento da fase para esses tempos de partição.

5.3.2 Microscopia eletrônica

Para uma análise mais detalhada da microestrutura resultante do tratamento, foram feitas imagens também por microscopia eletrônica de varredura. A análise foi realizada para confirmar se realmente ocorreu o espessamento das ripas sugerido pela observação por microscopia óptica. São apresentados os resultados para a amostra temperada a 308 °C, por 10, 100 e 1000 s, nas figuras 29, 30 e 31, respectivamente.

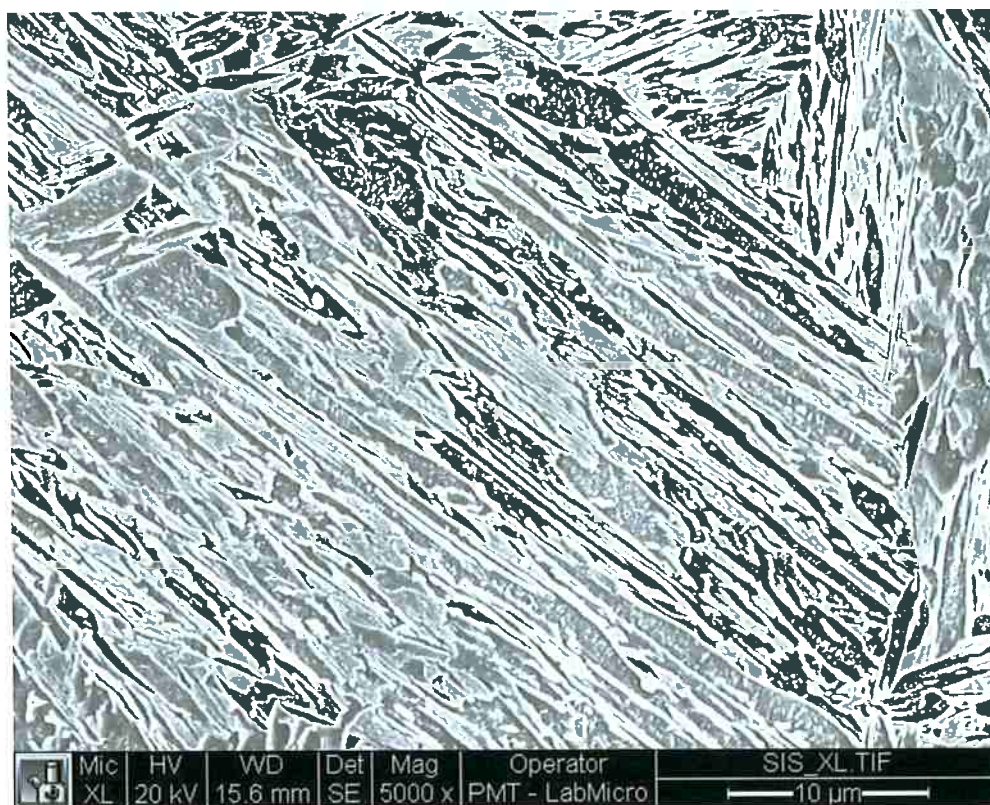


Figura 29 - Imagens feitas no MEV da seção longitudinal das amostras temperadas a 308 °C, particionadas a 350°C, durante 10 s, atacadas com Nital 2%.

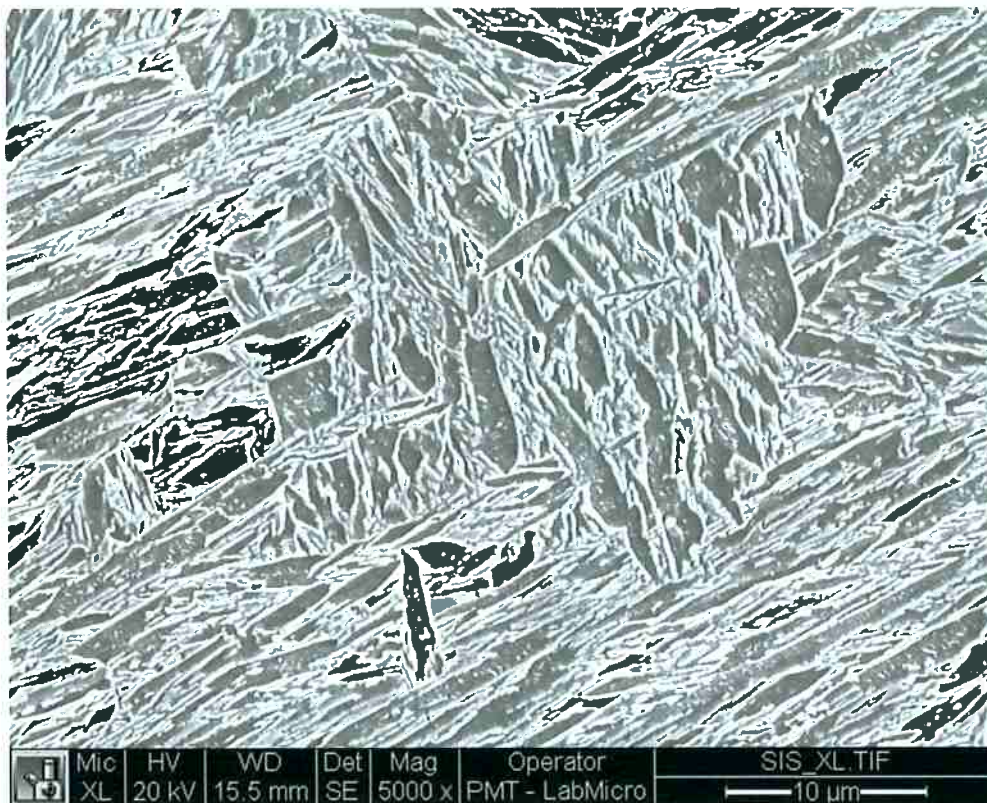


Figura 30 - Imagens feitas no MEV da seção longitudinal das amostras temperadas a 308 °C, particionadas a 350°C, durante 100 s, atacadas com Nital 2%.

