CENTRO UNIVERSITÁRIO DA FEI
Leandro Augusto Bittencourt Hummel de Aquino

Caracterização da zona crítica através de calorimetria diferencial exploratória (DSC) do aço bifásico DP600

São Bernardo do Campo
2010

Leandro Augusto Bittencourt Hummel de Aquino

Caracterização da zona crítica através de calorimetria diferencial exploratória (DSC) do aço bifásico DP600

Dissertação de Mestrado apresentado ao Centro Universitário da FEI como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, orientado pelo Prof. Dr Francisco Ambrozio Filho.

São Bernardo do Campo
2010

Centro Universitário da FEI

APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO
ATA DA BANCA JULGADORA

PGM- 10

Programa de Mestrado de Engenharia Mecânica

Aluno: Leandro Augusto Bittencourt Hummel de Aquino

Matrícula: 207105-8

Título do Trabalho: Caracterização da zona crítica de calorimetria diferencial exploratória (DSC) do aço bifásico DP600.

Área de Concentração: Materiais e Processos

Orientador: Prof. Dr. Francisco Ambrozio Filho

ORIGINAL ASSINADA

Data da realização da defesa: 4 / Novembro / 2010

A Banca Julgadora abaixo-assinada atribuiu ao aluno o seguinte:

APROVADO ☒ REPROVADO ☐

São Bernardo do Campo, 4 / novembro / 2010.

MEMBROS DA BANCA JULGADORA

Prof. Dr. Francisco Ambrozio Filho

Ass.: _____

Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco

Ass.: _____

Prof. Dr. Antenor Ferreira Filho

Ass.: _____

VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO

ENDOSSO DO ORIENTADOR APÓS A INCLUSÃO DAS RECOMENDAÇÕES DA BANCA EXAMINADORA

_____

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

_____

Prof. Dr. Agenor de Toledo Fleury

A minha amada e querida esposa Camila
e filhas Júlia e Isabela.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus.

Ao meu orientador, Prof. Francisco Ambrozio Filho, pela amizade e serenidade demonstradas durante todo esse tempo. Pela confiança, paciência e pelas horas empenhadas em auxiliar na elaboração e desenvolvimento da dissertação.

A todos os professores do curso de Mestrado em Materiais e Processos, em especial aos professores Roberto Bortolussi, Ricardo Hauch Ribeiro de Castro, Fernando dos Santos Ortega e Rodrigo Magnabosco.

À FEI pela oportunidade de realizar o curso.

Aos técnicos do laboratório do Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos da FEI (CDMatM-FEI), Vlamir Anaia Rodrigues, Daniel Barduzzi Tavares, Gustavo Estrela, Geleci Silva e Antonio Magalhaes Mirom.

Aos meus colegas de turma, Raquel Romana, Renato Abib, Jose Banin, Edna Castro, Eizi Tozaki e Arnaldo Forgas.

E é claro aos meus pais pela criação, apoio e compreensão.

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a cinética da formação da austenita, a partir de uma microestrutura inicial constituída de matriz de ferrita e regiões de martensita, no aquecimento contínuo em aço bifásico (DP600), a partir dos dados de calorimetria diferencial exploratória (DSC) com taxas de aquecimento entre 10 e 50 °C/min. Os dados experimentais para as taxas de aquecimento foram analisados pela equação de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK), com o parâmetro K dado pela equação de Arrhenius. A fração de austenita formada foi determinada através do cálculo da área dos picos de DSC. Verificou-se que o parâmetro n da equação de JMAK é pouco influenciado pela taxa de aquecimento, com um valor médio de 1,5 o que reflete a sua dependência apenas com o tipo de transformação. A energia de ativação foi calculada utilizando os modelos matemáticos de Kissinger, Boswell, Ozawa e Starink, não tendo diferença significativa nos valores calculados. Os resultados demonstram que a taxa de aquecimento tem forte influência na temperatura de início e fim do campo intercrítico.

Palavras-Chave: Aços Bifásicos. Cinética. JMAK. Calorimetria. DSC.

