

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-PPGEM

Fragilidade a Têmpera em Aços SAE 5160

Afonso Reguly

Tese para obtenção do título de Doutor
em Engenharia

Porto Alegre
1999

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-PPGEM

Fragilidade a Têmpera em Aços SAE 5160

Afonso Reguly
Engenheiro Metalúrgico

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM e na Colorado School of Mines junto ao Advanced Steel Processing and Products Research Center sob o patrocínio do Programa CAPES - Fulbright , como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia

Área de Concentração: Ciência dos Materiais

Porto Alegre
1999

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Banca Examinadora:

Prof. Dr. David K. Matlock

Prof. Dr. Francisco José Kiss

Prof. Dr. Luiz Carlos Perreira

Prof. Dr. Carlos Peres Bergmann

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker
Coordenador do PPGEM

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos vão para Comissão Fulbright e CAPES (Conselho de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo financiamento de meus estudos enquanto junto a Colorado School of Mines. Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) agradeço o suporte durante a “etapa brasileira” desta tese. A assistência profissional e financeira dos membros patrocinadores do Advanced Steel Processing and Products Research Center também é sinceramente apreciada. Um agradecimento especial vai para The Timken Company pelo fornecimento do material e a Caterpillar Inc. pela usinagem do entalhe nos corpos de prova Charpy.

Também gostaria de agradecer ao Professor Telmo Roberto Strohaecker pelo seu apoio e interesse no crescimento de seus alunos. Agradecimentos vão também para o Professor David K. Matlock pelo aconselhamento e instrução. Também devo agradecer ao Professor George Krauss por sua energia e substanciais contribuições durante todas as etapas deste trabalho.

Obrigado Bob McGrew, Terry Davis, Steve Donelson e Scott Pawelka da CSM por sua assistência. Ao pessoal da UFRGS não posso deixar de agradecer a Ana, Susi e a toda “Nação Lamefiana” pelo companheirismo. Muito obrigado a todos os estudantes de Graduação e Pós-Graduação do Departamento de Metalurgia e Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e da Colorado School of Mines por terem feito destes últimos quatro anos uma experiência bastante agradável.

Finalmente gostaria de agradecer minha família pelo encorajamento e suporte durante o decorrer de minha educação.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS.....	XIV
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XV
RESUMO	XVI
ABSTRACT	XVII
1.0 INTRODUÇÃO.....	1
2.0 REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1 Mecanismos de Fratura Intergranular	3
2.1.1 Fragilidade ao Revenido	3
2.1.2 Fragilidade da Martensita Revenida	6
2.1.3 Fragilidade à Têmpera	9
2.2 Mecanismos de Segregação	11
2.2.1 Segregação em Equilíbrio para Contornos de Grão.....	13
2.2.2 Co-Segregação para os Contornos de Grão	14
2.2.3 Segregação Fora do Equilíbrio.....	15
2.3 Efeitos da Microestrutura e Elementos de Liga na Fragilidade à Têmpera ..	17
2.3.1 Alumínio	18
2.3.2 Boro.....	19
2.3.3 Carbono.....	23
2.3.4 Fósforo	25
2.3.5 Tamanho de Grão.....	27
2.4 Crescimento de Cementita nos Contornos de Grão.....	29
2.4.1 O Sistema de Classificação Morfológica de Dubé.....	29
2.4.2 Cinética de Crescimento de Alotriomorfos de Cementita	31
3.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	40
3.1 Materiais	40
3.2 Tratamento Térmico	41

3.2.1	Tratamento Térmico Convencional	41
3.2.2	Simulador Termo/Mecânico	43
3.3	Ensaio de Impacto	45
3.4	Ensaio de Tração	45
3.5	Caracterização Metalográfica e Fractográfica	49
3.5.1	Microscopia Óptica.....	49
3.5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	49
3.5.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão	51
3.5.4	Espectroscopia de Elétrons Auger	51
4.0	RESULTADOS	52
4.1	Efeitos da Temperatura de Austenitização nos Aços Martensíticos.....	52
4.1.1	Modificações Microestruturais	52
4.1.2	Ensaio de Impacto Charpy.....	59
4.1.3	Caracterização das Superfícies de Fratura	59
4.1.4	Ensaio de Tração.....	67
4.2	Aços Austemperados	67
4.2.1	Microestruturas de Transformação Isotérmica.....	67
4.2.2	Ensaio de Impacto Charpy.....	69
4.2.3	Fractografia	69
4.3	Tratamentos Térmicos Especiais	75
4.3.1	Efeito do Tamanho de Grão	75
4.3.2	Efeito do Tempo de Permanência	77
4.4	Estruturas de Contorno de Grão	80
4.4.1	Réplicas de Carbono	80
4.4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Magnificação.....	85
4.4.3	Espectroscopia de Elétrons Auger	96
5.0	SUMÁRIO DAS DISCUSSÕES.....	100
5.1	Os Efeitos da Temperatura de Austenitização para os Aços Martensíticos	100
5.2	Tratamentos Térmicos Especiais	102
6.0	CONCLUSÕES.....	103

7.0	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	105
8.0	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	106

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1 Representação esquemática dos efeitos da FR sobre a energia absorvida em um ensaio Charpy em função da temperatura de revenido.5
- Figura 2.2 Energia absorvida em ensaio Charpy realizado a temperatura ambiente com uma função da temperatura de revenido para o aço SAE 4340, temperado e revenido por uma hora a temperaturas indicadas. Materkowski e Krauss (23)8
- Figura 2.3 Desenho esquemático apresentando as principais características de microestruturas martensíticas revenidas a baixa temperatura (RBT) em função da temperatura de revenido e teor de carbono. Krauss (3).....10
- Figura 2.4 Concentração de carbono como uma função do teor de fósforo apresentando a delimitação entre os modos de fratura intergranular e transgranular. Hyde (2)12
- Figura 2.5 Representação esquemática do mecanismo de FT proposto por Matlock e Krauss (36).12
- Figura 2.6 Comparação entre o crescimento de grão austenítico entre aços ao carbono e aços ao carbono tratados com alumínio (62).....20
- Figura 2.7 Relação entre a energia absorvida Charpy e a fração de fratura intergranular em corpos de prova temperados a partir de 1100 °C e revenidos a 350 °C. Legenda indica a composição: HP – 0.027P; HPB- 0.026P, 0.0017B; MP- 0.013P; MPB- 0.013P, 0.0014B; LP- 0.002P, LPB- 0.002P, 0.0015B. Inoue e Namba (75).22
- Figura 2.8 Representação esquemática do efeito da segregação de boro e fósforo nas ligações realizadas nos contornos de grão de ferro. Duas, uma e linha quebradas representam, respectivamente, ligações fortes, normais e fracas entre átomos (76).24
- Figura 2.9 Variação na porcentagem de fratura intergranular com concentração de carbono na matriz em liga de Fe-0.19P recozida a 600 °C. Amostra de AES rompida por impacto a aproximadamente -120 °C. Erhart e Grabke (80).....26
- Figura 2.10 Seção isotérmica a 950 °C do diagrama ternário Fe-P-C. Raghavan (37).28
- Figura 2.11 Espessura média medida do filme de cementita como uma função do teor de fósforo para tempos de 10 e 60 minutos na temperatura de 750 °C. Shea e Krauss (83).28
- Figura 2.12 Efeito do tamanho de grão austenítico prévio sobre a temperatura de transição em aços Ni-Cr, com adições de P ou Sn, com uma mesma dureza e concentração de impurezas nos contornos de grão. Capus (89).30

Figura 2.13	Sistema de classificação morfológica de Dubé. (a) Allotiomorfos de contorno de grão, (b) Widmanstätten side plates, (c) Widmanstätten, (d) Idiomorfos, (e) Intragranular Widmanstätten, e (f) estrutura massiva. Aaronson (91).	32
Figura 2.14	Representação esquemática do perfil de carbono a frente da cementita crescendo por difusão volumétrica. O campo de difusão do carbono é definido pela distância entre a interface cementita/austenita e o ponto onde a concentração de carbono atinge a concentração de carbono da liga. C^{γ^m} e C^{γ^b} representam, respectivamente, a concentração de carbono média e a da liga e C^{θ} é a concentração de carbono na cementita.	34
Figura 2.15	Valores calculados e experimentais da metade da espessura do filme de cementita como uma função do tempo de transformação a 800 °C para um aço 1,2%C, 0,91%Mn, 0,23%Si com diferentes tamanhos de grão. Heckel e Paxton (92).	35
Figura 2.16	Simulação do crescimento de cementita demonstrando os efeitos do tamanho de grão na cinética de crescimento dos alotriomorfos de contorno de grão de cementita segundo o modelo esférico. Ando e Krauss (93).	39
Figura 3.1	Desenho esquemático apresentando os diferentes ciclos de tratamento térmico que foram realizados em fornos convencionais. (a) estruturas martensíticas, (b) estruturais bainíticas.	42
Figura 3.2	Desenho esquemático apresentando a câmara de tratamento de um simulador termo/mecânico Gleeble 1500.	46
Figura 3.3	Desenho esquemático indicando posição da zona de trabalho gerada em corpo de prova Gleeble utilizando aquecimento resistivo direto e resfriamento condutivo.	46
Figura 3.4	Histórico do ciclo tempo-temperatura aplicado durante a ciclagem térmica realizada no aço SAE 5160 na Gleeble 1500.	47
Figura 3.5	Perfil tempo-temperatura aplicado durante tratamento térmico realizado na Gleeble 1500. (a) Tempo de manutenção de dois segundos; (b) tempo de manutenção de quatro segundos.	48
Figura 3.6	Orientação dos corpos de prova Charpy em relação a direção de laminação.	50
Figura 3.7	Geometria dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração.	50
Figura 4.1	Microestrutura do aço SAE 5160 de alto e baixo fósforo austenitizado a 830 °C. (a) e (c) Martensita não revenida; (b) e (d) martensita revenida a 500 °C. (a) e (b) são para alto fósforo e (c) e (d) baixo fósforo. Microscopia Óptica, ataque Nital 2%.	53
Figura 4.2	Microestrutura do aço SAE 5160 de alto e baixo fósforo austenitizado a 1100 °C. (a) e (c) Martensita não revenida; (b) e (d) martensita revenida a 500 °C.	

	(a) e (b) são para alto fósforo e (c) e (d) baixo fósforo. Microscopia Óptica, ataque Nital 2%.....	54
Figura 4.3	Tamanho de grão austenítico como uma função da temperatura de austenitização para aços de baixo e alto fósforo.....	55
Figura 4.4	Efeito do teor de alumínio na temperatura de completa dissolução do AlN para diferentes níveis de nitrogênio como calculado pela equação [2.9]. A temperatura calculada para completa dissolução de AlN para o aço de alto fósforo foi 1184 °C, para o aço de baixo fósforo esta temperatura foi de 1133 °C.....	57
Figura 4.5	Dureza vs. temperatura de revenido para os aços experimentais SAE 5160 de baixo e alto fósforo austenitizado entre 830 e 1100 °C, temperado em óleo e revenido por uma hora a temperatura indicada. (a) Aço com alto fósforo, (b) aço com baixo fósforo.....	58
Figura 4.6	Energia absorvida ao impacto a temperatura ambiente vs. temperatura de revenido para os aços experimentais SAE 5160 austenitizado entre 830 e 1100 °C, temperado em óleo e revenido por uma hora a temperatura indicada.	60
Figura 4.7	Superfície de fratura para o aço martensítico SAE 5160. Como temperado a partir de diferentes temperaturas de austenitização. (a) a (d) são para aço de baixo P, (e) para (h) são para aço de alto P. (a) e (e) 830 °C, (b) e (f) 920 °C, (c) e (g) 1000 °C, e (d) e (h) 1100 °C. Note que as figuras (d) e (h) estão com uma diferente magnificação. Migrografias MEV.....	62
Figura 4.8	Superfície de fratura para o aço martensítico SAE 5160. Temperado a partir de diferente temperaturas de austenitização e revenido a 100 °C. (a) a (d) são para aço de baixo P, (e) para (h) são para aço de alto P. (a) e (e) 830 °C, (b) e (f) 920 °C, (c) e (g) 1000 °C, e (d) e (h) 1100 °C. Note que as figuras (d) e (h) estão com uma diferente magnificação. Migrografias MEV.	63
Figura 4.9	Superfície de fratura para o aço martensítico SAE 5160. Temperado a partir de diferente temperaturas de austenitização e revenido a 200 oC. (a) a (d) são para aço de baixo P, (e) para (h) são para aço de alto P. (a) e (e) 830 °C, (b) e (f) 920 °C, (c) e (g) 1000 °C, e (d) e (h) 1100 °C. Note que as figuras (d) e (h) estão com uma diferente magnificação. Migrografias MEV.	64
Figura 4.10	Superfície de fratura para o aço martensítico SAE 5160. Temperado a partir de diferente temperaturas de austenitização e revenido a 300 °C. (a) a (d) são para aço de baixo P, (e) para (h) são para aço de alto P. (a) e (e) 830 °C, (b) e (f) 920 °C, (c) e (g) 1000 °C, e (d) e (h) 1100 °C. Note que as figuras (d) e (h) estão com uma diferente magnificação. Migrografias MEV.	65
Figura 4.11	Superfície de fratura para o aço martensítico SAE 5160. Temperados a partir de diferentes temperaturas de austenitização e revenido a 500 °C. (a) a (d) são para aço de baixo P, (e) para (h) são para aço de alto P. (a) e (e) 830 °C, (b) e (f) 920 °C, (c) e (g) 1000 °C, e (d) e (h) 1100 °C. Note que as figuras (d) e (h) estão com uma diferente magnificação. Micrografias MEV.....	66

Figura 4.12	Comportamento a tração em temperatura ambiente para os aços experimentais na condição de como temperado para uma taxa de deformação de 0.005 s ⁻¹ . Falhas prematuras observadas foram acompanhadas de iniciação de fratura intergranular em ambos materiais.	68
Figura 4.13	Microestrutura representativa do aço experimental SAE 5160 austenitizado a 845 °C por meia hora, temperado a 270 °C, mantido por uma hora a esta temperatura e resfriado ao ar. (a) Aço de alto P, (b) aço de baixo P. Micrografias ópticas, ataque Nital 2%.....	70
Figura 4.14	Microestrutura representativa do aço experimental SAE 5160 austenitizado a 845 °C por meia hora, temperado a 315 °C, mantido por uma hora a esta temperatura e resfriado ao ar. (a) Aço de alto P, (b) aço de baixo P. Micrografias ópticas, ataque Nital 2%.....	71
Figura 4.15	Energia absorvida a fratura em ensaio de impacto Charpy rompido a temperatura ambiente com uma função da dureza para o aço experimental SAE 5160 para todas condições de tratamento térmico. (a) Alto P, (b) baixo P.....	72
Figura 4.16	Superfície de fratura obtida em ensaio Charpy a temperatura ambiente para o aço experimental SAE 5160 austemperado a 270 °C. (a) Alto P, (b) baixo P. Fractografias MEV.....	73
Figura 4.17	Superfície de fratura obtida em ensaio Charpy a temperatura ambiente para o aço experimental SAE 5160 austemperado a 315 °C. (a) Alto P, (b) baixo P. Fractografias MEV.....	74
Figura 4.18	Comparação entre o tamanho de grão austenítico observado para o aço SAE 5160 de alto P nas condições de como recebido, ciclado termicamente e após a têmpera. A figura (a) é para o material na condição de como recebido. Figura (b) material ciclado termicamente, figura (c) é para o material como recebido após a têmpera e figura (d) para o aço ciclado termicamente e temperado. O tratamento de Têmpera seguiu o ciclo termico apresentado na figura 3.4b. Microestruturas ópticas. Ataque Nital 2%.	79
Figura 4.19	Superfícies de fratura do aço SAE 5160 de alto P austenitizado a 925 °C por 4 s e temperado a 150 °C por uma hora. (a) Aço como recebido, (b) Aço ciclado termicamente. Fractografias MEV.	78
Figura 4.20	Superfícies de fratura do aço SAE 5160 de baixo P austenitizado a 925 °C por 4 s e temperado a 150 °C por uma hora. (a) Aço como recebido, (b) Aço ciclado termicamente. Fractografias MEV.	79
Figura 4.21	Microestrutura representativa do aço SAE 5160 austenitizado a 925 °C por 2s e revenido a 150 °C por uma hora. Martensita revenida com ilhas de perlita fantasma. Dureza de 52 HRC. Micrografia óptica. Ataque Nital 2%.	81
Figura 4.22	Microestrutura representativa do aço SAE 5160 austenitizado a 925 °C por 4s e revenido a 150 °C por uma hora. Martensita revenida. Dureza de 60 HRC. Micrografia óptica. Ataque Nital 2%.	81

Figura 4.23	Superfície de fratura para o aço SAE 5160 austenitizado a 925 °C por 2s e revenido a 150 °C por uma hora. (a) Aço com alto P, (b) aço com baixo P. Fractografias MEV.....	82
Figura 4.24	Réplica de carbono analisada em MET extraída da superfície de fratura de aço SAE 5160 temperado a partir de 830 °C. (a) Região intergranular, (b) região mista, intergranular-transgranular, note a presença de precipitados esféricos de cementita na região transgranular.....	84
Figura 4.25	Réplica de carbono analisada em MET apresentando as diferentes morfologias e tamanho dos precipitados encontrados nos contornos de grão de aço SAE 5160 de alto P temperado a partir de 1100 °C na condição de como temperado.....	86
Figura 4.26	Exemplo da caracterização de precipitados encontrados na superfície fratura do material de alto P austenitizado a 1100 °C. (a) SAD do precipitado apresentado na figura (b), (b) Precipitado em forma de placa identificado a partir de (a) como cementita. Réplica de extração de carbono do aço SAE 5160 de alto fósforo na condição de como temperado. Micrografias MET.	87
Figura 4.27	Exemplo da caracterização de precipitados encontrados na superfície fratura do material de alto P austenitizado a 1100 °C. (a) SAD do precipitado apresentado na figura (b), (b) Precipitado em forma de placa identificado a partir de (a) como nitreto de alumínio. Réplica de extração de carbono do aço SAE 5160 de alto fósforo na condição de como temperado. Micrografias MET....	88
Figura 4.28	Morfologia dos carbonetos encontrados na matriz do aço experimental SAE 5160 de baixo P austenitizado a 830 °C, (a) e (c) e (b) e(d) a 1100 °C. (a) e (c) como temperado, e (b) e (d) temperado a 500 °C por uma hora. Micrografias MEV.....	90
Figura 4.29	Morfologia dos carbonetos encontrados na matriz do aço experimental SAE 5160 de alto P austenitizado a 830 °C, (a) e (c) e (b) e(d) a 1100 °C. (a) e (c) como temperado, e (b) e (d) temperado a 500 °C por uma hora. Micrografias MEV.....	91
Figura 4.30	Superfície de fratura do aço experimental SAE 5160 de baixo P austenitizado a 830 °C, como temperado. (a) fratura transgranular com regiões de fratura intergranular, (b) região de fratura transgranular. Micrografias MEV.....	92
Figura 4.31	Superfície de fratura do aço experimental SAE 5160 de alto P austenitizado a 830 °C, como temperado. (a) Região de modo de fratura misto, intergranular e transgranular, (b) maior magnificação de uma região de fratura intergranular. Micrografias MEV.....	93
Figura 4.32	Superfície de fratura intergranular do aço experimental SAE 5160 austenitizado a 1100 °C, como temperado, apresentando regiões paralela que se correlacionam a morfologia das interfaces cementita/austenita encontradas nos estágios iniciais do crescimento da cementita. (a) Paralelos encontrado em uma faceta do contorno de grão, (b) Paralelos encontrados nos contornos de região no interior de uma região de macla. Micrografias MEV.....	94

Figura 4.33	Regiões de fratura intergranular observadas em amostras de aço SAE 5160 austenitizado a 1100 °C, como temperado, apresentando regiões paralelas que se correlacionam a interface cementita/austenita. (a) paralelos sob forma de meia pena, (b) paralelos em diferente morfologia. Micrografias MEV.	95
Figura 4.34	Fratura intergranular de aço SE 5160 austenitizado a 1100 °C, como temperado (a), (b) Espectro EDS obtido em análise pontual a partir do local indicado por uma seta na figura 4.34a.	97
Figura 4.35	Espectros de eletrons Auger obtidos para amostras de alto P na condição de como temperadas. (a) Austenitizada a 1100 °C, (b) austenitizada a 830 °C	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Propriedades de difusão do carbono, boro e fósforo na ferrita a 850 °C (72).	23
Tabela 3.1	Composição química dos aços SAE 5160 produzidos em laboratório. Ambos aços também contêm 0,001 %S, 0,04 %Mo, 0,01 %Cu. (% em peso)	40
Tabela 3.2	Ciclos de tratamentos térmicos utilizados para obtenção de microestruturas martensíticas. Foram ensaiadas amostras como temperadas e como temperadas e revenidas por uma hora a 100, 150, 200, 300, 400 ou 500 °C.	43
Tabela 3.3	Ciclos de tratamentos térmicos utilizados para obtenção de microestruturas bainíticas.	43

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- $C_C^{\gamma m}$ concentração de carbono média;
- $C_C^{\gamma b}$ concentração de carbono média da liga;
- C_C^{θ} concentração de carbono na cementita;
- $C_c^{\gamma\theta}$ concentração de carbono em equilíbrio na austenita;
- s_1^f metade da espessura não corrigida ao final do estágio 1 de crescimento;
- s_2^t metade da espessura da placa ao final do estágio 2;
- x_f^β fração atômica de carbono no alotriomorfo;
- $x_f^{\alpha b}$ fração atômica de carbono na liga;
- $\bar{x}_f^{\alpha\beta}$ concentração representando a atividade de carbono na matriz;
- AES Espectroscopia de Elétrons Auger;
- AISI American Iron and Steel Institute;
- AlN Nitreto de Alumínio;
- ASTM American Standard Testing Materials ;
- EDS Espectroscopia por Dispersão de Energia;
- FMR Fragilidade da Martensita Revenida;
- FR Fragilidade ao Revenido;
- FT Fragilidade à Têmpera;
- MET Microscopia Eletrônica de Transmissão;
- MEV Microscopia Eletrônica de Varredura;
- PPGEM Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais;
- RBT Revenido a Baixa Temperatura;
- SAE Society of Automotive Engineers;
- UFRGS Universidade Federal do Rio Grande do Sul;

RESUMO

Os efeitos da temperatura de austenitização sobre o fenômeno de Fragilidade à Têmpera foram avaliados para o aço SAE 5160 com teores de fósforo entre 0,001 e 0,034 % peso. Este fenômeno, observado em aços de alto carbono temperados, leva a uma fratura intergranular e está associado a formação de cementita nos contornos de grão. Dados para amostras na condição de como temperadas entre 830 e 1100 °C foram comparados com resultados encontrados em amostras temperadas e revenidas, assim como em amostras martensíticas processadas no simulador termomecânico Gleeble 1500 para refino de grão e avaliação do efeito de curtos tempos de austenitização.

A fração de fratura intergranular em amostras Charpy ensaiadas a temperatura ambiente aumentou com o aumento na temperatura de austenitização (um maior tamanho de grão) e foi maior para o aço com 0,034 % em peso. A análise das fraturas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) e a análise de réplicas de carbono em microscópio eletrônico de transmissão (MET) revelaram a presença de carbonetos esféricos e em forma de placas na superfície de fratura. Os precipitados em forma de placas foram identificados via difração de elétrons em MET e em análises químicas baseadas em espectroscopia de elétrons Auger e espectroscopia de dispersão de energia no MEV. A presença de cementita nos contornos de grão e o aumento na porcentagem de fratura intergranular com o aumento no teor de fósforo aparenta confirmar a Fragilidade à Têmpera como um fenômeno de fratura em aços de alto carbono temperados.

Baseado na análise dos experimentos realizados com o aço SAE 5160 são apresentadas sugestões para minimizar os efeitos da Fragilidade à Têmpera em aços de alto carbono temperados e revenidos.

ABSTRACT

The effects of austenitization temperature on quench embrittlement, an intergranular fracture phenomena attributed to the formation of intergranular cementite in as-quenched high-carbon steels, was evaluated with 5160 steel containing either 0.001 or 0.034P. Data on as-quenched samples austenitized at temperatures between 830 °C and 1100 °C were compared with similar results on quenched and tempered martensitic samples, as well as with martensitic samples thermally processed on a Gleeble 1500 to refine the austenite grain size and to evaluate short austenitization times.

The extent of intergranular fracture in as-quenched room temperature Charpy V-notch samples increased with austenitization temperature (which correlated to an increase in austenite grain size) and was higher in the 0.034P steel. Scanning electron microscopy (SEM) of fracture surfaces and transmission electron microscopy (TEM) of carbon extraction replicas revealed the presence of spherical cementite particles on intergranular fracture features and plate-like cementite particles on intergranular facets. The plate-like intergranular particles were identified as cementite with TEM diffraction patterns of extracted particles and chemical analysis based on auger electron spectroscopy and energy dispersive spectroscopy with the SEM. Observations of intergranular fracture in samples austempered to produce primarily bainitic microstructures confirmed that the microstructural features responsible for quench embrittlement formed prior to transformation. The presence of intergranular grain boundary cementite and the increase in intergranular fracture with phosphorus content was interpreted to confirm quench embrittlement as a fracture phenomena in heat treated high carbon steels.

Based on an analysis of the experiments realized with the 5160 steel, suggestions to minimize the effects of quench embrittlement in high carbon quench and tempered steels were discussed.

1.0 INTRODUÇÃO

Dentro da linha de pesquisa em aços de altíssima resistência mecânica do Laboratório de Metalurgia Física do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), o estudo de aços cementados indicou a presença de locais de iniciação intergranular de falhas por fadiga neste materiais (1). Este tipo de iniciação, bastante prejudicial por diminuir a vida do componente, está associado a um fenômeno recentemente denominado “quench embrittlement” ou fragilidade à têmpera.(2)

O fenômeno da Fragilidade à Têmpera (FT) é associado à segregação de fósforo e formação de cementita nos contornos de grão austeníticos primários durante os estágios de austenitização e / ou têmpera (2,3). A segregação de fósforo e formação de carbonetos leva a uma fragilização dos contornos de grão e a propagação intergranular de trinca.

Uma melhor compreensão dos mecanismos do fenômeno de fragilidade à têmpera permitirá um controle da fratura intergranular nos aços de alto carbono e um aumento na tenacidade, seja por modificações nos tratamentos térmicos ou adição criteriosa de elementos de liga.

Um possível aumento na tenacidade de aços de alto carbono permitiria um aumento na sua área de aplicação e a utilização de projetos otimizados buscando uma redução de peso nos componentes sem uma perda em funcionalidade e segurança. Na indústria automobilística, por exemplo, uma diminuição no peso de componentes leva a um aumento no desempenho dos automóveis, uma diminuição no consumo e conseqüente emissão de poluentes. Para os produtores de aços a determinação de teores máximos de impurezas permissíveis, tais como o fósforo, possibilitaria a produção um material de maior qualidade e valor agregado.

Com o objetivo de melhor compreender os mecanismos do fenômeno de fragilidade à têmpera foram realizados uma série de experimentos com aços de alto carbono, buscando avaliar os efeitos combinados do teor de fósforo, carbono e tamanho de grão austenítico na formação de cementita em contorno de grão e assim na porcentagem de fratura intergranular obtida em ensaios de impacto Charpy e tração realizados à temperatura ambiente.

Na caracterização das amostras testadas foram utilizadas as técnicas de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão (réplicas de carbono), sendo estes resultados complementados com análises de espectroscopia eletrônica Auger (AES) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS).

2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Mecanismos de Fratura Intergranular

Os contornos de grão desempenham um papel fundamental na resistência e tenacidade dos materiais. Infelizmente, devido a certos tratamentos térmicos, ambientes operacionais e/ou estados de tensões, os contornos de grão podem agir como uma fonte inerente de fragilidade e, com isso, a fratura intergranular pode ser observada (4-8). Portanto, os contornos de grão podem atuar como sítios preferenciais de iniciação e propagação de trincas devido aos seguintes fatores (5):

- Segregação de impurezas para os contornos de grão sem a precipitação de partículas de segunda fase;
- Presença de segunda fase em contornos de grão;
- Ação de ambientes específicos;
- Combinação de tensão aplicada e temperatura.

As duas últimas condições acima relacionadas estão fora dos objetivos deste estudo e não serão discutidas.

Os mecanismos de fragilidade ao revenido, fragilidade da martensita revenida e fragilidade à têmpera enquadram-se nas duas primeiras situações. Estes mecanismos de fratura intergranular são discutidos na seqüência.

2.1.1 Fragilidade ao Revenido

O fenômeno de fragilidade ao revenido (FR), também conhecido como “temper embrittlement” ou “reversible temper embrittlement”, foi identificado a mais de um século atrás e, mesmo assim, ainda não é inteiramente compreendido (6). A maior consequência da FR é

um aumento da temperatura de transição dúctil-frágil como demonstrado no resultado esquemático de um ensaio de impacto Charpy apresentado na figura 2.1. A FR está geralmente associada a ocorrência de fratura intergranular em aços temperados e revenidos que tenham sido aquecidos ou resfriados lentamente dentro da faixa de temperatura entre 300-600 °C. É um fenômeno reversível, pois o reaquecimento de um aço fragilizado acima de 600 °C, seguido de resfriamento rápido, praticamente elimina a fragilização (4-6,9,10).

Balajiva *et. al.* (11) foram os primeiros a, conclusivamente, indicar a influência de impurezas na FR. Eles compararam um aço com 3 %Ni produzido comercialmente com um aço de altíssima pureza e mesma composição nominal, produzido em laboratório, e demonstraram que a FR ocorria somente no aço comercial.

Na seqüência deste trabalho, Steven e Balajiva (12) utilizaram um aço de altíssima pureza com adição controlada de impurezas para determinar os efeitos individuais de cada elemento residual presente no aço. Os elementos determinados como mais potentes fragilizantes foram o antimônio, fósforo, estanho e arsênico. Este resultado foi confirmado por outros pesquisadores (9,13,14), juntamente com a descoberta de que uma maior concentração de impurezas e um aumento no tempo de permanência na faixa de temperaturas de fragilização acarreta em um aumento da fragilidade.

A severidade de fragilização depende não somente da concentração dos elementos residuais, mas é função também da composição geral da liga. Certos elementos de liga podem aumentar ou diminuir a tendência a segregação de impurezas para os contornos de grão. Acredita-se que o cromo, níquel e manganês aumentam a fragilização por co-segregarem para os contornos de grão, enquanto que o molibdênio retarda a fragilização (5,6,14,15).

Outros estudos (16) indicaram que a adição de terras raras diminui a suscetibilidade à FR em aços. Lantamídeos combinam-se com as impurezas, precipitando compostos não nocivos na matriz, com isso diminuindo a quantidade de elementos residuais disponíveis para segregar para os contornos de grão.

Equações desenvolvidas para correlacionar a concentração de fósforo e estanho, assim como dureza e tamanho de grão, com a variação observada na temperatura de transição dúctil-frágil, têm sido utilizadas com relativo sucesso (17,18). A partir de estudos de McMahan *et al* em um aço NiCrMoV, Bruemmen e Viswanathan (17), apresentaram a seguinte equação para determinar a variação na temperatura de transição:

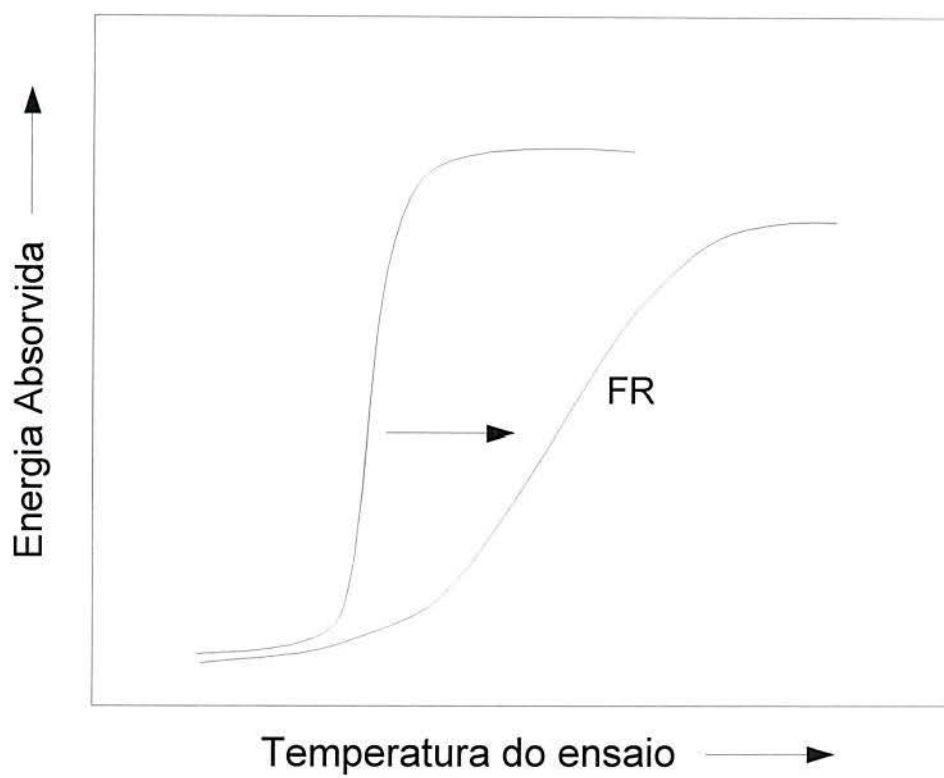


Figura 2.1 Representação esquemática dos efeitos da FR sobre a energia absorvida em um ensaio Charpy em função da temperatura de revenido.

$$\Delta FATT (^{\circ}C) = 4,8P + 24,5 Sn + 13,75 (7 - GS) + 2(Rc - 20) + 0,33(Rc - 20)(P + Sn) + 0,036(7 - GS)(Rc - 20)(P + Sn) \quad [2.1]$$

onde a concentração de P e Sn é expressa como o valor correspondente à relação de alturas de seus picos em relação ao pico do ferrono espectro Auger, Rc é a dureza em HRC, GS é o tamanho de grão ASTM. Conforme observado por Bruemmen e Viswanathan (17), uma possível aplicação deste tipo de equação seria estimar a diminuição da tenacidade apresentada por rotores em operação, como aqueles empregados em geradores de eletricidade. Análises Auger obtidas de amostras extraídas de pontos críticos do rotor permitiriam uma boa estimativa da perda da tenacidade sofrida pelo rotor. Entretanto, devido à influência dos demais elementos de liga na FR, uma equação de fragilização unificada ainda não foi obtida. Aplicando a equação 2.1 em uma diferente família de aços, Bruemmen e Viswanathan (17) não observaram uma boa correlação entre a temperatura de transição dúctil-frágil calculada e a medida.

A interação impureza/carboneto também pode desempenhar um papel importante na FR. A segregação de impurezas para a interface carboneto/matriz enfraqueceria esta região e, com isso, diminuiria a deformação necessária para a propagação de uma trinca dúctil (18-20). Os mecanismos de segregação que podem resultar em fragilização são apresentados em uma próxima seção.

Em resumo, a FR é caracterizada por uma diminuição na ductilidade, um aumento na temperatura de transição dúctil-frágil e um aumento na porcentagem de fratura intergranular. A FR é causada pela segregação de elementos residuais (principalmente P, Sn, Sb e As) nos contornos de grão e interfaces carboneto/matriz. O grau de fragilização dependerá da concentração de impurezas nos contornos de grão, sendo assim, uma função da rota seguida no tratamento térmico e da composição total do sistema.

2.1.2 Fragilidade da Martensita Revenida

A fragilidade da martensita revenida (FMR), também conhecida como “tempered martensite embrittlement” ou fragilização a 350 °C, é caracterizada por uma diminuição na tenacidade em aços martensíticos de baixa liga quando revenidos por um curto período de tempo (usualmente uma hora) a uma temperatura na faixa de 250 a 400 °C (4,5,20). A presença da FMR é ilustrada, como demonstrado na figura 2.2, por um mínimo observado ao plotar-se a energia absorvida em um ensaio Charpy em função da temperatura de revenido (23).

Como demonstrado pela comparação dos dados obtidos para aços com diferentes teores de fósforo, uma diminuição na energia absorvida, indicada por um mínimo de energia entre 250 e 400 °C, caracteriza um aumento no grau de fragilização. Tanto os mecanismos de fratura intergranular e transgranular são associados à FMR (24,25). Os modelos que levam em conta diversos aspectos associados à fratura intergranular relacionada com a FMR ainda não estão completamente desenvolvidos. Entretanto, alguns fatos são conhecidos: a fragilização coincide com o início da precipitação da cementita durante o revenido (26,27); a segregação de impurezas para os contornos de grão aumenta o grau de fragilização (28,29).

Briant e Banerji (22) propuseram que a segregação de impurezas ao longo dos contornos de grão, durante a austenitização, diminui a resistência coesiva destes contornos. Um revenido na faixa de temperaturas críticas (usualmente 250-400 °C) resulta na formação de cementita em contornos de grão sob a forma de placas, as quais atuam como barreiras para o escorregamento e facilitam a iniciação de trincas nos contornos de grão já previamente enfraquecidos pela segregação dessas impurezas. Caso a segregação de impurezas não ocorra, os contornos de grão não são enfraquecidos e somente a formação de carbonetos não é suficiente para causar a fragilização intergranular (28,29). É a combinação destes fatores, impurezas e carbonetos, que produz a fragilização. Este tipo de comportamento no entanto não foi encontrado por Darwish *et. al.* (30). Estes pesquisadores trabalhando com um aço AISI 4140 temperado a partir de diferentes temperaturas de austenitização sugeriram que a segregação de fósforo para os contornos de grão não seria um pré-requisito necessário para fratura intergranular. Estes pesquisadores observaram fratura intergranular em amostras austenitizadas a 1200 °C, sem que fosse possível determinar a presença de fósforo nos contornos de grão, mas uma maior concentração de carbono, devido à cementita..

Em geral é considerado que a fratura transgranular associada a FMR é causada pela decomposição térmica de filmes de austenita retida e a precipitação prévia de cementita (30-32) ou pela formação de grandes carbonetos entre as ripas da martensita (33,34) os quais promoveriam fratura por clivagem. Thomas (32) propôs que a fratura entre ripas ocorria como o resultado da decomposição da austenita retida, entre as ripas da martensita, para formar um fino filme de carbonetos M_3C , os quais fornecem um caminho preferencial para a propagação da trinca. Este mecanismo também foi proposto por Horn e Ritchie (30) como atuante em um aço SAE 300M. Além do mecanismo proposto por Thomas (32), Horn e Ritchie (30) indicaram que a FMR é aumentada pela desestabilização térmica e mecânica de filmes adjacentes de austenita. A precipitação de cementita, durante o revenido, resultaria em uma diminuição no teor de carbono presente na austenita retida remanescente, a

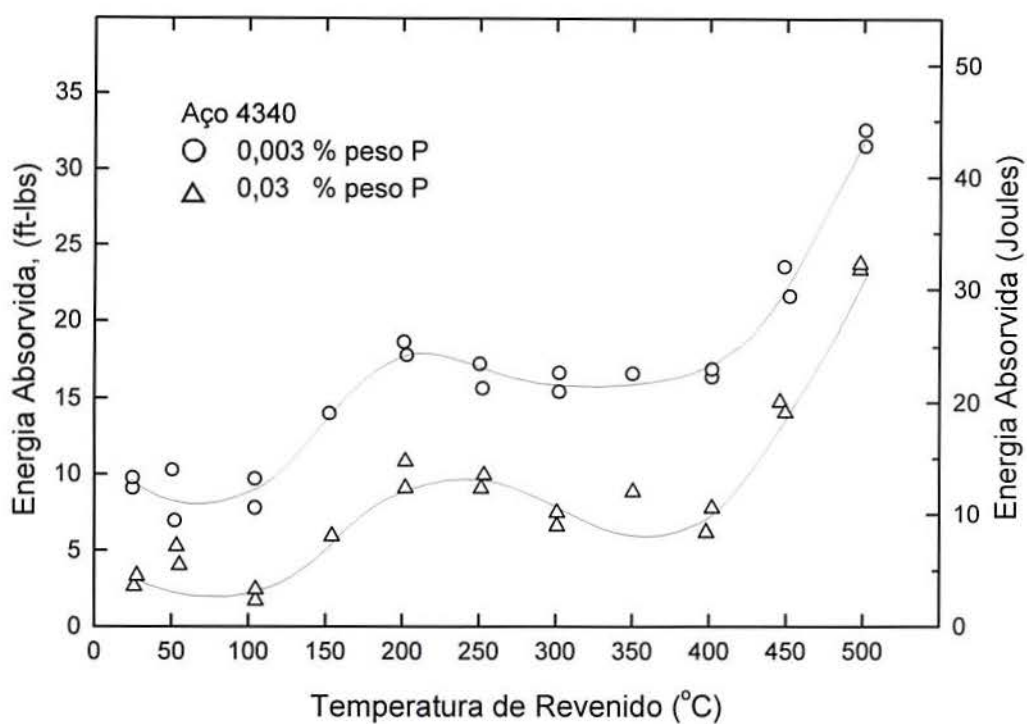


Figura 2.2 Energia absorvida em ensaio Charpy realizado a temperatura ambiente como uma função da temperatura de revenido para o aço SAE 4340, temperado e revenido por uma hora a temperaturas indicadas. Materkowski e Krauss (23).

qual sob a aplicação de um esforço externo se transformaria em martensita não revenida que é frágil, fornecendo um caminho de fácil propagação de trinca.

A FMR resultando na propagação de trinca através dos pacotes de martensita é mais propriamente descrita como uma clivagem cortando os pacotes de martensita, muitos dos quais apresentam uma mesma orientação (35). Neste modelo, a fratura por clivagem se inicia a partir de trincas cortando carbonetos grosseiros que atingiriam um mínimo tamanho crítico como resultado do revenido na faixa de temperaturas que propiciam a FMR (33-35).

Em resumo, a FMR pode ocorrer em aços de altíssima resistência temperados e revenidos e é associada a uma diminuição na energia absorvida em ensaio de impacto Charpy quando temperados na faixa de temperaturas de 250 a 400 °C. A fragilização é associada aos modelos de fratura intergranular e transgranular. O modo de fratura intergranular é associado a formação de um filme de carbonetos nesta região durante o revenido sendo incentivado pela segregação de impurezas (primeiramente fósforo) para os contornos de grão austeníticos. Adicionalmente, a decomposição de austenita retida em filmes finos de carbonetos durante o revenido, a instabilidade mecânica da austenita retida e a formação de carbonetos grosseiros podem desempenhar um relevante papel no fenômeno da FMR.

2.1.3 Fragilidade à Têmpera

A fragilidade à têmpera (FT), ou “quench embrittlement”, é associada à segregação de fósforo e à formação de cementita nos contornos de grão austeníticos primários durante os estágios de austenitização e/ou têmpera (1,2). A segregação de fósforo e a formação de carbonetos leva a um enfraquecimento dos contornos de grão e a propagação intergranular de fratura.

A figura 2.3 apresenta um desenho esquemático proposto por Krauss (2) para esclarecer os mecanismos de fratura observados em aços martensíticos em função do teor de carbono e temperatura de revenido (sob estados de tensão trativos e de dobramento). O revenido em temperaturas acima de 200 °C resulta no início da transformação da austenita retida e a substituição de carbonetos de transição por partículas maiores de cementita, resultando em uma diminuição da resistência e a FMR (3). Aços com teor de carbono abaixo de 0,5%, quando revenidos a baixas temperaturas, usualmente falham por micromecanismos dúcteis de fratura.