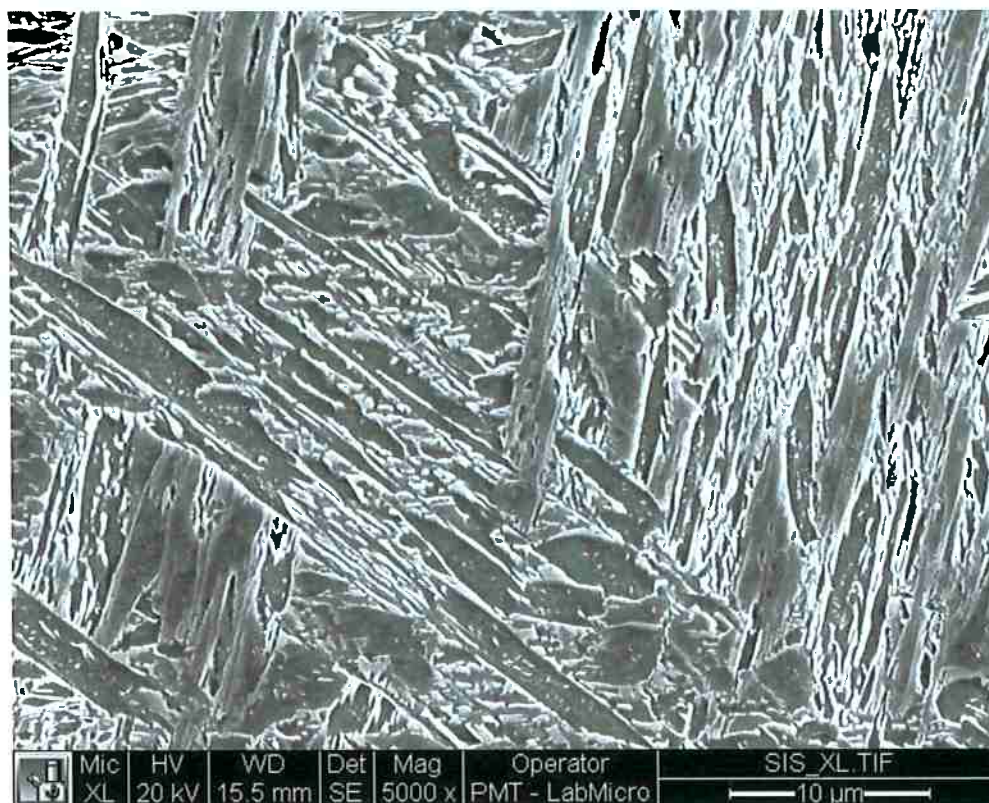


Figura 31 - Imagens feitas no MEV da seção longitudinal das amostras temperadas a 308 °C, particionadas a 350°C, durante 1000 s, atacadas com Nital 2%.

A partir das imagens feitas no MEV, foi feita a interpretação da fase em alto relevo como sendo o microconstituente MA (associação de martensita fresca com e austenita retida), enquanto a fase em baixo relevo seria martensita formada durante a têmpera, ou martensita inicial. A observação das figuras 32-34 mostra um aumento da fração de MA em função do aumento da temperatura de têmpera, sendo esta uma análise qualitativa, uma vez que também não foi realizada a quantificação em a partir das imagens.

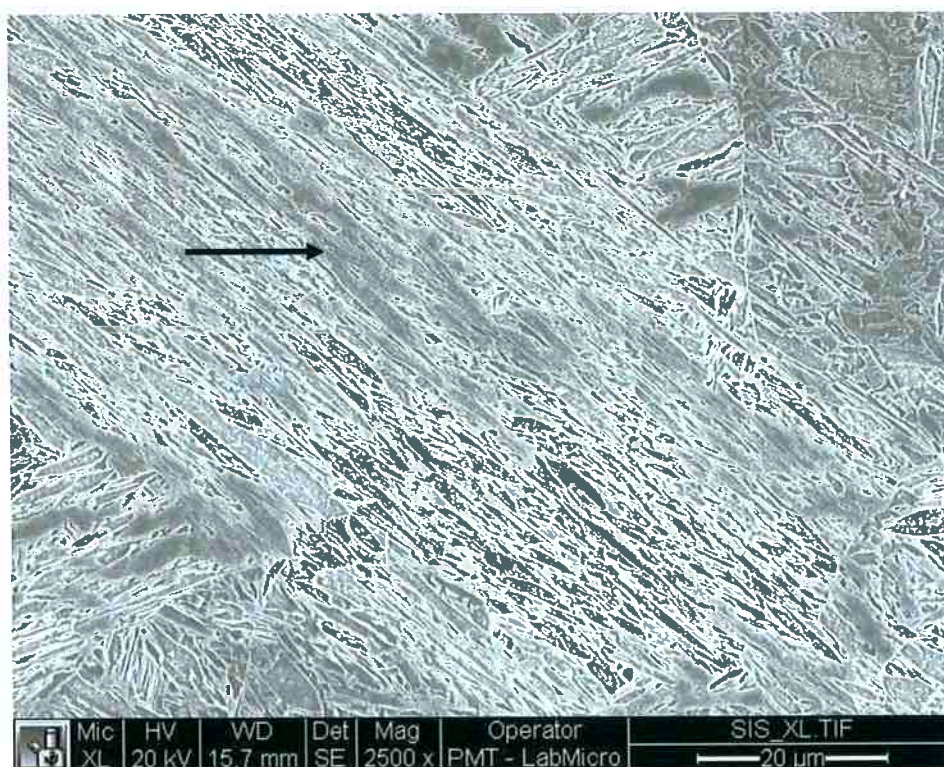


Figura 32 - Imagens feitas no MEV da seção longitudinal das amostras temperadas a 288 °C, particionadas a 350 °C, durante 10 s, atacadas com Nital 2%. A seta preta indica o microconstituente MA.

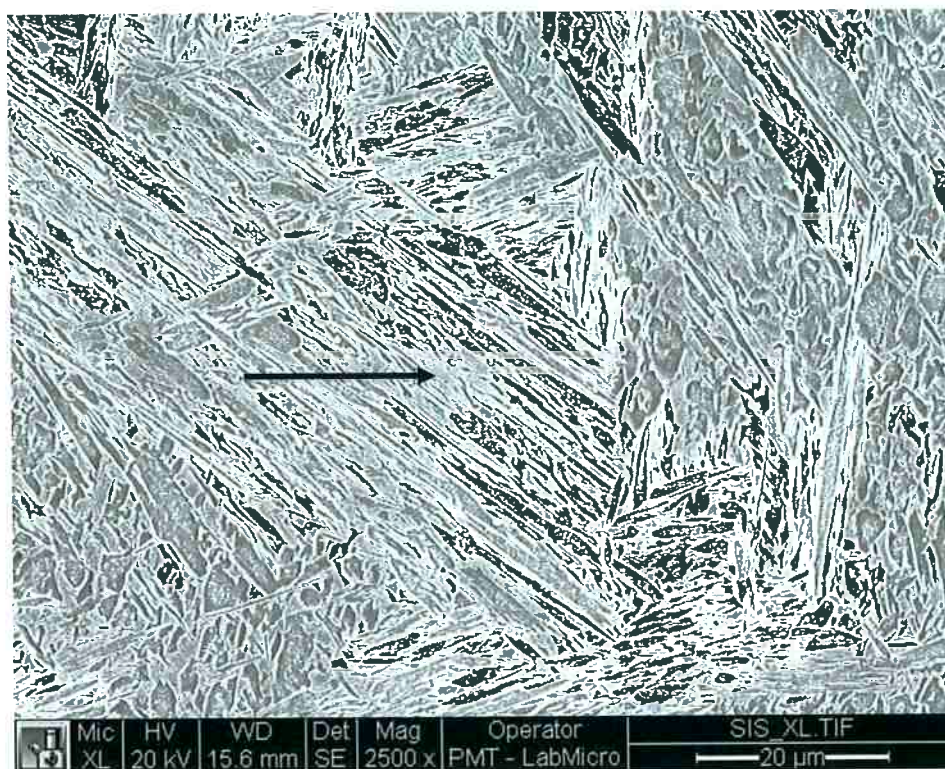


Figura 33 - Imagens feitas no MEV da seção longitudinal das amostras temperadas a 308 °C, particionadas a 350 °C, durante 10 s, atacadas com Nital 2%. A seta preta indica o microconstituente MA.