ABSTRACT

In this work we studied the kinetics of the austenite formation , from an initial microstructure consisting of ferrite matrix and martensite, under continuous heating in dual-phase steel (DP600), using data of differential scanning calorimetry (DSC) with heating rates between 10 and 50 ° C / min. The experimental data were analyzed by the Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) equation, with parameter K given by the Arrhenius equation. The austenite fraction formed was determined by calculating the peak area of DSC. It was found that the parameter n of the equation of JMAK is not influenced by the heating rate, with an average value of 1.5, which reflects its dependence only on the type of transformation. The activation energy was calculated using mathematical models of Kissinger, Boswell, Ozawa and Starink. There is no difference in the calculated values. The results show that the heating rate has a strong influence on the temperature of beginning and end of the intercritical field.

Palavras-Chave: Dual-Phase. Kinetic. JMAK. Calorimetry. DSC.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores de n para a equação JMAK para diferentes transformações de fases em diferentes condições 38

Tabela 2: Composição química do aço bifásico 47

Tabela 3: Classificação das amostras utilizadas no DSC. 49

Tabela 4: Parâmetros utilizados no pré-ciclo 50

Tabela 5: Parâmetros da curva de DSC para pico III. 59

Tabela 6: Energia de ativação 61

Tabela 7: Resumo dos dados apresentados nos gráficos 38 e 39 63

Tabela 8: Valores Avrami - n e Arrhenius - K 66

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Imagem da microestrutura típica dos aços bifásicos (Monteiro, 2006).....16

FIGURA 2: Representação esquemática do diagrama CCT para o aço dual-phase: Diagrama CCT no início da transformação (Trowsdale, 2002).....18

FIGURA 3: Representação esquemática do diagrama CCT para o aço dual-phase: Efeito da Separação do carbono durante a transformação retarda, o inicio da reação de formação do carboneto e aumento do potencial para a formação da martensita (Trowsdale, 2002). 19

FIGURA 4: Representação da regra das alavancas.....19

FIGURA 5: Esquema mostrando como as medidas de transformação de fase são transportadas para um diagrama típico TTT (transformação isotérmica). (Callister, 2002). ...21

FIGURA 6: Diagrama TTT de um aço carbono, mostrando as isotérmicas Ms e Mf e as curvas C: A: 1% de perlita, B: 99% de perlita, C: 1% de bainita superior, D: 99% de bainita superior, E: 1% de bainita inferior, F: 99% de bainita inferior e G: 1% de martensita (Kennon, 1978).....23

FIGURA 7: Desenho esquemático de um diagrama TTT para um aço eutetóide.....26

FIGURA 8: Diagrama de transformação no aquecimento contínuo TAC de um aço carbono a partir de uma microestrutura inicial constituída de ferrita + perlita, onde α é a ferrita e P é a perlita e γ é a austenita (Oliveira, 2007).....27

FIGURA 9: Linhas de equilíbrio bi- e trifásico no diagrama Fe-C e as linhas de transformação no resfriamento (“r”) e no aquecimento (“c”), (Colpaert, 2008).....28

FIGURA 10: Grão de austenita que se formou na interface entre duas colônias de perlita em um aço eutetóide (Jacot - 1998).....29

FIGURA 11: Diagrama TAC para um aço eutetóide com uma microestrutura inicial de ferrita com carbonetos (adaptado de Brooks, 1992). 30

FIGURA 12: Desenho esquemático da formação da austenita em um aço esferoidizado. 31

FIGURA 13: Curva genérica para a fração transformada em função do tempo. 35

FIGURA 14: Ilustração do calculo da fração transformada a partir do pico de cristalização. 36

FIGURA 15: Ilustração da linearização da curva da fração transformada.....37

FIGURA 16: Exemplo de curva obtida a partir de análise DSC.....43

FIGURA 17: Representação esquemática de uma curva DSC e interpretação das regras de IUPAC. 44

FIGURA 18: Deconvolução dos picos de DSC (Ribeiro, 2003).....44

FIGURA 19: Representação da Amostra (A) e referencia (R) no forno do DSC. 46

FIGURA 20: Microestrutura do aço DP600 (Forgas, 2009). 48

FIGURA 21: Foto do equipamento Setaram Setsys Evolution 16. 49

FIGURA 22: Representação da área total e das áreas parciais..... 51

FIGURA 23: Representação das áreas parciais 51

FIGURA 24: Representação das áreas parciais 52

FIGURA 25: Curva DSC obtida através do aquecimento à taxa de 10°c/min 53

FIGURA 26: Curva DSC obtida através do aquecimento à taxa de 20°c/min 54

FIGURA 27: Curva DSC obtida através do aquecimento à taxa de 30°c/min 54

FIGURA 28: Curva DSC obtida através do aquecimento à taxa de 40°c/min 55

FIGURA 29: Curva DSC obtida através do aquecimento à taxa de 50°c/min 55

FIGURA 30: Curvas de DSC nas diferentes taxas de aquecimento estudas. 56

FIGURA 31: Curva DSC – Pico I Endotérmico..... 57

FIGURA 32: Curva DSC – Pico II Exotérmico 57

FIGURA 33: Curva DSC – Picos convulocionados III e IV Endotérmico, no detalhe ampliação do pico III + IV 58