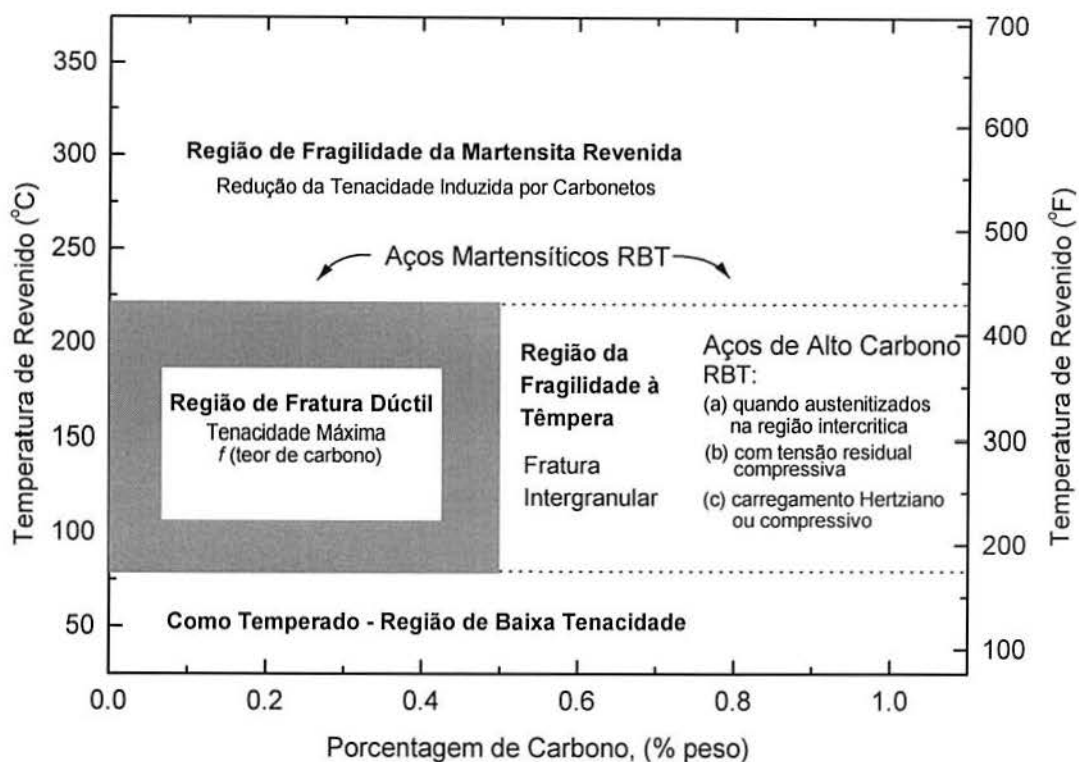


Figura 2.3 Desenho esquemático apresentando as principais características de microestruturas martensíticas revenidas a baixa temperatura (RBT) em função da temperatura de revenido e teor de carbono. Krauss (3).

Hyde (2), estudando aços cementados, mostrou que uma combinação crítica de carbono e fósforo deve estar presente para que FT e fratura intergranular ocorram. Esta relação é apresentada na figura 2.4, onde a distinção entre os modos de fratura intergranular e transgranular é apresentada em função do teor de carbono e fósforo presentes na liga. É interessante notar que a fratura intergranular pode ocorrer em aços com 0,55% C mesmo para teores de fósforo muito baixos. A eliminação da formação de cementita nos contornos de grão, que promove a fragilização, requer o controle de ambos, fósforo e carbono. Tem sido demonstrado que a adição de elementos de liga, tais como o boro, titânio e molibdênio ajuda no controle da fratura intergranular (2,9).

Matlock e Krauss (36) propuseram um mecanismo para o fenômeno de FT que é apresentado esquematicamente na figura 2.5. Durante a etapa de austenitização do tratamento térmico ocorre a segregação de fósforo para os contornos de grão. O fósforo presente nos contornos de grão favorece a formação de cementita durante a austenitização (33-37); e a rejeição de fósforo pela cementita favorece ainda mais um aumento na concentração intergranular de carbono. A subsequente precipitação de cementita poderá ocorrer durante a têmpera, resultando em uma microestrutura martensítica com contornos de grão fragilizados. Assim como no fenômeno de FR e a FMR o grau de severidade da FT é função da composição química e tamanho de grão.

2.2 Mecanismos de Segregação

Hondros e Seah (41) definem segregação como: “uma mudança altamente localizada de concentração alcançada durante a redistribuição, termicamente ativada, no estado sólido de elementos entre a matriz e interfaces”. Esta redistribuição pode ocorrer em superfícies livres, contornos de grão, falhas de empilhamento e outras interfaces, incluindo interfaces matriz/precipitados. Como vários mecanismos de segregação são relacionados à segregação para uma ou mais das interfaces acima mencionadas, uma série de teorias foram propostas para explicar a fragilização induzida por impurezas. Nas seções subsequentes são apresentados modelos de segregação em equilíbrio e fora do equilíbrio.

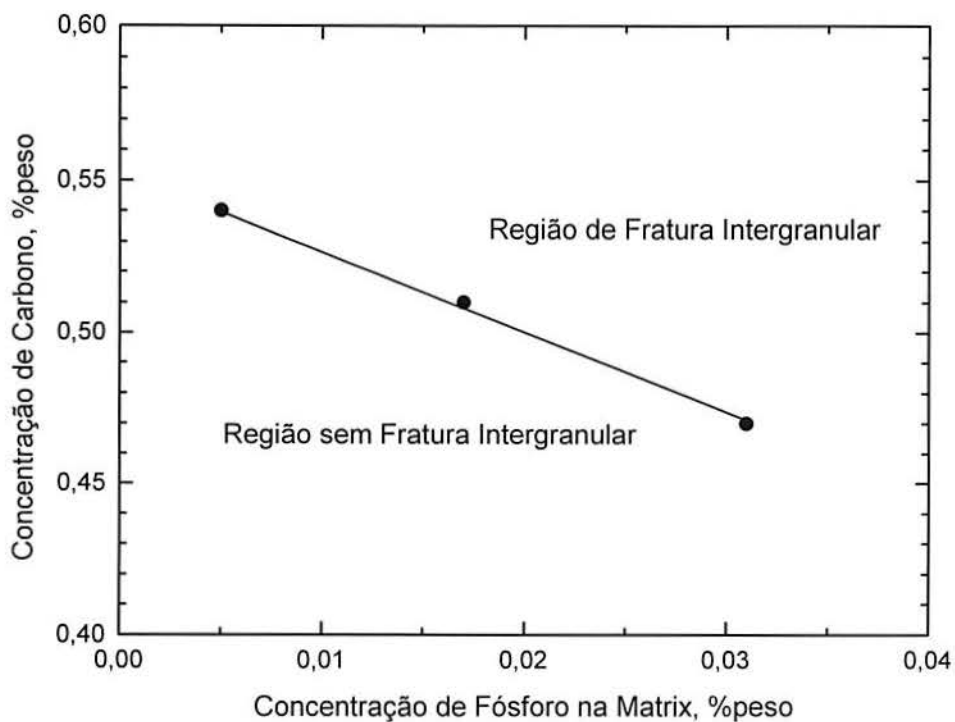


Figura 2.4 Concentração de carbono como uma função do teor de fósforo apresentando a fronteira entre os modos de fratura intergranular e transgranular. Hyde (2)

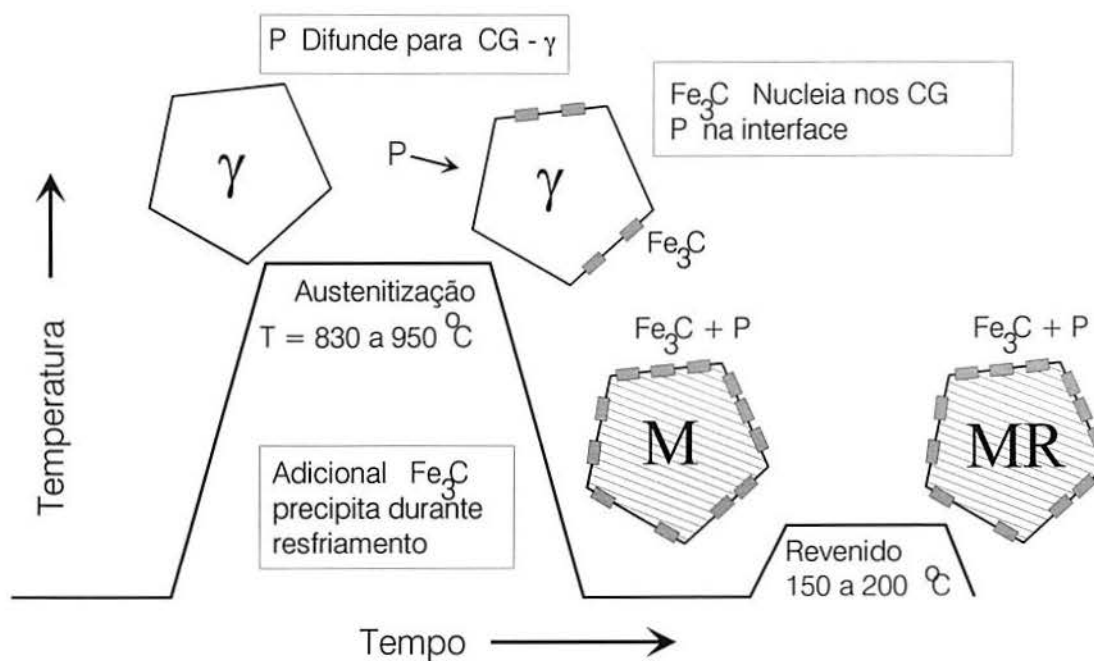


Figura 2.5 Representação esquemática do mecanismo de FT proposto por Matlock e Krauss (36).

2.2.1 Segregação em Equilíbrio para Contornos de Grão

A teoria de segregação em equilíbrio aplicada ao enriquecimento de contornos de grão foi desenvolvida por McLean e apresentada em seu livro intitulado: Grain Boundaries in Metals (42). Este modelo baseia-se na redução da distorção na rede cristalina (energia de distorção) gerada pela diferença no tamanho das posições ocupadas por átomos de solventes e solutos. Se esta energia de distorção pode ser reduzida pela segregação para regiões previamente distorcidas, tais como contornos de grão e discordâncias, há uma grande força motriz favorável a esta segregação. Durante o desenvolvimento desta teoria, as seguintes condições de contorno foram aplicadas: somente um elemento segrega para a interface, a interface apresenta um número fixo de posições idênticas que podem ser ocupadas pelo segregante, e o preenchimento de um sítio em particular não altera a possibilidade do preenchimento de qualquer outro. Este modelo de segregação em equilíbrio para os contornos de grão considera somente variações energéticas devido a entropia de configuração. Variações relativas a entropia vibracional não foram consideradas. Nessa análise, considera-se que: N posições não distorcidas contêm P átomos de soluto, e n interfaces distorcidas contêm p átomos de soluto. E é a energia de distorção de um átomo de soluto presente em uma das N posições inicialmente não distorcidas e para os n sítios inicialmente distorcidos esta energia é e , então a energia livre relativa aos átomos de soluto será:

$$G = pe + PE - RT\{\ln n!N! - \ln(n-p)!p!(N-P)!P!\} \quad [2.1]$$

O mínimo em G ocorre quando:

$$\frac{p}{n-p} = \frac{P}{N-P} \exp\left(\frac{E-e}{RT}\right) \quad [2.2]$$

Utilizando uma notação mais comum, onde as concentrações são escritas em frações molares, a equação 2.2 pode ser expressa sob a forma (42):

$$\frac{X_b}{X_{bo} - X_b} = \frac{X_c}{1 - X_c} \exp\left[\frac{E_1}{RT}\right] \quad [2.3]$$

onde X_{bo} é o valor de saturação da concentração de soluto em contornos de grão X_b , X_c é a concentração de soluto na matriz e E é a energia livre de absorção em contornos de grão.

Entre os pontos positivos deste modelo desenvolvido por McLean (42) está a capacidade de prever o aumento da segregação com o aumento da concentração de solutos na matriz e/ou a diminuição de temperatura. Devido a restrições no número de posições fixas para a

absorção, a segregação eventualmente atinge o valor de saturação X_{bo} , que usualmente equivale ao preenchimento de uma camada atômica. Dentre os pontos negativos deste modelo está o fato de que relações de atração e repulsão entre diferentes átomos de soluto não são consideradas, e que todos os constituintes são considerados como permanecendo em solução na matriz e nos contornos de grão. Efeitos dos precipitados sob a forma de carbonetos, nitretos e fosfetos não são considerados.

2.2.2 Co-Segregação para os Contornos de Grão

Teorias de co-segregação são baseadas no modelo de segregação por equilíbrio desenvolvido por McLean. Guttman *et al* (44) desenvolveram seu modelo de co-segregação de elementos de liga e impurezas baseados na premissa de que existe uma interação atrativa preferencial entre solutos metálicos (M) e impurezas (I). Esta interação pode ocorrer nos contornos de grão ou na matriz com efeitos competitivos. Quando esta interação ocorre nos contornos de grão um aumento na segregação de ambos os elementos é observado. Entretanto quando esta interação ocorre na matriz a segregação é prevenida pelo seqüestro de I por M. Guttman *et al* (44) abordaram termodinamicamente suas análises da seguinte maneira: Caso não haja interação preferencial entre átomos de M e I, as energias livres de segregação, ΔG_i , são iguais a aquelas encontradas nas respectivas ligas binárias Fe-I, que são constantes ou aumentam lentamente com a temperatura de acordo com :

$$\Delta G_I = \Delta G_I^o = \Delta H_I^o - T\Delta S_I^o \quad [2.4]$$

Quando há uma atração química preferencial entre M e I átomos em relação a matriz de ferro, ΔG_i torna-se função da concentração intergranular de I e M, e as energias livres de segregação tornam-se:

$$\Delta G_I = \Delta G_I^o + \frac{\beta_{MI}^\phi}{c^\phi} Y_M^\phi - \frac{\beta_{MI}^\alpha}{c^\alpha} X_M^\alpha \quad [2.5]$$

$$\Delta G_M = \Delta G_M^o + \frac{\beta_{MI}^\phi}{a^\phi} Y_I^\phi - \frac{\beta_{MI}^\alpha}{a^\alpha} X_I^\alpha \quad [2.6]$$

onde ϕ representa posições em contornos de grão e α é utilizado para posições na matriz. Com isso, c^ϕ e a^ϕ são as frações de posições disponíveis nos contornos de grão para os átomos de I e M. β_{MI}^ϕ e β_{MI}^α são as energias de interação preferencial nos contornos de grão e matriz, respectivamente; Y_I^ϕ e Y_M^ϕ descrevem o recobrimento parcial, em termos de fração molar, de I e M; X_I^ϕ e X_M^ϕ representam a fração molar de átomos I e M na matriz. No caso de interação preferencial atrativa entre M e I, os termos β_{MI} são positivos e a segregação de um elemento aumenta a do outro, resultando em co-segregação. Para interações repulsivas, os valores de β_{MI} são negativos e a segregação de ambos elementos é reduzida.

Vários estudos (13,45,46) confirmam a validade da teoria de co-segregação proposta por Guttman. Por outro lado outros estudos rejeitam esta teoria (21,47,48) afirmando que outros mecanismos, tais como, segregação por desmistura (21, 49), ou que os elementos de liga apenas modificam o potencial de fragilização de impurezas mas não segregam concomitantemente para os contornos de grão (48).

2.2.3 Segregação Fora do Equilíbrio

Os mecanismos de segregação fora do equilíbrio envolvem a interação de solutos com: lacunas, discordâncias ou qualquer tipo de defeito que possa atuar como sumidouro de impurezas. Estes mecanismos são associados com a segregação por desmistura, rejeição de soluto durante a nucleação e crescimento de precipitados, interação de lacunas e impurezas durante a têmpera e revenido, e o movimento dos contornos de grão.

A teoria de desmistura, “demixing theory”, proposta por Militzer e Wieting (50,51), apresenta uma nova interpretação para o fenômeno de FR. Segundo os autores, quando considerado o fósforo, a segregação em equilíbrio para os contornos de grão e a taxa de segregação não podem ser governadas por difusão na matriz, como previamente assumido por McLean e Guttman, devido a razões cinéticas e termodinâmicas. A fragilização dos contornos de grão está relacionada a formação de um “gap” de miscibilidade, nos contornos de grão, devido a uma fraca interação repulsiva entre o fósforo e carbono. A formação de fases distintas ricas em fósforo e carbono abaixo de 600 °C (desmistura (52)) é o fator determinante da fragilização. Como o carbono apresenta uma difusividade muito maior que o fósforo, o crescimento de uma fase rica em fósforo, por difusão nos contornos de grão, é o mecanismo controlador da fragilização.

Um dos pontos positivos desta teoria é a capacidade de explicar a natureza reversível do fenômeno de FM. Com o reaquecimento a temperaturas acima de 600 °C desaparece o “gap” de miscibilidade e, em consequência, a fragilidade não é observada. Esta teoria também permite explicar a natureza anisotrópica da segregação nos contornos de grão observadas em análises por espectroscopia Auger (53).

Um diferente mecanismo de segregação pode ser explicado pela rejeição de solutos durante a nucleação e crescimento de precipitados (49,54,55). Este modelo baseia-se na diferença de solubilidade encontrada em uma partícula de segunda fase e na matriz, que tanto pode ser austenita ou ferrita. Considerando o caso de um carboneto em que a solubilidade de impurezas é maior na matriz do que no carboneto propriamente dito. Devido a esta diferença de solubilidade, quando carbonetos nucleiam e crescem, eles rejeitam impurezas para interfaces, que previamente estavam dispersas no volume de material no qual os carbonetos estão agora presentes. De acordo com este mecanismo, existiria uma maior concentração de impurezas nas interfaces carbonetos-matriz (54). Quando esta precipitação ocorre em contornos de grão, o crescimento dos carbonetos aumenta, ainda mais, a concentração de impurezas, o que pode levar a decoesão e fratura intergranular com a aplicação de esforços.

Outro mecanismo de segregação fora do equilíbrio considera a interação lacunas/impurezas com contornos de grão (41,56-58). Este mecanismo é baseado na formação de pares lacunas/impurezas para acomodar as distorções da rede cristalina. Em aços, a alta temperatura utilizada durante a etapa de austenitização favorece a geração de lacunas na matriz. Com a têmpera, um grande número destas lacunas é retida no material. Buscando acomodar a mudança na concentração de equilíbrio de lacunas com a temperatura, as lacunas são submetidas a uma grande força motriz de difusão para os contornos de grão, os quais atuam como sumidouro durante o resfriamento e revenido (57). A diminuição na concentração dos pares vacância-impureza próximo aos contornos de grãos resulta na formação de um gradiente de concentração destes pares para o centro do grãos. Este gradiente de concentração leva os pares a se difundirem para os contornos de grãos a partir de regiões distantes destes. Esta difusão resulta em um excesso de impurezas concentrando-se nas proximidades dos contornos de grão e resultara numa segregação fora do equilíbrio.

O movimento dos contornos de grão também contribui como um mecanismo de segregação fora do equilíbrio. Neste modelo a segregação resulta da interação de impurezas com contornos de grão em movimento durante a recristalização e crescimento de grão (59-60). Os contornos de grão ao se moverem através da matriz vão “varrendo” átomos em solu-

ção resultando em um aumento da concentração destes nos contornos. Este efeito foi estudado por Kasen (59) em ligas de alumínio-cobre. Utilizando a variação na resistência elétrica como uma medida na concentração de soluto em contornos de grão, Kasen concluiu que a quantidade de soluto segregada para contornos de grão é uma função da distância percorrida durante o crescimento do grão. Um mesmo tipo de comportamento foi também observado por Menyhárd e Uray (60) em ligas de tungstênio-ferro. Seus estudos comprovaram um aumento na concentração de ferro em contornos quando o material era recozido a 1200 K e 1500 K. Eles determinaram que a difusão de Fe na matriz, nesta faixa de temperatura, é desprezível, descartando com isso a possibilidade de segregação em equilíbrio.

A hipótese de que a quantidade total de soluto presente nos contornos de grão permanece constante com o aumento do grão foi também testada por Menyhárd e Uray (60). Durante o crescimento de grão, a diminuição na superfície total de contornos de grão resultaria em um aumento de concentração. Para o exemplo da liga W-Fe, a superfície total de contornos de grão a 1200 K é, aproximadamente, o dobro da encontrada a 1500 K. Nas amostras recozidas a 1200 K eles (60) observaram que a concentração de ferro na superfície de fratura era menor que 0,2%, enquanto que a 1500K a concentração era de 1,2%. A concentração observada a 1500 K foi significativamente maior do que a seria prevista pela simples diminuição na superfície de contornos de grão por um fator de dois. Isso levou à conclusão de que a interação de átomos de soluto com contornos de grão em movimento produz um aumento na concentração maior que o disponível considerando-se somente variações na área superficial.

Abe *et al* (61) também observaram este efeito de “varredura” em aços. Eles observaram um aumento na concentração intergranular de fósforo e carbono com o movimento dos contornos de grão.

Infelizmente, os fenômenos de fragilização metalúrgica estão longe de serem completamente compreendidos. Cada um dos presentes modelos pode ser aplicado a um fenômeno específico em certas condições. Pesquisas básicas, buscando determinar o papel dos elementos de liga, e da interação entre elementos de liga-matriz-impurezas nos contornos de grão, ainda devem ser desenvolvidas.

2.3 Efeitos da Microestrutura e Elementos de Liga na Fragilidade à Têmpera

Esta seção busca descrever os efeitos que a microestrutura e elementos de liga podem causar na susceptibilidade/severidade do fenômeno de FT.

2.3.1 Alumínio

O alumínio tem sido utilizado na produção de aços por mais de 50 anos, principalmente como desoxidante (aços acalmados ao alumínio), entretanto seu papel como elemento de liga não pode ser desprezado. Em aços, ao combinar-se com nitrogênio dissolvido, este precipita sob a forma de nitretos de alumínio, AlN, que são utilizados para o controle do crescimento de grão, o qual influencia diretamente a temperabilidade, a deformação a quente, o desenvolvimento de textura e propriedades mecânicas dos aços (62). A presença de AlN nem sempre é desejável, quando presente em grandes quantidades no aço, o mesmo pode fragilizar o material resultando em fraturas intergranulares que são, usualmente, observadas em fundidos, lingotes e produtos laminados ou forjados (63).

A porcentagem de AlN presente no aço é função da quantidade alumínio e nitrogênio presentes e do ciclo de produção empregado na obtenção do material. A solubilidade do AlN em aços cumpre a equação normal do produto de solubilidade descrita por:

$$\ln [Al][N] = \ln K = -\frac{Q}{RT} + C \quad [2.7]$$

onde, [Al] e [N] representam a fração molar de alumínio e nitrogênio em solução, respectivamente, K é o produto de solubilidade, Q é a energia de ativação, R a constante dos gases, T é a temperatura absoluta e C é uma constante. Sob certas condições de equilíbrio a precipitação de AlN ocorrerá quando o produto de solubilidade, K_s , for excedido. O valor de K também pode ser definido com :

$$K_s = \left(Al_{Tot} - Al_{Al_2O_3} - \frac{27}{14} N_{AlN} \right) (N_{Tot} - N_{AlN}) \quad [2.8]$$

onde, Al_{Tot} e N_{Tot} representam a quantidade total de alumínio e nitrogênio presentes, respectivamente, $Al_{Al_2O_3}$ é a quantidade de Al presente como Al_2O_3 , e N_{AlN} é o nitrogênio presente no nitreto de alumínio.

As equações apresentadas acima assumem condições de equilíbrio negligenciando a possibilidade de segregação. Wilson e Gladman (62), citando um trabalho de Leslie e colaboradores (64), indicaram que em condições comerciais de tratamento térmico, onde a microsegregação de elementos é observada, a solubilidade de AlN na austenita é melhor descrita pela equação 2.9.

$$\log [Al][N] = -\frac{6770}{T} + 1,03 \quad [2.9]$$

A utilização de equações como as apresentadas acima permitem a determinação aproximada da temperatura de dissolução de AlN em função da quantidade de Al e N presentes no material. A importância do controle da temperatura de dissolução e coalescimento dos precipitados de AlN pode ser claramente observada na figura 2.6. Quando aços ao carbono são aquecidos a temperaturas de austenitização progressivamente mais elevadas, o crescimento de grão ocorre de forma contínua, resultando em um aumento gradual, relativamente uniforme, dos grãos austeníticos. Em aços em que o alumínio foi empregado para o controle de grão, o crescimento de grão é dificultado a baixas temperaturas (abaixo de aproximadamente 1100 °C), mas acima de certa temperatura (temperatura de crescimento anormal de grão é coincidente com o início da dissolução e coalescimento dos precipitados de AlN (65)). Neste caso grãos isolados começam a crescer às expensas de grãos menores. Esta recristalização secundária, ou crescimento de grão anormal, produz uma estrutura duplex consistindo, predominantemente, de grãos austeníticos finos acompanhados de grãos grosseiros isolados. Para temperaturas de austenitização mais altas, o crescimento de grão normal ocorre e um tamanho de grão mais uniforme, e consideravelmente menor que o resultante da recristalização secundária, é produzido.

2.3.2 Boro

O boro é usualmente utilizado como elemento de liga para aumentar a temperabilidade de aços. Este efeito é associado à migração de boro para os contornos de grão austeníticos, o que por sua vez inibe a nucleação de ferrita nesta região (66-69). A segregação de boro para os contornos de grão também resulta em uma melhora na tenacidade.

Este fato tem sido utilizado no controle da fratura intergranular em aços de baixíssimo carbono “interstitial free steels – IF” (70-74). Yasuhara *et al* (72), trabalhando com aços IF, mostraram que uma diminuição na temperatura de transição de até 100 K pode ser alcançada com uma pequena adição de boro. Inove e Namba (75), trabalhando com aços de médio carbono, estudaram os efeitos que o teor de fósforo e a adição de boro podem ter na porcentagem de fratura intergranular observada em corpos de prova Charpy rompidos a temperatura ambiente, figura 2.7. Como apresentado nesta figura, uma sensível diminuição na quantidade de fratura intergranular foi alcançada com a diminuição do teor de fósforo e a adição de boro.

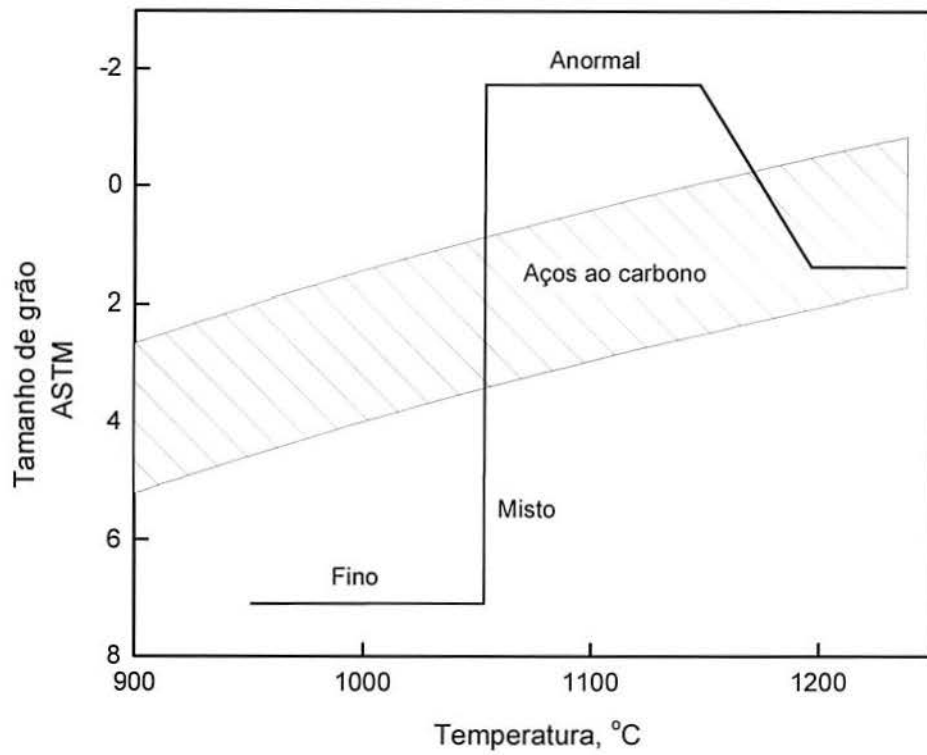


Figura 2.6 Comparação entre o crescimento de grão austenítico entre aços ao carbono e aços ao carbono tratados com alumínio. (62)

O boro presente sob a forma de precipitados é inútil, portanto este deve ser protegido através de adições de alumínio e titânio, o que previne a formação de nitretos de boro e evita a diminuição na quantidade de boro presente em solução (68).

Uma vez nos contornos de grão, acredita-se que o elemento boro aumente a tenacidade por um ou pela combinação dos seguintes mecanismos:

1. O boro intrinsecamente aumenta a coesão intergranular do ferro (71,72,74);
2. O boro, através de um efeito de competição por uma mesma posição, diminui a segregação de fósforo para os contornos de grão (70,75).

Buscando determinar as razões pelas quais boro intrinsecamente aumenta a coesão do ferro, Hashimoto *et al* (76) estudaram os efeitos da segregação de fósforo e boro nas ligações presentes nos contornos de grão e propuseram o modelo apresentado na figura 2.8. Eles consideraram contornos de grão como planos e indicaram que átomos de ferro em contornos de grão são fracamente ligados a seus vizinhos. Entretanto, a resistência dos contornos de grão em ferro puro não é muito diminuída, uma vez que os átomos são fortemente ligados na direção perpendicular ao plano do contorno de grão. Uma vez que o fósforo segrega para estes contornos, novas estruturas são introduzidas e as fortes ligações, perpendiculares ao plano de contorno são enfraquecidas devido às fracas ligações Fe-Fe envolvendo os “clusters” de Fe_9P . Hashimoto *et al* (76) consideraram que a fratura intergranular pode ocorrer ao longo da linha de ligação, como demonstrado na figura 2.8, concluindo que o P atua como um fragilizante para o ferro.

Considerando a segregação de boro, fortes ligações entre átomos de B e Fe são formadas junto aos contornos de grão, enquanto que as ligações Fe-Fe não são enfraquecidas, resultando que a segregação de boro atue como um incentivador da coesão intergranular.

Buscando considerar a possibilidade do efeito de competição por uma mesma posição no contorno de grão, deve-se examinar a velocidade de difusão de fósforo e boro para os contornos de grão. A tabela 2.1 obtida por Yasuhara *et al* (72), apresenta propriedades de difusão para P, B e C na ferrita a 850 °C. Considerando que a taxa de segregação é diretamente influenciada pela velocidade de difusão dos átomos de soluto, o C e o B podem ocupar preferencialmente posições vazias nos contornos de grão antes que o P tenha tempo de segregar para esta região. De acordo com Yasuhara *et al* (72), isto indica que o aumento na resistência dos contornos de grãos observados pela adição de B é principalmente devido ao efeito inerente do boro, mas eles também não descartaram a possibilidade de que o efeito de competição entre B e P possa estar contribuindo simultaneamente.

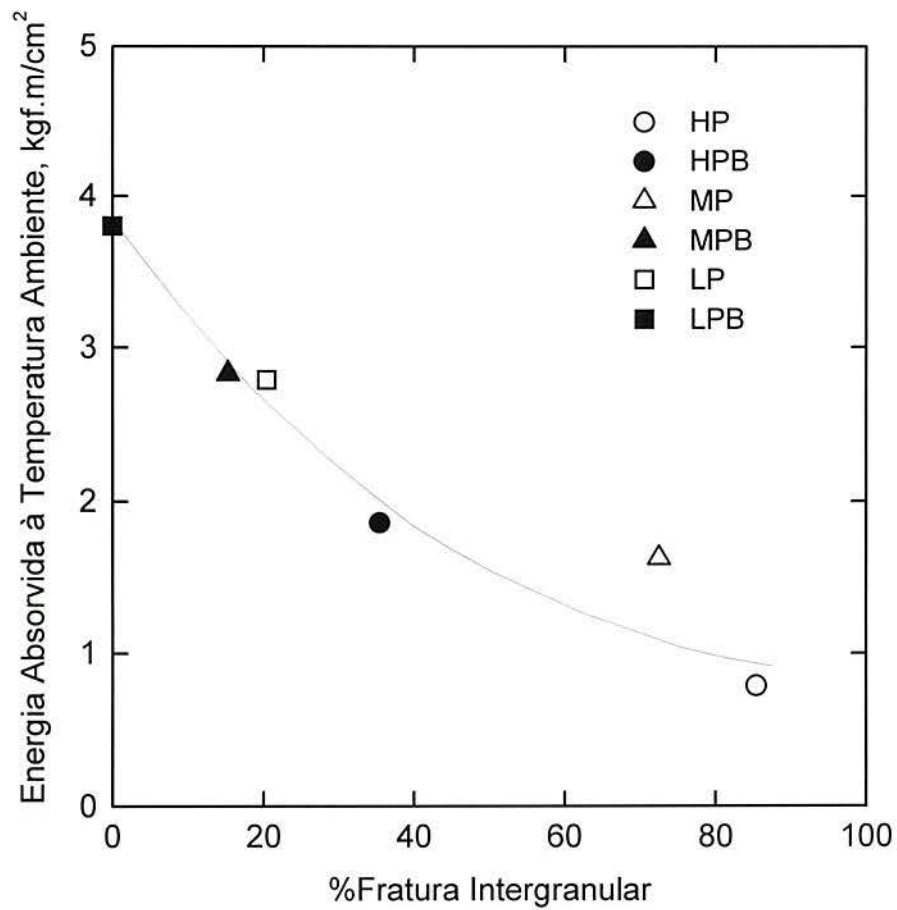


Figura 2.7 Relação entre a energia absorvida Charpy e a fração de fratura intergranular em corpos de prova temperados a partir de 1100 °C e revenidos a 350 °C. A legenda indica as composições: HP – 0,027P; HPB- 0,026P, 0,0017B; MP- 0,013P; MPB- 0,013P, 0,0014B; LP- 0,002P, LPB- 0,002P, 0,0015B. Inoue e Namba (75).

TABELA 2.1 Propriedades de difusão do carbono, boro e fósforo na ferrita a 850 °C (72).

	Carbono	Boro	Fósforo
Coefficiente de difusão a 850 °C, (m ² /s)	3.2 x 10 ⁻²	4.6 x 10 ⁻³	5.7 x 10 ⁻⁷
Caminho livre médio, \sqrt{Dt} com t = 20s, (µm)	80	30	0.3

2.3.3 Carbono

O efeito do carbono sobre a tenacidade é função deste se encontrar presente na forma simples (não combinado) ou como composto. Quando presente na forma simples (em solução) aumenta a coesão dos contornos de grão e aumenta a tenacidade (78-80), já quando presente como carbonetos nos contornos de grão, o carbono induz a fratura intergranular (1,38,39,81).

Três hipóteses foram propostas para explicar os efeitos do carbono não combinado na fratura intergranular que algumas vezes é observado em aços de baixo carbono (79). Erhart e Grabke (80), e Suzuki *et al.* (79) investigaram a segregação de fósforo e carbono em equilíbrio para os contornos de grão em ligas de Fe-C-P com o auxílio de espectroscopia eletrônica Auger (AES). Erhart and Grabke (80) observaram que um aumento no teor de carbono na liga resulta em um aumento combinado da concentração de carbono e uma diminuição na concentração de fósforo nos contornos de grão.

Esta variação na concentração de fósforo pelo aumento do teor de carbono também afeta o modo de fratura observado em amostras de AES fraturadas a aproximadamente -120 °C. A figura 2.9 mostra que um aumento na concentração de carbono na matriz e, conseqüentemente, nos contornos de grão, causa uma diminuição na porcentagem de fratura intergranular. Este fenômeno pode ser interpretado por um modelo competitivo, no qual considera-se que átomos de carbono segregam primeiramente para os contornos de grão não deixando espaços livres para átomos de fósforo. Isto resulta na diminuição da segregação de fósforo para os contornos de grão e um aumento na tenacidade.

Uma segunda hipótese baseia-se nas interações químicas, onde átomos de carbono seriam responsáveis por uma modificação nas ligações atômicas ao redor dos átomos de fósforo reduzindo o efeito enfraquecedor deste na coesão dos contornos de grão. A última hipótese descreve que o carbono aumenta a coesão dos contornos de grão por si próprio, independentemente da segregação de fósforo. Suzuki *et al.* (79), mesmo não desprezando o modelo competitivo, acreditam que o principal efeito do carbono na redução da fratura

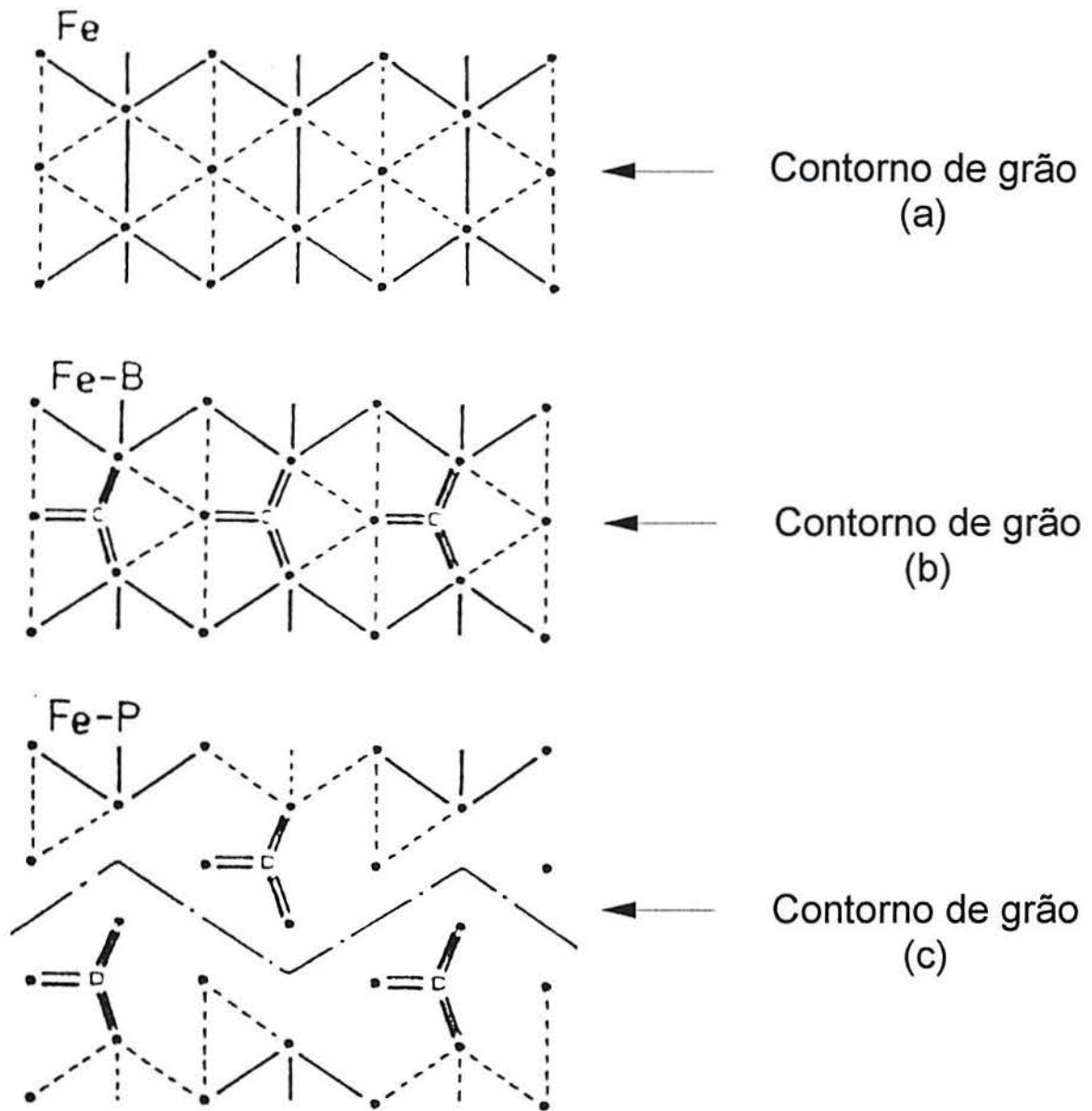


Figura 2.8 Representação esquemática do efeito da segregação de boro e fósforo nas ligações realizadas nos contornos de grão de ferro. Duas, uma e linha quebradas representam, respectivamente, ligações fortes, normais e fracas entre átomos (76).

intergranular se deve a última hipótese, isto é, o efeito inerente que a segregação do carbono teria sobre o aumento na resistência dos contornos de grão.

Em aços de alto carbono, onde o fenômeno de fragilidade à têmpera é observado, a cementita forma-se nos contornos de grão austeníticos facilitando a fratura intergranular, reduzindo a tenacidade(1,2,38,39,82-84). Ando e Krauss (39,40,85) estudaram a influência da segregação de fósforo sobre a formação de cementita através de ensaios de transformação isotérmica em aços AISI 52100. Nestes ensaios, a morfologia da cementita, presente nos contornos de grão, foi observada através de microscopia óptica em amostras polidas e por microscopia eletrônica de varredura em amostras fraturadas. A avaliação ao microscópio revelou que o crescimento e a fratura da cementita ocorre de forma escalonada. Este tipo de morfologia em escadas também foi observado por Yaney (86) em aços AISI 52100 e, mais recentemente, por Hyde *et al.* (81) em aços SAE 4230 cementados, temperados e revenidos a 150 °C.

A diminuição na tenacidade associada a formação de carbonetos nos contornos de grãos não está limitada a aços de alto carbono. Mintz *et al.* (82) estudando aços ferríticos também observaram um aumento na temperatura de transição em ensaio Charpy com o aumento na espessura de carbonetos presentes nos contornos de grão.

Além de atuar como um sítio de iniciação/propagação de fratura frágil, a nucleação e crescimento de cementita nos contornos de grão poderia aumentar a quantidade de impurezas nas interfaces contornos / carbonetos diminuindo ainda mais a coesão dos contornos de grão.

2.3.4 Fósforo

A interação fósforo/cementita nos contornos de grão é um dos passos essenciais para a ocorrência da fragilidade à têmpera. O fósforo segrega para os contornos de grão durante as etapas de austenitização e têmpera do tratamento térmico (73,87,88). A concentração intergranular de fósforo é função da composição química e do processo; ela diminui com o aumento da temperatura de austenitização e com a diminuição no teor de fósforo na liga (87).