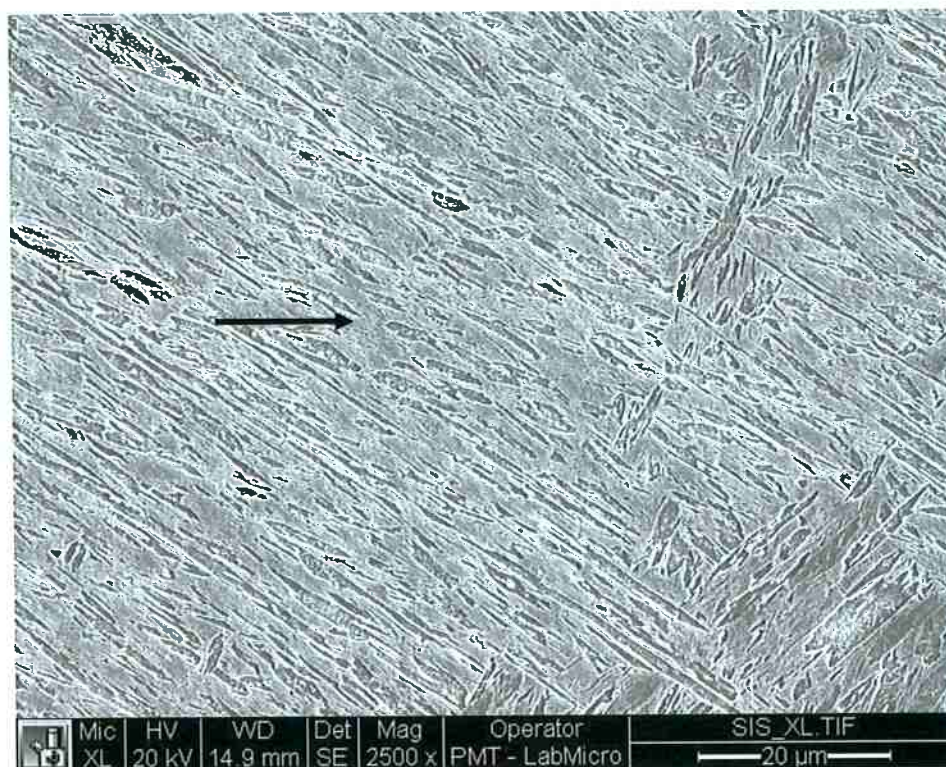


Figura 34 - Imagens feitas no MEV da seção longitudinal das amostras temperadas a 328 °C, particionadas a 350 °C, durante 10 s, atacadas com Nital 2%. A seta preta indica o microconstituente MA.

Finalmente, foi possível visualizar carbonetos no interior da martensita inicial, evidenciado pela Figura 35.



Figura 35 - Imagem feita no MEV da seção longitudinal da amostra temperada à 308 °C, particionada a 350°C, durante 10 s, atacada com Nital 2%. Indicado pelo círculo, observam-se no interior das ripas formas de coloração mais clara, prováveis carbonetos.

5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Para o ensaio de difratometria foram selecionadas três amostras, sendo elas de mesma temperatura de têmpera (308 °C), mas com os tempos de partição variados. A escolha foi feita com base nos resultados anteriores de microscopia, uma vez que os efeitos atestados anteriormente se mostraram mais evidentes para esta temperatura. Como colocado no capítulo de metodologia, os difratogramas foram ajustados de maneira a excluir o ruído presente no resultado. A Figura 36 mostra os difratogramas obtidos.

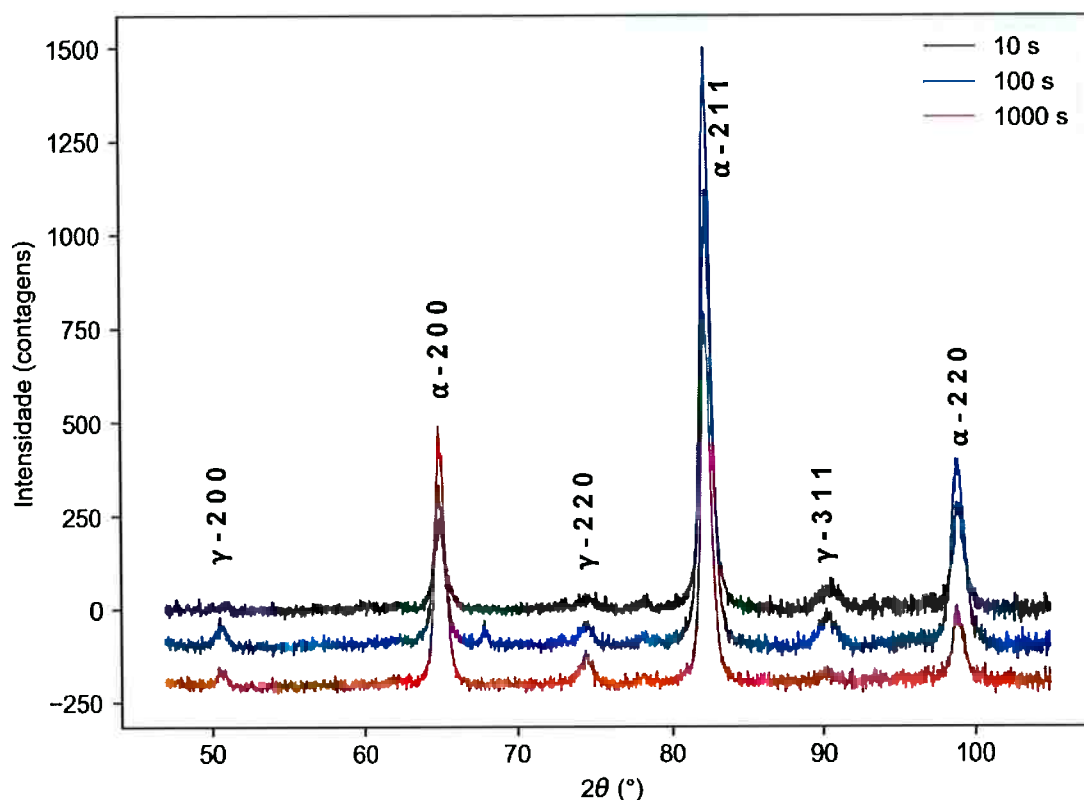


Figura 36 - Difratomogramas das amostras temperadas a 308 °C, particionadas a 350 °C, para os tempos de 10, 100 e 1000 s. Os gráficos estão deslocados dos eixos para tornar mais fácil a sua interpretação.

Observando a Figura 36, notam-se alguns picos não indexados (68° e 79° aproximadamente, por exemplo). Estes não foram indexados porque foram atribuídos a um artefato experimental, conforme constatado em experimentos realizados anteriormente no LCT. Estes picos de difração são associados à presença de fases cristalinas na massa que suporta a amostra no porta-amostra do difratômetro.

Com a análise dos dados do difratograma e a utilização de dois métodos diferentes, Rietveld e de integração numérica dos picos, foram obtidos dois resultados de fração de austenita retida, apresentados na Tabela 7 e na Figura 37.

Tabela 7 - Resultado da fração de austenita retida pelos métodos de Rietveld e Trapézios (Integração Numérica).