FIGURA 34: Gráfico para determinação da energia de ativação - E_a, método de Kissinger.. 59

FIGURA 35: Gráfico para determinação da energia de ativação - E_a, método de Ozawa 60

FIGURA 36: Gráfico para determinação da energia de ativação - E_a, método de Boswell 60

FIGURA 37: Gráfico para determinação da energia de ativação - E_a, método de Starink..... 61

FIGURA 38: Cálculo da fração transformada de austenita em função da temperatura 62

FIGURA 39: Cálculo da fração transformada de austenita em função do tempo 62

FIGURA 40: Diagrama ln(-ln(1-x)) versus ln (t) utilizado para determinação dos parâmetros da cinética β=10°C/min. 64

FIGURA 41: Diagrama ln(-ln(1-x)) versus ln (t) utilizado para determinação dos parâmetros da cinética β=20°C/min. 64

FIGURA 42: Diagrama ln(-ln(1-x)) versus ln (t) utilizado para determinação dos parâmetros da cinética β=30°C/min. 65

FIGURA 43: Diagrama ln(-ln(1-x)) versus ln (t) utilizado para determinação dos parâmetros da cinética β=40°C/min. 65

FIGURA 44: Diagrama ln(-ln(1-x)) versus ln (t) utilizado para determinação dos parâmetros da cinética β=50°C/min. 66

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 13

2 OBJETIVOS 15

3 GENERALIDADES DO AÇO BIFÁSICO 16

3.1 Propriedades mecânicas e microestrutura 16

3.2 Processo de obtenção 17

4 CURVAS TEMPO – TEMPERATURA – TRANSFORMAÇÃO (TTT) E TRANSFORMAÇÃO SOB RESFRIAMENTO CONTÍNUO (TRC) 21

5 FORMAÇÃO DA AUSTENITA 25

5.1 Formação da austenita a partir da perlita 28

5.2 Formação da austenita a partir de uma microestrutura inicial constituída de partículas esferoidizadas de cementita em matriz ferrítica 30

5.3 Formação da austenita a partir de uma microestrutura inicial martensítica 31

6 MODELOS TEÓRICOS DE ANÁLISE 32

6.1 Cálculo da energia de ativação: O método de Kissinger 32

6.2 Estudo da fração transformada: A equação de Avrami 34

6.2.1 Caso isotérmico **34**

6.2.2 Caso não-isotérmico **39**

6.3 Métodos de isoconversão para obtenção da energia de ativação 41

7 CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA – DSC 42

8 METODOLOGIA.....47

8.1 Materiais.....47

8.2 Métodos 48

8.3 Calorimetria diferencial exploratória − DSC 48

8.4 Determinação da energia de ativação – Ea 50

8.5 Determinação da fração transformada – X.....51

8.6 Cálculo do expoente de Avrami – n e constante cinética (equação de Arrhenius) – K 52

9 RESULTADOS E DISCUSSÕES 53

9.1 Calorimetria diferencial exploratória − DSC 53

9.2 Relação entre a microestrutura e a curva de DSC 56

9.3 Determinação da energia de ativação - E_a.....59

9.4 Determinação da fração transformada – x 61

9.5 Determinação dos valores de K (equação de Arrhenius) e n (expoente de Avrani).....64

10 CONCLUSÕES.....68

REFERÊNCIAS 69

1 INTRODUÇÃO

Este trabalho teve como inspiração a dificuldade de se caracterizar as temperaturas de início e fim da zona crítica compreendida entre as linhas A1 e A3 do diagrama de equilíbrio Fe-C. Esta dificuldade foi relatada no trabalho realizado por Forgas, 2009 quando se estudou a influência da temperatura de recozimento intercrítico no comportamento mecânico de um aço bifásico baixo carbono.