O efeito da segregação de fósforo é aumentado pela interação com o carbono nos contornos de grão. A figura 2.10 apresenta a seção isotérmica a 950 °C do diagrama ternário Fe-P-C (37). Como pode ser observado nesta figura, com o aumento na concentração de fósforo, seguindo a linha mais escura da direita para esquerda, a solubilidade do carbono na austenita diminui. Assim sendo, com o aumento na concentração de fósforo na liga e,

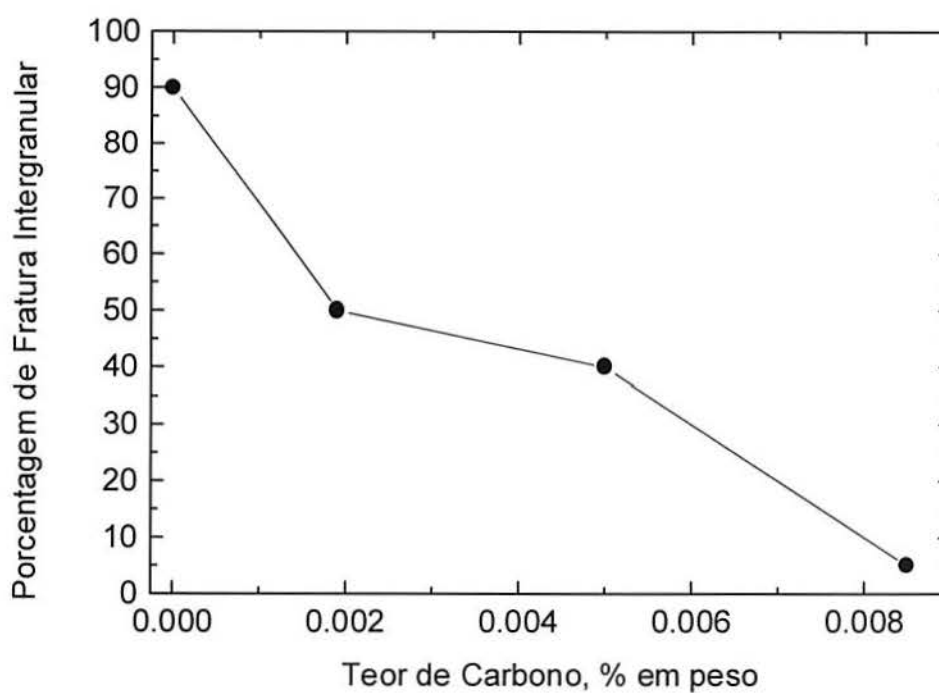


Figura 2.9 Variação na porcentagem de fratura intergranular com a concentração de carbono na matriz em uma liga de Fe-0,19P recozida a 600 °C. Amostra de AES rompida por impacto a aproximadamente -120 °C. Erhart e Grabke (80).

conseqüentemente, nos contornos de grão, a formação de cementita é facilitada e a solubilidade do carbono em equilíbrio com a cementita diminui.

O efeito do fósforo na precipitação de cementita tem sido observado em vários trabalhos (38,39,83). Utilizando AES para analisar uma série de amostras submetidas a diferentes taxas de resfriamento em aços EX-24 (0,85%C), Obermeyer e Krauss (38) concluíram que a segregação de fósforo durante a austenitização promove a formação de um filme muito fino de cementita nos contornos de grão durante a têmpera. A figura 2.11, apresentada em um trabalho de Shen e Krauss (83), mostra a espessura medida do filme de cementita presente nos contornos de grão em função do teor de fósforo da liga. A curva superior (quadrados) foi obtida para amostras mantidas a 750 °C por 60 minutos, enquanto que a curva inferior (círculos) foi determinada para amostras mantidas por 10 minutos a 750 °C. Estas curvas confirmam os resultados de Ando e Krauss (39), os quais indicaram que um aumento na segregação de fósforo para os contornos de grão austeníticos durante a austenitização acelera o crescimento isotérmico de cementita em aços AISI 52100.

2.3.5 Tamanho de Grão

A diminuição do tamanho de grão austenítico é o único fator metalúrgico que permite um aumento tanto na tensão de escoamento como na tenacidade. O tamanho de grão austenítico prévio afeta a segregação de impurezas para os contornos de grão através da modificação na razão superfície de contorno de grão/volume. Se uma quantidade finita de impurezas está livre para segregar para os contornos de grão, um aço com menor tamanho de grão (maior superfície de contornos de grão) terá uma concentração de impurezas nos contornos inferior (haverá uma maior diluição destes).

A influência do tamanho de grão austenítico e de impurezas na temperatura de transição foi estudada por Capus (89) em um aço 3%Ni-Cr. A figura 2.12 apresenta alguns resultados de seu trabalho. O aço 3% Ni-Cr, sem adição de impurezas, apresenta um ligeiro aumento (de -84 para -68 °C) na temperatura de transição Charpy com o aumento do tamanho de grão austenítico ASTM de 7 para 0. Com a adição de impurezas, a temperatura de transição é muito mais sensível ao tamanho de grão e uma variação de -6 para 120 °C foi observada para o aço com adição de estanho. A adição de fósforo resultou em uma tendência similar, isto é, um aumento na temperatura de transição com o aumento do tamanho de grão, mas os efeitos da adição de fósforo desaparecem quando o tamanho de grão austenítico atinge valores próximo ao ASTM 8. Uma vez que todos os aços foram temperados a partir da

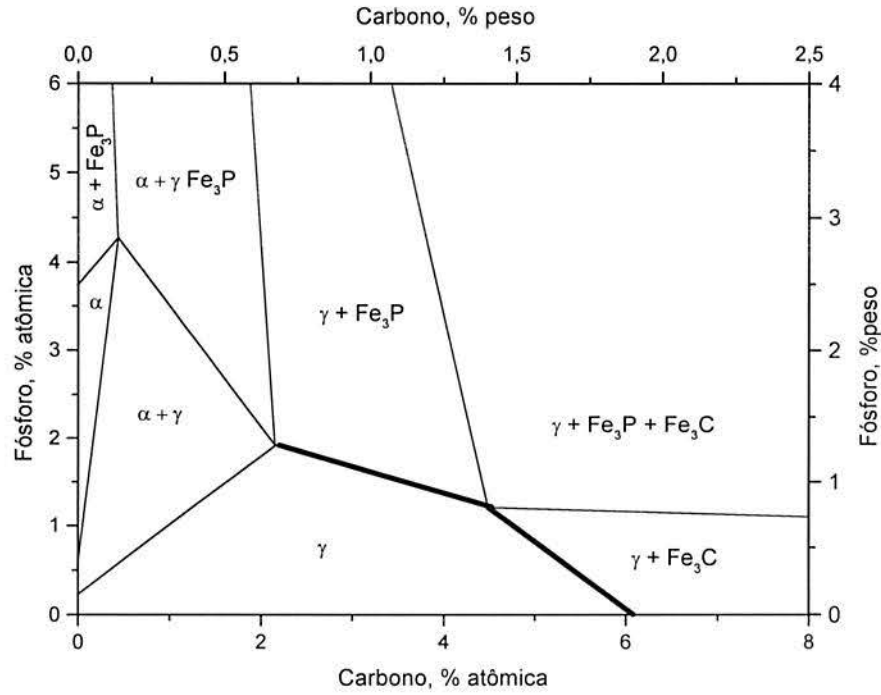


Figura 2.10 Seção isotérmica a 950 °C do diagrama ternário Fe-P-C. Raghavan (37).

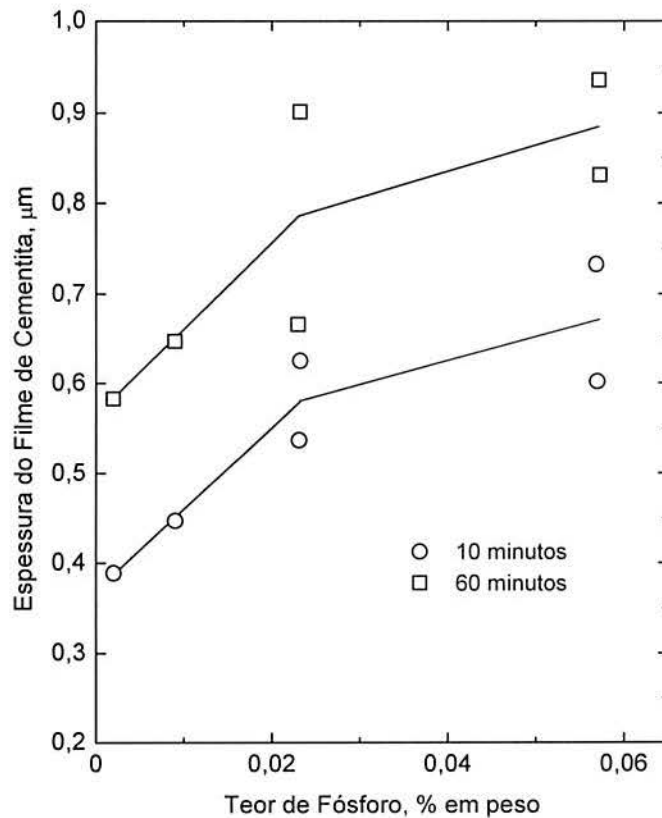


Figura 2.11 Espessura média medida do filme de cementita como uma função do teor de fósforo para tempos 10 e 60 minutos na temperatura de 750 °C. Shea e Krauss (83).

mesma temperatura de austenitização é válido assumir que uma mesma quantidade de fósforo estava disponível para segregação para os contornos de grão em todos os aços testados. Assim sendo, também seria válido assumir que as variações na temperatura de transição são causadas pelo efeito de diluição causado por um menor tamanho de grão austenítico. Um efeito similar também foi observado por Pacheco e Krauss (90) em um estudo em aços SAE 8716 cementados. Eles observaram que a sensibilidade à fratura intergranular diminui com a diminuição no tamanho de grão.

2.4 Crescimento de Cementita nos Contorno de Grão

O crescimento de cementita nos contornos de grão esta associada a uma diminuição na tenacidade e, quando formada durante os ciclos de austenitização/têmpera, este fenômeno é denominado fragilidade à têmpera. As seções subsequentes irão revisar a classificação das diferentes morfologias observadas em precipitados e alguns dos modelos para crescimento de cementita em contornos de grão.

2.4.1 O Sistema de Classificação Morfológica de Dubé

A classificação das diferentes morfologias nas quais a ferrita e cementita podem desenvolver-se foi primeiramente introduzida por Dubé e modificada posteriormente por Aaronson (90) para incluir subgrupos primários e secundários. A figura 2.13 apresenta a classificação morfológica de Dubé como apresentada por Aaronson (91). Os componentes do sistema Dubé de classificação morfológica, de acordo com Aaronson (91), são:

- (a) Alotriomorfos de contorno de grão - são cristais que nucleiam nos contornos de grão da fase mãe e crescem preferencialmente ao longo destes contornos;
- (b) Widmanstätten sideplates - são cristais em forma de placas ou agulhas que desenvolvem-se para o interior do grão a partir da vizinhança dos contornos de grão. Sideplates primários crescem diretamente a partir dos contornos de grãos para a matriz. Sideplates secundários usualmente desenvolvem-se a partir de alotriomorfos de contorno de grão.
- (c) Widmanstätten sawteeth - apresentam uma seção triangular semelhantes a dentes de serra em uma tradução literal, no plano de polimento, e desenvolvem-se a partir dos contornos de grão.

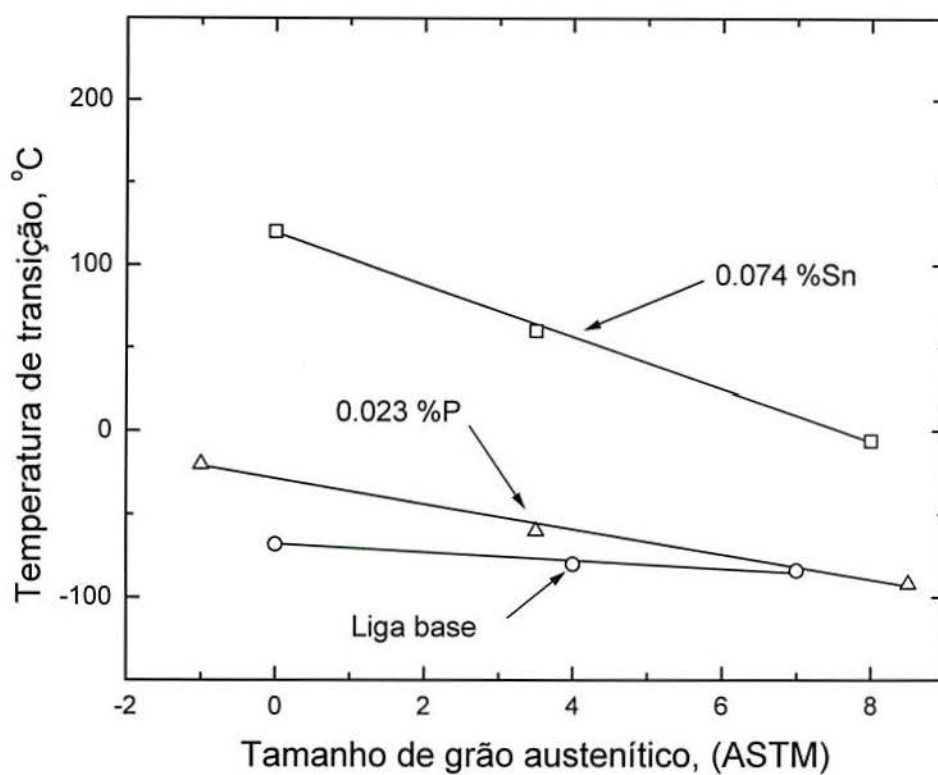


Figura 2.12 Efeito do tamanho de grão austenítico prévio sobre a temperatura de transição em aços Ni-Cr, com adições de P ou Sn, com uma mesma dureza e concentração de impurezas nos contornos de grão. Capus (89).

- (d) Idiomorfos - são cristais aproximadamente equiaxiais. Durante a transformação para ferrita ou cementita formam-se quase que inteiramente no interior dos grãos da austenita.
- (e) Placas (ou agulhas) intragranulares de Widmanstätten - formam-se no interior dos grãos de austenita.
- (f) Estrutura massiva, resulta da interação de cristais de outras morfologias no interior dos grãos para formar estruturas policristalinas aproximadamente equiaxiais.

Este estudo se concentrará no crescimento de alotriomorfos de cementita em contornos de grãos. A seção subsequente apresenta e discute diferentes modelos de crescimento de cementita em contornos de grão.

2.4.2 Cinética de Crescimento de Alotriomorfos de Cementita

Heckel e Paxton (92) estudaram a cinética do crescimento de alotriomorfos de cementita nos contornos de grãos em aços hipereutetóides assumindo que os grãos de austenita podem ser tratados como esferas e que o crescimento dos alotriomorfos de cementita é controlado pela difusão de carbono. Para o crescimento controlado por difusão de carbono, a concentração de carbono contra a distância ao longo da interface cementita / austenita poderia ser representada pela figura 2.14. A distância a partir da interface cementita / austenita até o ponto em que a concentração de carbono atinge a concentração de carbono da liga define a zona de difusão. A interação entre zonas de difusão de diferentes precipitados afeta a cinética de crescimento. No crescimento controlado pela difusão de carbono, este deve difundir-se para a interface cementita / austenita e, eventualmente, unir-se a rede da cementita juntamente com três outros átomos de ferro.

O filme de cementita entre dois grãos de austenita é formado pela difusão de carbono para os contornos de grão a partir de ambos os grãos; com isso apenas metade da espessura do filme deve ser associada a um único grão. Assumindo que o volume específico de cementita e da austenita como sendo o mesmo e que a perda de carbono da austenita é balanceada pelo ganho em carbono da cementita, pode-se obter o valor da metade da espessura do filme de cementita, s , a partir da equação [2.9] (94).

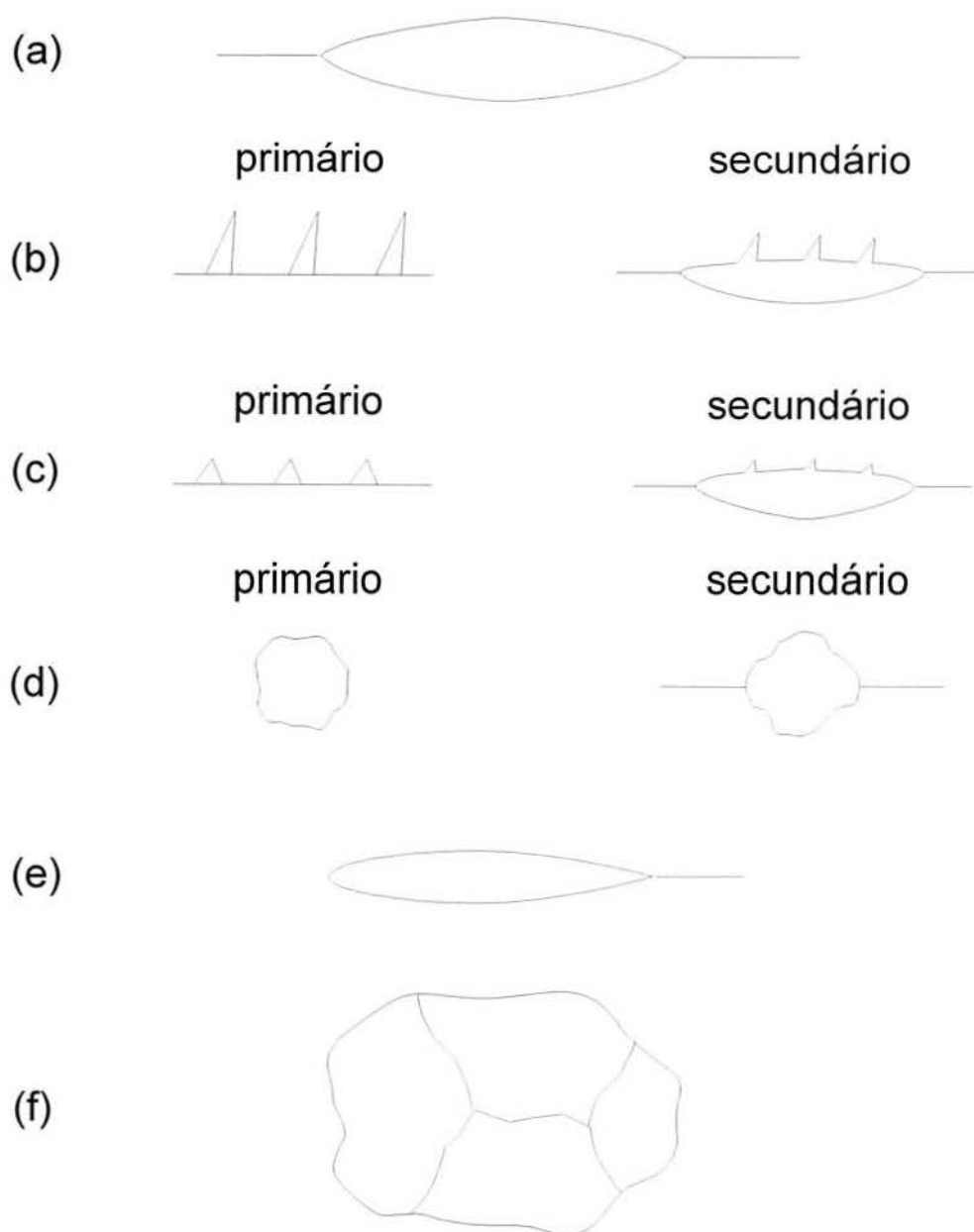


Figura 2.13 Sistema de classificação morfológica de Dubé. (a) Alotriomorfos de contorno de grão, (b) Widmanstätten side plates, (c) Widmanstätten, (d) Idiormorfos, (e) Placas intragranulares de Widmanstätten, e (f) estrutura massiva. Aaronson (91).

$$s = \left[1 - \left(\frac{C_c^\theta - C_c^{\gamma b}}{C_c^\theta - C_c^{\gamma m}} \right)^{1/3} \right] R \quad [2.9]$$

onde $C_c^{\gamma m}$ e $C_c^{\gamma b}$ representam, respectivamente, a concentração de carbono média e a da liga, C_c^θ é a concentração de carbono na cementita e R é o raio do grão de austenita.

Assumindo-se que o valor de s deve ser pequeno quando comparado a R e que a difusividade do carbono na austenita, D, é uma constante no grão austenítico, Heckel e Paxton (92) calcularam o valor de $C_c^{\gamma m}$ como uma função do tempo de crescimento, t, de acordo com a equação [2.10].

$$\left(\frac{C_c^{\gamma b} - C_c^{\gamma m}}{C_c^{\gamma b} - C_c^{\gamma \theta}} \right) = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{R}\right) \quad [2.10]$$

onde $C_c^{\gamma \theta}$ é a concentração de carbono em equilíbrio na austenita. O tempo de crescimento, t, como utilizado na equação [2.10] é definido como a diferença entre o tempo total de reação e o tempo de incubação observado no microscópio. Por esta definição a nucleação de cementita ocorre a tempo zero de crescimento.

Heckel e Paxton (92) estudaram sistematicamente os efeitos do tamanho de grão, temperatura de reação e composição da liga sobre o crescimento de alotriomorfos de cementita. A figura 2.15 apresenta valores experimentais e calculados (através das equações [2.9] e [2.10]) obtidos para a metade da espessura do filme de cementita com uma função de diferentes tempos de reação a 800 °C para um aço com 1,2%C, 0,91%Mn, 0,23%Si, com diferentes tamanhos de grão. A comparação entre valores calculados e experimentais indica que o crescimento da cementita é relativamente insensível ao tamanho de grão. Heckel e Paxton (92) também observaram que o crescimento da cementita é relativamente insensível a temperatura de reação, mas sensível a composição da liga. As diferenças entre os valores de espessura experimentais e calculados indica que os filmes de cementita crescem muito mais lentamente do que seria previsto pelo modelo de crescimento controlado pela difusão do carbono.

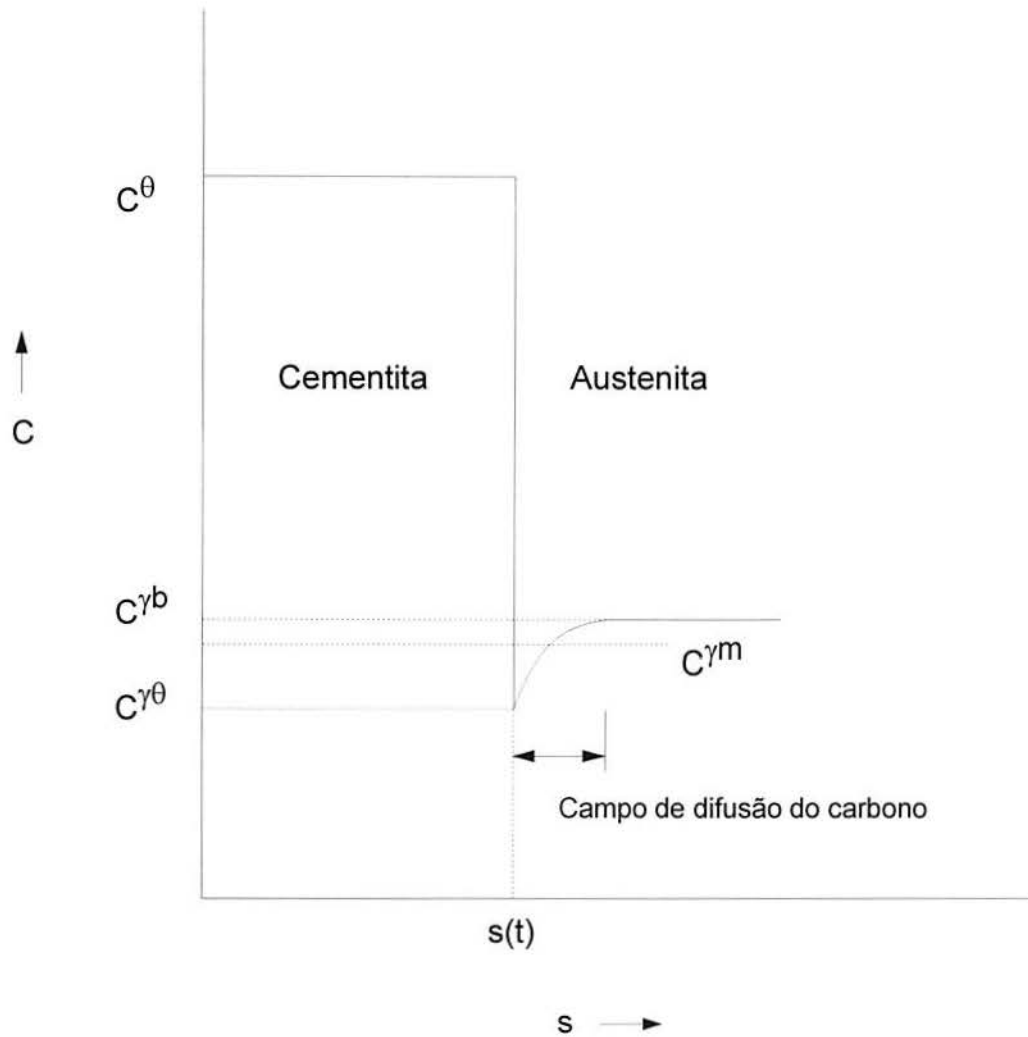


Figura 2.14 Representação esquemática do perfil de carbono a frente da cementita crescendo por difusão volumétrica. O campo de difusão do carbono é definido pela distância entre a interface cementita / austenita e o ponto onde a concentração de carbono atinge a concentração de carbono da liga. $C^{\gamma m}$ e $C^{\gamma b}$ representam, respectivamente, a concentração de carbono média e a da liga e C^θ é a concentração de carbono na cementita (94).

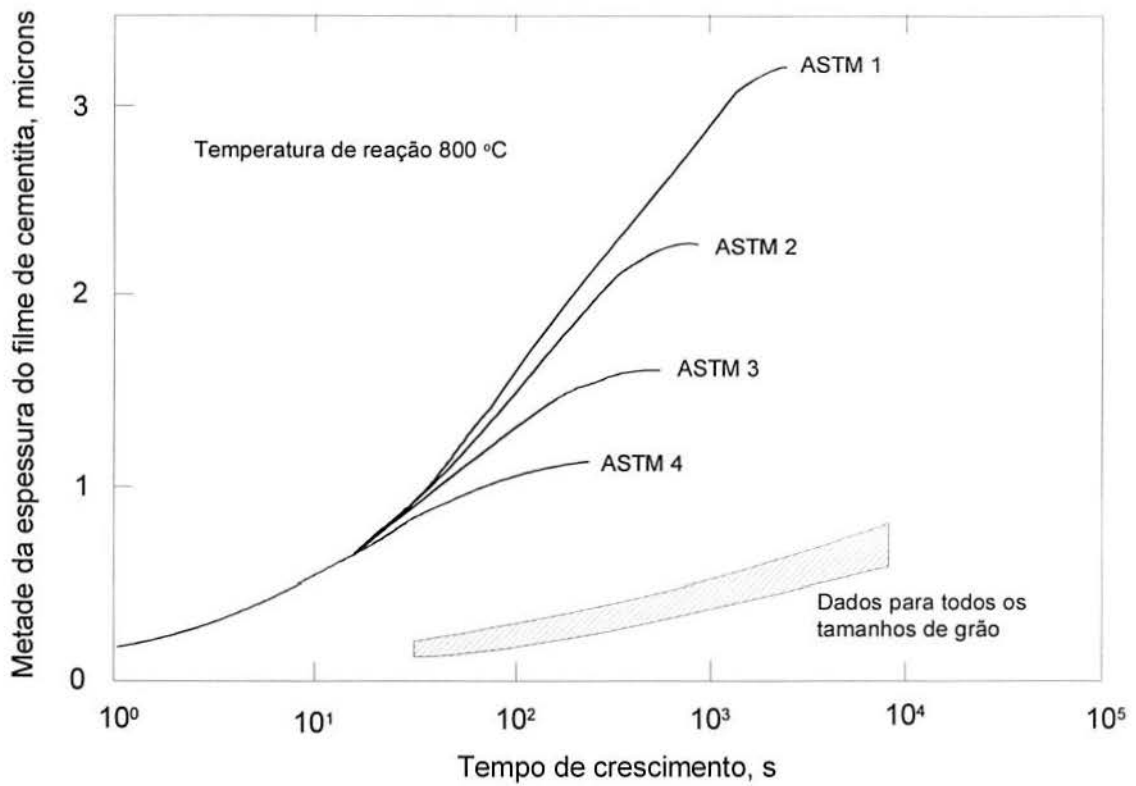


Figura 2.15 Valores calculados e experimentais da metade da espessura do filme de cementita como uma função do tempo de transformação a 800 °C para um aço com 1,2%C, 0,91%Mn, 0,23%Si, com diferentes tamanhos de grão. Heckel e Paxton (92).

Heckel e Paxton (92) creditaram esta diminuição na taxa de crescimento com a variação na composição da liga, por exemplo, a acumulação de Si à frente da zona de crescimento da cementita. A rejeição de silício pela cementita, resultaria em um acúmulo deste a frente da interface cementita / austenita resultando em uma diminuição na taxa de crescimento devido ao aumento da atividade do carbono na região da interface, o que reduziria localmente o gradiente de atividade do carbono. Devido a baixa difusividade do Si na austenita, o crescimento da cementita é considerado como sendo controlado pela difusão de Si para longe da interface de crescimento. Ando e Krauss (85,93) também determinaram para o último estágio de transformação uma baixa taxa de crescimento de alotriomorfos de cementita em contornos de grãos em um aço AISI 52100. Eles indicaram que além de Si, a partição de Cr nos últimos estágios de crescimento poderiam diminuir ainda mais a taxa de crescimento de alotriomorfos de cementita.

Inconsistências entre valores experimentais e calculados podem estar relacionadas à estrutura de contorno de grão. Os modelos em que o controle do crescimento se dá por difusão de longa distância são baseados em uma interface desordenada (aquela em que a energia livre da interface não é fortemente dependente do desalinhamento entre a fase mãe e produto) que pode migrar normal a si mesma a velocidades de crescimento mais altas que as encontradas em interfaces ordenadas. Interfaces ordenadas tendem a tomar formas de equilíbrio relacionadas a direção de menor energia de interface.

Ando e Krauss (94) estudaram a estrutura da cementita presente em fraturas intergranulares de aços 1,5Cr-1,0C. Superfícies de fratura intergranulares usualmente exibiam escadas, com finos degraus que caracterizam um interface ordenada. Eles observaram, ainda, que a cementita apresenta uma interface em degraus mesmo nos estágios iniciais de transformação, onde o completo contato entre alotriomorfos de cementita ainda não ocorreu. A observação de interfaces ordenadas indica que o crescimento de alotriomorfos de cementita não pode ser descrita somente por modelos controlados por difusão de longa distância. Para melhor caracterizar o crescimento de alotriomorfos de contorno de grão no seu sistema ternário, Ando e Krauss (93) descreveram o crescimento como ocorrendo em três estágios: um crescimento parabólico sem partição, estágio 1; crescimento não parabólico e sem partição, estágio 2; e o subsequente crescimento com partição, estágio 3, onde uma apreciável partição do elemento substitucional ocorre. Uma vez que o estágio 3 é atingido, o crescimento dos alotriomorfos de cementita em contornos de grãos é tão lento que, para razões práticas, pode ser considerado como encerrado.

No estágio 1, a difusão de carbono controla o crescimento dos alotriomorfos. Elementos substitucionais difundem tão lentamente que pode-se considerar que o crescimento efetivamente se dá sem partição destes. Zonas de difusão de carbono na matriz são independentes no estágio 1 e soluções para um sistema infinito podem ser utilizadas para descrever o crescimento no estágio 1. Zener (95), considerando o caso de crescimento unidimensional, apresentou uma equação aproximada para o crescimento no estágio 1:

$$s \approx \alpha_1^* (Dt)^{1/2} \quad [2.11]$$

com;

$$\alpha_1^* = \frac{(C^{\gamma b} - C^{\gamma m})}{(C^\theta - C^{\gamma m})^{1/2} (C^\theta - C^{\gamma b})^{1/2}} \quad [2.12]$$

onde s é metade da espessura da placa. O estágio de crescimento parabólico dura até que uma apreciável interação entre as zonas de difusão de carbono na matriz ocorre, passando então, a não parabólica mas ainda sem partição de elementos substitucionais.

A cinética de crescimento de alotriomorfos de cementita, crescendo em contornos de grão austeníticos esféricos, durante o estágio 2 pode ser descrita pela equações [2.13] a [2.15].

$$t_2 = \frac{1}{4D_I^\alpha} \left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{2} (2R - s - s_1^f) (s - s_1^f) \\ & + \frac{(R - s_2^f)^2}{6} \ln \left[\frac{3R^2 - 3R(s + s_2^f) + s^2 + ss_2^f + s_2^{f2}}{3R^2 - 3R(s_1^f + s_2^f) + s_1^{f2} + s_1^f s_2^f + s_2^{f2}} \right] \frac{(s_1^f - s_2^f)^2}{(s - s_2^f)^2} \\ & - \frac{(R - s_2^f)^2}{\sqrt{3}} \left[\tan^{-1} \frac{3R - s_1^f - 2s}{\sqrt{3}(R - s_2^f)} - \tan^{-1} \frac{3R - s_2^f - 2s_1^f}{\sqrt{3}(R - s_2^f)} \right] \end{aligned} \right\} \quad [2.13]$$

com;

$$s_1^f = \frac{2(x_I^{\alpha b} - \bar{x}_I^{\alpha\beta})L}{4x_I^\beta - 2(x_I^{\alpha\beta} + \bar{x}_I^{\alpha\beta})} \quad [2.14]$$

e,

$$s_2^f = R \left[1 - \left(\frac{x_l^\beta - x_l^{\alpha b}}{x_l^\beta - \bar{x}_l^{\alpha\beta}} \right)^{1/3} \right] \quad [2.15]$$

onde L é a metade da distância entre os centros de dois alotriomorfos planares, s_1^f é a metade da espessura não corrigida ao final do estágio 1 de crescimento, s_2^f é o valor de metade da espessura da placa ao final do estágio 2, x_l^β é a fração atômica de carbono no alotriomorfo, $x_l^{\alpha b}$ é a fração atômica de carbono na liga e $\bar{x}_l^{\alpha\beta}$ é a concentração representando a atividade de carbono na matriz. O estágio 2 de crescimento termina quando a atividade do carbono se torna constante ao longo da matriz.

Ando e Krauss (93) utilizaram as equações acima para simular o crescimento de alotriomorfos de cementita em contornos de grãos em aços 1,5Cr-1,0C, sendo que alguns de seus resultados são apresentados na figura 2.16. Esta figura apresenta o efeito do tamanho de grão sobre a cinética de crescimento conforme previsto por um modelo utilizando uma geometria esférica. Como discutido anteriormente o crescimento de alotriomorfos de contornos de grãos ocorre, principalmente, durante os estágios de não partição. Quando a partição de elementos substitucionais for necessária o crescimento se dá de forma muito lenta.

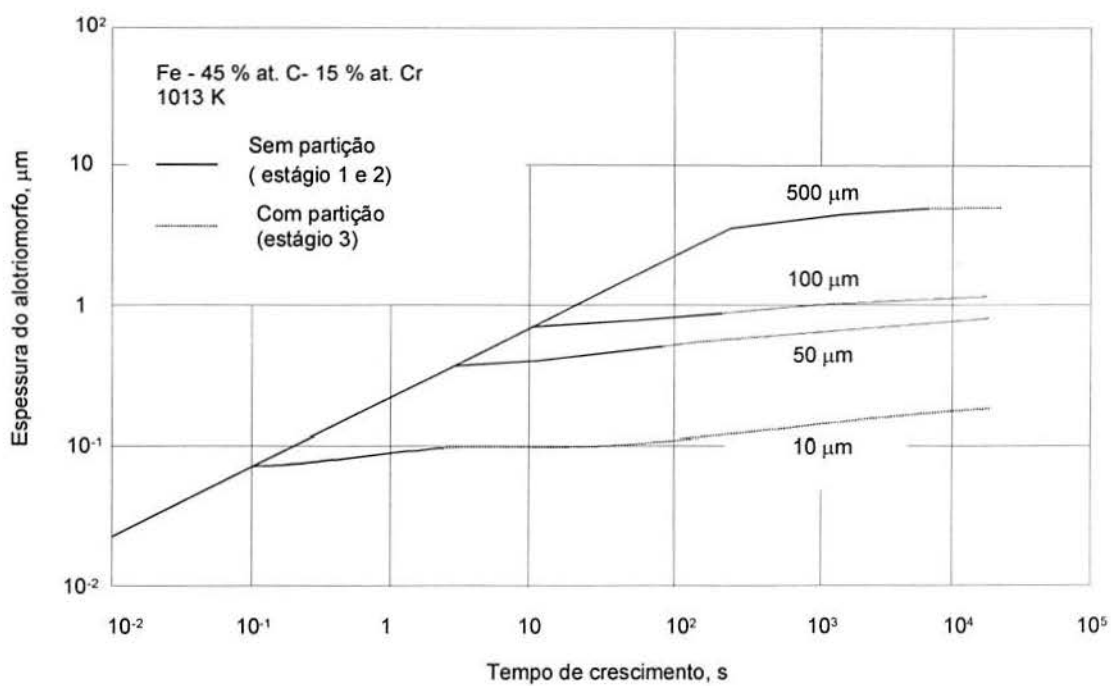


Figura 2.16 Simulação do crescimento de cementita mostrando os efeitos do tamanho de grão na cinética de crescimento dos alotriomorfos de contornos de grãos de cementita segundo o modelo esférico. Ando e Krauss (93).

3.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nas seções subsequentes são apresentadas informações referentes aos materiais, equipamentos e técnicas experimentais utilizadas durante o decorrer deste trabalho.

3.1 Materiais

Dois aços SAE 5160 produzidos em fornos de indução a vácuo nos laboratórios da empresa The Timken Co. foram utilizados neste estudo. Uma vez produzidos, os lingotes de aço foram forjados a quente a 1200 °C e laminados a 1200 °C para a produção de chapas com 16 mm de espessura. Após a laminação, as chapas de aço foram resfriadas em vermiculita (buscando um resfriamento lento) e recozidas a 600 °C para facilitar a usinagem.

A composição química da série de aços SAE 5160 utilizados é apresentada na tabela 3.1. Os diferentes aços utilizados representam a composição química típica usualmente encontrada em aços SAE 5160 comercialmente produzidos, com exceção do teor de enxofre que foi minimizado visando evitar fenômenos de fragilização competitivos. Os valores de alto fósforo foram produzidos dentro do limite máximo permitido pelas especificação SAE, enquanto que os valores de baixo fósforo forma mantidos os mais baixos possíveis.

Tabela 3.1 Composição química dos aços SAE 5160 produzidos em laboratório. Ambos aços também contêm 0,001 %S, 0,04 %Mo, 0,01 %Cu. (% em peso)

SAE 5160	C	Mn	P	Si	Cr	Ni	Sn	Al	O (ppm)	N (ppm)
Alto P	0,63	0,83	0,034	0,26	0,79	0,12	0,001	0,037	25	66
Baixo P	0,61	0,85	0,001	0,25	0,80	0,13	0,001	0,027	27	62

3.2 Tratamento Térmico

Diferentes ciclos de tratamentos térmicos foram utilizados neste estudo. Os ciclos de tratamentos térmicos foram projetados para avaliar o efeito combinado dos teores de fósforo, carbono e tamanho de grão austenítico prévio na percentagem de fratura intergranular observada em corpos de prova Charpy ensaiados à temperatura ambiente.

3.2.1 Tratamento Térmico Convencional

Os ciclos de tratamentos térmicos realizados em fornos convencionais foram projetados visando a obtenção de microestruturas martensíticas e bainíticas. Os ciclos de tratamentos térmicos utilizados para a obtenção de microestruturas martensíticas são apresentados na tabela 3.2. A tabela 3.3 apresenta os ciclos de tratamento térmico utilizados para obtenção de microestruturas bainíticas.

As temperaturas de austenitização utilizadas neste estudo variaram de 840 a 1100 °C. Foram utilizados diferentes meios de aquecimento durante a etapa de austenitização dos tratamentos térmicos. Para as temperaturas de austenitização de 840 e 920 °C foram utilizados banhos de sais, a base de cloreto de bário. Devido a limitações na temperatura máxima obtida com os banhos de sais disponíveis, envelopes de aços inox contendo pedaços de titânio foram utilizados para os tratamentos efetuados em fornos de câmara para as temperaturas de 1000 °C e 1100 °C. Estes envelopes, quando selados, permitem a obtenção de uma atmosfera não oxidante em seu interior, em relação ao ferro, resultando em corpos de prova sem oxidação superficial (97). A menor taxa de aquecimento destes últimos levou a um aumento no tempo de austenitização. O tempo de revenido utilizado para todos os corpos de prova foi de uma hora, sendo também ensaiados corpos de prova na condição de como temperado. A Figura 3.1 apresenta um desenho esquemático descrevendo os diferentes ciclos de tratamentos térmicos realizados em fornos convencionais.

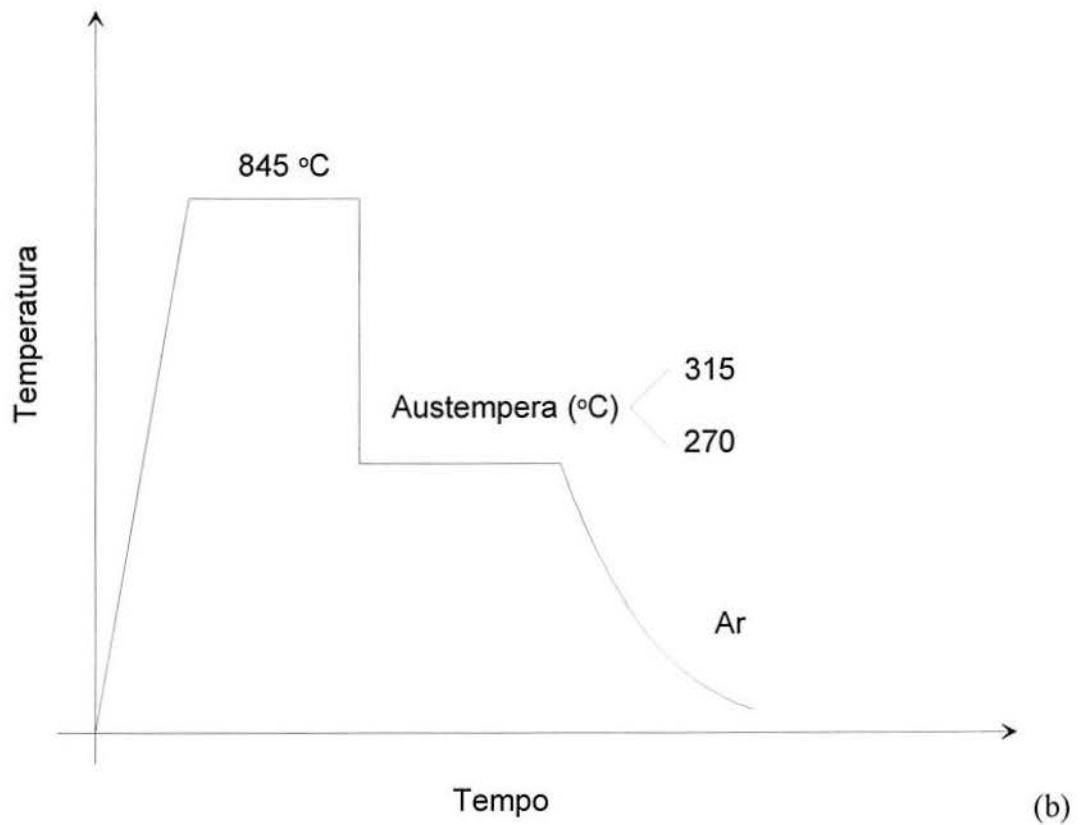
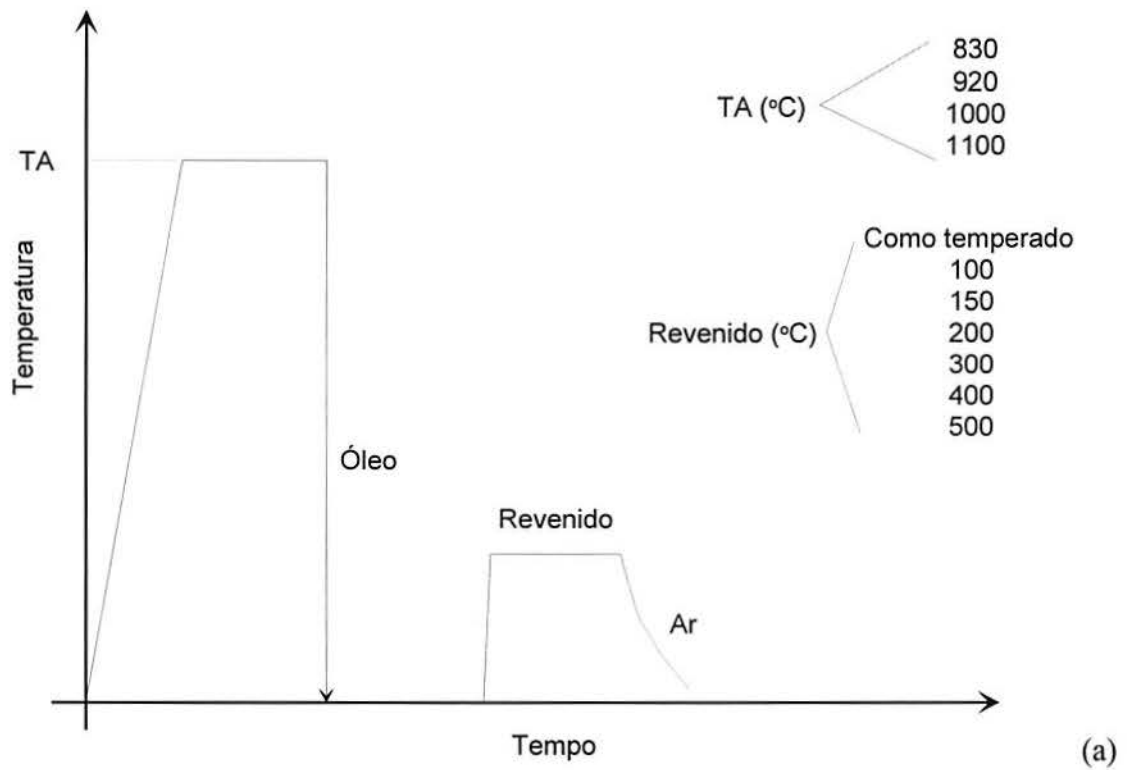


Figura 3.1 Desenho esquemático apresentando os diferentes ciclos de tratamento térmico que foram realizados em fornos convencionais. (a) estruturas martensíticas, (b) estruturais bainíticas.