Tempo	Integração numérica		Método de Rietveld	
	F_Austenita	$\sigma_{F_Austenita}$	F_Austenita	$\sigma_{F_Austenita}$
10	6,23	1,92	5,33	0,49
100	6,35	1,65	5,27	0,41
1000	6,24	1,13	8,11	0,28

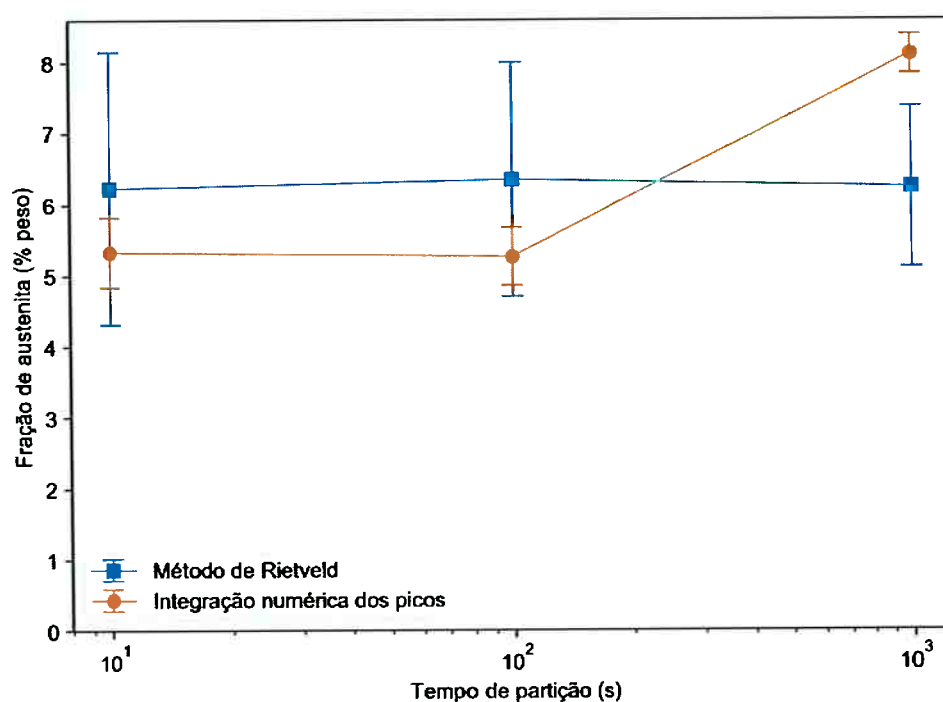


Figura 37 - Fração volumétrica de austenita retida pelos métodos de Rietveld e de integração numérica dos picos.

O desvio padrão amostral sobre a quantificação pelo método de integração numérica é maior. Isto é devido à natureza da metodologia adotada, que não leva em conta variações da intensidade dos picos ocasionadas por textura. Por esta razão, para as análises posteriores, foi utilizada a fração de austenita determinada pelo método de Rietveld.

Os parâmetros de rede da austenita determinados pelo método de Rietveld nas amostras analisadas por difração de raios X são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Cálculo do parâmetro de rede da austenita.

Temperatura (°C)	Tempo (s)	Parâmetro de Rede (Å)
308	10	3,597
	100	3,600
	1000	3,609

5.5 ESTIMATIVA DA COMPOSIÇÃO DE FASES FINAL DO MATERIAL

A partir dos parâmetros de rede da austenita, a equação de Dyson & Holmes (1970) foi utilizada para estimar a fração de carbono presente na austenita retida, como mostrado na Tabela 9. Nota-se que para tempos de partição mais longos é obtida uma austenita mais rica em carbono.

Tabela 9 - Estimativa do carbono presente na austenita retida através da equação de Dyson & Holmes.

Temperatura (°C)	Tempo (s)	C_Austenita (wt.%)	$\sigma_{C_Austenita}$
308	10	0,473	0,210
	100	0,561	0,216
	1000	0,821	0,289

Uma vez determinado o teor de carbono da austenita, é possível estimar o M_s da austenita retida que se transforma parcialmente em martensita fresca durante o resfriamento final. Para tanto, foi utilizada a equação empírica de Van Bohemen (2012), que relaciona a composição da austenita com sua temperatura M_s . Os resultados são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10 - Cálculo da temperatura M_s para fração de carbono estimada na martensita fresca formada durante o resfriamento final das três amostras, de 10, 100 e 1000 s, através da equação de Van Bohemen.

Temperatura (°C)	Tempo (s)	M_s (°C)
308°C	10	260,0
	100	229,1
	1000	151,8

Por sua vez, a partir da temperatura M_s , utiliza-se a equação de Koistinen & Marburger para se determinar a fração de martensita fresca formada durante o resfriamento final. No entanto, a equação mencionada fornece a fração de martensita formada a partir da fração de austenita *não transformada* antes do resfriamento final; nenhum resultado experimental fornece essa informação. Por outro lado, a análise dos resultados difração de raios X fornece a fração *final* de austenita, após a transformação. Dessa forma, é possível utilizar uma equação de conservação junto à equação de Koistinen & Marburger para se estimar a fração de martensita fresca ao final do tratamento. O seguinte conjunto de equações é utilizado neste procedimento:

$$f_{\alpha' \text{ fresca}} + f_{\gamma \text{ final}} = f_{\gamma \text{ não-transformada}} \quad (5.1.)$$

$$f_{\alpha' \text{ fresca}} = f_{\gamma \text{ não-transformada}} \cdot \{1 - \exp[\beta(M_s - T)]\} \quad (5.2.)$$

Isolando $f_{\gamma \text{ não-transformada}}$ na equação 5.1. e substituindo em 5.2., obtém-se uma expressão para $f_{\alpha' \text{ fresca}}$ em função de parâmetro conhecidos:

$$f_{\alpha' \text{ fresca}} = f_{\gamma \text{ final}} \frac{1 - \exp[\beta(M_s - T)]}{\exp[\beta(M_s - T)]} \quad (5.3.)$$

Na equação utiliza-se o mesmo β encontrado na determinação da temperatura de têmpera, mostrado na seção 5.1, página 33. Uma vez aplicados todos os parâmetros conhecidos, obteve-se a Tabela 11 com o resultado do cálculo.

Tabela 11 - Resultados de fração de fase calculados através da equação de Koistinen-Marburger com o parâmetro M_s calculado pela equação de Van Bohemen.

Temperatura (°C)	Tempo (s)	F_M_FRESCA (wt.%)	F_M_INICIAL (wt.%)	F_Austenita (wt.%)
308°C	10	65,4	82,1	5,3
	100	44,5	82,1	5,3
	1000	24,6	82,1	8,1

6 DISCUSSÃO

6.1 NATUREZA DO PRODUTO ISOTÉRMICO FORMADO NA ETAPA DE PARTIÇÃO

Algumas hipóteses acerca da microestrutura resultante dos ensaios de Têmpera e Partição foram levantadas em relação ao produto formado isotermicamente na etapa de partição. A discussão foi então dividida em possíveis produtos dos tratamentos realizados, podendo aparecer juntos ou isolados. As hipóteses são: a formação de martensita na etapa de têmpera seguida de uma movimentação de sua interface durante a etapa de partição, a nucleação e crescimento de martensita isotérmica durante a etapa de partição e a formação de bainita ao invés ou concomitantemente à formação de martensita.