Os aços bifásicos também são conhecidos como DP, originado do nome em inglês Dual-Phase, o qual consiste em um aço com baixo teor de carbono, uma estrutura de matriz de ferrita com regiões de martensita dispersa na matriz na forma de ilhas, cuja estrutura com matriz dúctil proporciona um aço de excelente estampabilidade. As regiões ou ilhas de martensita irão proporcionar uma elevada resistência mecânica ao material. Esta combinação proporcionou diminuir a espessura das chapas utilizadas pela indústria automobilística, resultando em diminuição do peso dos automóveis gerando ganhos no consumo de combustível com aumento da segurança, pois em um impacto as chapas deformarão com maior facilidade, absorvendo mais o impacto.

Para se produzir um aço com essas características é fundamental que ele tenha baixo carbono e possua tratamento térmico realizado na zona crítica do diagrama de equilíbrio Fe-C. O baixo carbono irá proporcionar uma elevada ductilidade e o tratamento térmico realizado na zona crítica resultará na formação das ilhas de martensita gerado resistência no material.

Neste sentido, um modelo que descreva um tratamento térmico realizado na zona crítica será de grande utilidade, levando em consideração a cinética de austenitização que se acelera com o aumento da temperatura. Esta cinética depende também da composição química, forma, tamanho e distribuição das fases de origem. Estudos experimentais mostraram que a taxa de aquecimento também tem um papel importante na cinética de formação da austenita, como será visto ao longo deste trabalho através dos dados obtidos de Calorimetria Exploratória Diferencial, cujo o nome em inglês Differential Scanning Calorimetry origina a abreviatura DSC.

Com os dados gerados no DSC, no qual amostras serão aquecidas até a austenitização completa do material, passando, é obvio pelo intervalo de temperaturas dentro da zona crítica, será possível com auxílio da equação de Johnson-Mehl-Avrami-Kologoromov (JMAK) modelar as transformações de fases sob condições não-isotérmicas, isto é, sob taxas de aquecimento contínuo, sendo necessário realizar algumas adaptações na equação inicial.

Como a condição austenítica é influenciada pela cinética de austenitização, o estudo desta transformação de fase nos aços é de grande interesse científico e tecnológico, partindo de uma dada microestrutura inicial. Neste caso partiremos de uma estrutura de matriz ferrítica com regiões de martensita. A taxa de aquecimento será o parâmetro a ser estudado na cinética de austenitização.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como principal objetivo complementar o trabalho realizado por Forgas, 2009 nos seguintes aspectos:

1. Estudar a influência da taxa de aquecimento sobre a cinética e a evolução da formação da austenita no aquecimento contínuo, no aço bifásico DP600;

2. Através de equações semi-empíricas, baseadas na equação de Johnson-Mehl-Avrami-Kologoromov (JMAK), quantificando a fração volumétrica de austenita formada como uma função da temperatura e do tempo, para taxas de aquecimento de 10°C/min, 20°Cmin, 30°C/min, 40°C/min e 50°C/min.

3 GENERALIDADES DO AÇO BIFÁSICO

Os aços bifásicos recebem este nome por apresentarem uma estrutura de 15 a 20% de martensita dispersa numa matriz de ferrita poligonal, ver figura 1, obtida durante a austenitização na zona crítica, seguida de um resfriamento rápido para transformação da austenita previamente formada em martensita. O termo bifásico vem da predominância de duas fases na sua microestrutura, contudo pequenas quantidades de outras microestruturas (bainita, austenita residual e perlita) podem estar presentes, porém em baixa porcentagem. A percentagem de martensita na estrutura depende da percentagem de carbono e da temperatura na zona crítica a qual o material foi submetido durante o tratamento térmico, e a resistência da liga bifásica depende da fração volumétrica de martensita formada. O comportamento mecânico é governado por duas fases ferrita e martensita. Estes aços podem ser conformados como os aços de baixa liga, onde as peças produzidas apresentam uma elevada resistência mecânica devido ao seu elevado coeficiente de encruamento (Davies – 1979).