TABELA 3.2 Ciclos de tratamentos térmicos utilizados para obtenção de microestruturas martensíticas. Foram ensaiadas amostras como temperadas e como temperadas e revenidas por uma hora a 100, 150, 200, 300, 400 ou 500 °C.

Temperatura de Austenitização, °C	Meio de Austenitização	Tempo de Austenitização, min.	Meio de Têmpera
830	Banho de Sal	30	Óleo
920	Banho de Sal	30	Óleo
1000	Envelopes de Aço Inox	60	Óleo
1100	Envelopes de Aço Inox	60	Óleo

TABELA 3.3 Ciclos de tratamentos térmicos utilizados para obtenção de microestruturas bainíticas.

Temperatura de Austenitização, °C	Tempo de Austenitização, min.	Temperatura de Austêmpera, °C
845	30	315
845	30	270

3.2.2 Simulador Termo/Mecânico

O simulador termo/mecânico Gleeble 1500 é um equipamento que permite a simulação de ciclos termo/mecânicos, tais como os que ocorrem em tratamentos térmicos, soldagem e forjamento em uma larga faixa de temperaturas (98).

Um sistema computadorizado de controle de temperatura permite a realização de ciclos térmicos programados através de aquecimento resistivo direto (passagem de corrente elétrica diretamente através da amostra). Este aquecimento empregando a própria resistividade elétrica da amostra permite um aquecimento uniforme de todo o material. A distribuição da corrente elétrica pelo material é controlada por sua geometria e pela configuração das garras de fixação. A temperatura do material é continuamente monitorada através de sinais gerados por um termopar soldado diretamente na superfície da amostra, podendo se realizar ensaios sob atmosfera controlada.

A figura 3.2 apresenta um desenho esquemático do simulador Gleeble 1500. Garras de cobre refrigeradas por água foram empregadas neste estudo. Neste sistema grande parte do calor é extraído uniaxialmente, por condução térmica através das garras de fixação estabelecendo, com isso, gradientes térmicos ao longo da zona livre (distância entre as garras) da amostra.

A vantagem na utilização do aquecimento resistivo direto em relação o aquecimento indutivo é um aquecimento mais uniforme ao longo da espessura da amostra, da superfície ao nú-

cleo. O aquecimento uniforme ao longo da espessura associado ao gradiente térmico gerado no sentido longitudinal da amostra estabelecem uma série de planos isotérmicos através da zona livre.

Um destes planos isotérmicos, localizado no centro da zona livre, é denominado zona de trabalho, figura 3.3. Ao longo deste plano o histórico termo/mecânico é monitorado e precisamente controlado visando obter a microestrutura desejada.

O tamanho da zona de trabalho depende da geometria da amostra, da distância entre as garras e do tamanho da zona livre. Amostras pequenas associadas a pequenas zonas livres resultam em uma pequena zona de trabalho.

Diferentes taxas de resfriamento durante o ciclo térmico podem ser obtidas pela combinação do aquecimento resistivo e resfriamento condutivo. Quando maiores taxas de resfriamento são necessárias, além do resfriamento condutivo, jatos de hélio podem ser aplicados sobre a amostra. Em termos de carregamentos mecânicos, esforços de tração e compressão podem ser empregados sob a forma de carregamento contínuo ou pulsado. Para este estudo apenas ciclos térmicos serão empregados.

A Gleeble 1500 foi utilizada no decorrer deste trabalho para estudar a influência de ciclos curtos de tratamento térmico na fenômeno de fragilidade à têmpera. Neste série de experimentos uma comparação entre 2 e 4s de tempo de manutenção a 925 °C anterior a têmpera foi realizada. Também foi estudada a influência de um tratamento de ciclagem térmica (normalização) anterior a têmpera na porcentagem de fratura intergranular observada em corpos de prova Charpy rompidos a temperatura ambiente. Corpos de prova Charpy sub-size foram utilizados para assegurar uma taxa de resfriamento necessária para a obtenção de martensita.

A figura 3.4 apresenta o ciclo térmico tempo-temperatura utilizado durante o tratamento de ciclagem térmica realizado no aço SAE 5160. Esta ciclagem térmica consistiu no aquecimento a 830 °C por 8s, resfriamento rápido a 400 °C seguido de manutenção a esta temperatura por um minuto. Este ciclo de aquecimento e resfriamento foi repetido quatro vezes para assegurar a obtenção do menor tamanho de grão possível. Um resfriamento lento seguiu o ciclo final de aquecimento. Isto foi realizado visando a obtenção de uma mesma microestrutura inicial (ferrita e perlita) entre o material termicamente ciclado e o material na condição de como recebido.

A figura 3.5 apresenta o histórico tempo-temperatura utilizado nos ciclos curtos de tratamentos térmicos do aço SAE 5160. Uma taxa de aquecimento de 100 °C/s foi utilizada em ambos tratamentos com uma taxa de resfriamento máxima obtida de 68 °C/s.

3.3 Ensaio de Impacto

Ensaio de impacto Charpy foram realizados em uma máquina Tinius-Olsen com capacidade máxima de 358 Joules e velocidade do pêndulo ao impacto de 3.5 m/s. Todos os corpos de prova foram rompidos a temperatura ambiente. Corpos de prova Charpy padrão (10x10x55 mm) e reduzidos (10x5x55 mm) foram usinados para assegurar que a propagação da fratura ocorresse perpendicularmente a direção de laminação, seguindo orientação apresentada na figura 3.6. Os corpos de prova Charpy padrão foram usinados seguindo a direção LS e os reduzidos de acordo com a direção LT. Todos os corpos de prova foram usinados de acordo com a norma ASTM E-23 (99).

3.4 Ensaio de Tração

Ensaio de tração à temperatura ambiente foram realizados em amostras martensíticas de alto e baixo teor de fósforo na condição de como temperado. Amostras foram usinadas de modo que a dimensão longitudinal fosse posicionada paralela a direção de laminação, como apresentado na figura 3.6. A usinagem das amostras foi realizada conforme norma ASTM E-8 (100) e tem sua geometria apresentada na figura 3.7. Testes foram realizados em uma máquina universal de ensaios Instron modelo 1125 a uma velocidade de 1,27 mm/min. As curvas dos ensaios de tração foram obtidas através de um sistema de aquisição de dados controlado por computador.

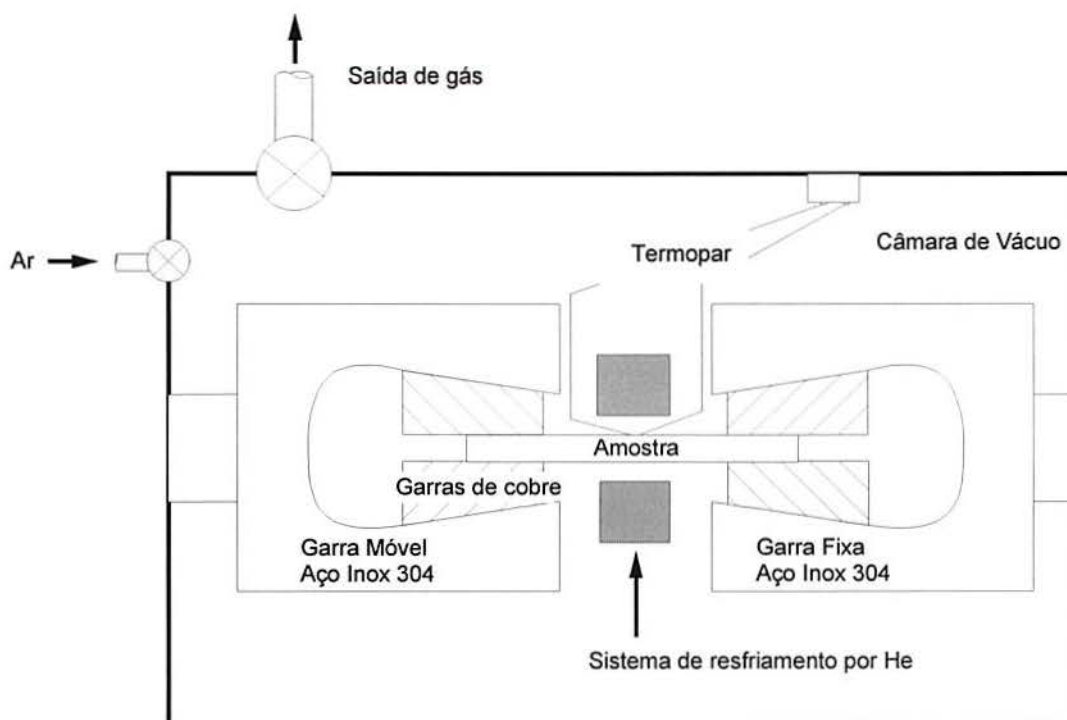


Figura 3.2 Desenho esquemático apresentando a câmara de tratamento do simulador termo/mecânico Gleeble 1500.

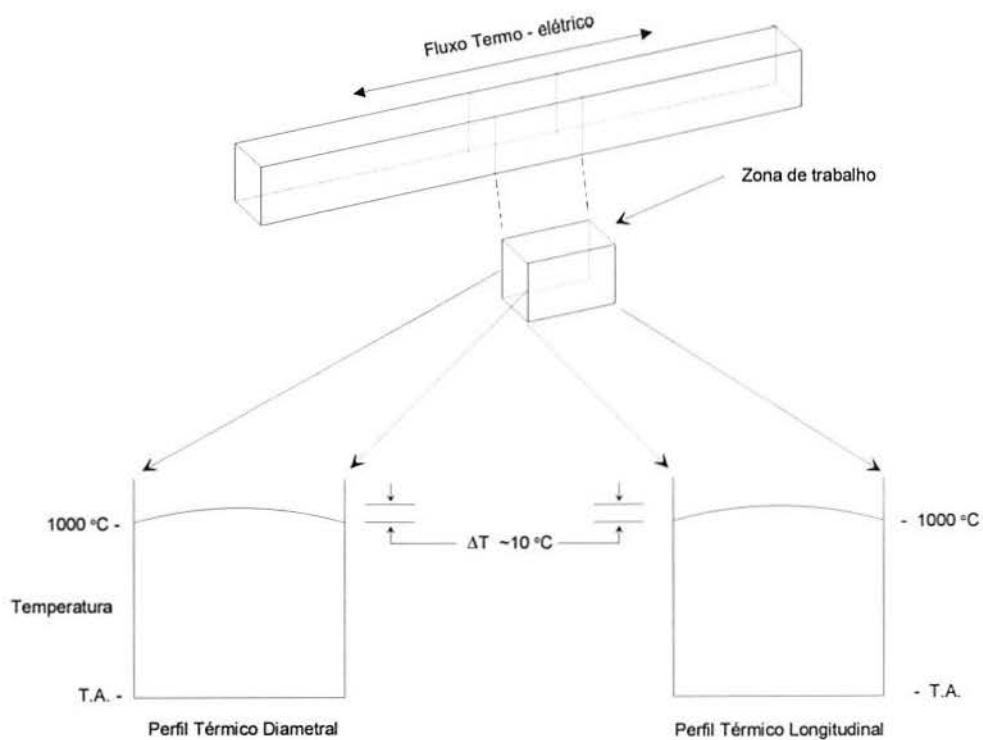


Figura 3.3 Desenho esquemático indicando posição da zona de trabalho gerada em corpo de prova Gleeble utilizando aquecimento resistivo direto e resfriamento condutivo.

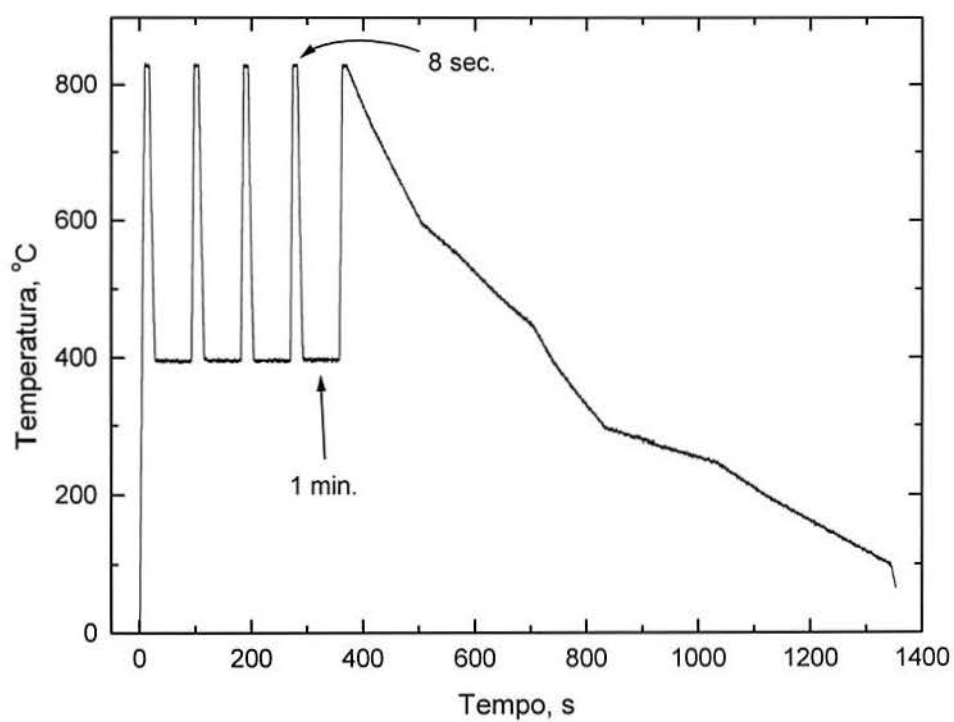


Figura 3.4 Histórico do ciclo tempo-temperatura aplicado durante a ciclagem térmica realizada no aço SAE 5160 na Gleeble 1500.

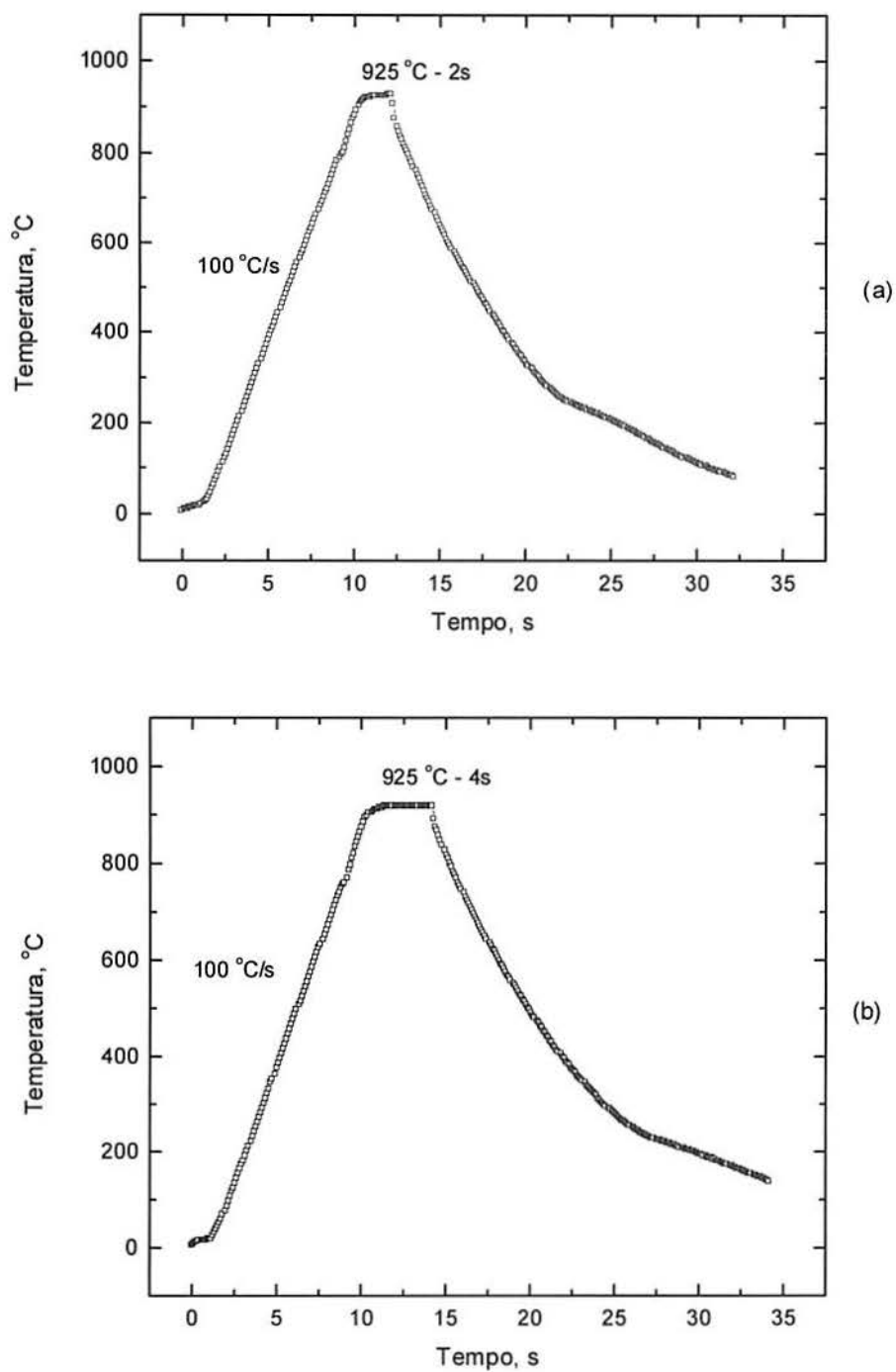


Figura 3.5 Perfil tempo-temperatura aplicado durante tratamento térmico realizado na Gleeble 1500. (a) Tempo de manutenção de dois segundos; (b) tempo de manutenção de quatro segundos.

3.5 Caracterização Metalográfica e Fractográfica

Propriedade mecânicas são fundamentalmente determinadas pela microestrutura do material, daí a importância de sua caracterização. Para uma completa caracterização das diferentes características metalográficas apresentadas pelo aço SAE 5160 diversas técnicas de microscopia tiveram que ser empregadas.

3.5.1 Microscopia Óptica

Microscopia óptica foi realizada em um microscópio LECO Neophot 21. Amostras foram preparadas seguindo técnicas usuais de metalografia. A microestrutura foi observada após o ataque ácido em solução de Nital 2% (2% ácido nítrico, 98% metanol).

Para a caracterização do tamanho de grão austenítico prévio amostras foram imersas em solução contendo 450ml de água destilada, 15g de ácido pícrico e 80g de dodecilbenzeno sulfonato, como um agente molhante. Após o polimento, as amostras foram imersas nesta solução, sob constante agitação por um limpador ultra-sônico, por 5 minutos. Seguindo isto, um leve polimento em alumina 0,005 μm foi realizado para parcialmente remover a matriz microestrutural revelada durante o ataque ácido. Se ao final deste processo contornos de grão estavam claramente delineados, o diâmetro dos grão era determinado utilizando o método do caminho livre médio (101). A delimitação dos contornos de grão é grandemente influenciada pelo teor de fósforo e quantidade de segregantes presentes nos contornos de grão. Para o aço com baixo teor de fósforo, a seqüência de ataque químico e leve polimento teve de ser repetida diversas vezes até o delineamento dos contornos de grão ser alcançado.

3.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL 840 JXA e um Philips XL-20 com microsonda EDX acoplada foram utilizados para caracterização da superfície de fratura dos corpos de prova Charpy, rompidos a temperatura ambiente. A análise de fratura foi realizada para avaliar os mecanismos de fratura e a porcentagem de fratura intergranular resultante dos diferentes tratamentos térmicos. Corpos de prova Charpy foram analisados na região central

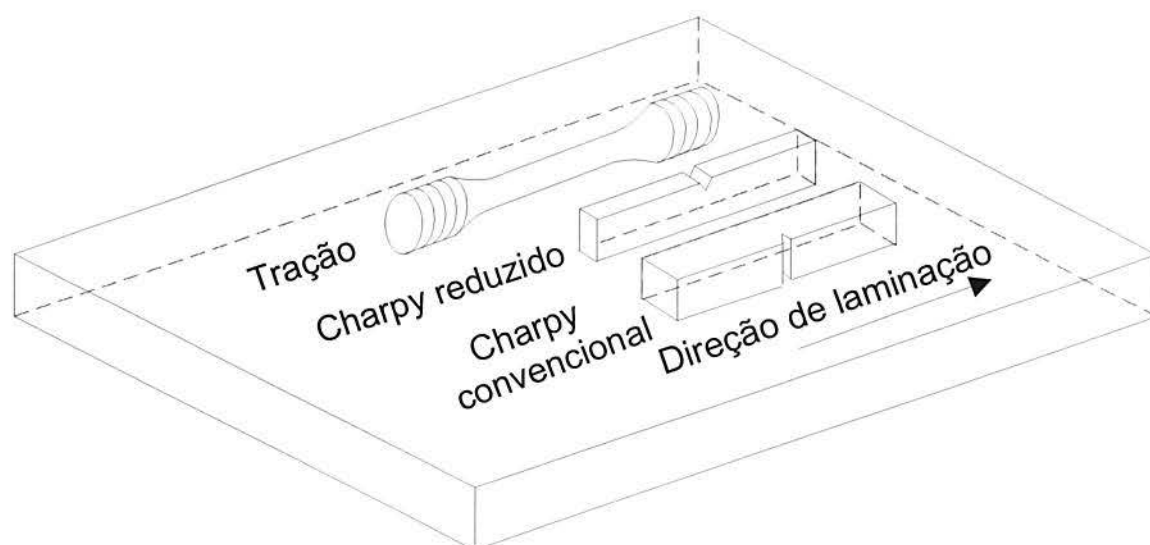


Figura 3.6 Orientação dos corpos de prova em relação a direção de laminação.

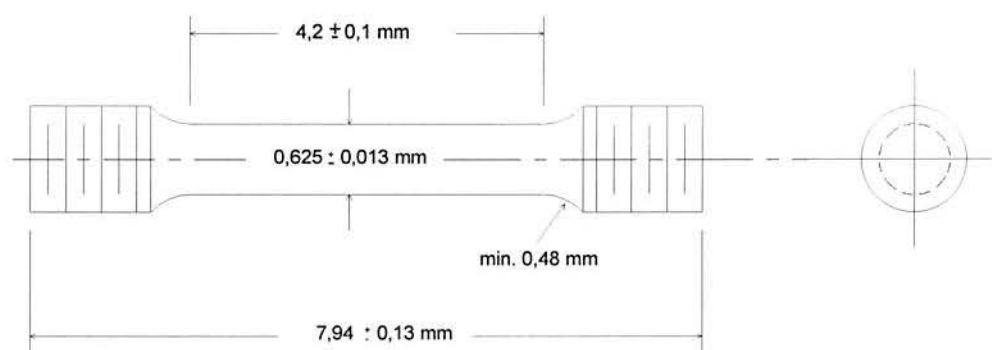


Figura 3.7 Geometria dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração.

junto ao entalhe, assegurando um mesmo estados de tensões nas regiões analisadas e uma melhor comparação entre as superfícies de fratura dos diferentes materiais.

O MEV também foi utilizado na caracterização morfológica dos carbonetos presentes na matriz. Um polimento e ataque profundo em solução de Nital 5% por 3 minutos foi suficiente para a dissolução da matriz metálica e exposição dos carbonetos.

3.5.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Os precipitados em contornos de grão foram analisados em um microscópio eletrônico de transmissão (MET) Philips modelo EM400, operando a 120kV, através da técnica de réplica de carbono.

As réplicas de carbono foram preparadas utilizando a técnica de estágio único, onde uma camada de carbono puro é depositada sobre a superfície de fratura por evaporação e, após, extraída no intuito de replicar a superfície de fratura e retirar precipitados. Uma vez depositado o carbono, quadrados com aproximadamente 3mm de lado foram riscados na superfície depositada buscando facilitar a remoção da camada de carbono nas subseqüentes etapas do processo. Uma vez riscadas as amostras foram imersas em uma célula eletrolítica, utilizando Nital 5% como eletrólito para quimicamente dissolver a matriz metálica. Após a solução ácida ter dissolvido a matriz, bolhas de hidrogênio geradas durante o processo eletrolítico foram utilizadas para ajudar na separação entre réplica e amostra. Uma vez separadas as réplicas foram transferidas para um outro recipiente, contendo apenas metanol, sendo então “pescadas” utilizando-se discos de cobre com malha de 200 μm . Uma vez posicionadas no disco e secas as amostras estavam prontas para a análise no MET.

3.5.4 Espectroscopia de Elétrons Auger

A espectroscopia eletrons Auger para analisar a composição química, presente na superfície de fratura, responsável pela diminuição na tenacidade. Foi utilizado um equipamento Perkin-Elmer Phi que não permitia o rompimento de amostras dentro da câmara de alto vácuo resultando na contaminação da superfície de fratura. Buscando minimizar esta contaminação as amostras foram rompidas momentos antes da introdução na câmara de análise.

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Efeitos da Temperatura de Austenitização nos Aços Martensíticos

Esta seção apresenta os resultados encontrados no estudo da influência da temperatura de austenitização, e conseqüente modificações microestruturais, na severidade do fenômeno da fragilidade à têmpera em aços martensíticos.

4.1.1 Modificações Microestruturais

As modificações microestruturais observadas são uma função das diferentes temperaturas de austenitização e revenido utilizadas neste estudo. Micrografias apresentando os efeitos do teor de fósforo, temperatura de austenitização e revenido sobre a microestrutura são apresentadas nas figuras 4.1 e 4.2 para amostras austenitizadas, respectivamente, a 830 e 1100 °C. Cada figura apresenta a microestrutura de amostras de alto e baixo fósforo como temperadas e como temperadas e revenidas por uma hora a 500 °C. Todas amostras apresentaram microestrutura martensítica, que foram essencialmente independentes do teor de fósforo mas dependentes da temperatura de austenitização. Com o aumento na temperatura de austenitização, figura 4.2, há um significativo aumento no tamanho dos pacotes das ripas de martensita acompanhando um correspondente aumento no tamanho de grão austenítico.

A figura 4.3 apresenta um gráfico do tamanho de grão austenítico prévio contra a temperatura de austenitização. Ambos os aços apresentaram um comportamento similar, com um crescimento de grão moderado até a temperatura de austenitização de 1000 °C. Para o tratamento a 1100 °C, um crescimento de grão diferenciado foi observado, com o aço de baixo P apresentando um tamanho de grão austenítico três vezes maior que o de alto P.

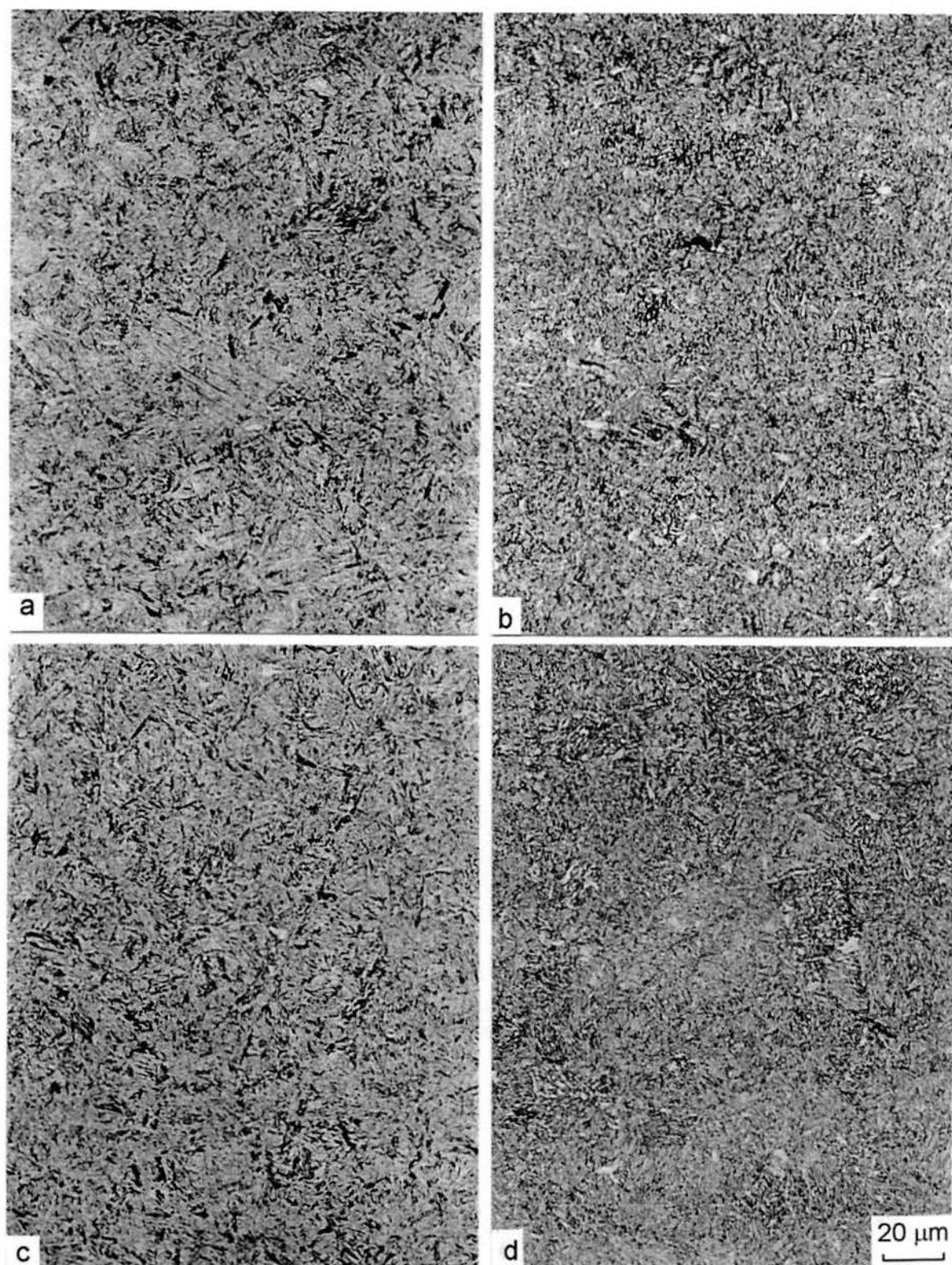


Figura 4.1 Microestrutura do aço SAE 5160 de alto e baixo fósforo austenitizado a 830 °C. (a) e (c) Martensita não revenida; (b) e (d) martensita revenida a 500 °C. (a) e (b) são para o aço de alto fósforo e (c) e (d) para o de baixo fósforo. Microscopia Óptica, ataque Nital 2%.

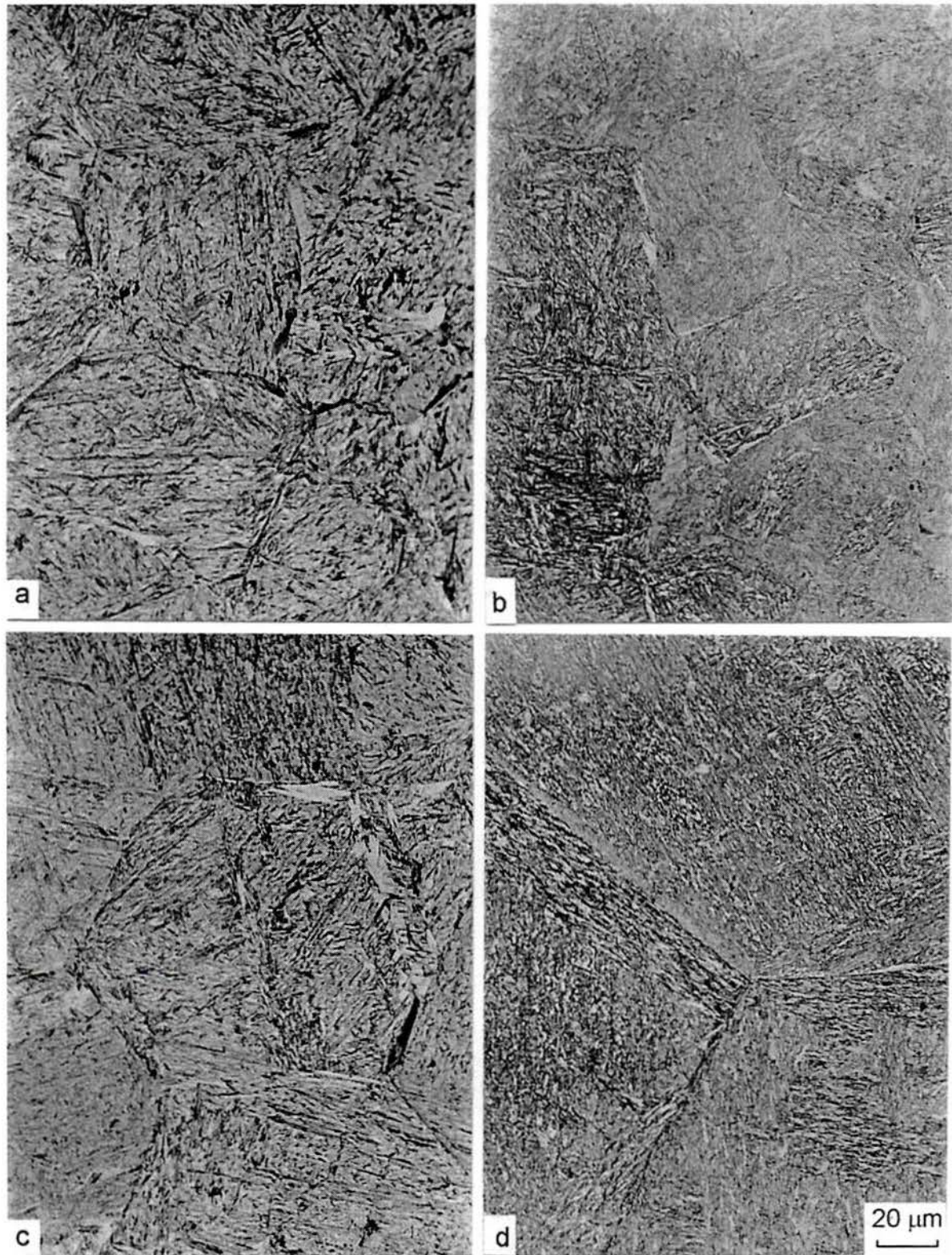


Figura 4.2 Microestrutura do aço SAE 5160 de alto e baixo fósforo austenitizado a 1100 °C. (a) e (c) Martensita não revenida; (b) e (d) martensita revenida a 500 °C. (a) e (b) são para o aço de alto fósforo e (c) e (d) para o de baixo fósforo. Microscopia Óptica, ataque Nital 2%.

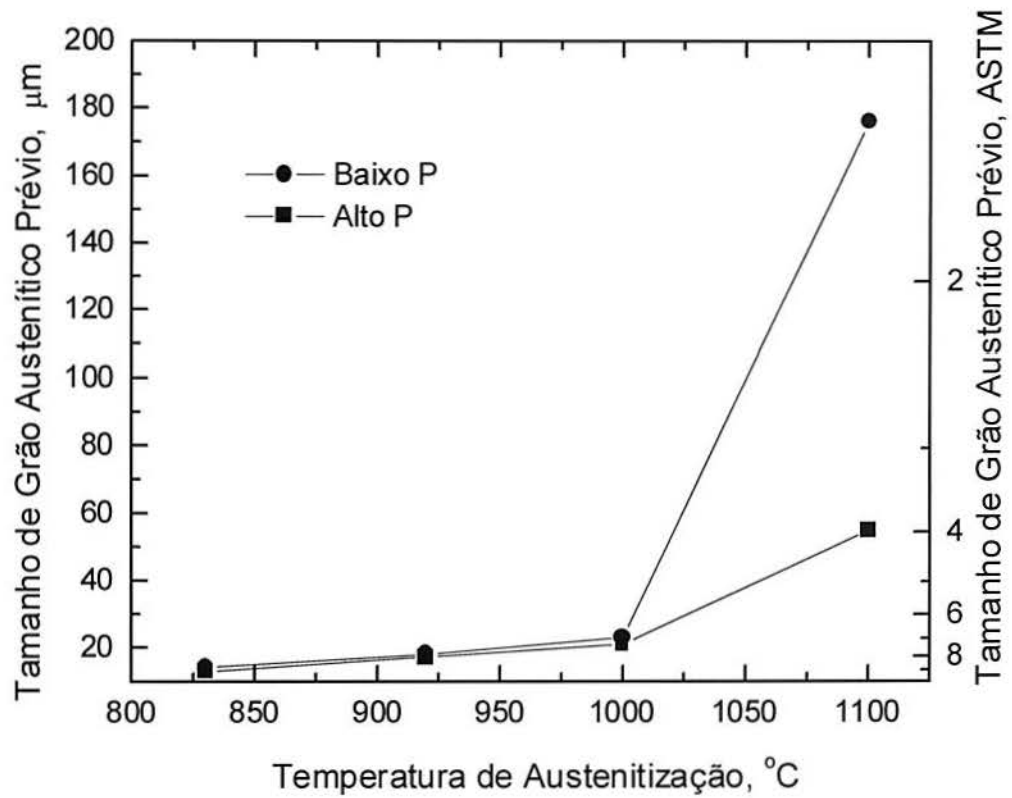


Figura 4.3 Tamanho de grão austenítico contra a temperatura de austenitização para os aços de baixo e alto fósforo.

Diferenças nas características de crescimento de grão estão associadas a diferenças na fração volumétrica de precipitados presentes nos contornos de grão nos dois aços nesta temperatura de austenitização. O crescimento de grão para o aço de alto P, que contém 0,037 % em peso de Al em comparação a 0,027 % em peso para o aço de baixo P, pode ter sido retardado pelo maior quantidade de precipitados de AlN nos contornos de grão (143, 154) e pela precipitação de carbonetos nos contornos de grão, que seria facilitada pelo maior teor de fósforo (84, 31). A maior fração volumétrica de precipitados de AlN presente no aço de alto fósforo pode estar relacionada ao maior teor de alumínio presente neste material, conforme apresentado na figura 4.4. Esta figura apresenta um cálculo do efeito do teor de alumínio na temperatura de dissolução para diferentes níveis de nitrogênio. A temperatura calculada para a completa dissolução dos precipitados de AlN do aço de alto P foi de 1184 °C e de 1133 °C para o aço de baixo P. Esta proximidade entre a temperatura de completa dissolução e a temperatura de austenitização para o aço de baixo P resulta numa diminuição na efetividade dos precipitados de AlN no controle do tamanho do crescimento de grão.

Ensaio de dureza Rockwell C foram realizados em todas as amostras. Dados de dureza como uma função da temperatura de austenitização para os austenitizados entre 830 e 1100 °C são apresentados na figura 4.5. Cada ponto nesta figura representa a média de três ensaios de dureza. Para cada temperatura de austenitização, os resultados de dureza mostraram-se essencialmente independentes do teor de fósforo para temperaturas de revenido abaixo de 500 °C. Quando revenidos a 500 °C, amostras de alto fósforo apresentaram uma dureza ligeiramente superior as amostras de baixo P. Estes resultados estão de acordo com os encontrados por James (95) que mostrou que o fósforo retarda a queda de dureza dos aços martensíticos observado durante o revenido. Para cada aço, uma maior dureza foi observada para amostras austenitizadas a 830 °C, com resultados de dureza similares para amostras austenitizadas a 920, 1000 e 1100 °C. Com o aumento na temperatura de revenido a dureza diminuiu de como temperado, entre 63 e 64 HRC para entre 40 e 48 HRC para amostras revenidas a 500 °C.

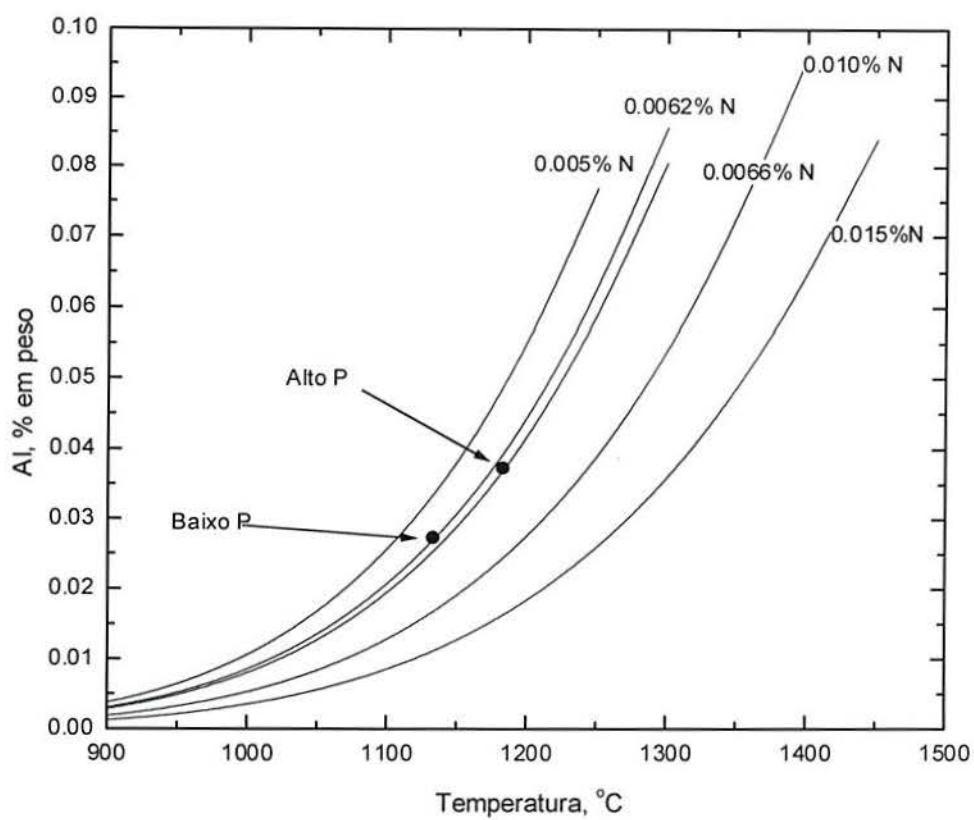


Figura 4.4 Efeito do teor de alumínio na temperatura de completa dissolução do AlN para diferentes níveis de nitrogênio como calculado pela equação [2.9]. A temperatura calculada para completa dissolução de AlN para o aço de alto fósforo foi 1184 °C, para o aço de baixo fósforo esta temperatura foi de 1133 °C.