6.1.1 Migração de interfaces martensita/austenita

As imagens feitas tanto no MEV quanto no MO demonstraram um tipo de espessamento sofrido pela fase predominante ao passo que o tempo de partição aumentou. Este efeito foi estudado por De Knijf (2015) em publicação na qual o material foi submetido a uma etapa de têmpera seguida por uma segunda etapa de partição, sendo esta feita *in situ*, documentada por microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução, embora na direção contrária a da migração considerada no presente trabalho. De Knijf et al. (2015) observou espessamento da austenita frente a martensita, enquanto que o observado nas micrografias sugere efeito contrário. Santofimia et al (2008) explicita que ambos os efeitos são possíveis. Para o caso do avanço da interface da martensita para austenita, a força motriz para a movimentação provém da diferença de potencial químico do ferro presente na austenita e na martensita. Neste caso, o potencial do ferro na austenita deve ser superior ao da austenita, possibilitando a migração da interface.

Considerando este mecanismo de movimentação, Santofimia et al (2011) também observaram uma expansão da martensita para condições de tratamento onde não seria possível a formação de bainita (tempos muito curtos de etapa

isotérmica) ou a nucleação de martensita isotérmica (partição acima da temperatura M_s do material).

Dadas às condições apontadas nestes trabalhos para que ocorra migração de interface martensita/austenita, conclui-se que o fruto do espessamento observado possa ser o efeito de expansão da fase martensítica observado por estes autores.

6.1.2 Martensita isotérmica

A etapa de partição do presente trabalho foi realizada a 350°C, temperatura abaixo do M_s encontrado para o material CQ6. Logo, com a etapa de têmpera tendo sido feita de maneira incompleta, é possível que durante a etapa de partição parte desta austenita não transformada e instável se transforme.

O efeito foi descrito por Kim, Speer, & De Cooman (2011), em trabalho onde foi estudada a transformação isotérmica abaixo da temperatura M_s de um aço contendo manganês e silício. Na publicação, os autores descreveram a transformação martensítica em condições de resfriamento brusco (têmpera) e a temperatura constante (tratamento isotérmico), e mostraram que a transformação martensítica continua ocorrendo mesmo após a interrupção da têmpera, se a temperatura mantida for abaixo da temperatura M_s .

Além disso, os autores discorrem sobre as semelhanças entre a morfologia da martensita resultante de têmpera (martensita atérmica) e a resultante de etapa isotérmica (martensita isotérmica). As imagens obtidas no MEV mostraram estruturas muito parecidas com a encontrada por Kim et al. (2011) (Figura 39).

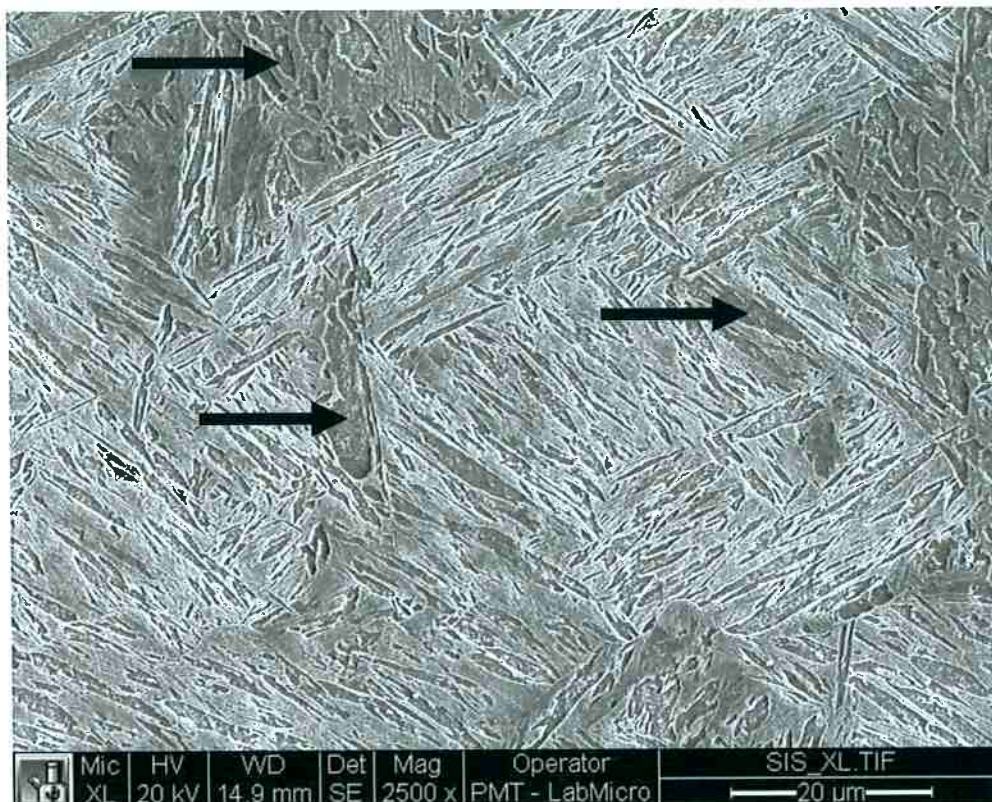


Figura 38 - Imagem feita em MEV, de amostra temperada a 328 °C, particionada a 350°C durante 10 s, atacada com Nital 2%. As setas evidenciam as áreas onde se enxerga semelhança com a microestrutura encontrada por Kim, Speer e De Cooman (2011) em seu trabalho acerca da transformação isotérmica da martensita.

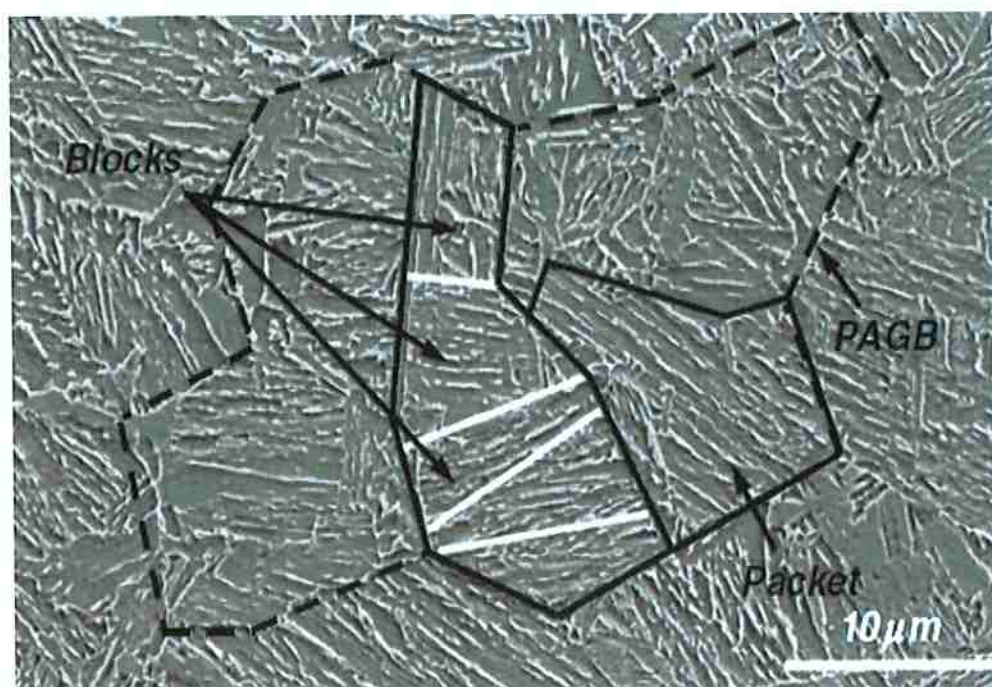


Figura 39 - Produto isotérmico obtido por Kim et al. (2011) em etapa de partição a 390 °C durante 10 s, onde as linhas pretas contínuas delimitam os grãos de austenita, as tracejadas delimitam os pacotes dentro destes grãos e as brancas indicam blocos que formam estes pacotes. (Kim, Speer, & De Cooman, 2011)