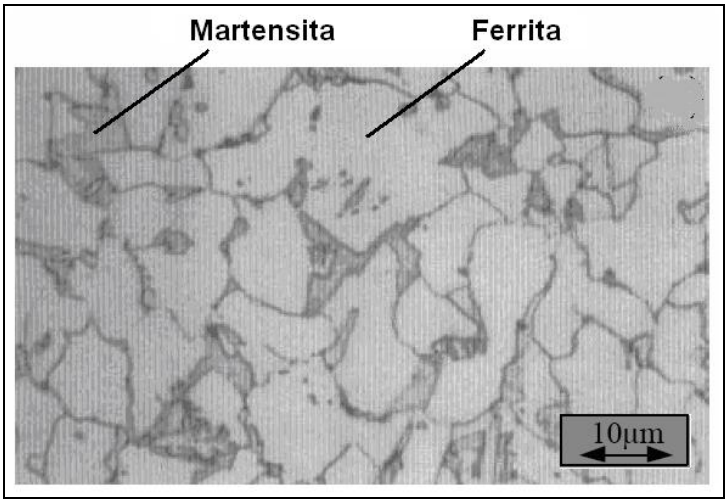

FIGURA 1: Imagem da microestrutura típica dos aços bifásicos (Monteiro, 2006).

3.1 Propriedades mecânicas e microestrutura

Estes aços apresentam um elevado limite de escoamento, com valores de 300 a 350 MPa, e resistência à tração da ordem de 650 MPa e podem ser conformados como aços de baixa resistência. Contudo, as peças produzidas apresentam elevada resistência devido ao elevado coeficiente de encruamento. Além disso, apresentam alongamento total superior a qualquer outro aço de alta resistência e baixa liga de resistência similar (Davies, 1979).

A ductilidade elevada apresentada por este aço está associada à alta plasticidade da ferrita. Isto ocorre, pois as fissuras na martensita e o deslizamento das ilhas de martensita na matriz ferrítica ocorrem com tensões maiores que as encontradas nas estruturas que contém perlita (Davies, 1979).

Existem três estágios que marcam a deformação plástica dos aços bifásicos:

1° Estágio ocorre entre 0,1 e 0,5% da deformação, quando acontece um rápido endurecimento devido a eliminação das tensões residuais causadas pela incompatibilidade plástica das duas fases presentes ferrita e martensita, decorrentes da expansão volumétrica causada durante a transformação da austenita;

2° Estágio ocorre entre 0,5 e 4% da deformação, onde a taxa de encruamento da ferrita é reduzida a medida que esta encontra grãos de martensita que praticamente não deformam. Neste estágio pode ocorrer a transformação da austenita retida em martensita induzida por deformação;

3° Estágio ocorre a partir de 4% de deformação, onde há a formação de estruturas celulares de discordâncias, e a deformação da ferrita é governada por fenômenos de recuperação dinâmica. O comportamento contínuo no escoamento dos aços bifásicos é bastante interessante para a conformação de peças, uma vez que eliminam os efeitos indesejáveis de bandas de Lüders (Speich, 1981), bandas resultantes da instabilidade plástica. Em termos macroscópico este mecanismo revela-se através de uma banda de material deformado plasticamente que se propaga por toda a largura (Ebert, 1968).

3.2 Processo de obtenção

Os aços bifásicos podem ser obtidos através do tratamento térmico na zona crítica; o processo consiste em elevar a temperatura até a zona crítica onde há a nucleação de grãos de austenita numa matriz ferrítica; o material deve ser rapidamente resfriado para ser obter-se martensita a partir da austenita, e a taxa de resfriamento deve ser alta o suficiente para inibir a formação de outras fases, como bainita e a perlita (Speich, 1981).

A formação de austenita durante o recozimento intercrítico pode ser dividida em algumas etapas. Primeiro acontece a nucleação preferencial da austenita em colônias de perlita ou na interface com os carbonetos, em seguida ocorre um rápido crescimento dos grãos

de austenita enquanto ocorre uma dissolução da perlita e dos carbonetos presentes. A próxima etapa é a difusão de carbono na austenita em altas temperaturas (850ºC), ou a difusão de manganês na ferrita, sendo mais importante em temperaturas mais baixas (750ºC).

Finalmente, ocorre um equilíbrio muito lento entre ferrita e austenita e a difusão de manganês da ferrita para austenita ocorre de forma controlada, em baixa temperatura e longo tempo (Miller, 1990 e Speich, 1981).