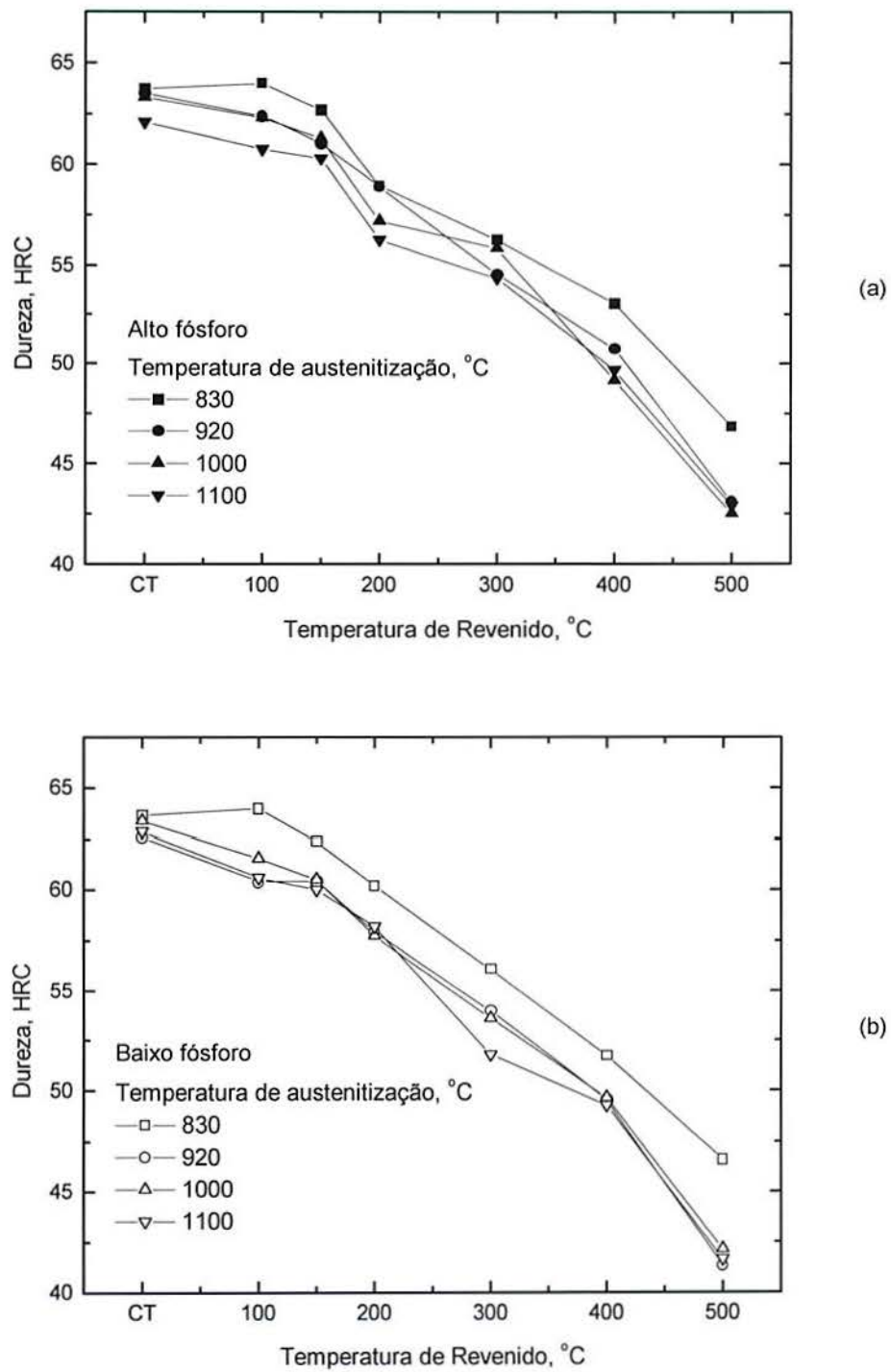


Figura 4.5 Dureza vs. temperatura de revenido para os aços SAE 5160 de baixo e alto fósforo austenitizados entre 830 e 1100 °C, temperados em óleo e revenido por uma hora a temperatura indicada. (a) Aço com alto fósforo, (b) aço com baixo fósforo.

4.1.2 Ensaio de Impacto Charpy

Ensaio de impacto Charpy foram realizados em corpos de prova submetidos a diferentes temperaturas de austenitização e revenido. A figura 4.6 apresenta a energia absorvida em função da temperatura de revenido para ambos os aços experimentais em função da temperatura de austenitização. Mesmo com a evidente fragilização da martensita revenida (FMR), isto é a aparente diminuição a 300 °C, a energia absorvida para o aço de baixo P é maior do que a observada no aço de alto P para todas as condições de tratamento térmico. Este comportamento é observado mesmo para a condição de austenitização a 1100 °C onde o tamanho de grão austenítico para o material de baixo P é três vezes maior que o observado para o material de alto P.

O efeito do tamanho de grão austenítico prévio na tenacidade ao impacto também é observado através da comparação entre as diferentes temperaturas de austenitização. O aumento na temperatura de austenitização, e conseqüente crescimento de grão, resultou em uma diminuição na energia absorvida ao impacto para o aço de baixo P em todas as condições de revenido. Para o aço de alto P, a influência da temperatura de austenitização/tamanho de grão na energia absorvida ao impacto é somente notada para temperaturas de revenido acima de 400 °C. Mesmo para temperaturas de revenido acima de 400 °C, uma diferença marcante na energia absorvida ao impacto é observada somente entre amostras austenitizadas a altas e baixas temperaturas, isto é, entre 1100 e 830 °C. Para o aço de alto P, amostras com tamanho de grão austenítico ASTM entre 7 e 9 apresentaram uma mesma energia absorvida ao impacto para todas as condições de revenido.

4.1.3 Caracterização das Superfícies de Fratura

As superfícies de fratura de amostras de ensaio de impacto Charpy rompidas a temperatura ambiente foram analisadas considerando o teor de fósforo e ciclo de tratamento térmico. As figuras 4.7 a 4.11 apresentam uma série de fractografias de amostras Charpy utilizadas para obtenção da figura 4.6. Nas figuras 4.7 a 4.11, fractografias (a) a (d) são para amostras de baixo P, e fractografias de (e) a (h) são para amostras de alto P. Nestas figuras, superfícies de fratura de amostras austenitizadas a 830, 920, 1000 e 1100 °C são apresentadas.

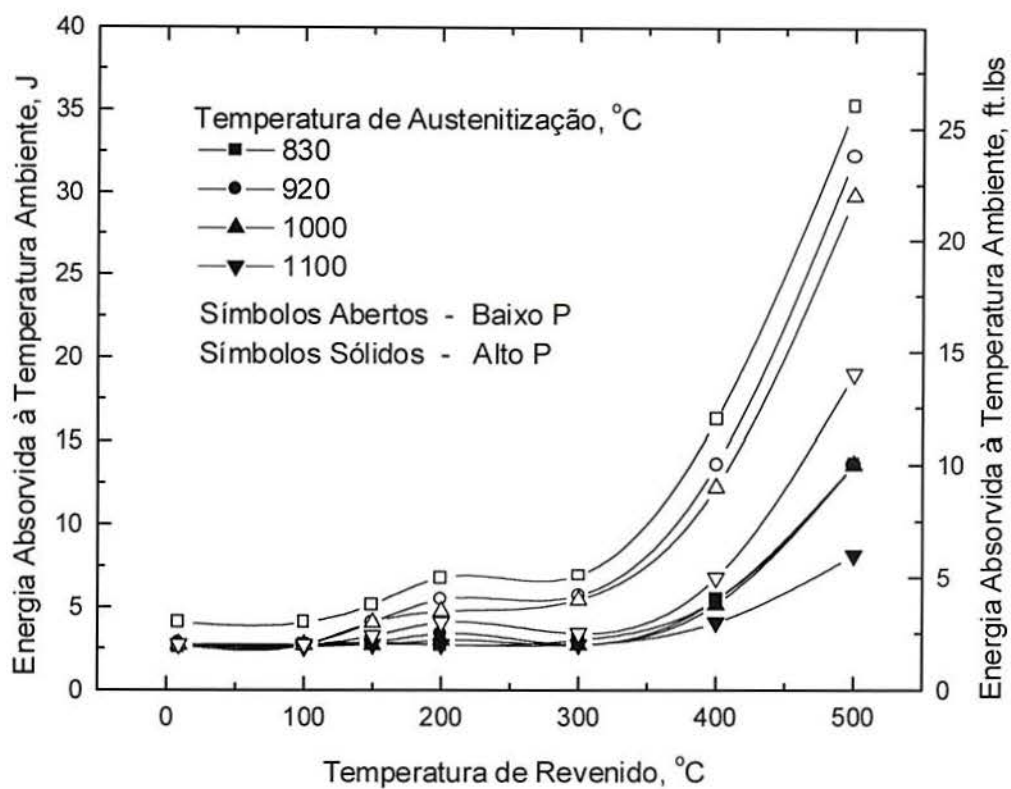


Figura 4.6 Energia absorvida ao impacto a temperatura ambiente pela temperatura de revenido para os aços SAE 5160 austenitizados entre 830 e 1100 °C, temperados em óleo e revenidos por uma hora a temperatura indicada.

A figura 4.7 apresenta a superfície de fratura de ambos materiais austenitizados a diferentes temperaturas na condição de como temperado. Como apresentado na figura 4.7, para as três temperaturas de austenitização mais baixas (830, 920, 1000 °C), o material de baixo P apresenta uma superfície de fratura predominantemente transgranular com algumas facetas de fratura intergranular presentes, (figuras 4.7a a 4.7c). Para amostras austenitizadas a 1100 °C, o modo de fratura passa a ser predominantemente intergranular com algumas regiões onde a fratura transgranular é observada.

Para amostras de alto P, o modo de fratura intergranular é observado para todas as temperaturas de austenitização. Um aumento na porcentagem de superfície de fratura intergranular é observada com o aumento na temperatura de austenitização em ambos aços analisados. Os efeitos da temperatura de revenido são observados nas figuras 4.8 a 4.11. Com o aumento na temperatura de revenido, ou do teor de fósforo, os efeitos da temperatura de austenitização são similares aos observados em amostras na condição de como temperadas. A comparação entre as figuras 4.9 e 4.10 demonstra os efeitos do fenômeno de fragilidade da martensita revenida evidenciado pelo aumento na fração de fratura intergranular o que levou a diminuição na tenacidade para o revenido a 300 °C notada na figura 4.6 para o aço de baixo P. Um aumento na porcentagem de fratura intergranular entre o material temperado a 200 e 300 °C é notado especialmente para amostras austenitizadas a temperaturas mais baixas, figuras 4.9a e 4.9b e figuras 4.10a e 4.10b.

A figura 4.11 apresenta a superfície de fratura de amostras de impacto Charpy revenidas a 500 °C. Como pode ser observado nesta figura, o modo de fratura de quase-clivagem predomina para amostras de baixo P para todas as temperaturas de austenitização. Para o material de alto P, a fratura intergranular ainda é observada. Esta diferença no modo de propagação de fratura pode ser responsável pela maior energia absorvida ao impacto em amostras de baixo P.

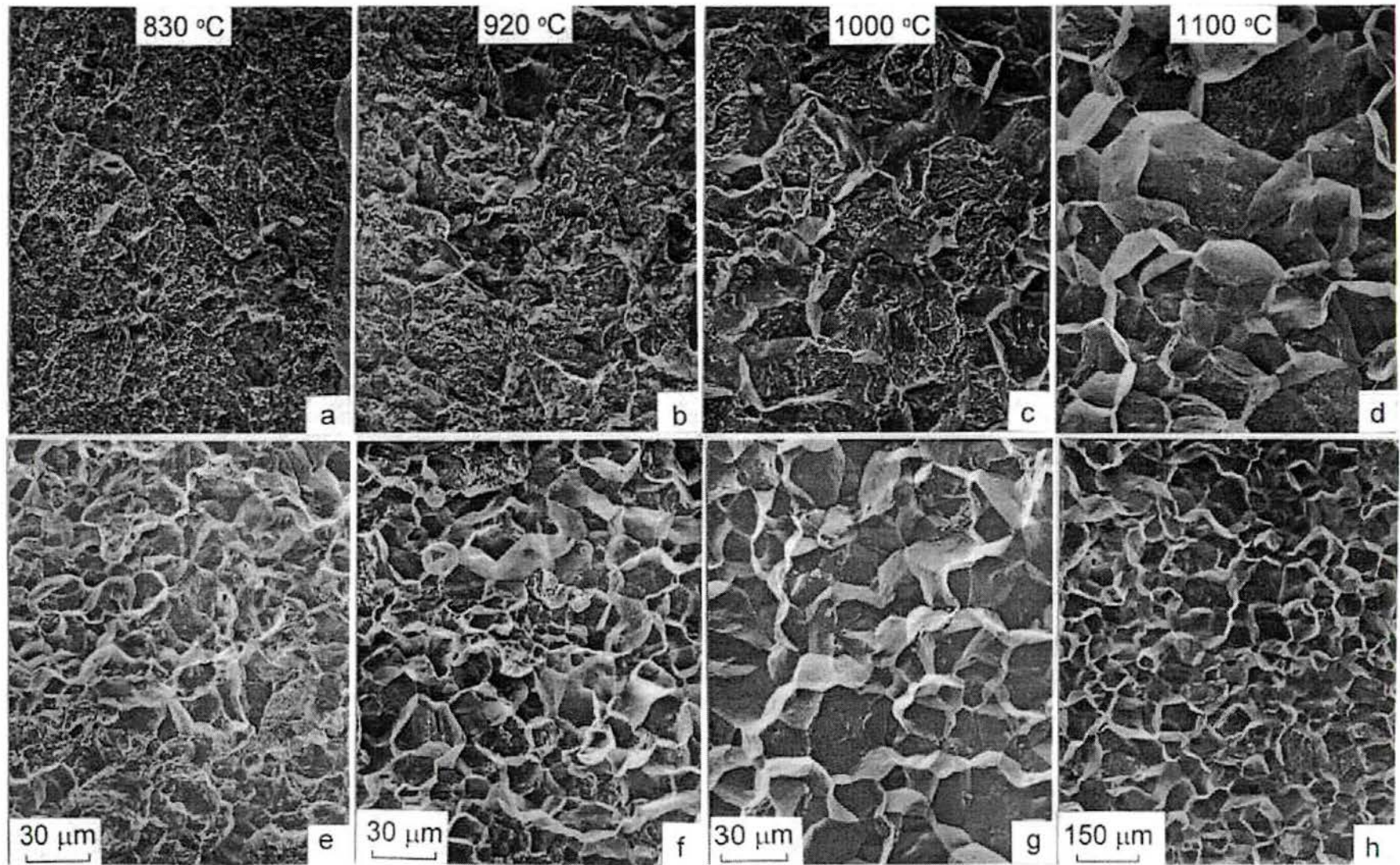


Figura 4.7 Superfície de fratura para o aço martensítico SAE 5160. Como temperado a partir de diferentes temperaturas de austenitização. (a) a (d) são para o aço de baixo P, (e) para (h) são para o aço de alto P. (a) e (e) 830 °C, (b) e (f) 920 °C, (c) e (g) 1000 °C, e (d) e (h) 1100 °C. Note que figuras (d) e (h) estão com uma diferente magnificação. Micrografias MEV.

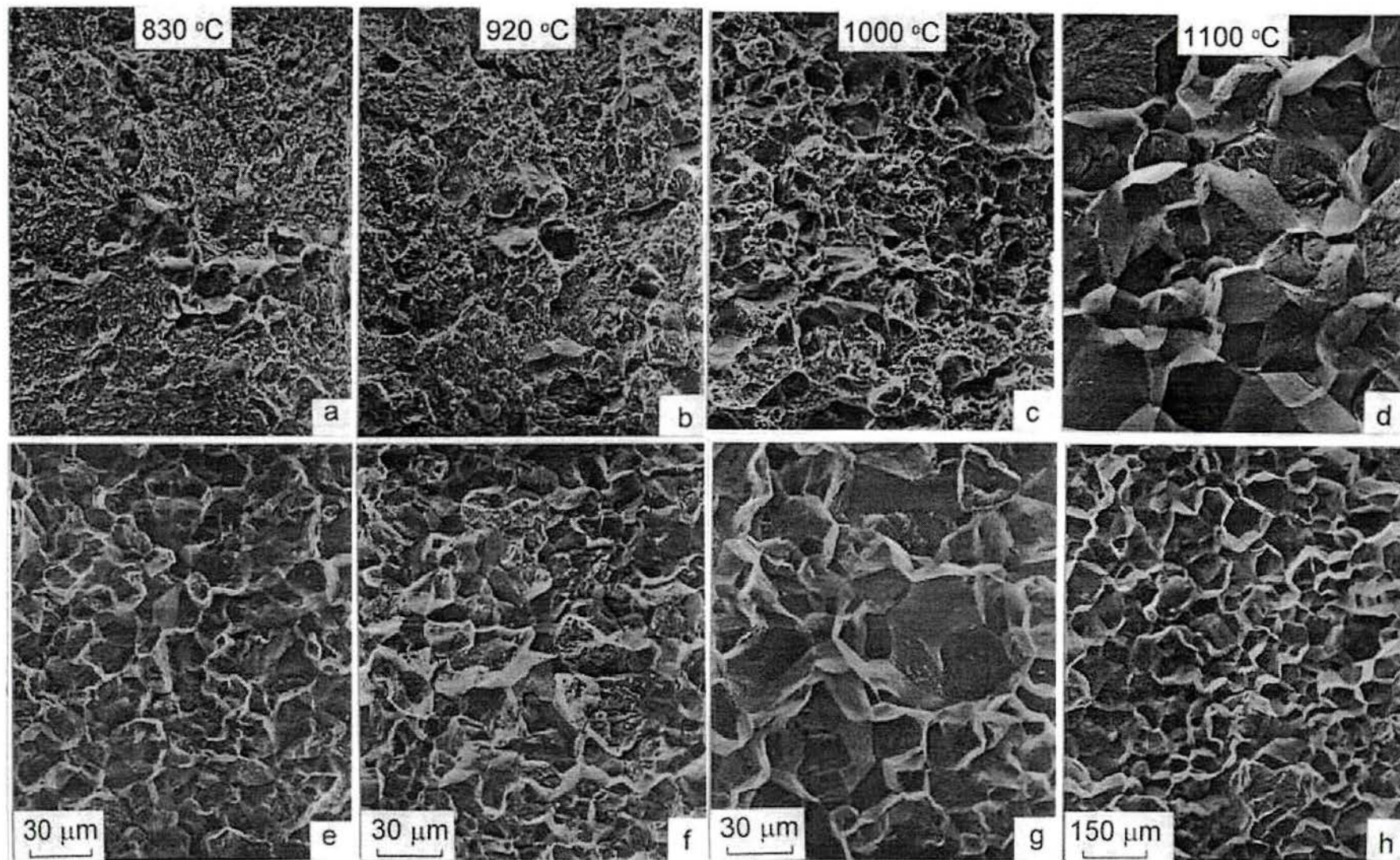


Figura 4.8 Superfície de fratura para o aço martensítico SAE 5160. Temperado a partir de diferentes temperaturas de austenitização e revenidos a 100 °C. (a) a (d) são para o aço de baixo P, (e) para (h) são para o aço de alto P. (a) e (e) 830 °C, (b) e (f) 920 °C, (c) e (g) 1000 °C, e (d) e (h) 1100 °C. Note que as figuras (d) e (h) estão com uma diferente magnificação. Micrografias MEV.

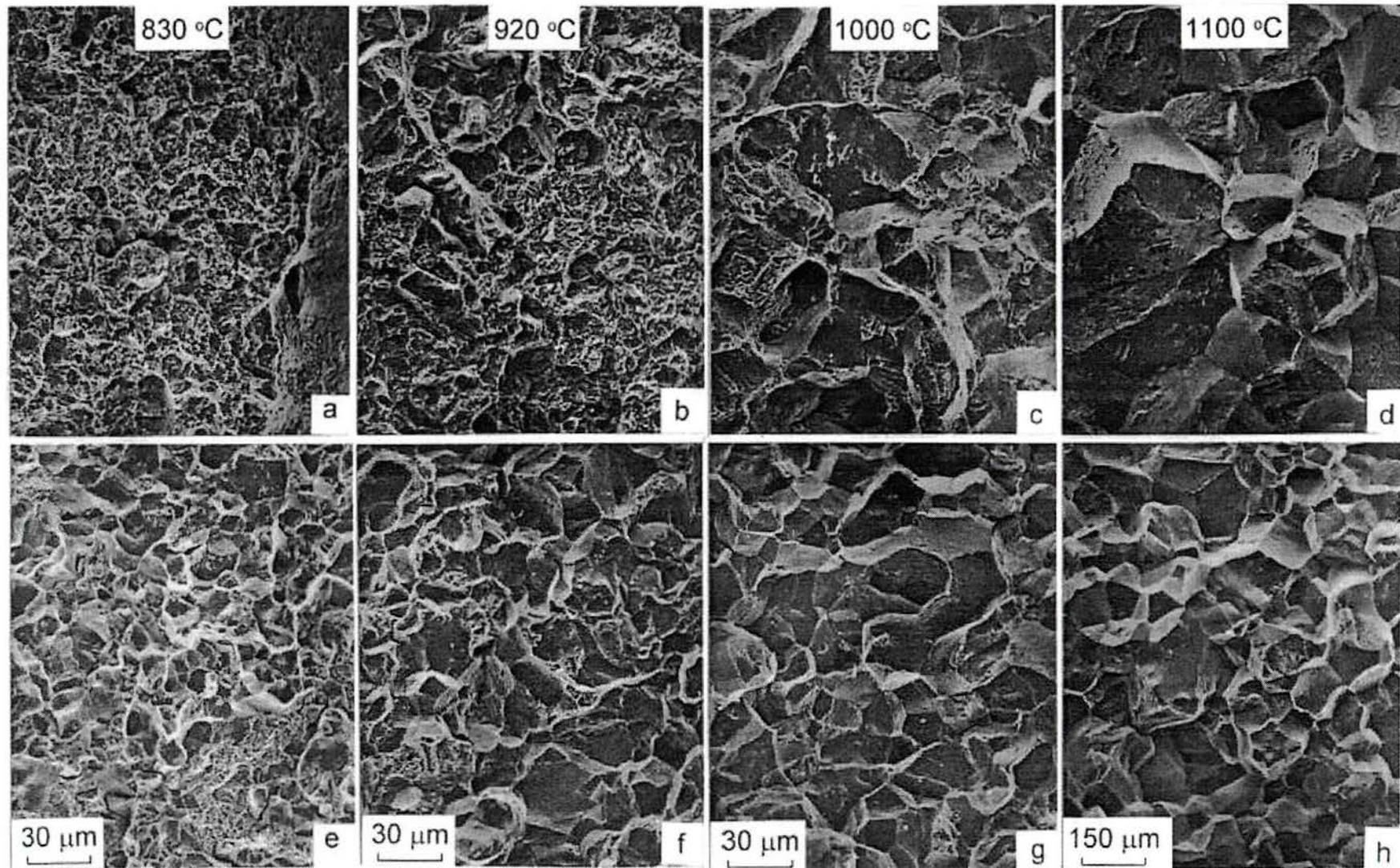


Figura 4.9 Superfície de fratura para o aço martensítico SAE 5160. Temperado a partir de diferentes temperaturas de austenitização e revenidos a 200 °C. (a) a (d) são para o aço de baixo P, (e) para (h) são para o aço de alto P. (a) e (e) 830 °C, (b) e (f) 920 °C, (c) e (g) 1000 °C, e (d) e (h) 1100 °C. Note que as figuras (d) e (h) estão com uma diferente magnificação. Micrografias MEV.

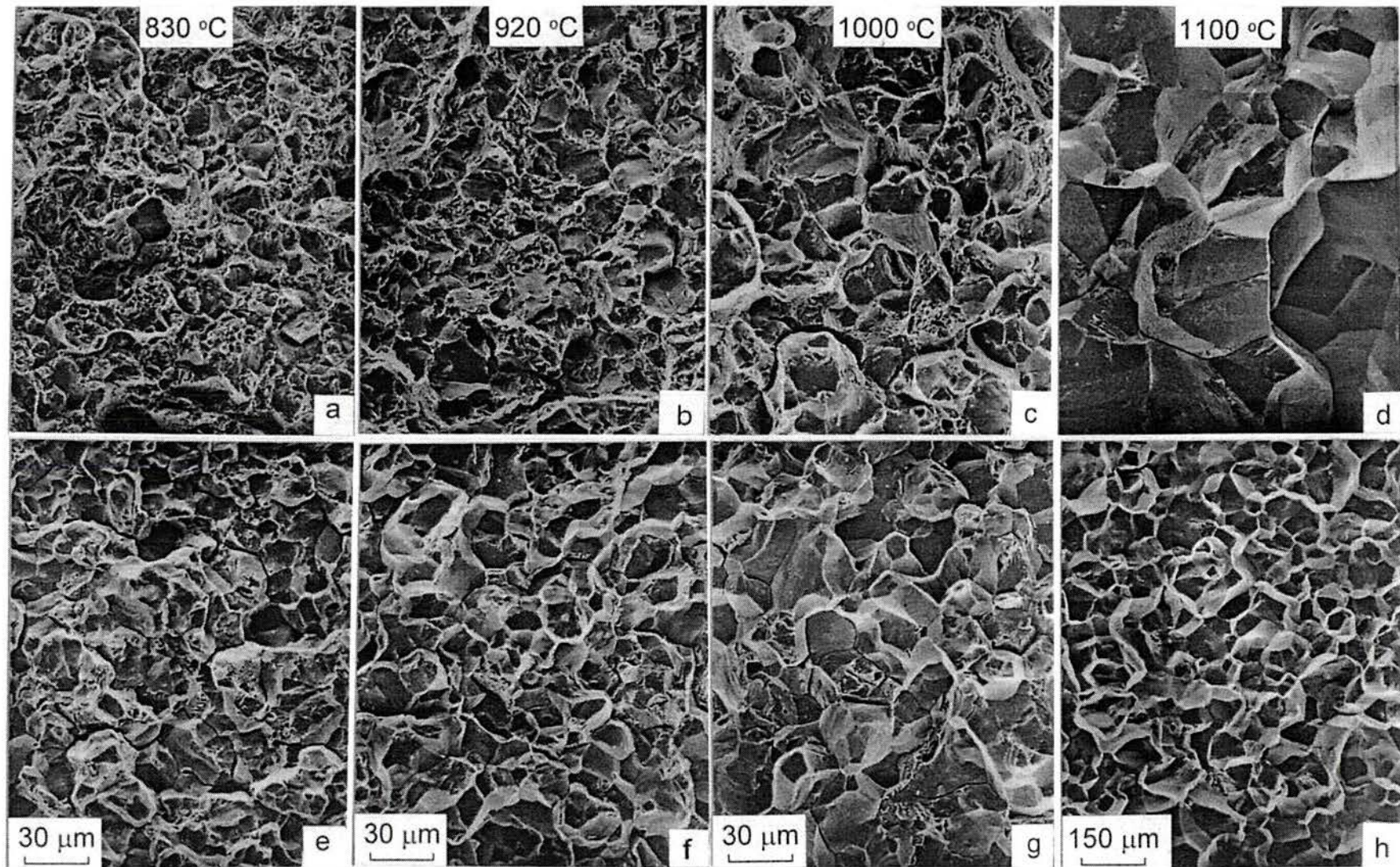


Figura 4.10 Superfície de fratura para o aço martensítico SAE 5160. Temperado a partir de diferentes temperaturas de austenitização e revenidos a 300 °C. (a) a (d) são para o aço de baixo P, (e) para (h) são para o aço de alto P. (a) e (e) 830 °C, (b) e (f) 920 °C, (c) e (g) 1000 °C, e (d) e (h) 1100 °C. Note que as figuras (d) e (h) estão com uma diferente magnificação. Micrografias MEV.

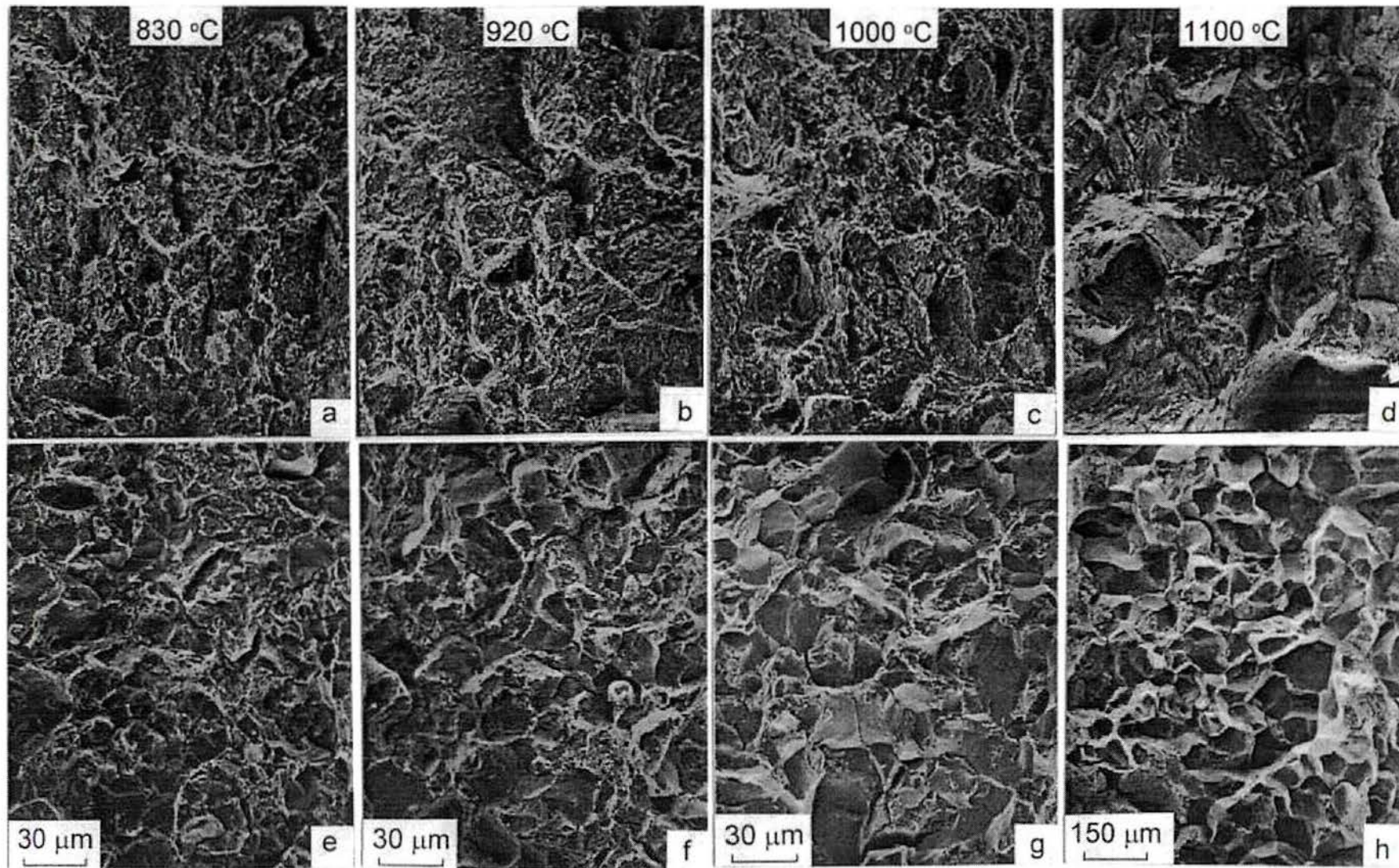


Figura 4.11 Superfície de fratura para o aço martensítico SAE 5160. Temperado a partir de diferentes temperaturas de austenitização e revenidos a 500 °C. (a) a (d) são para o aço de baixo P, (e) para (h) são para o aço de alto P. (a) e (e) 830 °C, (b) e (f) 920 °C, (c) e (g) 1000 °C, e (d) e (h) 1100 °C. Note que as figuras (d) e (h) estão com uma diferente magnificação. Micrografias MEV.

4.1.4 Ensaio de Tração

Ensaio de tração uniaxial realizados a temperatura ambiente foram conduzidos nos aços experimentais na condição de como temperado a uma taxa de deformação de $0,005 \text{ s}^{-1}$. Os ensaios de tração foram realizados para comparar o modo de fratura observado em um ensaio com uma baixa taxa de deformação com os resultados obtidos nos ensaios Charpy, que apresentam alta taxa de deformação. Três ensaios foram realizados para cada material. Em todas as amostras testadas a fratura foi observada antes que a tensão máxima esperada fosse alcançada, conforme ilustrado na figura 4.12, que apresenta curvas representativas para amostras de alto e baixo fósforo. Para amostras de baixo fósforo a fratura ocorreu a uma tensão verdadeira média de 1230 MPa, enquanto que para amostras de alto P a fratura ocorreu a uma tensão verdadeira média de apenas 724 MPa. Para o aço de alto P, a fratura à tração ocorreu sem evidência de deformação plástica. A caracterização da superfície de fratura indicou sítios de iniciação intergranular em ambos materiais, com uma maior porcentagem de fratura intergranular observada em amostras de alto P.

4.2 Aços Austemperados

Esta seção apresenta os resultados de uma série de ensaios de impacto realizados em aços experimentais bainíticos e compara estes resultados com os obtidos previamente para os aços com microestrutura martensítica.

4.2.1 Microestruturas de Transformação Isotérmica

Foram analisadas as microestruturas de transformação isotérmica obtidas através do tratamento de austêmpera a 270 e 315 °C. A figura 4.13 apresenta uma microestrutura representativa do tratamento de austêmpera a 270 °C. Para este tratamento ambos aços de alto e baixo P, apresentaram uma microestrutura de bainita inferior com uma dureza de 54 e 53,5 HRC, respectivamente. As microestruturas resultante do tratamento de austêmpera a 315 °C para os aços de alto e baixo P são apresentadas nas figuras 4.14a e 4.14b, respectivamente. A temperatura de austêmpera mais alta resultou em uma dureza de 48 HRC para o aço baixo P e 49 HRC para o aço de alto P. Assim como em amostras martensíticas a microestrutura resultante do tratamento de austêmpera é essencialmente independente do teor de P.

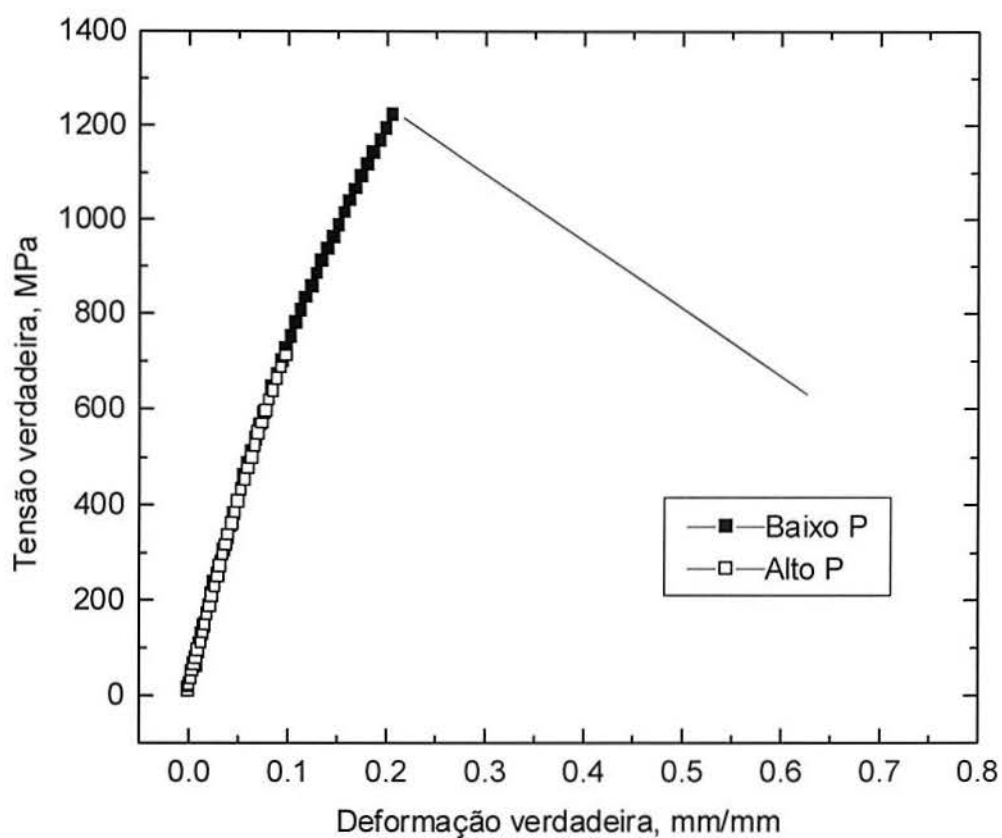


Figura 4.12 Comportamento à tração em temperatura ambiente para os aços experimentais na condição de como temperado para uma taxa de deformação de $0,005 \text{ s}^{-1}$. Foi constatado que falhas prematuras eram decorrentes de iniciação de fratura intergranular em ambos materiais.

4.2.2 Ensaio de Impacto Charpy

Ensaio de impacto Charpy a temperatura ambiente foram realizadas em amostras dos aços austemperados nas temperaturas de 270 e 315 °C. Como uma maneira de comparação, dados sobre energia absorvida ao impacto obtidos para os aços bainíticos foram plotados em conjuntos com os dados obtidos para os aços martensíticos contra a dureza das amostras. A figura 4.15 apresenta um gráfico da energia absorvida como uma função da dureza obtida nos diferentes tratamentos térmicos realizados no aço SAE 5160. Conforme esperado, uma diminuição na energia absorvida ao impacto com o aumento na dureza é observado para ambos materiais na condição de temperados e revenidos. A tenacidade aumenta com a diminuição na temperatura de austenitização. Para durezas mais elevadas, a tenacidade também aumenta com a diminuição da temperatura de austenitização para o aço de baixo P, mas independente da temperatura de austenitização para o aço de alto P. Os dados para amostras austemperadas, com microestrutura bainítica, indicam que a tenacidade se relaciona primeiramente com a dureza do material pois estes dados apresentam boa correlação com os dados obtidos para amostras martensíticas austenitizadas a baixas temperaturas, 830 e 920 °C.

4.2.3 Fractografia

Superfícies de fratura de amostras Charpy, rompidas a temperatura ambiente, de aços austemperados foram caracterizadas como uma função do teor de fósforo e tratamento térmico. A figura 4.16 apresenta a superfície de fratura obtida em um ensaio Charpy para o tratamento de austêmpera realizado a 270 °C. O aço de baixo P (figura 4.16b) apresenta um modo de fratura predominantemente de quase-clivagem, e o aço de alto P exibiu um fratura mista de quase-clivagem e intergranular. O aço de alto P com microestrutura bainítica apresentou um modo de fratura similar ao observado para amostras martensíticas de dureza equivalente. A figura 4.17 apresenta a superfície de fratura obtida para o tratamento de austêmpera a 315 °C para ambos aços. Para o aço de alto P, algumas regiões com fratura intergranular são observadas em contraste com o aço de baixo P, em que regiões de coalescência de microcavidades são observadas.

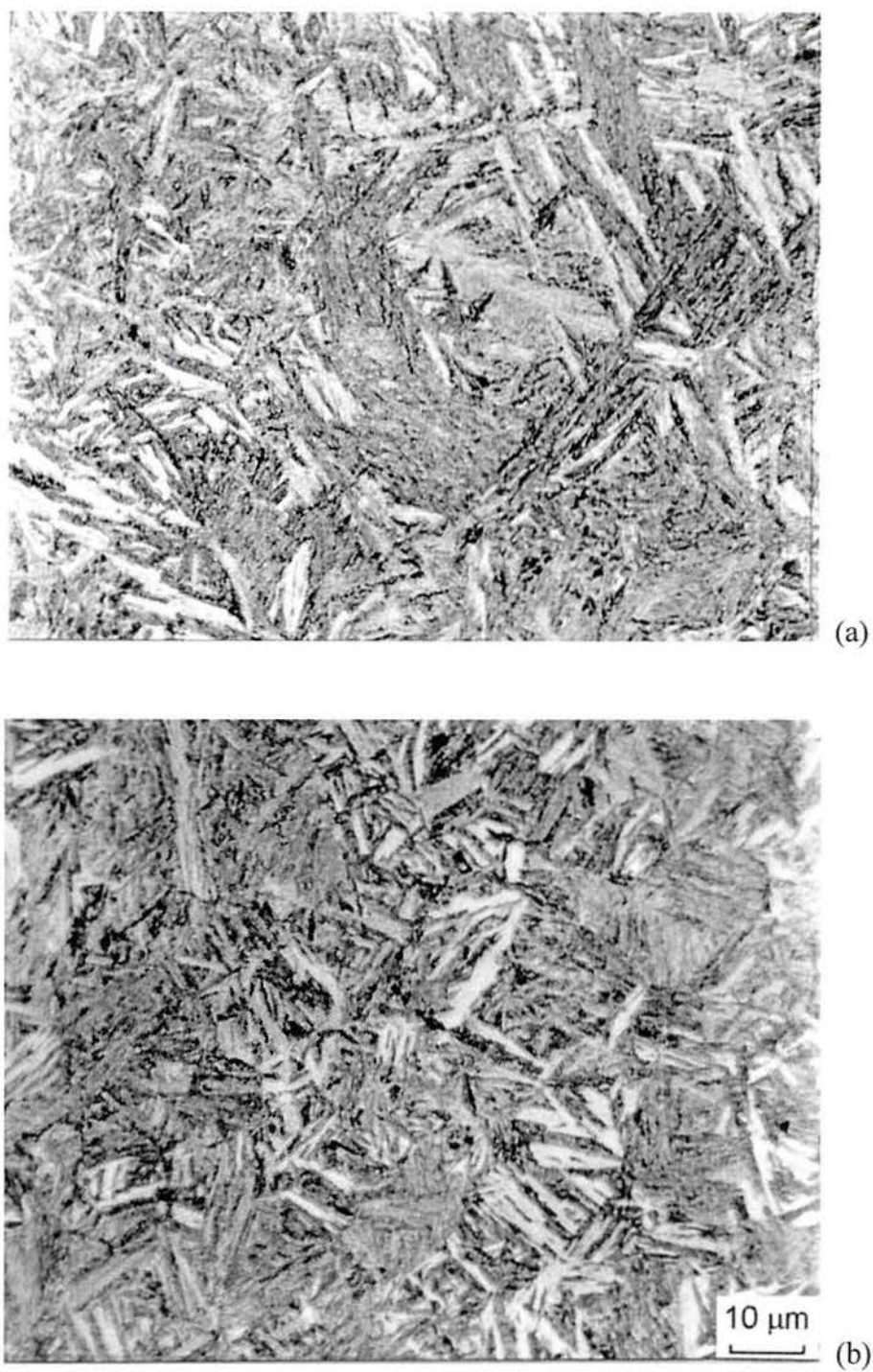


Figura 4.13 Microestruturas representativas do aço experimental SAE 5160 austenitizado a 845 °C por meia hora, temperado a 270 °C, mantido por uma hora a esta temperatura e resfriado ao ar. (a) Aço de alto P, (b) aço de baixo P. Micrografias ópticas, ataque Nital 2%.