6.1.3 Formação de Bainita

Uma das premissas iniciais do trabalho era de provável supressão da precipitação de carboneto, devido à alta fração de elementos de liga presentes no material. No entanto, foi observada a formação de carbonetos no interior da martensita particionada.

A austenita não transformada durante a têmpera então está sujeita a esperar a dissolução destes carbonetos para só então receber o carbono particionado da martensita. Esta reação de dissolução pode ser lenta, e se não for dado tempo suficiente para que ela ocorra, uma fração maior de austenita instável resultará na microestrutura.

A partir desta austenita não estabilizada torna-se possível a formação de bainita livre de carbonetos. HajyAkbari et al. (2016) realizaram estudo acerca das reações que influenciam na partição de carbono, sendo elas a formação de bainita e a precipitação de carbonetos.

Os resultados encontrados no MEV atestam alguns efeitos também encontrados por HajyAkbari et al. (2016), conforme na Figura 13. Como mostra a resposta dilatométrica na etapa de partição, com o aumento da temperatura de têmpera observa-se um aumento da dilatação sofrida pelas amostras, sendo este resultado também encontrado por HajyAkbari.

Segundo o estudo, a formação de bainita então seria favorecida com o aumento da temperatura de têmpera, uma vez que desta forma ter-se-ia uma têmpera "mais incompleta", proporcionando maior fração de austenita retida instável para posterior transformação. Apesar de não ter sido conduzido um estudo detalhado, a semelhança entre os resultados pode ser um indicativo de que talvez haja formação de bainita na microestrutura resultante do presente trabalho.

Com relação à formação de carbonetos, mostrou-se que quanto maior o tempo de partição, menor a fração de carbonetos presentes na microestrutura, uma vez que há mais tempo para a dissolução dos mesmos (HajyAkbari, Sietsma, Miyamoto, Furuhashi, & Santofimia, 2016). Este resultado também foi observado através das imagens feitas no MEV entre os tempos de 100 e 1000s (figuras 40 e 41).



Figura 40 - A imagem foi feita com MEV, de amostra temperada a 308 °C, particionada a 350°C durante 100 s.

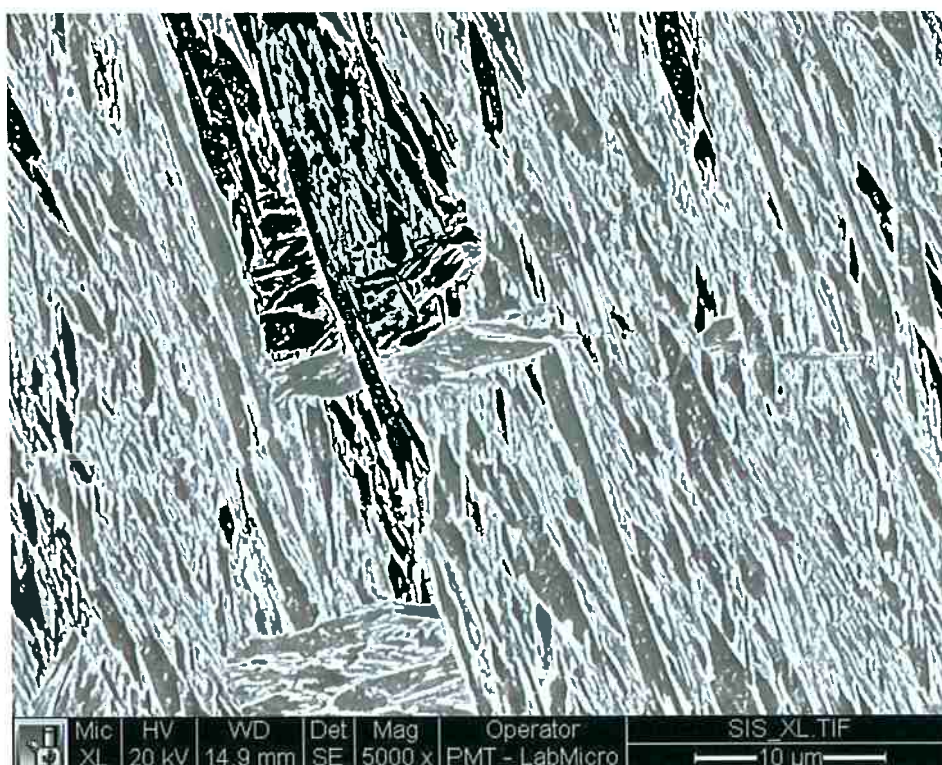


Figura 41 - A imagem foi feita com MEV, de amostra temperada a 308 °C, particionada a 350°C durante 1000 s.

Após o levantamento dos possíveis produtos da etapa isotérmica do tratamento, mostrou-se menos provável a formação de bainita a partir da austenita instável, isto porque esta reação seria a mais difícil de ocorrer dado que o tratamento isotérmico foi feito *abaixo* da temperatura M_s do material, e por tempos curtos. Sendo assim, restaram as hipóteses de migração da interface martensita e austenita e a formação de martensita isotérmica, cujos requisitos para ocorrência se encaixam nas condições praticadas nos tratamentos.

6.2 FORMAÇÃO DE MARTENSITA FRESCA NO RESFRIAMENTO FINAL

O cálculo final para quantificação das fases resultantes do tratamento das amostras não obteve resultados coerentes, uma vez que a soma das frações acabou excedendo 100%. Estudando a metodologia adotada, uma hipótese analisada foi a de que o cálculo M_s através da equação escolhida (Van Bohemen, 2012) não tenha sido apropriado uma vez que o M_s encontrado foi muito alto.

A fim de investigar esta hipótese o M_s experimental da austenita não transformada pode ser estimado pelas curvas de dilatação em função da temperatura durante o resfriamento final (figuras 42–44). Através de sua observação é possível notar para todas as temperaturas um descolamento entre a reta tangente ao início do resfriamento e a curva de dilatação. Isto mostra uma mudança na taxa de dilatação, indicando que nestes pontos houve transformação de fase. Para a amostra com temperatura de têmpera de 328 °C e partição durante 10 s fica evidente este ponto de inflexão. Considerando que a transformação que ocorre durante este resfriamento final é martensítica, resultando em martensita fresca, é possível estimar a temperatura de início da transformação através destes pontos de inflexão (Tabela 12).