A transformação da austenita após o recozimento intercrítico é semelhante a qualquer transformação de austenita, no entanto alguns fatores tornam este processo único. O primeiro fator é que o teor de carbono da austenita vai depender da temperatura do recozimento. A Figura 2 mostra o esquema de um diagrama TRC (transformação sob resfriamento contínuo, também conhecido como diagrama CCT (Continuous Cooling Transformation) que ilustra o efeito da divisão do carbono durante a formação da ferrita no comportamento da transformação (Trowsdale, 2002), quanto maior a temperatura menor será o teor de carbono e consequentemente haverá formação de mais martensita, figura 3.

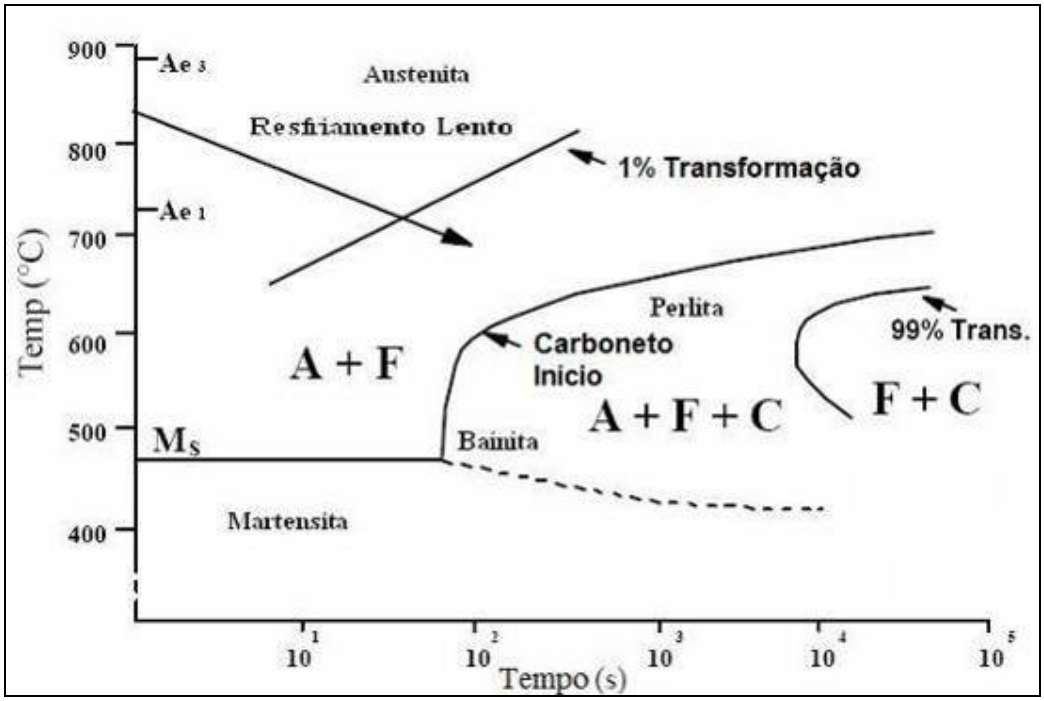

FIGURA 2: Representação esquemática do diagrama CCT para o aço dual-phase: Diagrama CCT no início da transformação (Trowsdale, 2002).