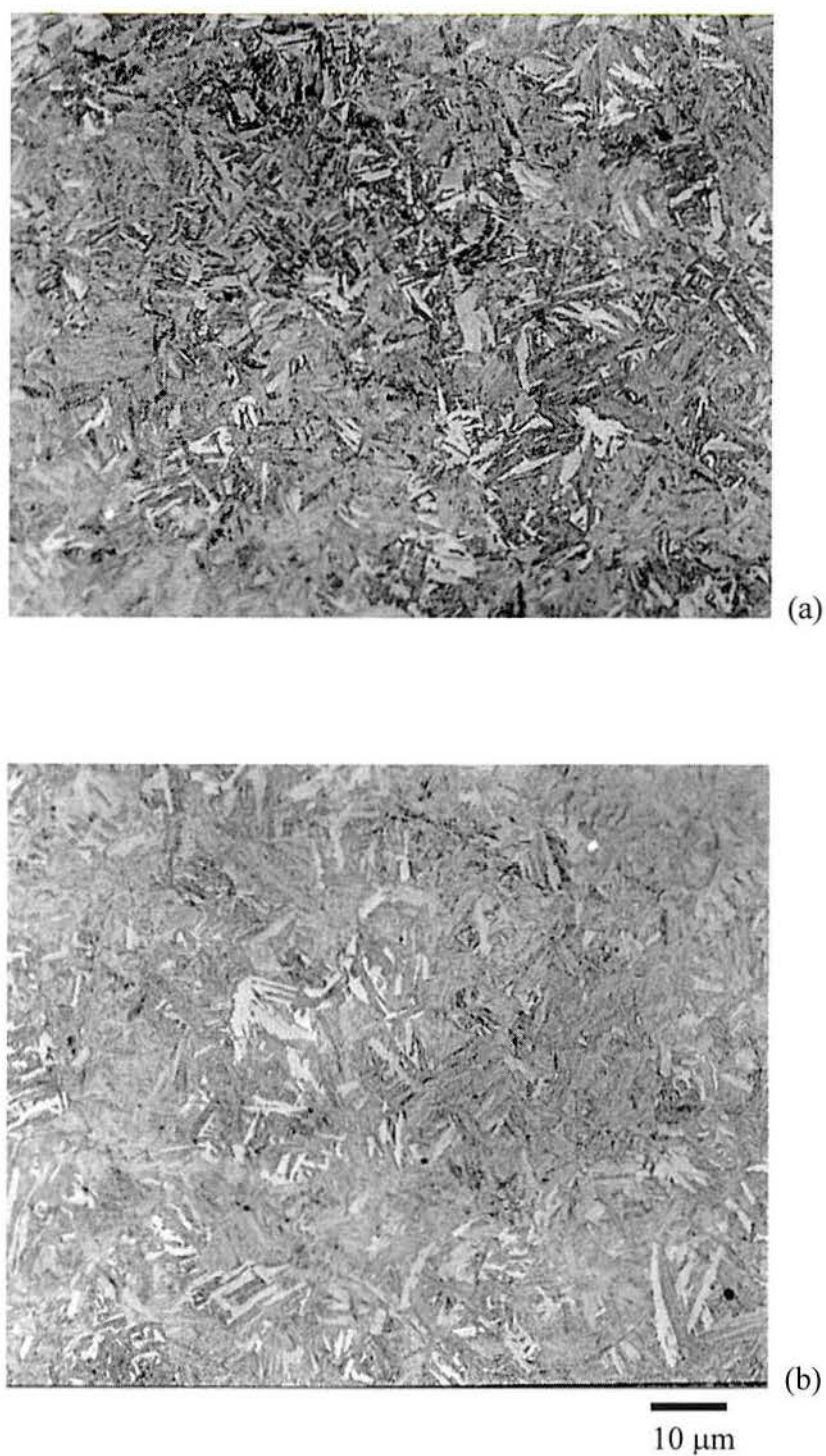


Figura 4.14 Microestruturas representativas do aço experimental SAE 5160 austenitizado a 845 °C por meia hora, temperado a 315 °C, mantido por uma hora a esta temperatura e resfriado ao ar. (a) Aço de alto P, (b) aço de baixo P. Micrografias ópticas, ataque Nital 2%.

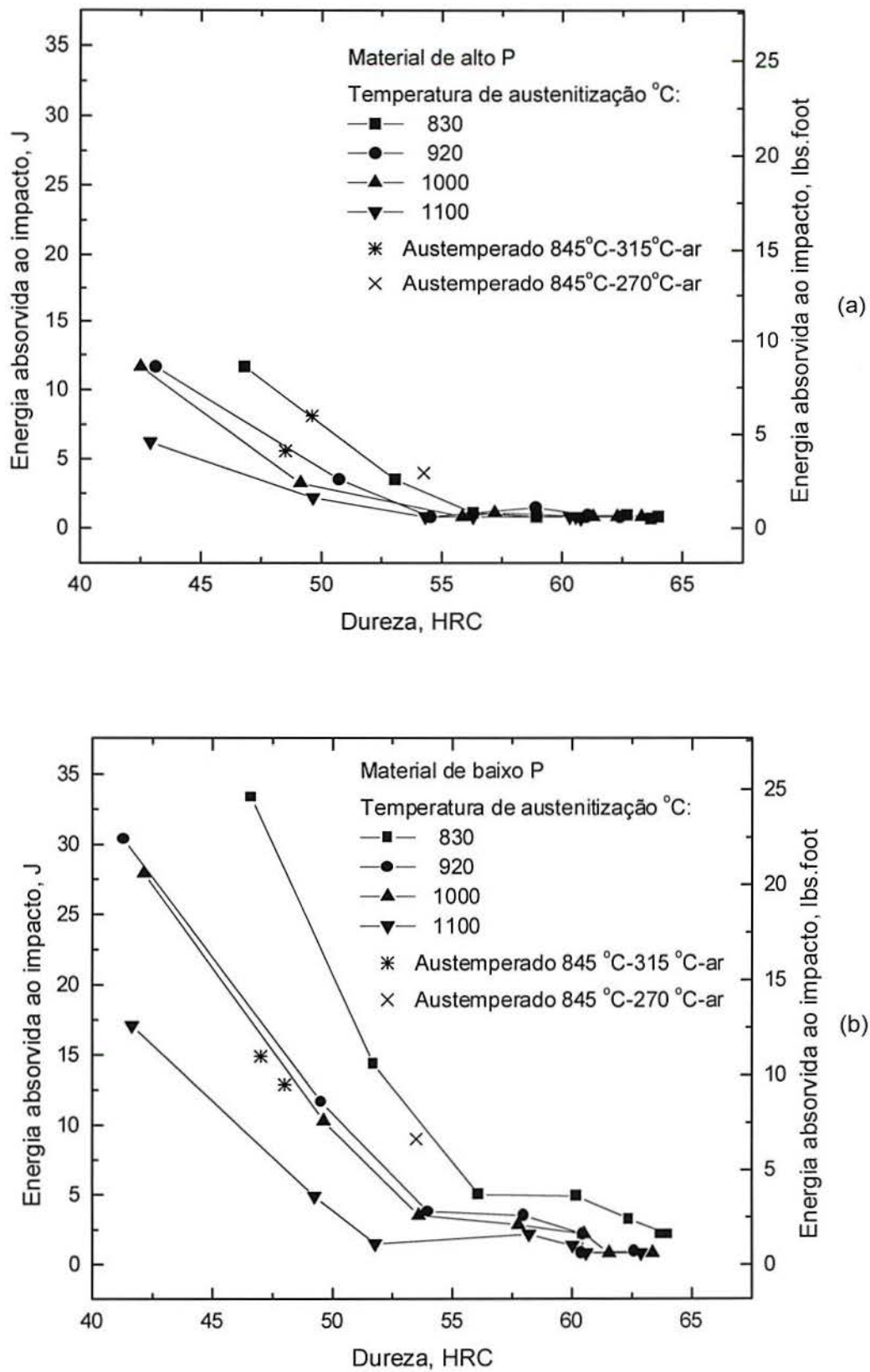


Figura 4.15 Energia absorvida em ensaio de impacto Charpy rompido a temperatura ambiente com uma função da dureza para o aço SAE 5160 para todas condições de tratamentos térmico. (a) Alto P, (b) baixo P.

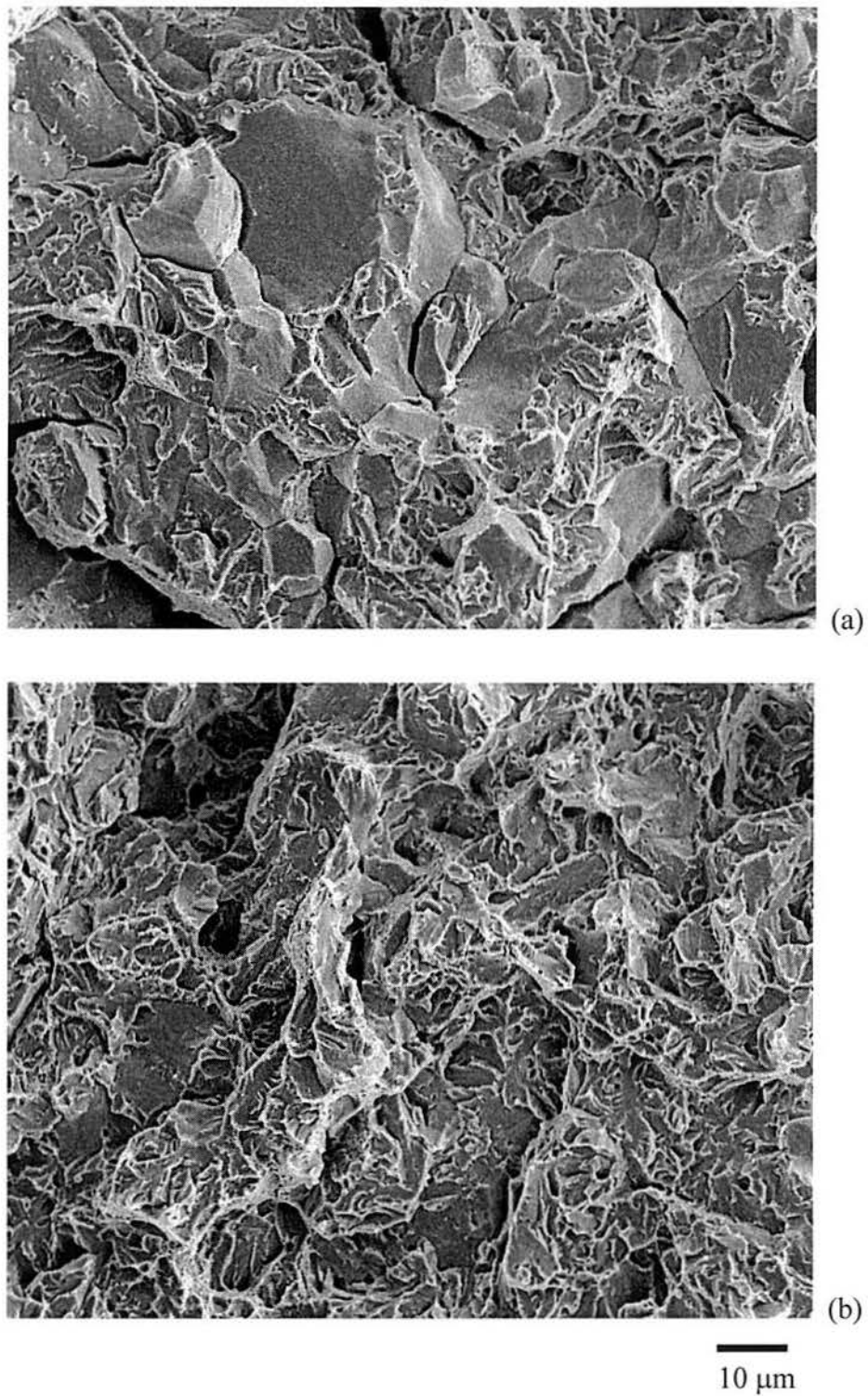


Figura 4.16 Superfície de fratura obtida em ensaio Charpy a temperatura ambiente para o aço SAE 5160 austemperado a 270 °C. (a) Alto P, (b) baixo P. Fractografias MEV.

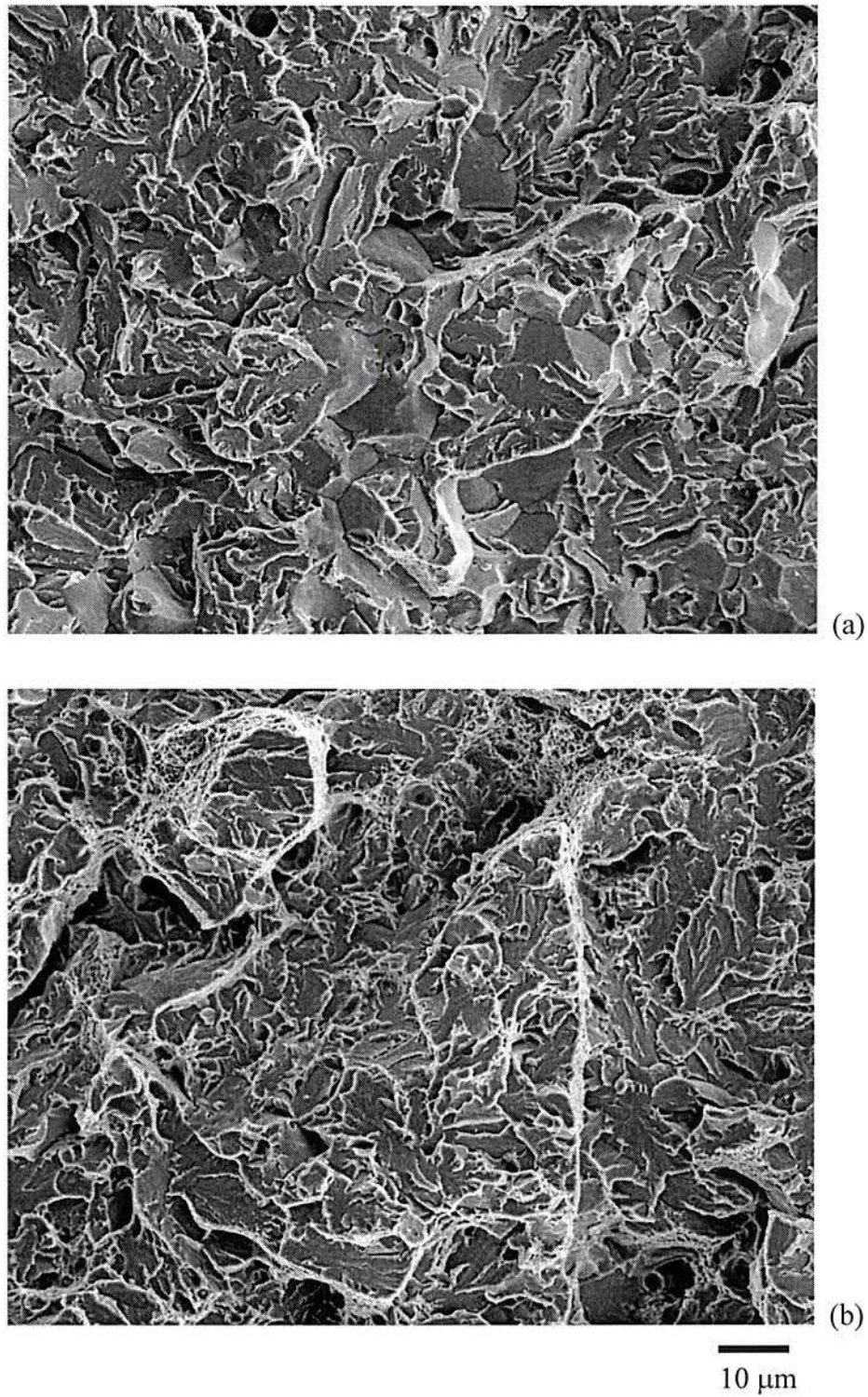


Figura 4.17 Superfície de fratura obtida em ensaio Charpy a temperatura ambiente para o aço SAE 5160 austemperado a 315 °C. (a) Alto P, (b) baixo P. Fractografias MEV.

4.3 Tratamentos Térmicos Especiais

Efeitos do tamanho de grão austenítico prévio e ciclos curtos de aquecimento e de permanência a temperatura de austenitização na porcentagem de fratura intergranular observadas em corpos de prova Charpy, processadas via a Gleeble 1500, são analisadas nesta seção.

4.3.1 Efeito do Tamanho de Grão

Para avaliar os efeitos do tamanho de grão austenítico prévio sobre o fenômeno de fragilidade à têmpera, aços na condição de como recebido foram comparados com aços submetidos a um tratamento de ciclagem térmica para o refino de grão austenítico antes da têmpera. Detalhes do processo de ciclagem térmica foram apresentados previamente na seção de procedimentos experimentais. Na subsequente discussão o termo “ciclado termicamente” se refere a amostras que foram cicladas termicamente, para o refino de grão, anteriormente a um tratamento térmico equivalente (i.é., austenitização, têmpera e revenido) submetido as amostras na condição de como recebidas. A figura 4.18 apresenta uma comparação entre o tamanho de grão dos materiais como recebido e ciclado termicamente anteriormente e posteriormente a têmpera. A figura 4.18a é para o material na condição de como recebido, a figura 4.18c é para o como recebido após a têmpera e as figuras 4.18b e 4.18d são para o material ciclado termicamente. As figuras 4.18a e 4.18b representam o tamanho de grão anteriormente a têmpera e as figuras 4.18c e 4.18d representam o tamanho de grão após a têmpera. Estas amostras seguiram o ciclo térmico apresentado na figura 3.14b seguindo revenido a 150C. A comparação entre as figuras 4.18a e 4.18b indica que um sensível refino de grão foi alcançado com o tratamento de ciclagem térmica, mesmo que a mesma diferença no tamanho de grão não seja observada nestes aços após a têmpera.

Superfícies de fratura de corpos de prova Charpy rompidos a temperatura ambiente para os materiais ciclados termicamente e com tratamento térmico convencional são apresentadas nas figuras 4.19 e 4.20. A figura 4.19 apresenta uma comparação entre o tratamento térmico convencional (figura 4.19a) e o ciclado termicamente (figura 4.19b) para o aço de alto fósforo austenitizado por 4s a 925 °C, e revenido a 150 °C por uma hora. Um modo de fratura misto entre intergranular e quase-clivagem é observado na superfície de fratura do material de alto P submetido a ambos tipos de tratamento.

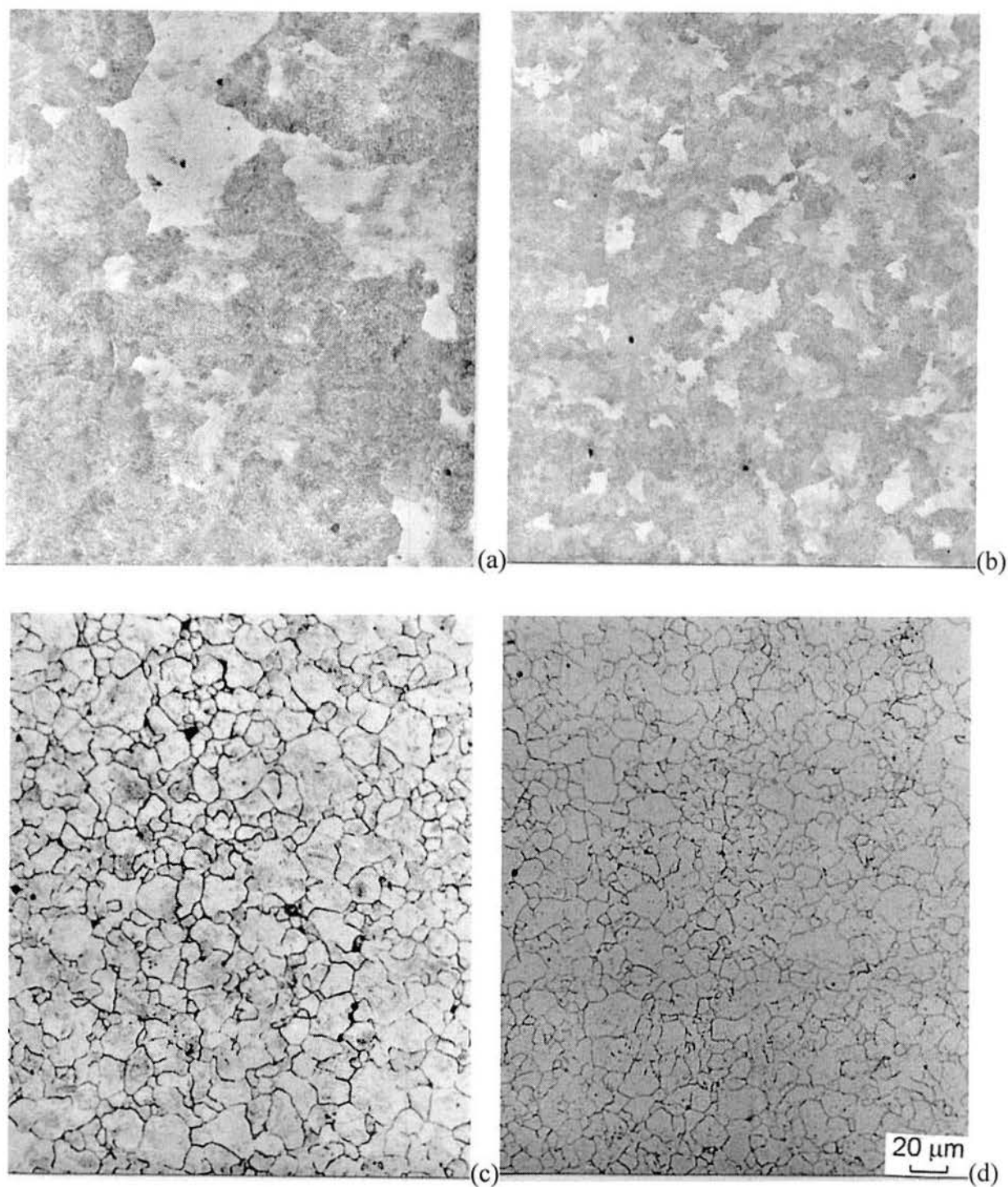


Figura 4.18 Comparação entre o tamanho de grão austenítico observado para o aço SAE 5160 de alto P nas condições de como recebido, ciclado termicamente e após têmpera. A figura (a) é para o material na condição de como recebido. Figura (b) material ciclado termicamente, figura (c) é para o material como recebido após têmpera e figura (d) para o aço ciclado termicamente e temperado. O tratamento de têmpera seguiu o ciclo térmico apresentado na figura 3.4b. Micrografias ópticas. Ataque Nital 2%.

A figura 20a apresenta a superfície de fratura para o aço de baixo P submetido ao tratamento térmico convencional (figura 4.20a) e ciclado termicamente (figura 4.20b), após austenitização a 925 °C por 4s e revenido a 150 °C por uma hora. Novamente para estes tratamentos o material de baixo P apresentou uma menor porcentagem de fratura intergranular em relação ao aço de alto P.

A análise da superfície de fratura destes materiais apresenta alguns resultados inesperados. Quando se compara o material como recebido com o ciclado termicamente, (a) e (b) nas figuras 4.19 e 4.20, uma maior porcentagem de fratura intergranular é observada no material ciclado termicamente em ambos níveis de fósforo. Este resultado vai diretamente contra estudos anteriores (1,60) onde uma diminuição no tamanho de grão resultou em uma diminuição na quantidade de fratura intergranular observada. Nestes estudos anteriores, a diminuição na quantidade de fratura intergranular foi interpretada como sendo o resultado de uma diminuição na concentração em equilíbrio de solutos nos contornos de grão devido a uma maior relação entre a área de superfície de contornos de grão/volume de grão no material de menor tamanho de grão. Obviamente isto não está ocorrendo neste estudo, um diferente efeito do refino de grão necessita estar presente pois o material de menor tamanho de grão apresentou uma maior porcentagem de fratura intergranular. O aumento na fratura intergranular pode estar associado ao desenvolvimento de uma concentração de soluto em contornos de grão fora do equilíbrio, devido ao efeito de varredura (56-58) dos grãos que ocorreria durante o crescimento de grão ocorrido à temperatura de austenitização.

4.3.2 Efeito do Tempo de Permanência

Os efeitos de um curto tempo de permanência durante a etapa de austenitização anterior a têmpera foram analisados através da comparação das superfícies de fratura obtidas em amostras Charpy submetidas a austenitização por 2 e 4s.

Uma vez que uma mesma microestrutura foi encontrada para o material de alto e baixo P, somente as microestruturas obtidas para o material de alto P são apresentadas nas figuras 4.21 e 4.22. A figura 4.21 apresenta a microestrutura representativa resultante da austenitização a 925 °C por 2s e revenido por uma hora a 150 °C. Amostras que seguiram esta seqüência de tratamento apresentaram uma microestrutura consistindo de martensita revenida e ilhas de perlita fantasma (ghost pearlite). Como um resultado da dissolução incompleta do

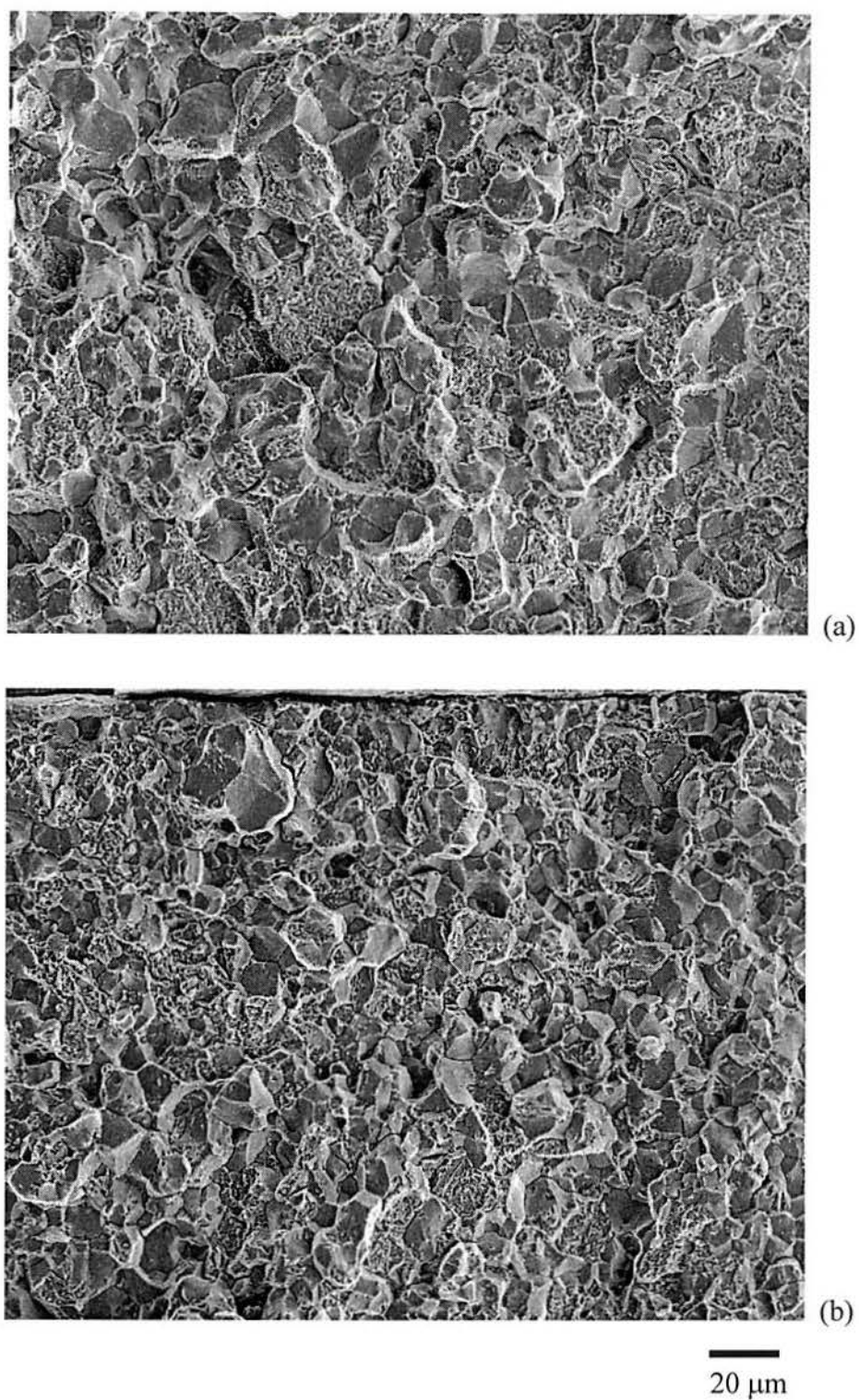


Figura 4.19 Superfícies de fratura do aço SAE 5160 de alto P austenitizado a 925 °C por 4 s e revenido a 150 °C por uma hora. (a) Aço como recebido, (b) Aço ciclado termicamente. Fractografias MEV.

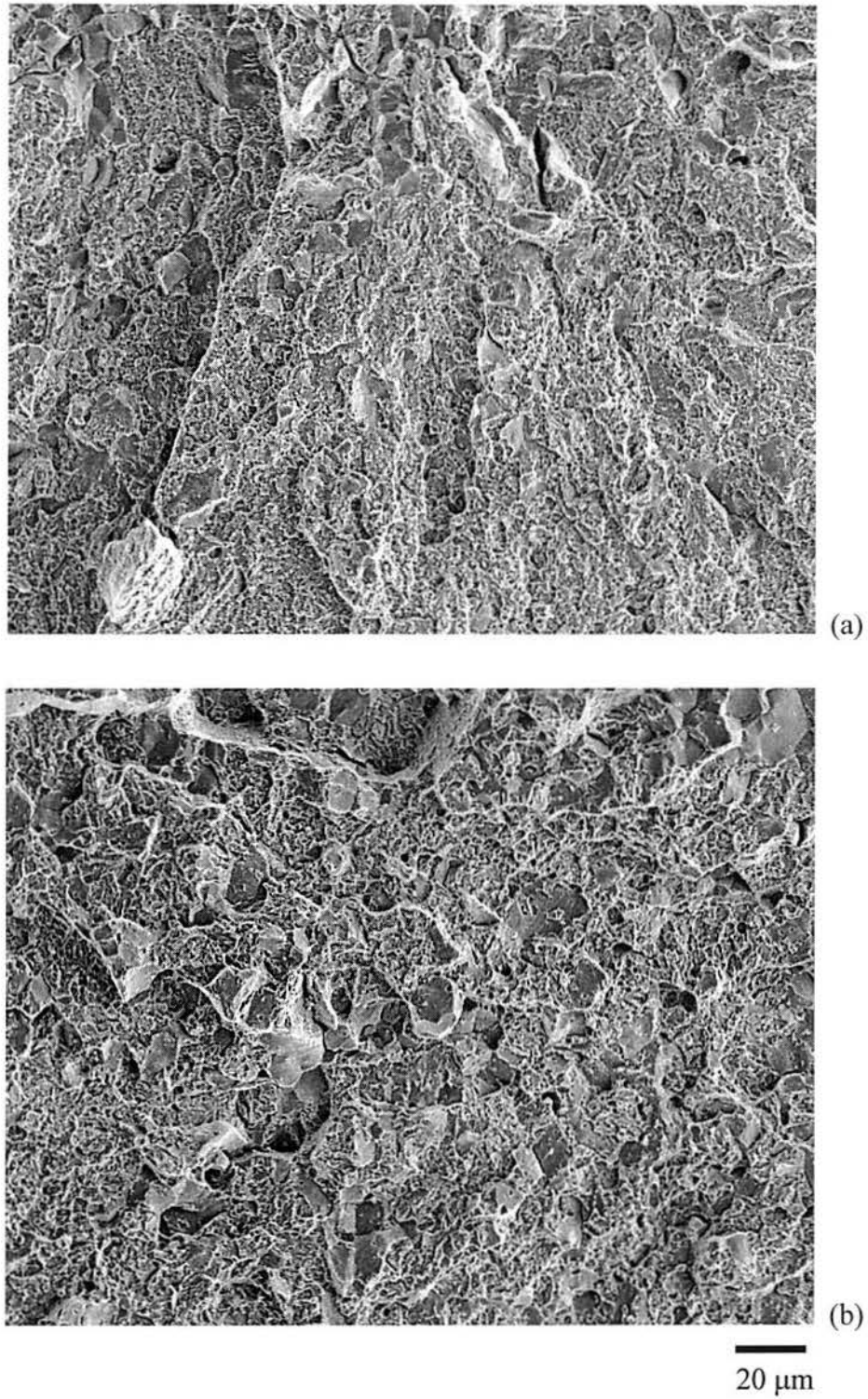


Figura 4.20 Superfícies de fratura do aço SAE 5160 de baixo P austenitizado a 925 °C por 4 s e revenido a 150 °C por uma hora. (a) Aço como recebido, (b) Aço ciclado termicamente. Fractografias MEV.

carbono da cementita durante a austenitização, uma dureza de apenas 52 HRC foi obtida nestas amostras.

A figura 4.22 apresenta a microestrutura do tratamento de austenitização a 925 °C por 4s e revenido a 150 °C por uma hora. Uma completa dissolução da cementita foi obtida durante a austenitização resultando numa microestrutura de martensita revenida com dureza de 60 HRC. A figura 4.23 apresenta a superfície de fratura de corpos de prova Charpy reduzido austenitizados a 925 °C por 4s e revenidos a 150 °C por uma hora. Como pode ser observado nesta figura, o modo de fratura intergranular predomina para o aço de alto P (figura 4.23a), e uma fratura por quase-clivagem é observada para o aço de baixo P (figura 4.23b) submetido as mesmas condições de tratamento térmico. Mesmo com a menor dureza alcançada nos aços austenitizados por 2s, quando comparados com amostras austenitizadas por 4s (figuras 4.19a e 4.20a), uma mesma porcentagem de fratura intergranular foi observada em ambos os aços. Além disso, as superfícies de fratura das amostras submetidas ao tratamentos térmicos especial e convencional (figuras 4.9a e 4.9f) também apresentaram uma porcentagem similar de fratura intergranular.

4.4 Estruturas de Contorno de Grão

Esta secção apresenta os resultados da caracterização dos precipitados presentes nos contornos de grão dos aços SAE 5160 martensíticos. Técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) de réplicas de carbono e microscopia eletrônica de varredura de alta magnificação foram utilizadas para a caracterização microestrutural dos elementos associados a fratura intergranular no aço experimental SAE 5160.

4.4.1 Réplicas de Carbono

A maior resolução do MET e a sua capacidade de análise a partir de réplicas de carbono foram utilizadas neste estudo. A figura 4.24 apresenta um exemplo representativo das réplicas de carbono extraídas da superfície de fratura do aço de alto P temperado a partir de 830 °C na condição de como temperado. Regiões apresentando modos de fratura intergranular e transgranular podem ser observadas na figura 4.24. Na região intergranular podem ser observadas a presença de degraus (ledges) nos contornos de grão, figura 4.24a, e esta é livre da

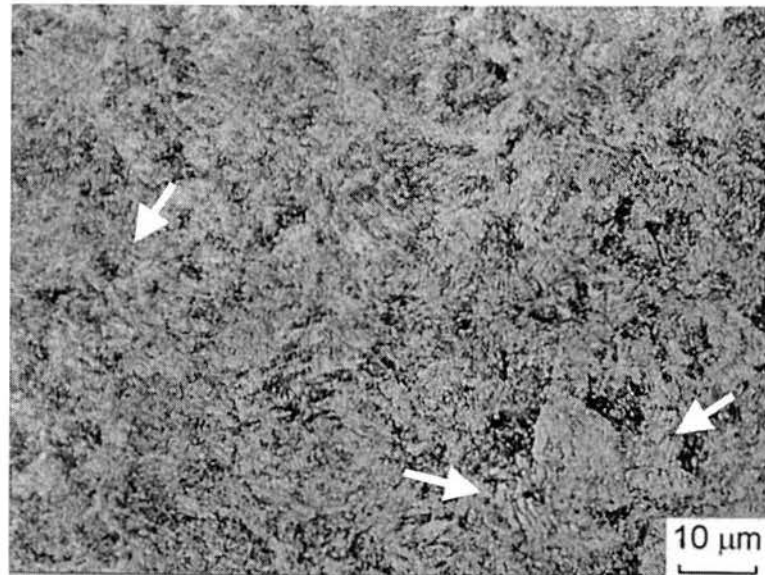


Figura 4.21 Microestrutura representativa do aço SAE 5160 austenitizado a 925 °C por 2s e revenido a 150 °C por uma hora. Martensita revenida com ilhas de perlita fantasma (seta). Dureza de 52 HRC. Micrografia óptica. Ataque Nital 2%.

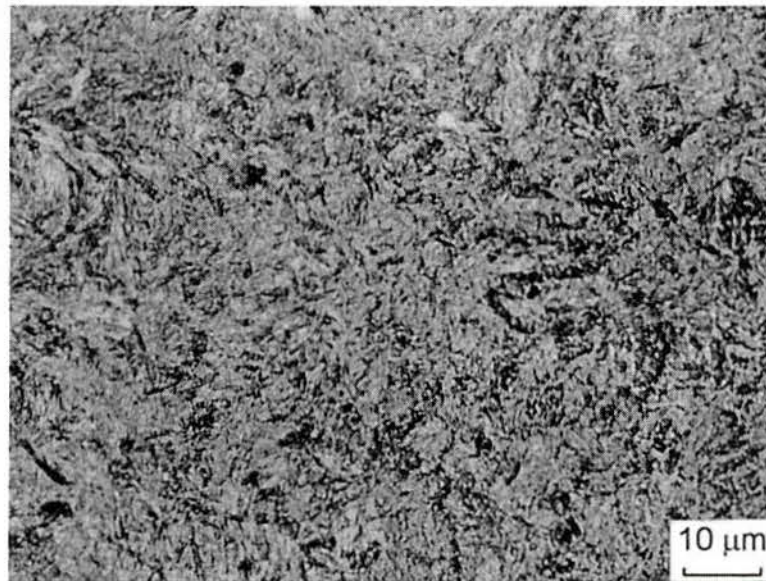


Figura 4.22 Microestrutura representativa do aço SAE 5160 austenitizado a 925 °C por 4s e revenido a 150 °C por uma hora. Martensita revenida. Dureza de 60 HRC. Micrografia óptica. Ataque Nital 2%.

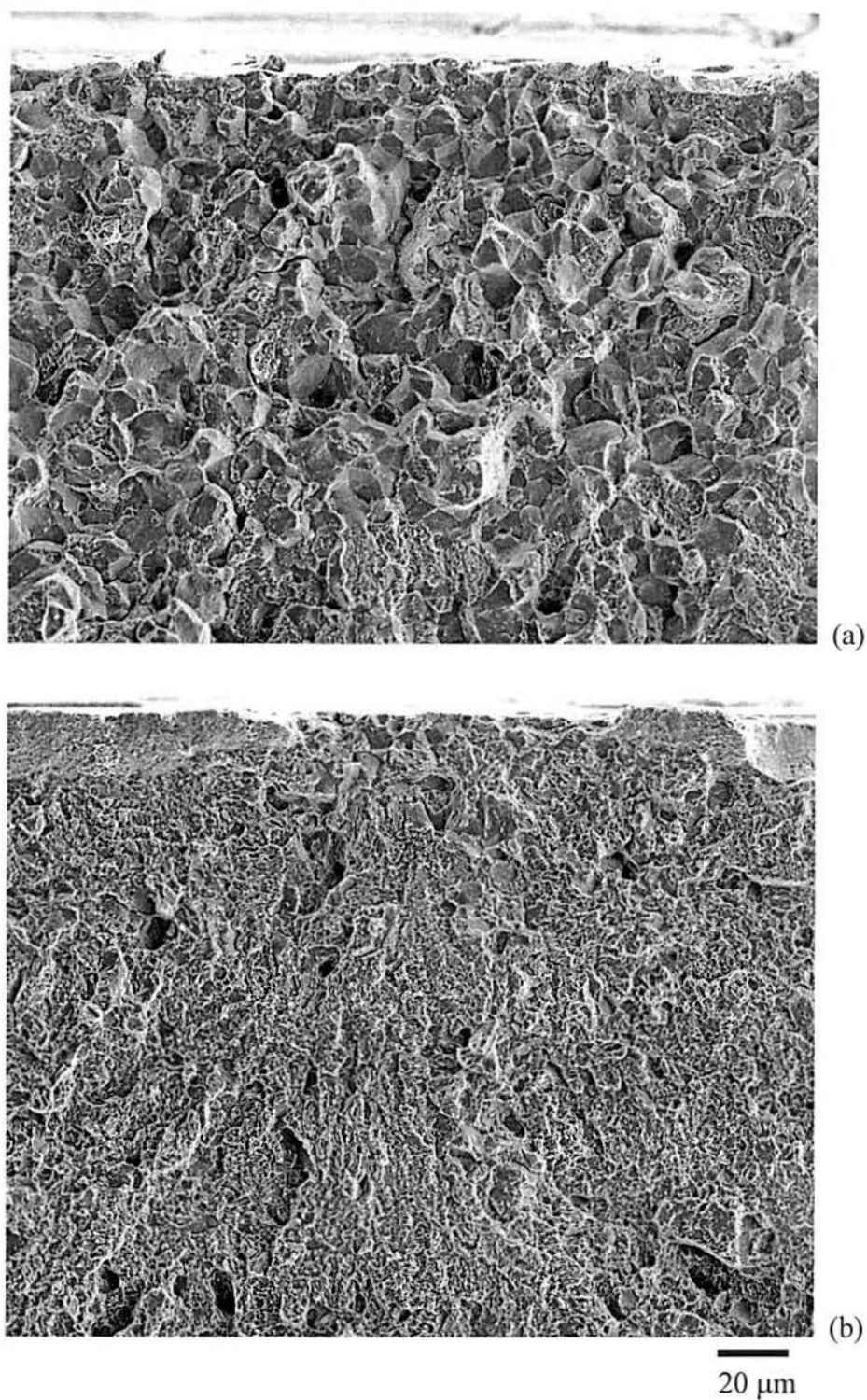


Figura 4.23 Superfície de fratura para o aço SAE 5160 austenitizado a 925 °C por 2s e revenido a 150 °C por uma hora. (a) Aço com alto P, (b) aço com baixo P. Fractografias MEV.

presença de precipitados esféricos que estão presentes na região de fratura transgranular, figura 4.24b. Estes precipitados esféricos presentes na região transgranular de fratura foram identificados no MET através de técnicas de difração de elétron em área selecionada - SAD, como sendo cementita e estes se correlacionam em tamanho e morfologia aos carbonetos não dissolvidos encontrados na análise da seção transversal de amostras metalográficas em MEV que são discutidas na seção de MEV de alta magnificação desta tese.