Tabela 12 - Comparação entre o Ms calculado pela equação de Van Bohemen e a temperatura onde ocorre descolamento entre a tangente do início de resfriamento final e a curva de dilatação, representando momento onde ocorre dilatação e onde provavelmente se tem transformação martensítica.

Temperatura (°C)	Tempo de Partição (s)	Ms calculado - Van Bohemen (°C)	Ms experimental (°C)
308	10	260,0	≈ 250
	100	229,1	≈ 230
	1000	151,8	≈ 230

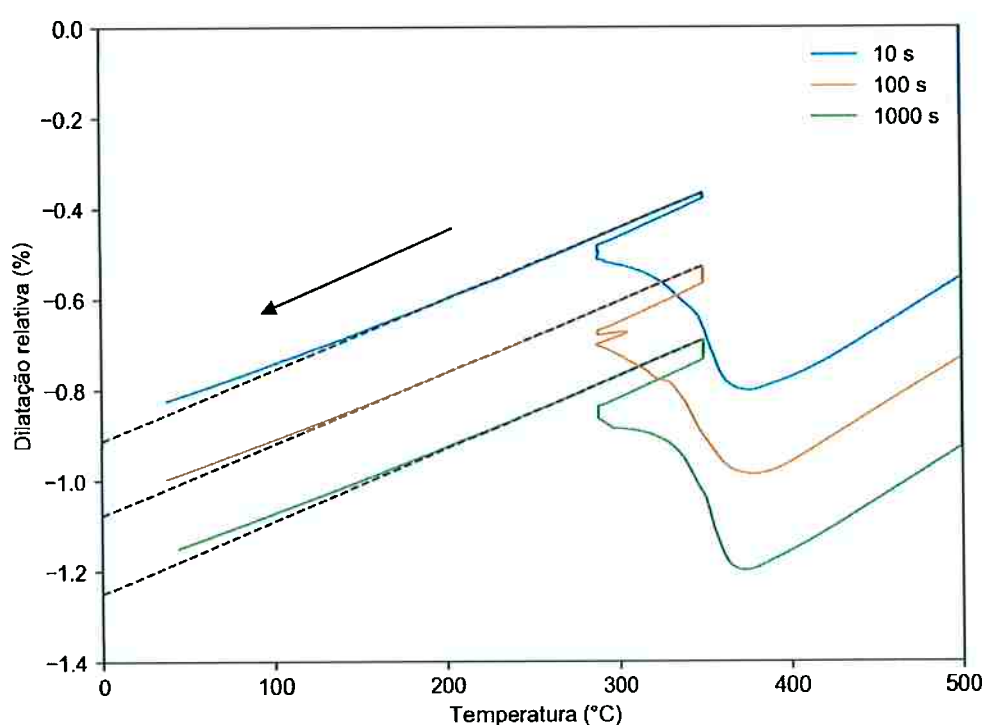


Figura 42 - Dilatação contra Temperatura da amostra temperada a 288 °C e particionada a 350°C durante 10, 100 e 1000 s. Observa-se uma mudança na taxa de dilatação bastante suave e abaixo de 100°C. A seta preta indica o sentido do tratamento.

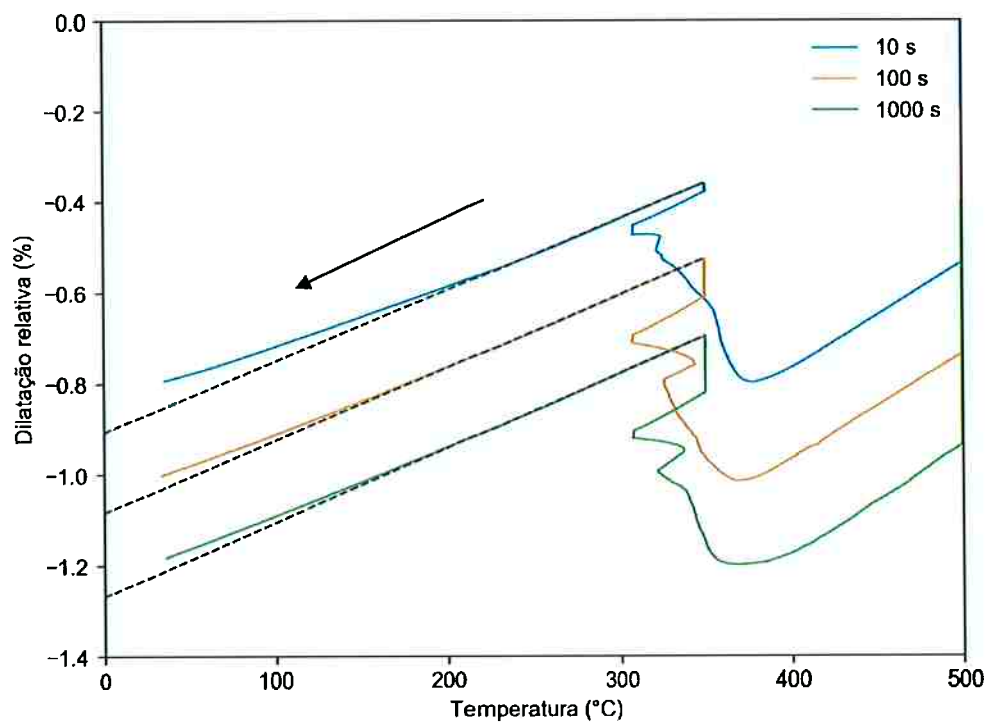


Figura 43 - Dilatação contra Temperatura da amostra temperada a 308 °C e particionada a 350°C durante 10, 100 e 1000 s. Observa-se uma mudança mais brusca na taxa de dilatação, levantando a hipótese de transformação de fase, na faixa de 200°C. A seta preta indica o sentido do tratamento.

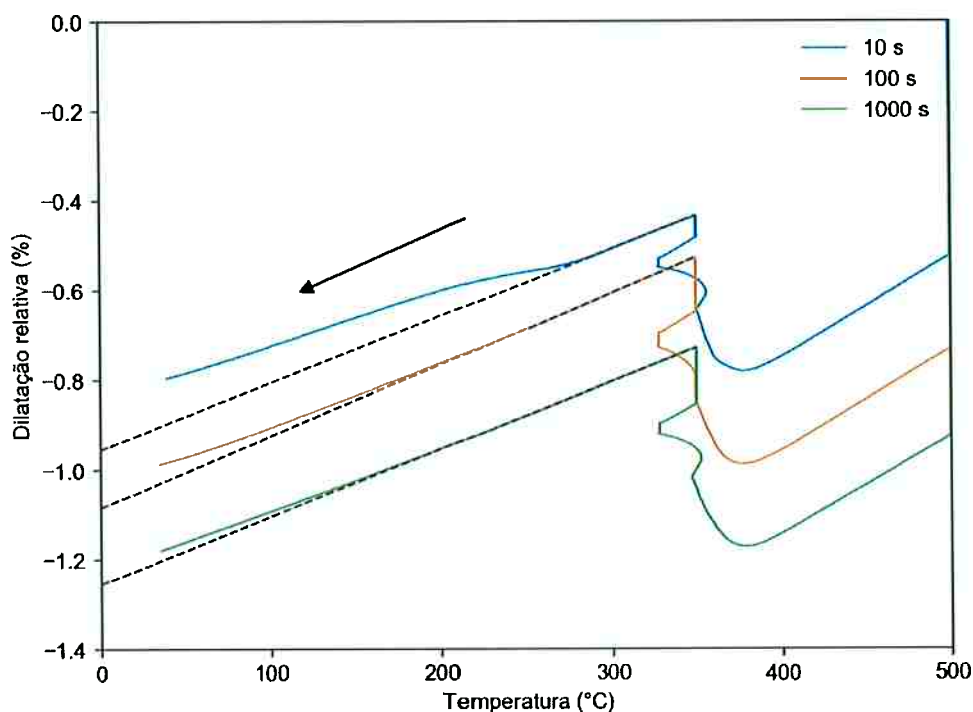


Figura 44 - Dilatação contra Temperatura da amostra temperada a 328 °C e particionada a 350°C durante 10, 100 e 1000 s. Desta vez fica clara uma transformação de fase para o tempo de 10 s na faixa dos 300°C. A seta preta indica o sentido do tratamento.