A análise de réplicas de carbono em magnificações mais elevadas que as empregadas na figura 4.24 revelou a presença de diferentes precipitados, em forma de placas, na superfície de fratura intergranular dos aços de alto e baixo P. Ambos aços de alto e baixo P apresentaram precipitados com uma mesma morfologia na superfície de fratura intergranular, mas com uma variação na fração volumétrica destes em função do teor de P do material. Mesmo que uma análise quantitativa da fração volumétrica dos precipitados não possa ser realizada devido a limitações na técnica de extração dos precipitados via réplicas de carbono, análises qualitativas indicaram que uma maior fração volumétrica de precipitados na superfície de fratura do aço de alto P quando comparado a aço de baixo P. Uma vez que mesmos tipos de precipitados foram observados em ambos materiais, somente precipitados observados nas superfícies de fratura do aço de alto P serão apresentados.

A figura 4.25 apresenta uma réplica de carbono exemplificando o tamanho e morfologia das partículas de segunda fase encontradas nos contornos de grãos do aço SAE 5160 de alto P temperado a partir de 1100 °C. A concentração de precipitados apresentada na figura 4.25 é maior que a concentração real de precipitados presentes em uma dada região dos contornos de grãos, e foi obtida durante a preparação da réplica de carbono buscando facilitar a apresentação dos diferentes precipitados presentes na fratura intergranular dos materiais analisados. A figura 4.26 exemplifica a análise de precipitados encontrados nos contornos de grão do aço SAE 5160 de alto P na condição de como temperado. Utilizando a técnica de SAD o precipitado apresentado na figura 4.26 foi determinado como sendo cementita. Além de cementita, nitretos de alumínio também foram encontrados nos contornos de grãos.

A figura 4.27 apresenta outro exemplo de caracterização das partículas de segunda fase encontradas nos contornos de grãos do aço de alto P. Também incluído na figura 4.27 o respectivo espectro de difração de elétrons desta partícula. A análise do espectro de difração de elétrons indicou que o precipitado apresentado na figura 4.27b se trata de nitreto de alumínio. A maior fração volumétrica de precipitados de AlN e Fe_3C presentes nos contornos de

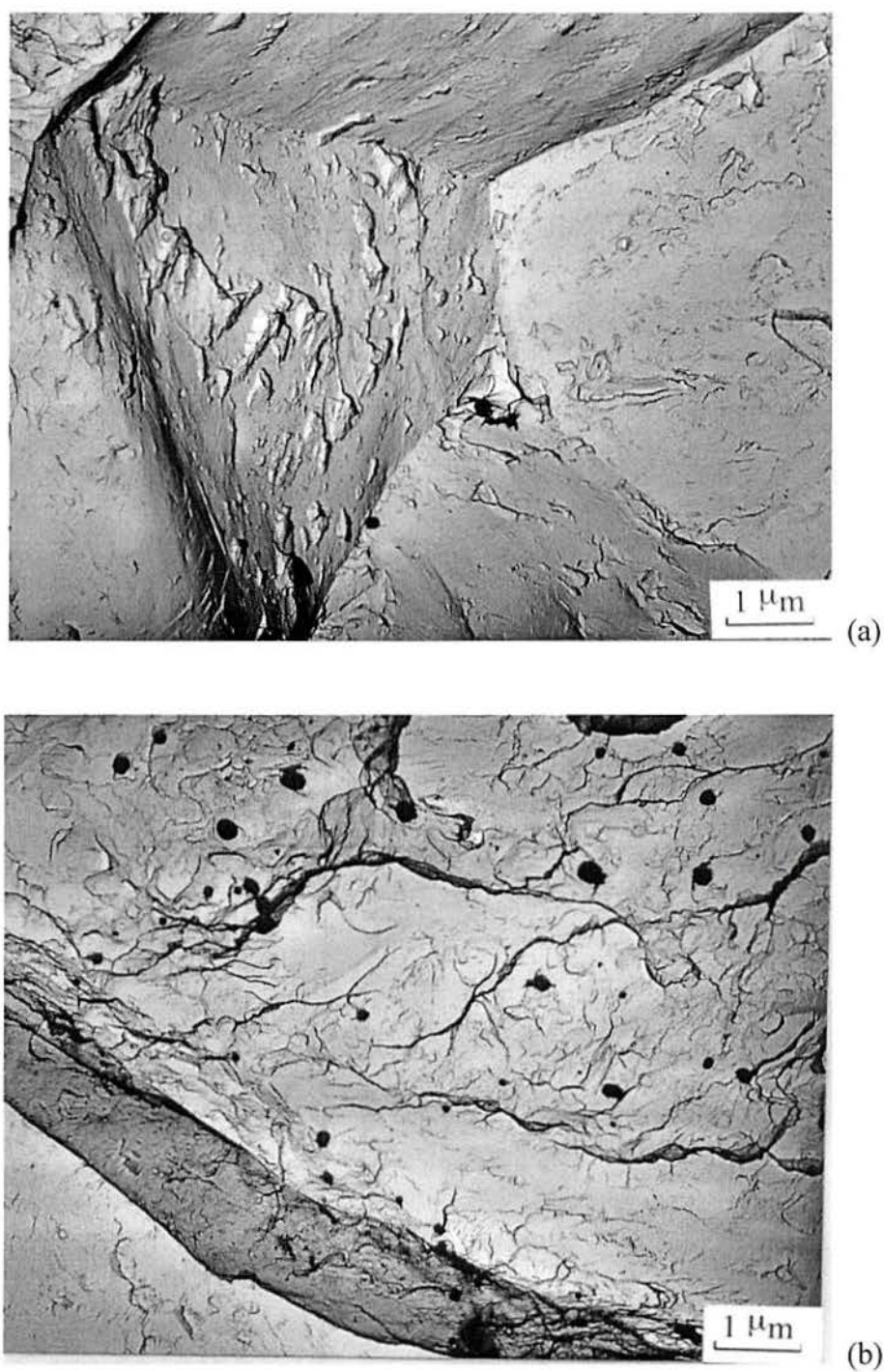


Figura 4.24 Réplica de carbono analisada em MET extraída da superfície de fratura de aço SAE 5160 temperado a partir de 830 °C. (a) Região intergranular, (b) região mista, intergranular-transgranular. Note-se a presença de precipitados esféricos de cementita na região transgranular.

grão do aço de alto P poderia explicar o menor tamanho de grão observado neste material quando comparado com o aço de baixo P após a austenitização a 1100 °C.

4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Magnificação

A microscopia eletrônica de varredura de alta magnificação foi utilizada para caracterização morfológica de carbonetos observados na matriz, em corte transversal de amostras austenitizadas a 830 e 1100 °C; e também para observar as características microestruturais associadas a fratura intergranular nos aços SAE 5160.

As figuras 4.28 e 4.29 apresentam a morfologia dos carbonetos encontrados na matriz de amostras polidas e atacadas profundamente para os aços de baixo e alto fósforo, respectivamente. As figuras 4.28a e 4.28c, e figuras 4.29a e 4.29c são para os aços na condição de como temperado. As figuras 4.28b e 4.28d, e 4.29b e 4.29d são para os materiais revenidos por uma hora a 500 °C. Carbonetos esféricos que não foram dissolvidos pelo tratamento de austenitização a 830 °C podem ser claramente observados nas figuras 4.28a e 4.29a.

Para o tratamento de austenitização a 1100 °C, estes carbonetos não dissolvidos não são observados, indicando assim que para esta temperatura ocorreu uma completa dissolução destes, figuras 4.28c e 4.29c. Nas figuras 4.28b e 4.29b, podem ser observados os carbonetos que precipitaram em função do tratamento de revenido a 500 °C.

Para completar a caracterização dos degraus (ledges) observados nos contornos de grão, uma análise via MEV em alta magnificação foi conduzida na superfície de fratura de amostras Charpy rompidas a temperatura ambiente.

A figura 4.30 apresenta a superfície de fratura de aço de baixo P temperado a partir de 830 °C na condição de como recebido. Algumas facetas de contornos de grãos (identificadas através de setas) são observadas nas figuras 4.30a e 4.30b, juntamente com regiões onde o mecanismo de fratura por microcavidades é observado.

A superfície de fratura para o aço alto P austenitizado a 830 °C na condição de como temperado é apresentada na figura 4.31. Esta figura apresenta uma região da superfície de fratura onde ambos modos de fratura intergranular e transgranular foram observados. Este

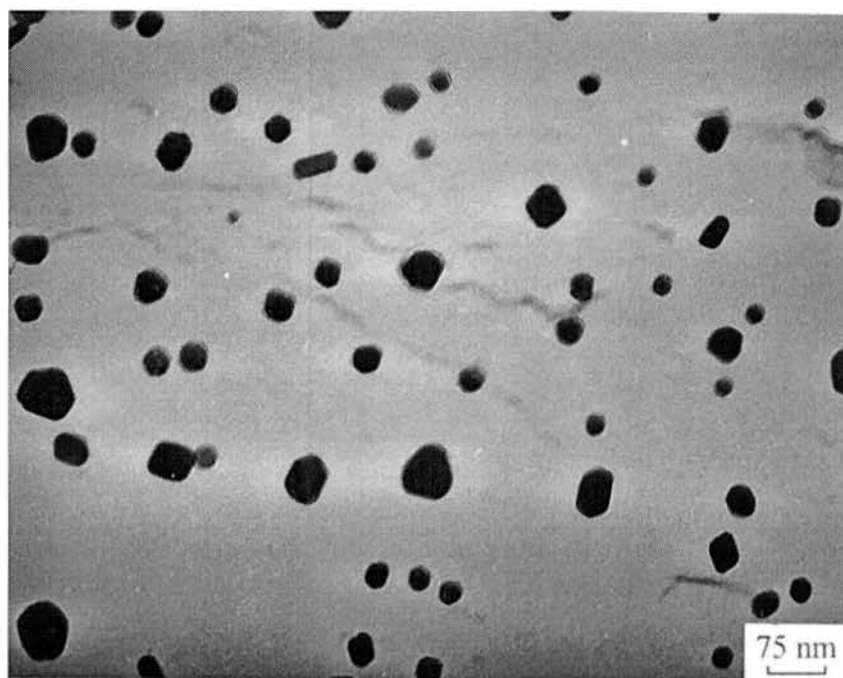


Figura 4.25 Réplica de carbono analisada em MET apresentando as diferentes morfologias e tamanho dos precipitados encontrados nos contornos de grão de aço SAE 5160 de alto P temperado a partir de 1100 °C na condição de como temperado.

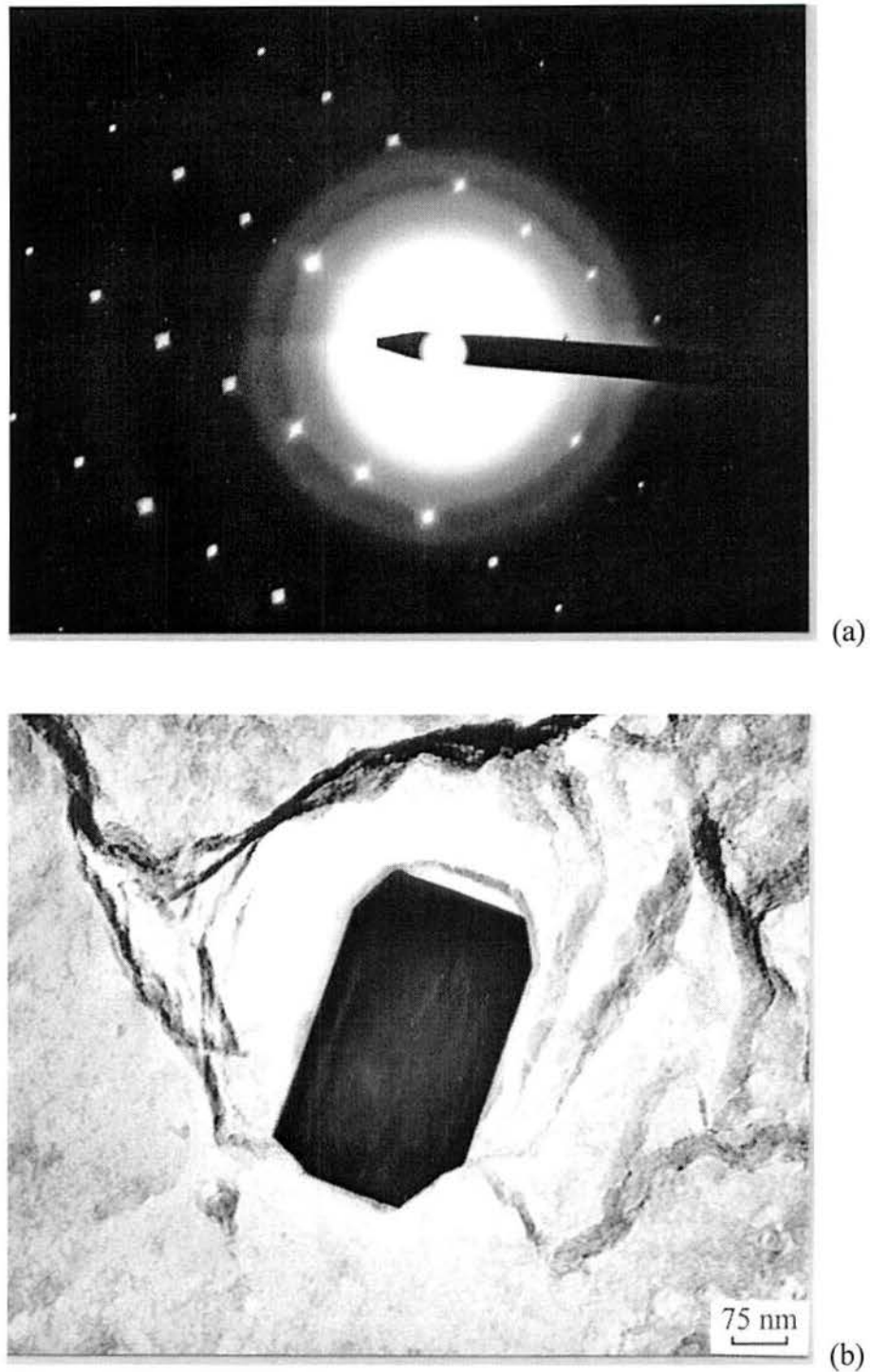


Figura 4.26 Exemplo da caracterização de precipitados encontrados na superfície fratura do material de alto P austenitizado a 1100 °C. (a) SAD do precipitado apresentado na figura (b), (b) Precipitado em forma de placa identificado a partir de (a) como cementita. Réplica de extração de carbono do aço SAE 5160 de alto fósforo na condição de como temperado. Micrografias MET.

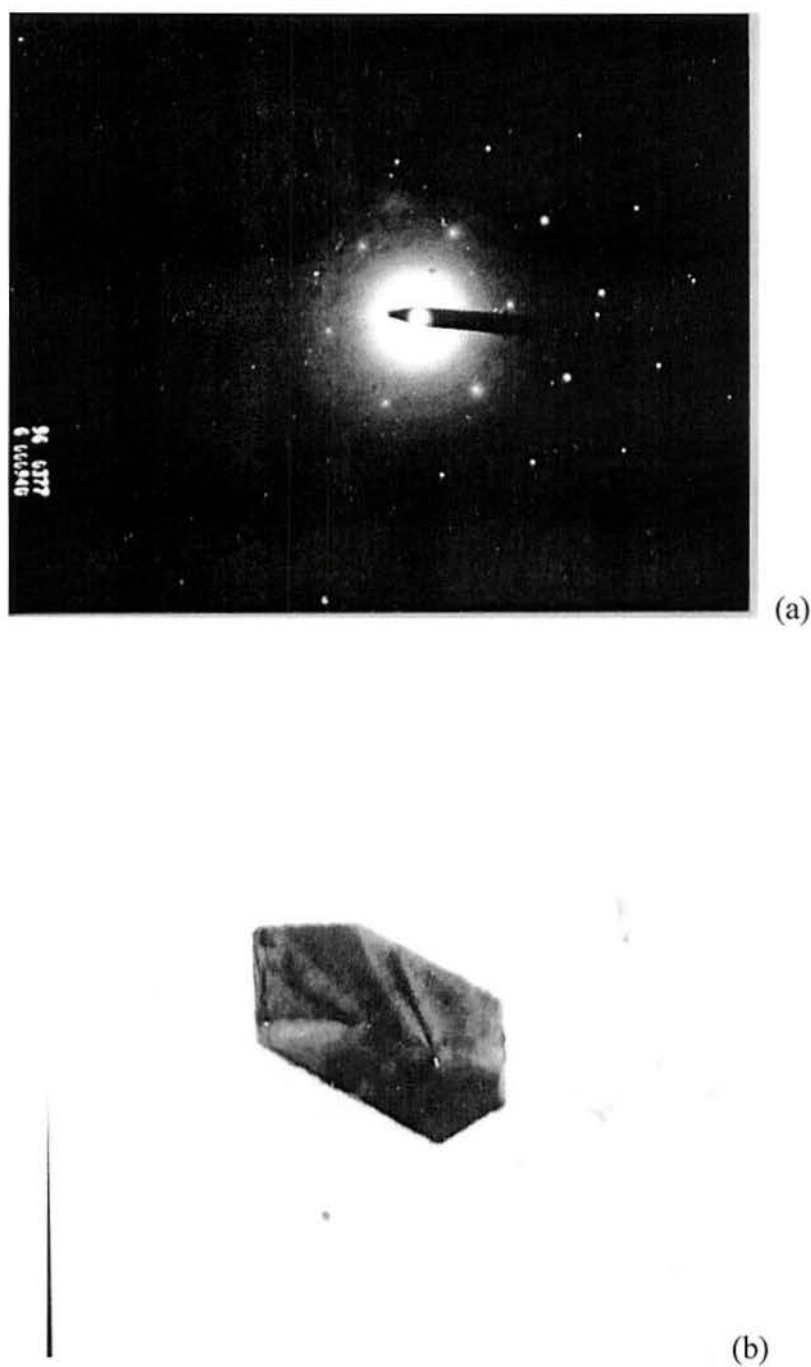


Figura 4.27 Exemplo da caracterização de precipitados encontrados na superfície fratura do material de alto P austenitizado a 1100 °C. (a) SAD do precipitado apresentado na figura (b), (b) Precipitado em forma de placa identificado a partir de (a) como nitreto de alumínio. Réplica de extração de carbono do aço SAE 5160 de alto fósforo na condição de como temperado. Micrografias MET.

modo de fratura misto, com predominância da fratura intergranular, dominou para o material de alto P. Em contraste a isso, o material de baixo P apresenta um modo de fratura predominantemente transgranular, como apresentado na figura 4.30. A figura 4.31b apresenta com uma maior magnificação a região de fratura intergranular onde precipitados “brancos” podem ser observados. Precipitados similares foram encontrados por Ando e Krauss (39,93) nos contornos de grão de aços 1.5Cr-1C fraturados, e estes foram classificados com alotriomorfos de cementita de contorno de grão.

A presença de alotriomorfos de cementita nas superfícies de fratura intergranulares podem ser mais claramente observadas em amostras austenitizadas a 1100 °C, como demonstrado nas figuras 4.32 e 4.33. A figura 4.32 apresenta regiões de fratura intergranular para o aço SAE 5160 de alto P austenitizado a 1100 °C na condição de como temperado. A figura 4.32a apresenta uma região com degraus paralelos que são interpretados como representativas da morfologia da interface cementita/austenita durante os estágios iniciais de crescimento da cementita. A figura 4.32b apresenta outro exemplo da interface cementita/austenita, onde a cementita aparenta estar crescendo a partir de uma região maclada. Esta observação parece ainda indicar a necessidade de uma orientação cristalográfica específica para nucleação e crescimento da cementita.

Na figura 4.33 podem ser observadas regiões de propagação de trinca intergranular encontradas para o aço SAE 5160 de baixo P austenitizado a 1100 °C na condição de como temperado. No material de baixo P degraus paralelos maiores que os observados para o aço de alto P foram encontrados, e estes também aparentam seguir uma orientação cristalográfica específica. A diferença em tamanho dos degraus paralelos observados nos aços de alto e baixo P pode ser uma indicação de que diferentes mecanismos de fratura operam nestes materiais. Para o material de alto P os alotriomorfos de cementita podem agir como um caminho de propagação de trinca de baixa energia, já para o aço de baixo P os alotriomorfos poderiam agir como sítios de iniciação de trinca.

Resultados da análise via microscopia eletrônica de varredura apresentados nas figuras 4.30 a 4.33 revelaram a presença de regiões em degraus nos contornos de grão. Estes apresentam uma morfologia bastante similar aos classificados por Ando e Krauss (84) como alotriomorfos de cementita de contorno de grão que se desenvolvem pelo mecanismo de formação de degraus (ledge) e crescimento. Para uma melhor avaliação da possibilidade destes precipitados poderem ser classificados como cementita, ou algum outro tipo de carboneto, análises EDS foram realizadas em diferentes pontos dos contornos de grão. Mesmo com as

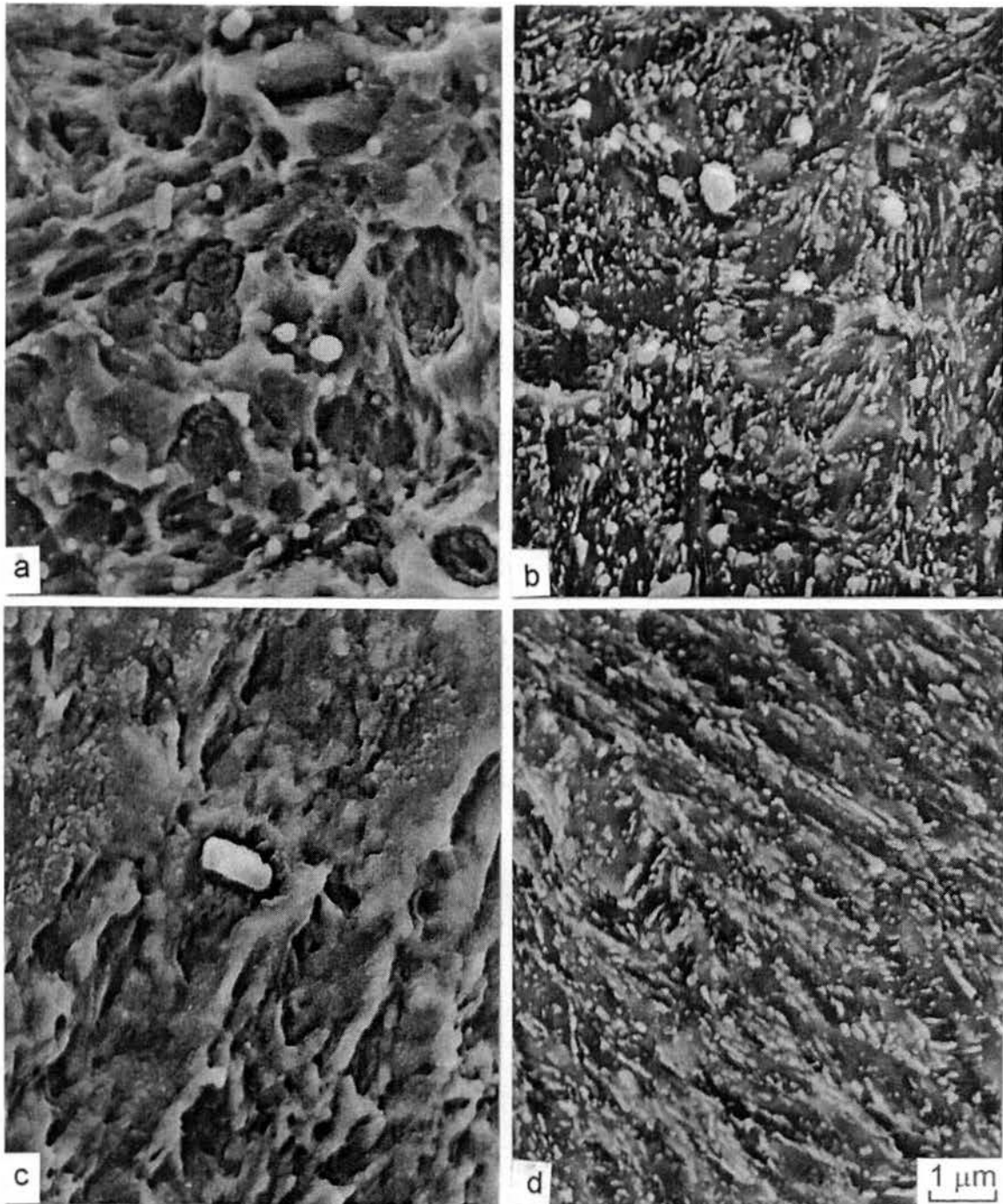


Figura 4.28 Morfologia dos carbonetos encontrados na matriz do aço experimental SAE 5160 de baixo P austenitizado a 830 °C, (a) e (c); (b) e (d) a 1100 °C. (a) e (c) como temperado; (b) e (d) temperado a 500 °C por uma hora. Micrografias MEV.

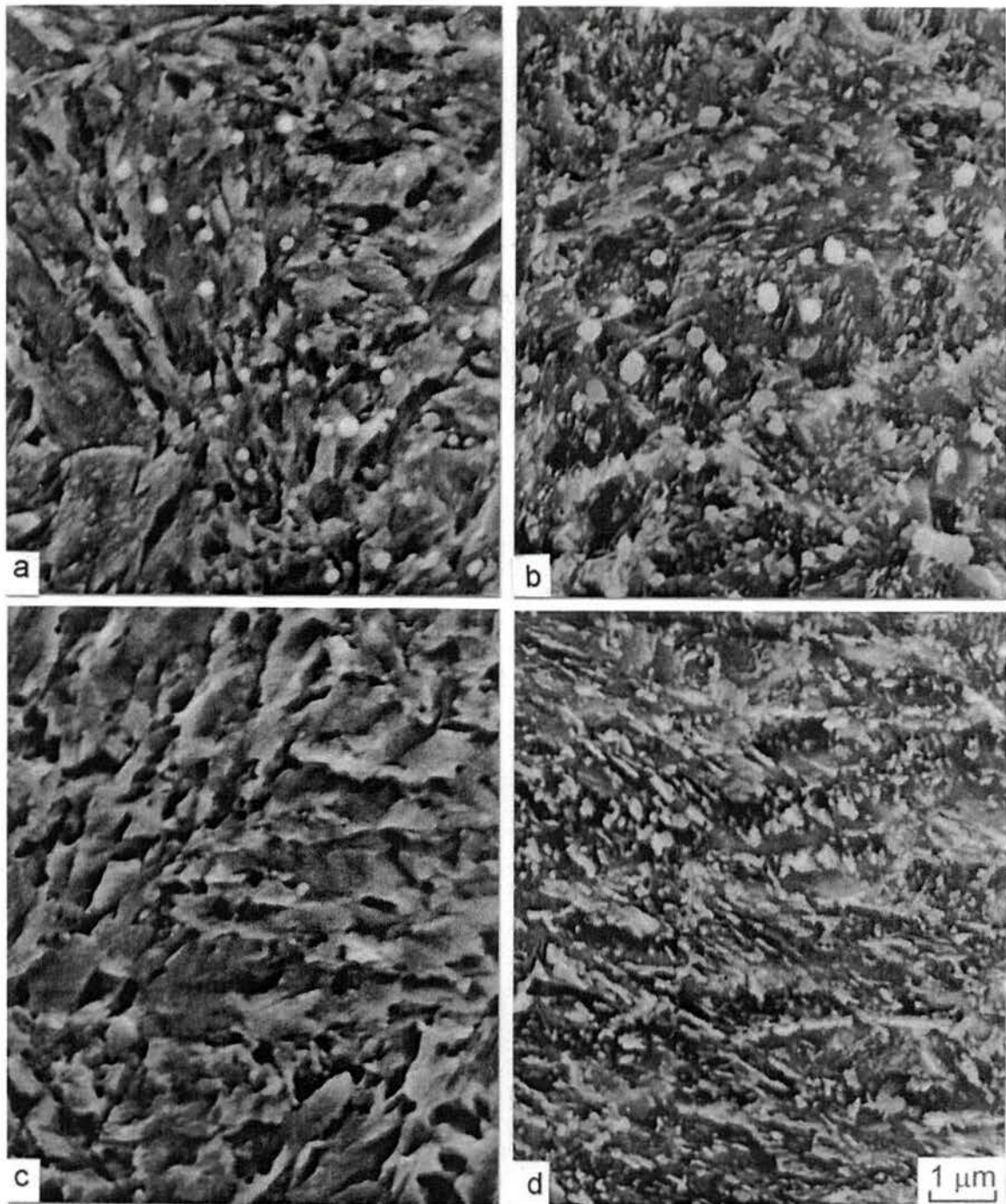


Figura 4.29 Morfologia dos carbonetos encontrados na matriz do aço experimental SAE 5160 de alto P austenitizado a 830 °C, (a) e (c); (b) e (d) a 1100 °C. (a) e (c) como temperado; (b) e (d) temperado a 500 °C por uma hora. Micrografias MEV.

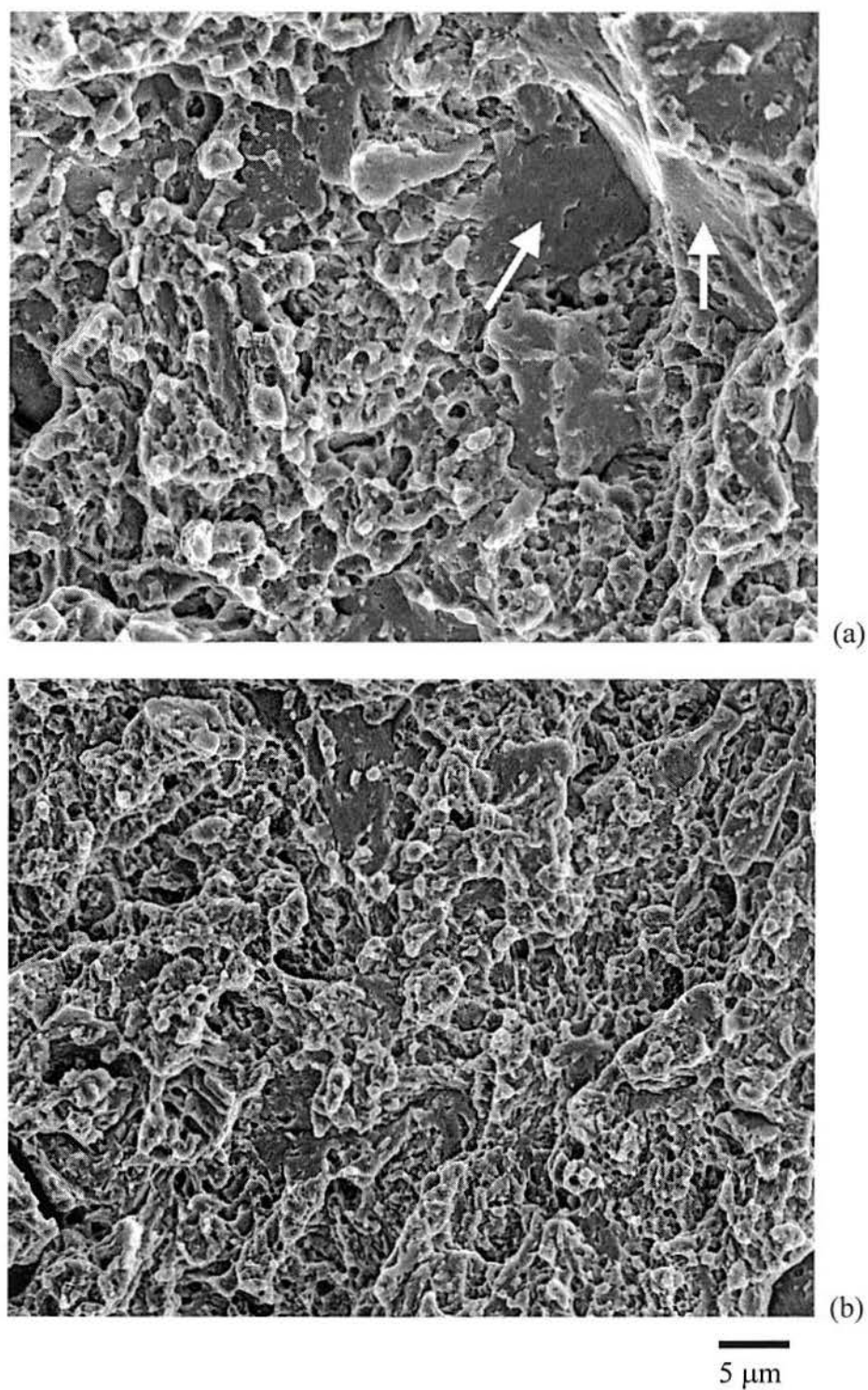


Figura 4.30 Superfície de fratura do aço experimental SAE 5160 de baixo P austenitizado a 830 °C, como temperado. (a) fratura transgranular com regiões de fratura intergranular, (b) região de fratura transgranular. Micrografias MEV.

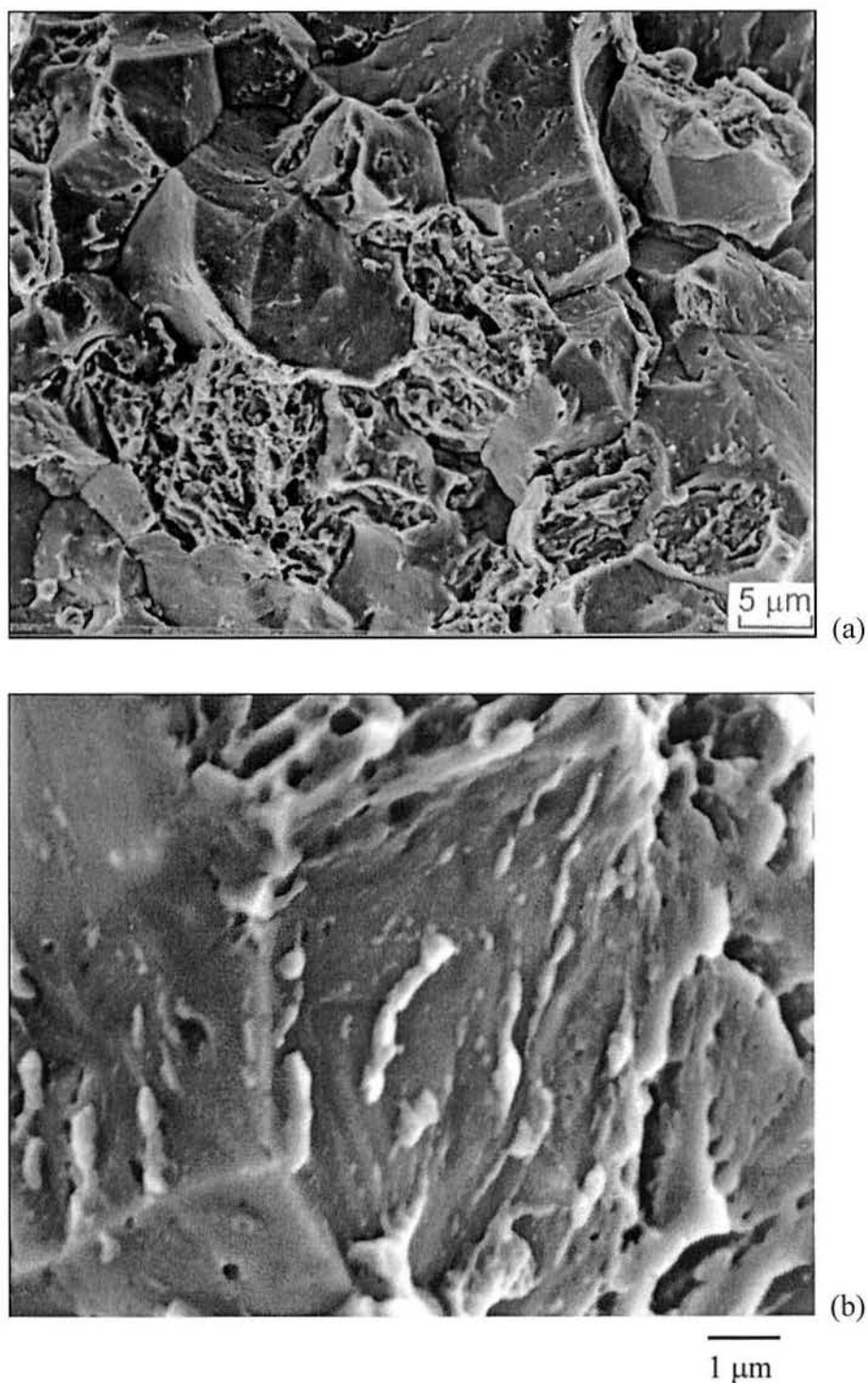


Figura 4.31 Superfície de fratura do aço experimental SAE 5160 de alto P austenitizado a 830 °C, como temperado. (a) Região de modo de fratura misto, intergranular e transgranular, (b) maior magnificação de uma região de fratura intergranular. Micrografias MEV.

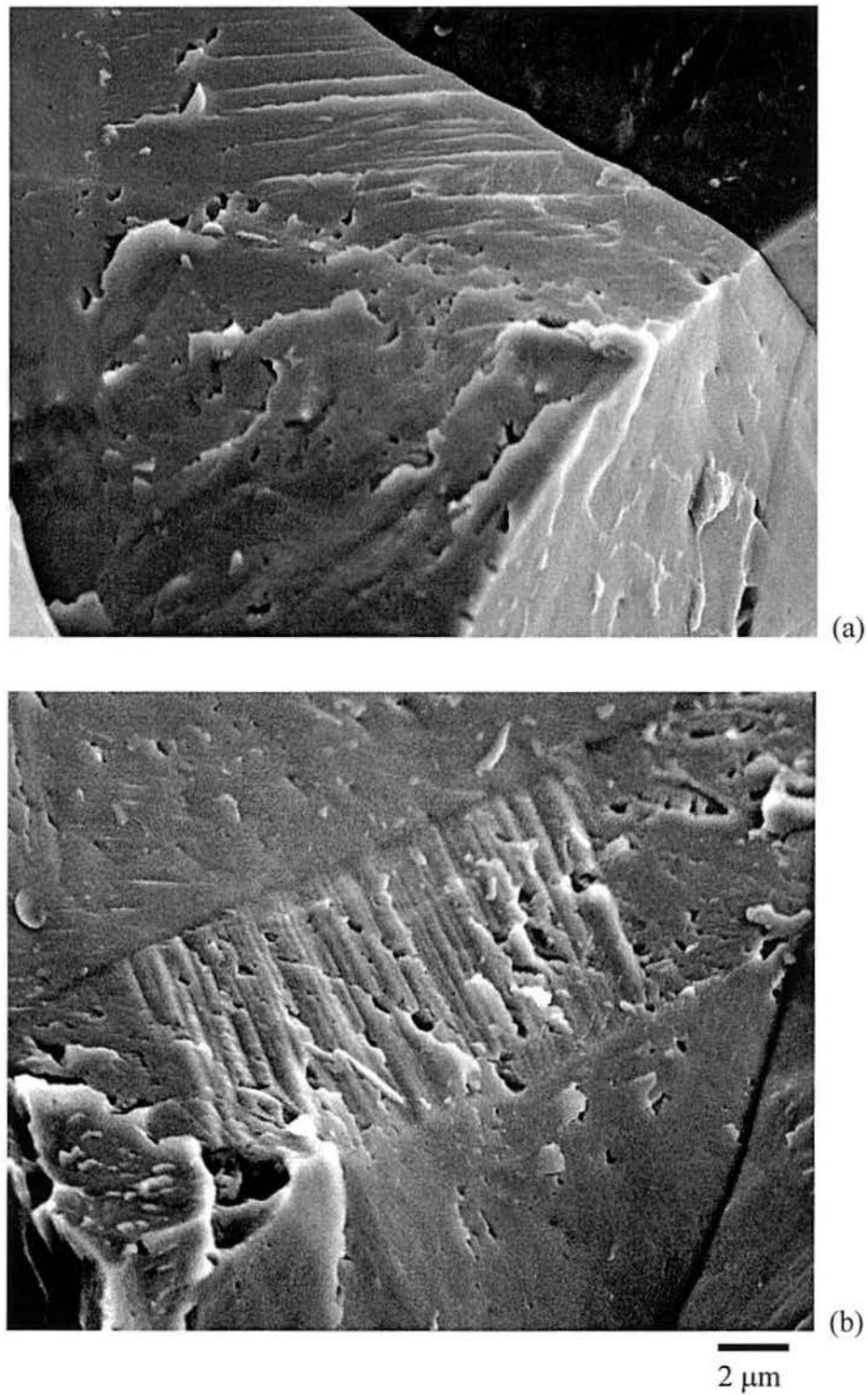


Figura 4.32 Superfície de fratura intergranular do aço experimental SAE 5160 austenitizado a 1100 °C, como temperado, apresentando regiões paralelas que se correlacionam com a morfologia das interfaces cementita/austenita encontradas nos estágios iniciais do crescimento da cementita. (a) Paralelos encontrado em uma faceta do contorno de grão, (b) Paralelos encontrados nos contornos de região no interior de uma região de macla. Micrografias MEV.

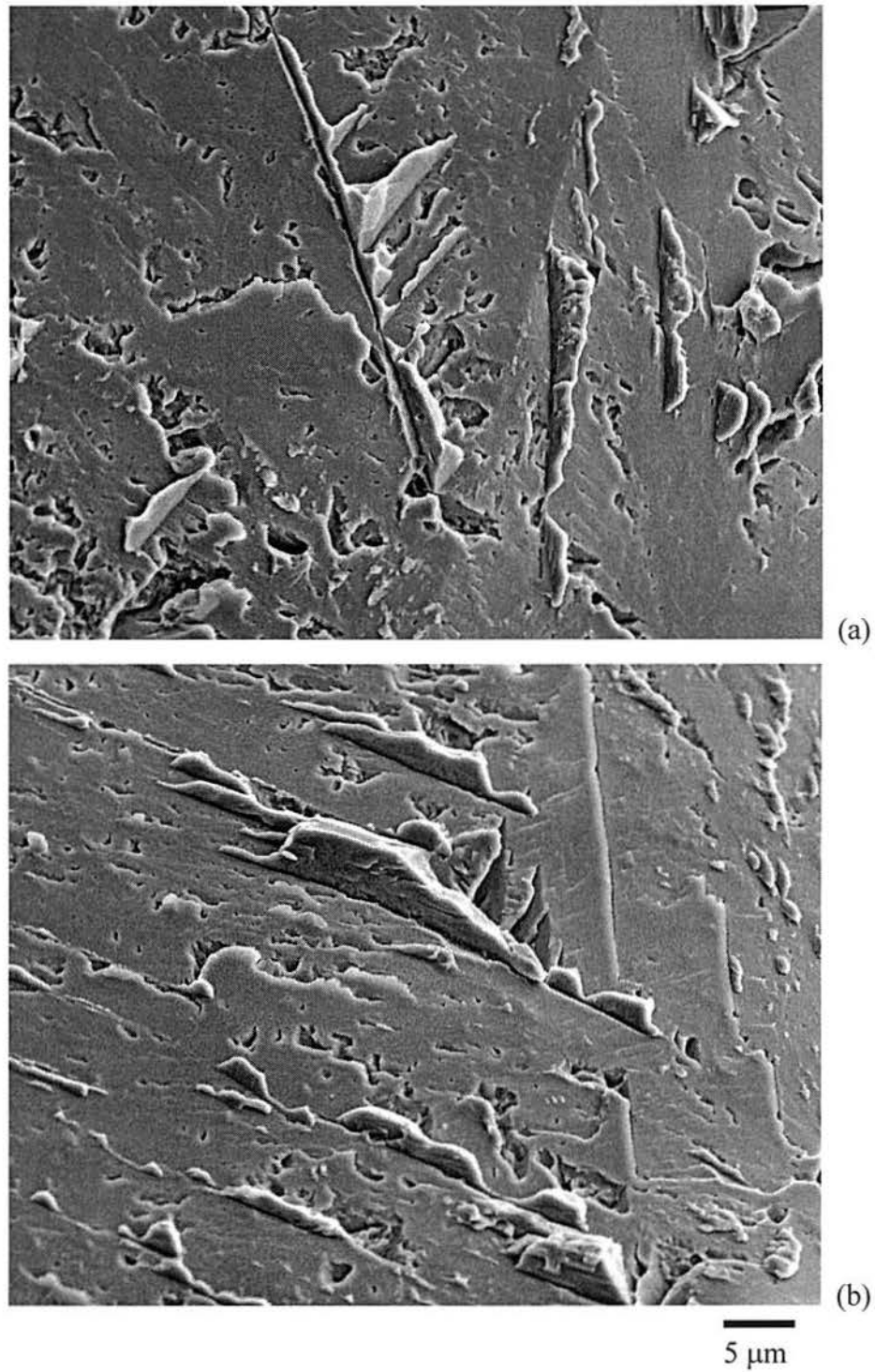


Figura 4.33 Regiões de fratura intergranular observadas em amostras de aço SAE 5160 austenitizado a 1100 °C, como temperado, apresentando regiões paralelas que se correlacionam a interface cementita/austenita. (a) precipitados sob forma de meia pena, (b) precipitados em diferentes morfologias. Micrografias MEV.

inerentes limitações desta técnica para uma determinação da composição química quantitativa para elementos leves (elementos de baixo número atômico) e do pequeno tamanho dos precipitados (região de amostragem da ordem ou até mesmo maior que o precipitado a ser analisado) análises qualitativas podem ser utilizadas como uma maneira de comparação entre a composição obtida a partir de um precipitado e uma região “livre” de precipitados.

A figura 4.34 apresenta resultados representativos das análises EDS realizadas em precipitados presentes nos contornos de grão. A figura 4.34a indica o local em que foi realizada a análise pontual e a figura 4.34b apresenta o resultado obtido. As análises EDS dos precipitados indicaram que o teor de carbono dos precipitados é muito maior que o observado em regiões “livres” de precipitados, resultado que poderia confirmar o mecanismo proposto por Matlock e Krauss (37) para o fenômeno de Fragilidade à Têmpera,

4.4.3 Espectroscopia de Eletrons Auger

A figura 4.35 apresenta resultados da análise Auger realizada em contornos de grão para o aço SAE 5160 austenitizado nas temperaturas de 1100 e 830 °C na condição de como temperado. Os principais elementos químicos encontrados na superfície de fratura estão indicados nestas figuras. Conforme anteriormente descrito, a análise por eletrons Auger fornece informação da composição química de apenas algumas camadas atômicas. Isto explica a presença de grande quantidade de oxigênio detectadas nas superfícies de fratura. A contaminação por oxigênio não pode ser evitada quando a fratura é realizada fora da câmara de alto vácuo, mesmo para superfície rompida instantes antes da inserção na câmara de análise. Além de oxigênio, o ferro e carbono foram detectados em todas as amostras analisadas. A figura 4.35a apresenta o espectro Auger para amostra de alto P austenitizada a 1100 °C. Nesta condição de tratamento apenas traços de fósforo foram observados em várias facetas analisadas. Este pequeno teor de fósforo encontrado nas superfícies de fratura, para esta condição de tratamento, pode ser o resultado de uma pequena segregação de fósforo a esta temperatura, como também, resultado da diluição do fósforo detectado pela grande presença de oxigênio na fratura. Conforme esperado, um resultado similar também foi obtido para aço de baixo P. Na análise do material de alto P austenitizado a 830 °C uma grande quantidade de fósforo foi encontrada, figura 4.35b. O aumento de segregantes nesta temperatura não se limitou somente a maior quantidade de P, mas também foi observado um aumento do teor de carbono

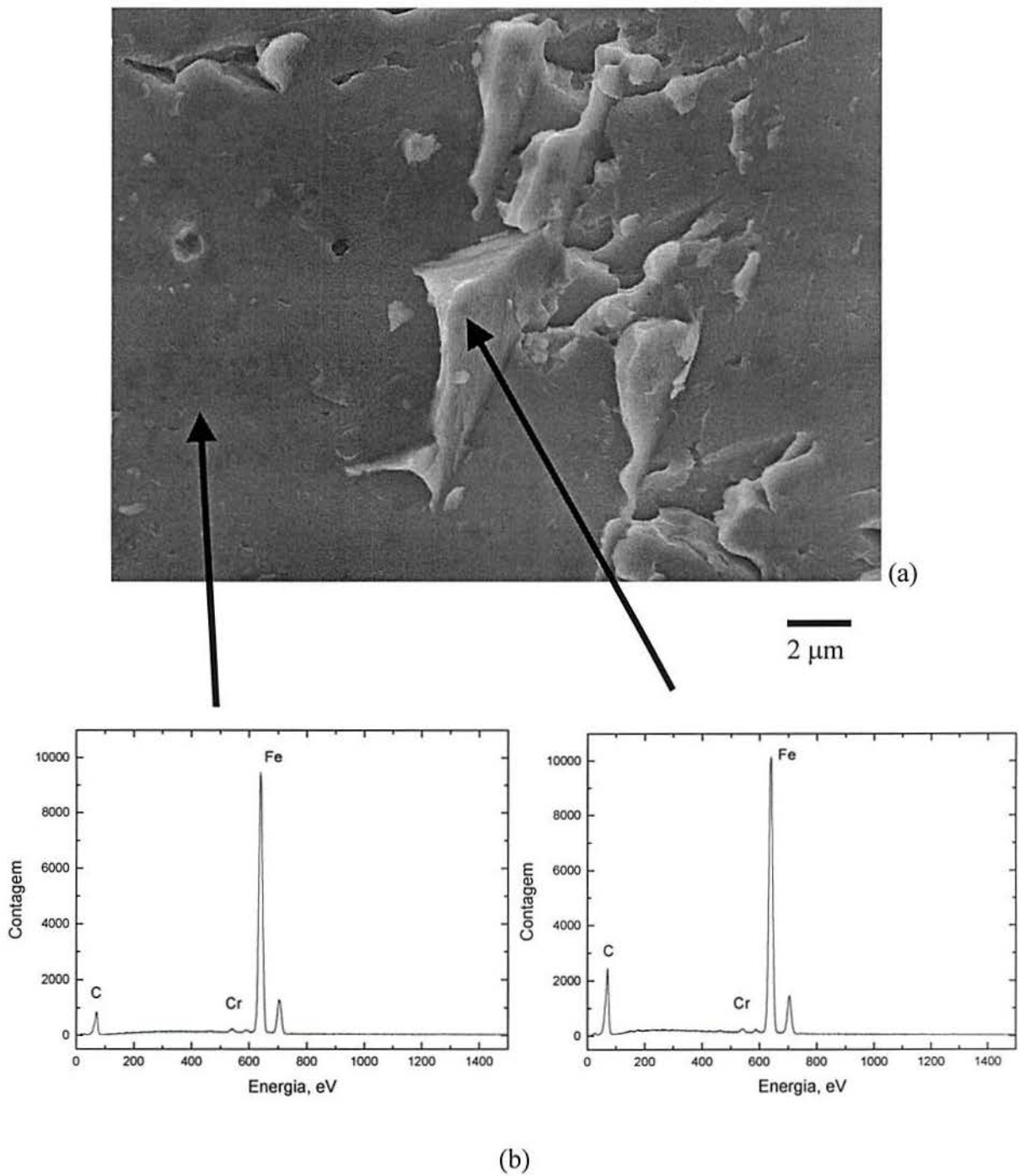
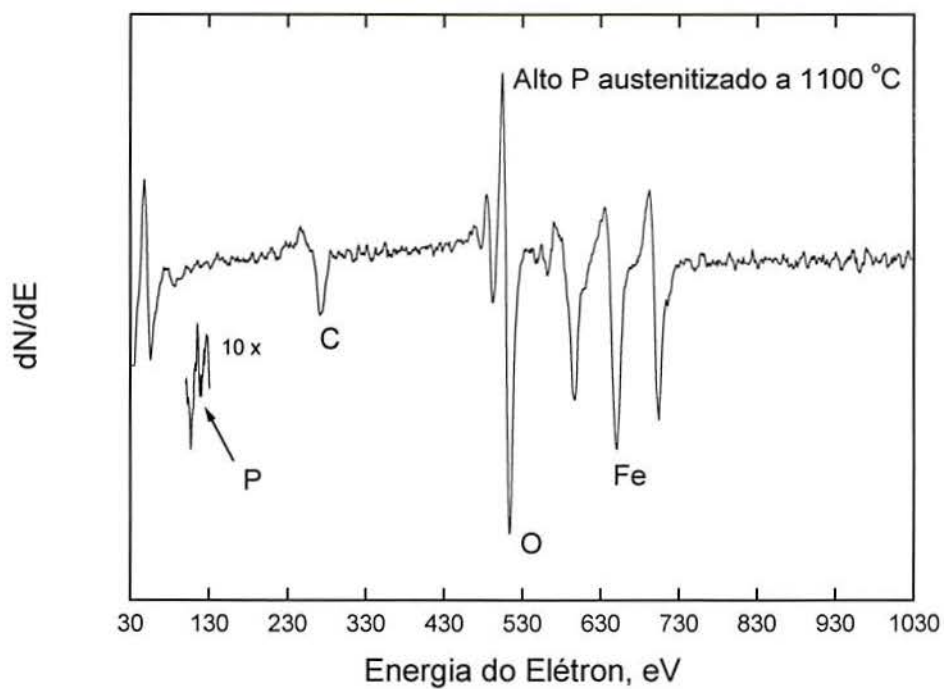
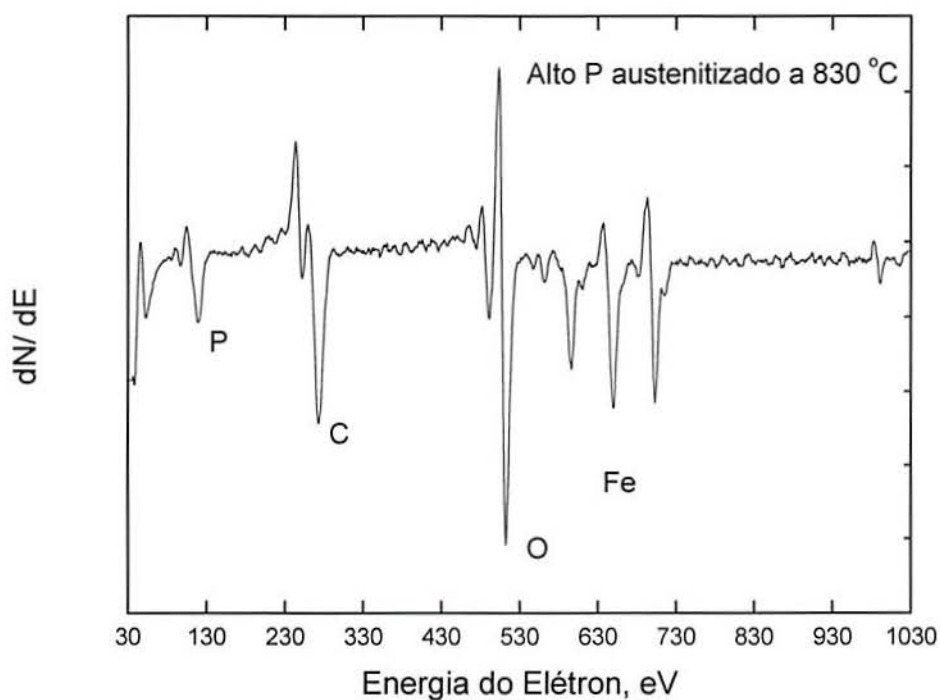


Figura 4.34 Fratura intergranular de aço SAE 5160 austenitizado a 1100 °C, como temperado (a), (b) Espectro EDS obtido em análise pontual a partir do local indicado por uma seta na figura 4.34a .



(a)



(b)

Figura 4.35 Espectros de elétrons Auger obtidos para amostras de alto P na condição de como temperadas. (a) Austenizada a 1100 °C, (b) austenizada a 830 °C .

nos contornos de grão. Estes resultados concordam com o modelo de segregação em equilíbrio descrito por McLean (42), onde um aumento na temperatura leva a uma diminuição na segregação de impurezas para o contorno.

5.0 SUMÁRIO DAS DISCUSSÕES

Esta seção discute os resultados apresentados na Seção 4.0 desta tese. A discussão se centralizará nas principais constatações resultantes do estudo do fenômeno de Fragilidade à Têmpera em aços da série de aços SAE 5160 produzidos em laboratório.

5.1 Os Efeitos da Temperatura de Austenitização para os Aços Martensíticos

Os efeitos da temperatura de austenitização em aços martensíticos foram estudados em amostras austenitizadas a partir de quatro diferentes temperaturas (830, 920, 1000 e 1100 °C) e testados em sete diferentes condições após têmpera (como temperado, e revenidos a 100, 150, 200, 300, 400 e 500 °C).

Conforme pode ser observado na figura 4.6, o material de baixo P apresentou um melhor desempenho que o de alto P para todas as condições de tratamento. Amostras do aço de alto P austenitizadas entre 920 e 1100 °C apresentaram uma energia absorvida ao impacto similar, mesmo apresentando uma variação no tamanho de grão austenítico de ASTM 8 para ASTM 5.

A importância do controle do teor de fósforo é evidente através da comparação entre as amostras de alto e baixo fósforo austenitizadas a 1100 °C. Apesar da amostra de alto fósforo apresentar um tamanho de grão austenítico prévio muito menor que o encontrado em amostras de baixo P (53 e 178 μ m, respectivamente) a mesma apresentou uma menor energia absorvida ao impacto. Isto indicaria que para o nível superior de fósforo, 0,031 % em peso, efeitos de diluição de impurezas através do controle do tamanho de grão não são efetivos. Para este nível de impurezas o teor de fós-

foro se mostrou mais importante que o tamanho de grão no controle da energia absorvida ao impacto.

Pesquisas anteriores apontaram os efeitos positivos do refinamento de grão no controle da fratura intergranular, mas isto foi alcançado em aços com um teor de fósforo próximo a 0,001 % em peso. Preston (102), utilizando aços com um teor de fósforo próximo a 0,01 % em peso observou que a redução na tamanho de grão de 36 para 16 μm resulta em uma sensível diminuição na porcentagem de fratura intergranular observada em aços cementados. Kristan (103) trabalhando com aços SAE 4320 cementados com um teor de fósforo de 0,01 % em peso observou que para um tamanho de grão menor que ASTM 12 não se observa fratura intergranular no local de iniciação de falhas por fadiga em aços cementados. Hyde (1) também trabalhando com aços cementados demonstrou que um tratamento de cementação seguido de normalização (para refino de grão), reaquecimento e têmpera, é efetivo no controle da fratura intergranular como local de iniciação de falhas por fadiga. Neste trabalho apenas algumas regiões das amostras de baixo P submetidas a austenitização a 830 °C apresentaram fratura intergranular o que indicaria que a Fragilidade à Têmpera poderia ser controlada pela redução do teor de fósforo para níveis abaixo de 0,001 % em peso.

Os resultados encontrados neste estudo parecem corroborar o modelo para o fenômeno de Fragilidade à Têmpera apresentado por Matlock e Krauss (36) onde a interação fósforo e carbono/cementita levam a fratura intergranular em aços de alto carbono temperados e revenidos. Um menor tamanho de grão austenítico prévio e o controle do teor de fósforo apresentam-se como a melhor maneira de controlar o fenômeno da Fragilidade à Têmpera, uma vez que os melhores resultados foram obtido em amostras com esta combinação. Uma diminuição da segregação de fósforo para os contornos de grão unicamente pelo aumento da temperatura de austenitização não apresentou resultados positivos devido ao aumento no tamanho de grão a temperaturas mais elevadas (o que também atua como um fragilizante).

5.2 Tratamentos Térmicos Especiais

Os tratamentos térmicos especiais incluíram uma comparação entre materiais que foram ciclados termicamente para refino de tamanho de grão austenítico anterior a têmpera (ciclagem térmica \hat{U} austenitização \hat{U} têmpera e revenido) e materiais que receberam um tratamento térmico convencional (austenitização \hat{U} têmpera e revenido). Também foi incluída nesta série de experimentos uma comparação entre amostras austenitizadas a 925 °C por 2 segundos, temperadas e revenidas e amostras austenitizadas por quatro segundos temperadas e revenidas.

Resultados do tratamento realizado para refino do tamanho de grão indicaram uma maior porcentagem de fratura intergranular para amostras cicladas termicamente anteriormente a têmpera, figuras 4.19 e 4.20. Mesmo que uma grande diferença no tamanho de grão não tenha sido observada entre as amostras cicladas termicamente e as que seguiram o tratamento térmico convencional após a têmpera (ASTM 10,2 e 9,4, respectivamente), uma apreciável diferença foi observada antes da têmpera conforme observado na figura 4.18. Isto poderia indicar que o crescimento de grão aumentou a segregação fora do equilíbrio de fósforo para os contornos de grão, o que poderia explicar a maior porcentagem de fratura intergranular observada para o material ciclado termicamente quando comparado ao material como recebido.

O ciclo curto de tratamento não evitou a Fragilidade à Têmpera, tendo sido observado um comportamento similar entre os materiais submetidos ao tratamento térmico convencional ou ao ciclo curto. A variação no tempo de tratamento de 4s para 2s de tempo de permanência não provocou mudança significativa na porcentagem de fratura intergranular observada para estes tratamentos. Mesmo com a dissolução incompleta da cementita durante o tratamento de 2s (evidenciada pela presença de perlita fantasma) e o conseqüente menor teor de carbono na austenita quando comparado com a amostra austenitizada por 4s a fratura intergranular não pode ser evitada.

6.0 CONCLUSÕES

As seguintes conclusões foram obtidas deste estudo da Fragilidade à Têmpera observado em aços SAE 5160 produzidos em laboratório com dois diferentes teores de fósforo.

1. O aço com baixo teor de fósforo apresentou um melhor desempenho que o aço de alto P para todas as condições de tratamento térmico. A importância do controle do teor de fósforo é evidente através da comparação entre amostras de alto e baixo P, austenitizadas a 1100 °C. Mesmo apresentando um tamanho de grão austenítico prévio menor que o observado em amostras de baixo P, as amostras de alto P apresentaram uma menor energia absorvida em ensaios de impacto Charpy. A suscetibilidade a Fragilidade à Têmpera aumenta com o aumento no teor de fósforo conforme pode ser observado pelo melhor desempenho apresentado pelos aços de baixo P quando comparados ao de alto P para todas as condições de tratamentos térmicos realizados;
2. Um aumento na temperatura de austenitização (acompanhado de um aumento do tamanho de grão) aumenta a porcentagem de fratura intergranular observada em corpos de prova Charpy rompidos a temperatura ambiente;
3. As amostras austenitizadas a 830 °C apresentaram uma maior energia absorvida e uma maior dureza que as amostras austenitizadas a temperaturas mais elevadas. Além disso, a fratura intergranular foi observada em apenas algumas seções da superfície de fratura de amostras austenitizadas a 830 °C, o que indicaria que o fenômeno de fragilidade à têmpera poderia ser controlado em aços SAE 5160, através da diminuição dos teores de fósforo a níveis abaixo de 0,001 % em peso.

4. Amostras com microestrutura bainítica apresentaram um comportamento frente a fratura similar ao observado em amostras martensítica indicando que as condições necessárias para a fragilização independem da microestrutura de transformação;
5. Ciclos curtos de austenitização/têmpera não minimizam o fenômeno de Fragilidade à Têmpera;
6. Análises via microscopia eletrônica de transmissão indicaram que um aumento no teor de fósforo resulta em um aumento na fração volumétrica de cementita observada nos contornos de grão;
7. Resultados de estudos da influência do tamanho de grão indicaram que a quantidade de fratura intergranular observada em corpos de prova Charpy reduzido é maior em amostras submetidas a ciclagem térmica para o refino de grão. Mesmo que uma apreciável diferença no tamanho de grão austenítico prévio tenha sido observada entre o material como recebido e o ciclado termicamente após a têmpera (tamanho de grão ASTM 9.4 e 10.2), uma grande diferença foi observada antes da têmpera. Isto poderia indicar que o crescimento de grão aumentou a quantidade de fósforo segregado fora do equilíbrio para os contornos de grão.
8. Tratamentos de austenitização com curtos tempos de permanência não evitaram a FT, e um comportamento similar foi observado para amostras submetidas ao tratamento térmico especial ou convencional.
9. A análise da superfície de fratura dos corpos de prova Charpy martensíticos rompidos a temperatura ambiente indicou a presença de diferentes precipitados na superfície de fratura. O estudo via MET revelou a presença de precipitados de nitrato de alumínio e cementita em uma fração volumétrica que depende da composição química do material. Uma maior fração volumétrica de precipitados foi observada na superfície de fratura do aço de alto P quando comparado ao aço de baixo P.
10. A microscopia eletrônica de varredura de grande aumento revelou regiões apresentando degraus nos contornos de grão. Estas regiões, analisadas via espectroscopia de dispersão de energia no MEV, apresentaram um teor de bastante superior ao encontrado em regiões livres de precipitados.
11. A análise Auger indicou um maior teor de P presente nos contornos de grão para menores temperaturas de austenitização.

7.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Efetuar análises das superfícies de fratura de amostras temperadas a partir de 830 e 1100 °C em amostras rompidas na câmara de alto vácuo em um espectroscópio de elétrons Auger buscando uma melhor compreensão do papel do fósforo no fenômeno de Fragilidade à Têmpera;
2. Realizar uma análise termodinâmica e cinética buscando caracterizar o mecanismo formação / crescimento da cementita em contornos de grão.

8.0 REFERÊNCIAS

1. A. Reguly, T.R. Strohaecker, D.K. Matlock e G. Krauss, "Tenacidade à Fratura em Camadas de Aços Cementados", Applied Mechanics in the Americas, vol. I, pp.239-243, Argentina 1995.
2. R.S. Hyde, "Quench Embrittlement and Intergranular Oxidation Embrittlement: Effects on Bending Fatigue Initiation of Gas-Carburized Steel", Ph.D. Thesis, Colorado School of Mines, Aug. 1994, pp. 36.
3. G. Krauss, "Heat Treated Martensitic Steels: Microstructural Systems for Advanced Manufacture", ISIJ International, Vol. 35, No. 4, 1995, pp.349-359.
4. C.L. Briant and S.K. Banerji, "Embrittlement of Engineering Alloys: Intergranular Fracture in Ferrous Alloys in Non-aggressive Environments", in Treatise on Materials Science and Technology 1983, C.L. Briant and S.K. Banerji, eds., Academic Press, New York, NY, pp. 21-58.
5. C.L. Briant and S.K. Banerji, "Intergranular Failure in Steel: The Role of Grain Boundary Composition", International Metals Reviews, Review 232, No. 4, 1978, pp.164-199.
6. C.J. McMahon, Jr., "Mechanisms of Intergranular Fracture in Alloy Steels", Materials Characterization, No. 26, 1991, pp. 269-287.
7. C.L. Briant and H.J. Grabke, "Grain Boundary Segregation in Iron and Its Alloys and Its Effect in Intergranular Fracture", Materials Science Forum, Vol. 46, 1989, Trans. Tech. Publications, Switzerland, pp.253-276.
8. T. Watanabe, "Grain Boundary Design for the Control of Intergranular Fracture", Materials Science Forum, Vol. 46, 1989, Trans. Tech. Publications, Switzerland, pp. 25-48.
9. C.J. McMahon Jr., "Temper Brittleness- An Interpretative Review", ASTM STP 407, ASTM, 1968, pp. 127-167.
10. B.C. Woodfine, "Some Aspects of Temper-Brittleness", JISI, 195, Mar. 1953, pp. 240-255.
11. K. Balajiva, R.M. Cook, D.K. Worn, "Effects of Trace Elements on Embrittlement of Steels", Nature, 178, Aug. 1956, pp. 433.
12. W. Steven, K. Balajiva, "The Influence of Minor Elements on the Isothermal Embrittlement of Steels", JISI, 193, Oct. 1959, pp. 141-147.

13. J.R. Low, Jr., D.F. Stein, A.M. Turkalo, and R.P. Laforce, "Alloy and Impurity Effects on Temper Brittleness of Steel", *Trans. of the Met. Soc. of AIME*, Vol. 242, Jan. 1968, pp. 14-24.
14. R.A. Mulford, C.J. McMahon, Jr., D.P. Pope, and H.C. Feng, "Temper Embrittlement of Ni-Cr Steels by Phosphorus", *Metallurgical Transactions A*, Vol. 7A, Aug. 1976, pp. 1183-1195.
15. J.F. Smith, J.H. Reynolds and H.N. Southworth, "The Role of Mn in the Temper Embrittlement of a 3.5 Ni-Cr-Mo-V Steel", *Acta Metallurgica*, Vol. 28, 1980, pp.1555-1564.
16. R. Viswanathan, "Temper Embrittlement in Ni-Cr Steel Containing Phosphorus as Impurity", *Metallurgical Transactions A*, Vol.2, March 1971, pp. 809-815.
17. S. Bruemmen and R. Viswanathan, "Quantitative Characterization of Grain Boundary Composition in Steels", *Proceedings of the Robert I. Jaffee Memorial Symposium on Clean Materials Technology, ASM Materials Week, Chicago Illinois, 1992*, pp. 91-99.
18. Y. Jingsheng, Y. Zongsen and W. Chengjian, "Rare Earths and the Mechanical Properties of Steel", *Journal of Metals*, May 1988, pp. 26-31.
19. J.E. King and J.F. Knott, "Effects of Temper-Embrittling Heat Treatment on Ductile Failure in High-Strength Low-Alloy Steel", *Metal Science*, Jan 1981, pp.1-6.
20. J.R. Rellick and C.J. McMahon, Jr., "Intergranular Embrittlement of Iron-Carbon Alloys by Impurities", *Metallurgical Transactions A*, Vol. 5, Nov. 1974, pp. 2439-2450.
21. M. Militzer and J. Wieting, "Segregation Mechanisms of Temper Embrittlement", *Acta Metallurgica*, Vol. 37, No. 10, 1989, pp. 2585-2593.
22. C.L. Briant and S.K. Banerji, "Phosphorus Induced 350 °C Embrittlement in an Ultra High Strength Steel", *Metallurgical Transactions A*, Vol. 10A, Jan. 1979, pp. 123-126.
23. J.P. Materkowski and G. Krauss, "Tempered Martensite Embrittlement in SAE 4340 Steel", *Metallurgical Transactions A*, Vol. 10A, Nov. 1979, pp.1643-1651.
24. D. Lescano, R. Mancini, and C. Lanzillotto, "Evaluation of Tempered Martensite Embrittlement in AISI 15B41 Steel",
25. F. Zia-Ebrahimi and G. Krauss, "Mechanisms of Tempered Martensite Embrittlement in Medium-Carbon Steels", *Acta Metallurgica*, Vol. 23, NO. 10, 1984, pp. 1767-1777.
26. J.L. Klingler, W.J. Barnett, R.P. Frohberg, and A.R. Troiano, *Trans. ASM*, 46, 11954, pp.557.
27. B.R. Banerjee, "Embrittlement of High-Strength Tempered Alloy Martensites", *JISI*, 1965, pp.166.

28. J.M. Campus and G. Mayer, "Carbide Precipitation, Impurity Elements, and Embrittlement of high-Strength Martensitic Alloy Steel", *JISI*, 1963, Vol. 201, pp. 53-54.
29. R.M. Horn and R.O. Ritchie, "Mechanisms of Tempered Martensite Embrittlement in Low Alloy Steels", *Metallurgical Transactions A*, Vol. 9A, Aug. 1978, pp.1039-1053.
30. F. A. Darwish, L.C. Pereira, C. Gatts e M.L. Graça, "On the Tempered Martensite Embrittlement in AISI 4140 Low Alloy Steel", *Mat. Sci. and Eng. A132*, 1991, pp. L5-L9.
31. M. Sarikaya, A.K. Jhingan and G. Thomas, "Retained Austenite and Tempered Martensite Embrittlement in Medium Carbon Steels", *Metallurgical Transactions A*, Vol. 14A, June 1983, pp.1121- 1133.
32. G. Thomas, "Retained Austenite and Tempered Martensite Embrittlement", *Metallurgical Transactions A*, Vol. 9A, March 1978, pp.439-450.
33. J.A. Peters. J.V. Bee, B. Kolk and G.G. Garrett, "On the Mechanisms of Tempered Martensite Embrittlement", *Acta Metallurgica*, Vol. 37, No. 2, 1989, pp. 675-686.
34. H.K.D.H. Bhadeshia and D.V. Edmonds, "Tempered Martensite Embrittlement: Role of Retained Austenite and Cementite", *Metal. Science*, Vol.13, 1979, pp. 325.
35. J.E. King, R.F. Smith, and J.F. Knott, "Toughness Variations During Tempering of Plain Carbon Martensitic Steels", *Fracture 1977*, Vol. 2, ICF 4, Waterloo, Canada, pp. 279-286.
36. D.K. Matlock and G. Krauss, "Quench Embrittlement in Martensitic Steels", *The 117th Meeting of JIM*, Honolulu, 1995.
37. V. Raghavan, *Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys, Part 3, Ternary Systems Containing Iron and Phosphorus*, Indian Institute of Technology, New Delhi, India, 1988, pp. 33-44.
38. H.K. Obermeyer and G. Krauss, "Toughness and Intergranular Fracture of a Simulated Carburized Case in EX-24 Type Steel", *J. Heat Treating*, Vol. 1, No. 3, 1980, pp. 31-39.
39. T. Ando and G. Krauss, "The Effect of Phosphorus Content on Grain Boundary Cementite Formation in AISI 52100 Steel", *Met. Trans. A.*, Vol. 12A, 1981, pp. 1283-1290.
40. T. Ando, "The Isothermal Thickening of Cementite Allotriomorphs in AISI 52100 Steel", *MS. Thesis*, Colorado School of Mines, Dec. 1979.
41. E.D. Hondrons and M.O. Shea, "Segregation to Interfaces", *International Metals Reviews*, Review 222, Dec. 1977, pp. 262-301.

42. D. McLean, "Solute Concentration at Grain Boundary-Equilibrium Segregation", in Grain Boundary in Metals, Clarendon Press, Oxford, 1957, pp. 116-149.
43. E.D. Hondros and M.P. Seah, "The Theory of Grain Boundary Segregation in Terms of Surface Adsorption Analogues", *Metallurgical Transactions A*, Vol. 8A, Sept. 1977, pp.1363-1371.
44. M. Guttman, Ph. Duloulin, and M. Wayman, "The Thermodynamics of Interactive Co-Segregation of Phosphorus and Alloying Elements in Iron and Temper-Brittle Steels", *Metallurgical Transactions A*, Vol. 13A, Oct. 1982, pp. 1693-1711.
45. W. Yu-Qing and C.J. McMahon, Jr., "Interaction of Phosphorus, Carbon, Manganese, and Chromium in Intergranular Embrittlement of Iron", *Materials Science and Technology*, Vol. 3, March 1987, pp. 207-216.
46. M. Paju, H.J. Grabke, "Segregation of Phosphorus in Austenite in Fe-P and Fe-100Mn-P Alloys", *Materials Science and Technology*, Vol. 5, Feb. 1989, pp. 148-154.
47. H. Erhart and H.J. Grabke, "Equilibrium Segregation of Phosphorus at Grain Boundaries of Fe-P, Fe-C-P, Fe-Cr-P, and Fe-Cr-C-P Alloys", *Metal Science*, Vol. 15, Sept. 1981, pp. 401-408.
48. C.L. Briant, "The Effect of Nickel, Chromium, and Manganese on Phosphorus Segregation in Low Alloy Steels", *Scripta Metallurgica*, Vol. 15, 1981, pp. 1013-1018.
49. J.R. Rellick and C.J. McMahon, Jr., "Intergranular Embrittlement of Iron-Carbon Alloys by Impurities", *Metallurgical Transactions A*, Vol. 5Nov. 1974, pp. 2439-2450.
50. M. Militzer and J. Wieting, "Segregation Mechanisms of Temper Embrittlement", *Acta Metallurgica*, Vol. 37, No. 10, 1989, pp. 2585-2593.
51. M. Militzer and J. Wieting, "Comments on the Grain Boundary Segregation and Diffusion of Phosphorus in a 12%CrMoV-Steel", *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol. 28, 1993, pp. 1043-1046.
52. M. Militzer and J. Wieting, "Theory of Segregation Kinetics in Ternary Systems", *Acta Metallurgica*, Vol. 34, No. 7, 1986, pp. 1229-1236.
53. P. Lejcek and S. Hofmann, "The Effects of the Structure of the Fracture Surface on the Measurements of Grain-Boundary Segregation by AES", *Journal of Materials Science Letters*, No. 7, 1988, pp.646-648.
54. C.L. Briant, "Role of Carbides in Tempered Martensite Embrittlement", *Materials Science and Technology*, Vol. 5, Feb. 1989, pp. 138-147.
55. C.L. Briant and N. Lewis, "Effects of Tempering on Fracture Mode in High-Strength, Phosphorus Doped Ni-Cr Steels", *Materials Science and Technology*, Vol. 2, Jan 1986, pp. 34- 41.

56. S. Shenhua, X. Tingdong, "Combined Equilibrium and Non-Equilibrium Segregation Mechanism of Temper Embrittlement", *Journal of Material Science*, 1994, pp. 61-66.
57. P. Doig and P.E.J. Flewitt, "Nonequilibrium Solute Segregation to Austenite Grain Boundaries in Low Alloy Ferritic and Austenitic Steels", *Metallurgical Transactions A*, Vol. 18A, March 1987, pp. 399-406.
58. S.Ahang, X. He, Y. Chu, and T. Ko, "Non-Equilibrium Segregation of Solute to Grain Boundary - Part III: Mechanism of Non-Equilibrium Segregation", *Journal of Materials Science*, Vol. 29, 1994, pp. 2663-2670.
59. M.B. Kasen, "Solute Segregation and Boundary Structural Change During Grain Growth", *Acta Metallurgica*, Vol. 31, N. 4, 1983, pp.489-497.
60. M.Menyhárd and L. Uray, "Grain Boundary Segregation Produced by Grain Boundary Movement", *Scripta Metallurgica*, Vol. 17, 1983, pp. 1195-1198.
61. T. Abe, K. Tsukada, H. Tagawa and I. Kozasu, "Grain Boundary Segregation Behavior of Phosphorus and Carbon Under Equilibrium and Non-Equilibrium Conditions in Austenitic Region of Steels", *ISIJ International*, Vol. 30, No. 6, 1990, pp.444-450.
62. F.G. Wilson and T. Gladman, "Aluminum Nitride in Steel", *International Metals Reviews*, vol.33, No.5, 1988, pp.221-286.
63. J.A. Wright and A.G. Quarrell, "Effect of Chemical Composition on the Occurrence on Intergranular Fracture in Plain Carbon Steel Casting Containing Aluminum and Nitrogen", *JISI*, April 1962, pp. 299-307.
64. W.C. Leslie, R.L. Rickett, C.L. Dotson and C.S. Walton, *Trans. ASM*, No.46, 1954, pp. 1470-1497.
65. T. Gladman, The Physical Metallurgy of Microalloyed Steels, The Institute of Metals, UK, 1997.
66. D.T. Llewellyn, W.T. Cook, "Metallurgy of Boron-Treated Low-Alloy Steels", *Metals Technology*, Dec. 1974, pp. 517-529.
67. W.F. Jandeska and J.E. Morral, "The Distribution of Boron in Austenite", *Metallurgical Transactions A*, Vol.3, Nov. 1972, pp. 2933-2937.
68. W.C. Leslie, The Physical Metallurgy of Steels, Techbooks, India, 1991.
69. F.B. Pickering, *Physical Metallurgy and Design of Steels*, Applied Science Publishers Ltd., London, England, 1978, pp. 11.
70. T. Mega, J. Shimomura and E. Yasuhara, "Grain Boundary Segregation of Phosphorus and Boron in Extra-Low Carbon Steels", *Materials Transactions, JIM*, Vol. 36, No. 10, 1995, pp. 1206-1213.

71. C.M. Liu, T. Nagoya, K. Abiko, and H. Kimura, "Effect of Boron on the Grain Boundary Segregation of Phosphorus and Intergranular Fracture in High-Purity Fe-0.2 Pct P-B Alloy", *Metallurgical Transactions A*, Vol. 23A, Jan. 1992, pp. 263-269.
72. E. Yasuhara, K. Sakata, T. Kato, and O. Hashimoto, "Effect of Boron on the Resistance to Secondary Working Embrittlement in Extra-low-C Cold-rolled Steel Sheet", *ISIJ International*, Vol. 34, No. 1, 1994, pp. 99-107.
73. K. Abiko and C.M. Liu, "Role of Solute Atoms on Intergranular Fracture in High Purity Iron Alloys", in Robert I. Jaffee Memorial Symposium on Clean Materials Technology, ASM Materials Week, Chicago, IL, USA, 1992, pp. 9-16.
74. H. Takana, N. Kondo, K. Fujita, and K. Shibata, "Suppression of Cryogenic Intergranular Fracture Through Heat Treatments and Role of Boron in High Manganese Non-Magnetic Steels", *ISIJ International*, Vol. 30, No. 8, 1990, pp. 646-655.
75. T. Inoue and Y. Namba, "The Effects of Phosphorus Segregation at Grain Boundaries and Boron Additions on the Impact Toughness of Medium Carbon Tempered Martensite Steels with 150 kgf/mm² Strength Level", *Tetsu-to-Hagané*, 77, 12, 1991, pp. 2155-2162.
76. M. Hashimoto, Y. Ishida, R. Yamamoto and M. Doyama, "Atomistic Studies of Grain Boundary Segregation in Fe-P and Fe-B Alloys- III. Vibrational States of Atoms at the Grain Boundaries", *Acta Metallurgica*, Vol. 32, N, 1, pp. 21-27.
77. K.A. Taylor, "Grain Boundary Segregation and Precipitation of Boron in 0.2 Percent Carbon Steels", *Metallurgical Transactions A*, Vol. 23A, Jan. 1992, pp. 107-119.
78. S. Suzuki, M. Obata, K. Abiko, and H. Kimura, "Effect of Carbon on the Grain Boundary Segregation of Phosphorus in α -Iron", *Scripta Metallurgica*, Vol. 17, 1983, pp. 1325-1328.
79. S. Suzuki, M. Obata, K. Abiko, and H. Kimura, "Role of carbon in Preventing The Intergranular Fracture in Iron-Phosphorus Alloys", *Transactions ISIJ*, Vol. 25, 1985, pp. 62-68.
80. H. Erhart and H.J. Grabke, "Equilibrium Segregation of Phosphorus at Grain Boundaries of Fe-P, Fe-C-P, Fe-Cr-P, and Fe-Cr-C-P Alloys", *Metal Science*, Vol. 15, Sept. 1981, pp. 401-408.
81. R.S. Hyde, G. Krauss and D.K. Matlock, "Phosphorus and Carbon Segregation: Effects on Fatigue and Fracture of Gas-Carburized Modified 4320 Steel", *Metallurgical Transactions A*, Vol. 25A, June 1994, pp.1229-1240.
82. B. Mintz, W.B. Morisson, and A. Jones, "Influence of Carbide Thickness on Impact Transition Temperature of Ferritic Steels", *Metals Technology*, July 1979, pp. 252-260.

83. F.S. Shen and G. Krauss, "The Effect of Phosphorus Content and Proeutectoid Carbide Distribution on the Fracture Behavior of 52100 Steel", *J. of Heat Treating*, Vol. 2, No. 3, 1982, pp. 238-249.
84. B. Mintz and P. Campbell, "Growth of Grain Boundary Carbides in C-Mn Steels", *Material Science and Technology*, Vol. 5, Feb. 1989, pp.155-161.
85. T. Ando, "The Isothermal Growth of Grain Boundary Allotriomorphs of Cementite in Ternary Fe-C-Cr Austenite", Ph.D. Thesis, Colorado School of Mines, Jul. 1982.
86. D.L. Yaney, "The Effects of Phosphorus and Tempering on the Fracture of AISI 52100 Steel", MS. Thesis, Colorado School of Mines, April 1981.
87. J.Q. Clayton and J.F. Knott, "Phosphorus Segregation in Austenite in Ni-Cr and Ni-Cr-Mn Steels", *Metal Science*, March 1982, pp. 145-152.
88. G. Krauss, "The Microstructure and Fracture of a Carburized Steel", *Metallurgical Transactions A*, Vol. 9A, Nov. 1978, pp.1527-1535.
89. J.M. Campus, "Austenite Grain Size and Temper Brittleness", *JISI*, Nov. 1962, pp. 922-927.
90. J.L. Pacheco and G. Krauss, "Microstructure and High Bending Fatigue Strength in Carburized Steel", *Carburizing: Processing and Performance*, Ed. G. Krauss, ASM International, Materials Park, OH, 1989, pp. 191-237.
91. H.I. Aaronson, "The Proeutectoid Ferrite and Proeutectoid Cementite Reactions", *Decomposition of Austenite by Diffusional Processes*, Ed. by V.F. Zackay and H.I. Aaronson, pp.387-542.
92. R.W. Heckel, H.W. Paxton, "Rates of Growth of Cementite in Hypereutectoid Steels", *Trans. of the Metallurgical Society of AIME*, Vol. 218, Oct. 1960, pp.799-806.
93. T. Ando and G. Krauss, "Development and Application of Growth Models for Grain Boundary Allotriomorphs of a Stoichiometric Compound in Ternary Systems", *Metallurgical Transactions A*, Vol. 14A, July 1983, pp. 1261-1269.
94. T. Ando and G. Krauss, "The Isothermal Thickening of Cementite Allotriomorphs in a 1.5Cr-1C Steel", *Acta Metallurgica*, Vol. 29, 1981, pp. 351-363.
95. C. Zener, "Theory of Growth of Spherical Precipitates from Solid Solution", *Journal of Applied Physics*, Vol. 20, Oct. 1949, pp. 950-953.
96. B.A. James, "Interactive Effects of Phosphorus and Tin on Carbide Evolution and Fatigue and Fracture Properties in 5160 Steel", Ph.D. Thesis, Colorado School of Mines, Jul. 1994.
97. The Sentry Company, *Systems for the Heat Treatment of Tool Steels*, 62 Main Street, Foxboro, Massachusetts, 02035-1847, Fax.(508) 543-1484.

98. Dynamic Thermal/Mechanical Metallurgy Using the Gleeble 1500, Second ed. Duffers Scientific, 1986.
99. ASTM E 23 "Standard Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials", 1989 Annual Book of ASTM Standards, vol. 03.01, ASTM, Philadelphia, PA, 1989, pp. 198-213.
100. ASTM E 8-96 "Standard Methods for Tension Testing of Metallic Materials", 1996 Annual Book of ASTM Standards, vol. 03.01, ASTM, Philadelphia, PA, 1996, pp. 55-75.
101. ASTM E 112-88 "Standard Test Methods for Determining Average Grain Size", 1989 Annual Book of ASTM Standards, vol. 03.01, ASTM, Philadelphia, PA, 1989, pp.284-309.
102. L.A. Harris, J. Appl. Phys., 39, 1968, pp.1419.
103. H.L. Marcus and P.W. Palmberg, Trans ASM, 1969, vol. 62, pp.1016.
104. S. Preston, "Static Bend Strength of Carburising Steel SS 2506", Materials Science Technology, July, Vol. 9, 1993, pp.615-619.
105. J. Kristan, "Effects of Imposed Stress Conditions on the Bending Fatigue Performance of Case Carburized Steels", M.S. Thesis, Colorado School of Mines, Aug., 1997.