Observando as temperaturas obtidas com a análise gráfica das curvas de dilatação em função da temperatura, conclui-se que estas são razoavelmente coerentes com os resultados obtidos pela metodologia de Van Bohemen (Van Bohemen, 2012). Logo, o Ms não foi o problema da metodologia escolhida.

A outra hipótese levantada é de que o β utilizado para a quantificação final não seja adequado para quantificação. Isto porque o β utilizado foi calculado através do ajuste da curva obtida na têmpera da amostra homogeneizada. A microestrutura inicial é formada por grãos maiores de austenita, resultando em uma microestrutura final também diferente. Logo, as condições para as quais o β deveria ser utilizado são diferentes das condições das amostras que sofreram o tratamento de Têmpera e Partição, explicando o erro encontrado na quantificação de fases.

7 CONCLUSÕES

As seguintes conclusões podem ser tiradas deste trabalho:

- Com o aumento da temperatura de têmpera foi constatado o aumento do microconstituente MA, que se trata da associação entre martensita fresca (transformada a partir da austenita não estabilizada) e filmes de austenita retida. Isto é associado à menor fração de martensita inicialmente formada na etapa de têmpera para temperaturas maiores de têmpera.
- Para a temperatura de têmpera de 308 °C e partição a 350 °C, com o aumento de 10 para 100 s a fração de austenita retida não varia significativamente, mas de 100 para 1000s é constatado o aumento da mesma. O teor de carbono da austenita também aumentou continuamente desde 10 a 1000 s.
- Foi observada uma reação isotérmica durante a etapa de partição através dos dados de dilatométrica. As evidências experimentais apontaram que esta reação é provavelmente associada à *migração das interfaces martensita/austenita*, no sentido de espessamento da martensita.
- Foi observada a precipitação de carbonetos no interior da martensita particionada e que a fração de carbonetos diminui com o aumento de 100 para 1000 s de partição. Isto acontece porque a partição de carbono desde a mistura de martensita e carbonetos para a austenita só é possível com a dissolução destes carbonetos.
- Finalmente, assume-se que a microestrutura final das amostras contém martensita particionada — formada durante a têmpera e que sofre espessamento pela migração da interface martensita/austenita durante a etapa de partição —, martensita fresca — formada durante o resfriamento final do tratamento —, austenita retida e carbonetos de transição precipitados no interior da martensita particionada.

REFERÊNCIAS

- Andrews, K. W. (1965). Empirical formulae for the calculation of some transformation temperatures. *J. Iron Steel Inst* , 203 (7), 721-727.
- De Knijf, D. S. (2015). In situ austenite–martensite interface mobility study during annealing. *Acta Materialia* , 90, 161-168.
- Dyson, D. J., & Holmes, B. (1970). Effect of alloying additions on the lattice parameter of austenite. *J Iron Steel Inst* , 208 (5), 469-474.
- Echeverri, E. A. (2017). Análise Numérica e Experimental de um Aço TRIP submetido aos processos de Estampagem a Quente e Têmpera e Partição (Q&P). São Paulo.
- Edmonds, D. V. (2006). Quenching and partitioning martensite—A novel steel heat treatment. *Materials Science and Engineering: A* , 438, 25-34.
- Gnaüpel-Herold, T., & Kreuziger, A. Diffraction study of the retained austenite content in TRIP steels. *Materials Science and Engineering: A* , 528 (10), 3594-3600.
- HajyAkbar, F., Sietsma, J., Miyamoto, G., Furuhashi, T., & Santofimia, M. J. (2016). Interaction of carbon partitioning, carbide precipitation and bainite. *Acta Materialia* , 104, 72-83.
- Kim, D., Speer, J. G., & De Cooman, B. C. (2011). Isothermal transformation of a CMnSi steel below the MS temperature. *Metallurgical and Materials Transactions A* , 42 (6), 1575-1585.
- Koistinen, D. P., & Marburger, R. E. (1959). A general equation prescribing the extent of the austenite-martensite transformation in pure iron-carbon alloys and plain carbon steels. *Acta Metallurgica* , 7 (1), 59-60.
- Larson, A., & Von Dreele, R. (s.d.). *General Structure Analysis System (GSAS)*. Acesso em 7 de Novembro de 2017, disponível em <https://subversion.xray.aps.anl.gov/trac/pyGSAS>
- Moreno, F. (2017). Efeito do molibdênio, boro e nióbio da cinética de decomposição da austenita no resfriamento contínuo de aços bainíticos. São Paulo, Brasil. No prelo.
- Nishikawa, A. S. (2017). *Optimal quenching temperature in the Q&P process*. Acesso em 6 de Setembro de 2017, disponível em Miscellaneous: <https://arthursn.github.io/qp.html>

- Santofimia, M. J., Zhao, L., & Sietsma, J. (2008). Model for the interaction between interface migration and carbon diffusion during annealing of martensite–austenite microstructures in steels. *Scripta Materialia* , 59 (2), 159-162.
- Santofimia, M., Zhao, L., Petrov, R., Kwakernaak, C., Sloof, W., & Sietsma, J. (2011). Microstructural development during the quenching and. *Acta Materialia* , 59 (15), 6059-6068.
- Speer, J. G., Assunção, F. C., Matlock, D. K., & Edmonds, D. V. (2005). The "quenching and partitioning" process: background and recent progress. *Materials Research* , 8 (4), 417-423.
- Speer, J., Streicher, A., Matlock, D., Rizzo, F., & Krauss, G. (2003). Quenching and partitioning: a fundamentally new process to create high strength trip sheet microstructures. *Symposium on the Thermodynamics, Kinetics, Characterization and Modeling of: Austenite Formation and Decomposition*, (pp. 505-522).
- Van Bohemen, S. M. (2012). Bainite and martensite start temperature calculated with exponential carbon dependence. *Materials Science and Technology* , 28 (4), 487-495.
- Wang, L., & Speer, J. G. (Agosto de 2013). Quenching and Partitioning Steel Heat Treatment. *Metallography, Microstructure, and Analysis* , 2, pp. 268-281.
- Young, R. A. (1995). DBWS-9411—an upgrade of the DBWS*. programs for Rietveld refinement with PC and mainframe computers. *Journal of Applied Crystallography* , 28 (3), pp. 366-367.