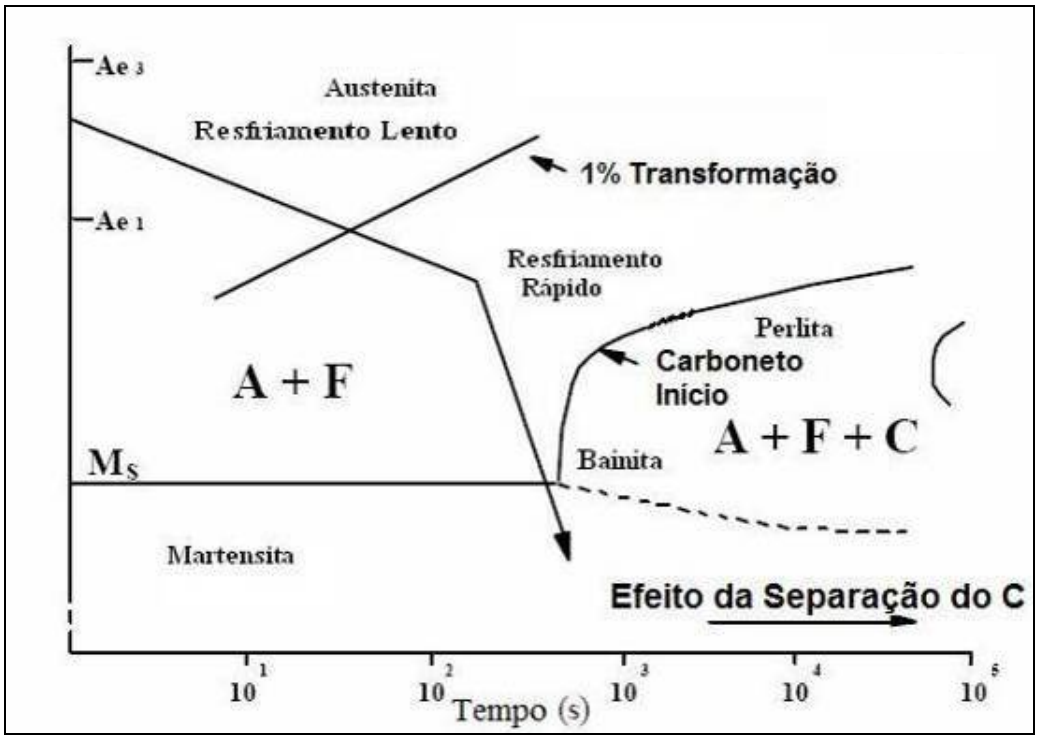

FIGURA 3: Representação esquemática do diagrama CCT para o aço dual-phase: Efeito da Separação do carbono durante a transformação retarda, o início da reação de formação do carboneto e aumento do potencial para a formação da martensita (Trowsdale, 2002).

Nota-se que a quantidade de austenita formada será função da temperatura de recozimento, a Figura 4 mostra que neste trecho do diagrama Fe-C, pode-se calcular através da regra das alavancas a percentagem de austenita formada (Miller, 1990 e Speich, 1981) e consequentemente a porcentagem de martensita.

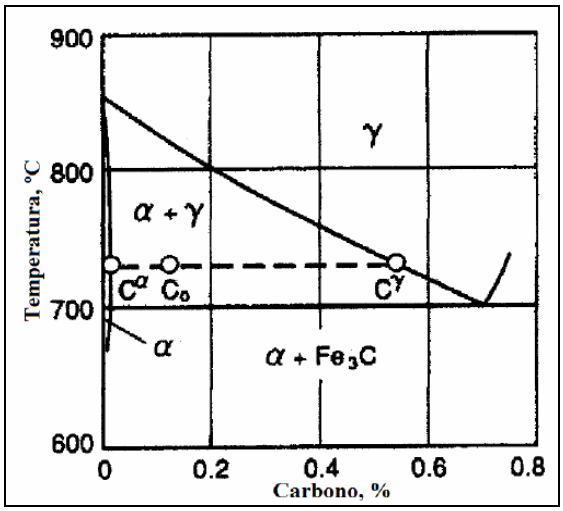

FIGURA 4: Representação da regra das alavancas.

Mudanças na ferrita durante o recozimento podem ocorrer basicamente pela recristalização da ferrita durante o tratamento térmico. Os grãos da fase ferrítica depois da recristalização são bloqueados pelas ilhas de austenita, impedindo assim o seu crescimento. Pode-se dizer que este efeito causa um aumento na ductilidade e resistência mecânica (Miller, 1990 e Speich, 1981)

4 CURVAS TEMPO – TEMPERATURA – TRANSFORMAÇÃO (TTT) E TRANSFORMAÇÃO SOB RESFRIAMENTO CONTÍNUO (TRC)

As transformações de fases têm sido estudadas de diversas maneiras: isotermicamente através de curvas TTT (tempo-temperatura-transformação), por resfriamento contínuo utilizando curvas TRC (transformação sob resfriamento contínuo) (Prado, 1990), por dilatometria e mais recentemente por método não-isotérmico com o emprego do DSC (Guo, 2004 e Nath, 1994).

Como resultados destes estudos, foram elaboradas curvas TTT e TRC para praticamente todos os tipos de aços e, consequentemente, proporcionando um melhor conhecimento de como os diferentes elementos ligantes influenciam estas curvas.

O curso de uma transformação de fase pode ser representado plotando-se a porcentagem de austenita transformada contra o correspondente tempo mantido na temperatura, da maneira ilustrada na figura 5.

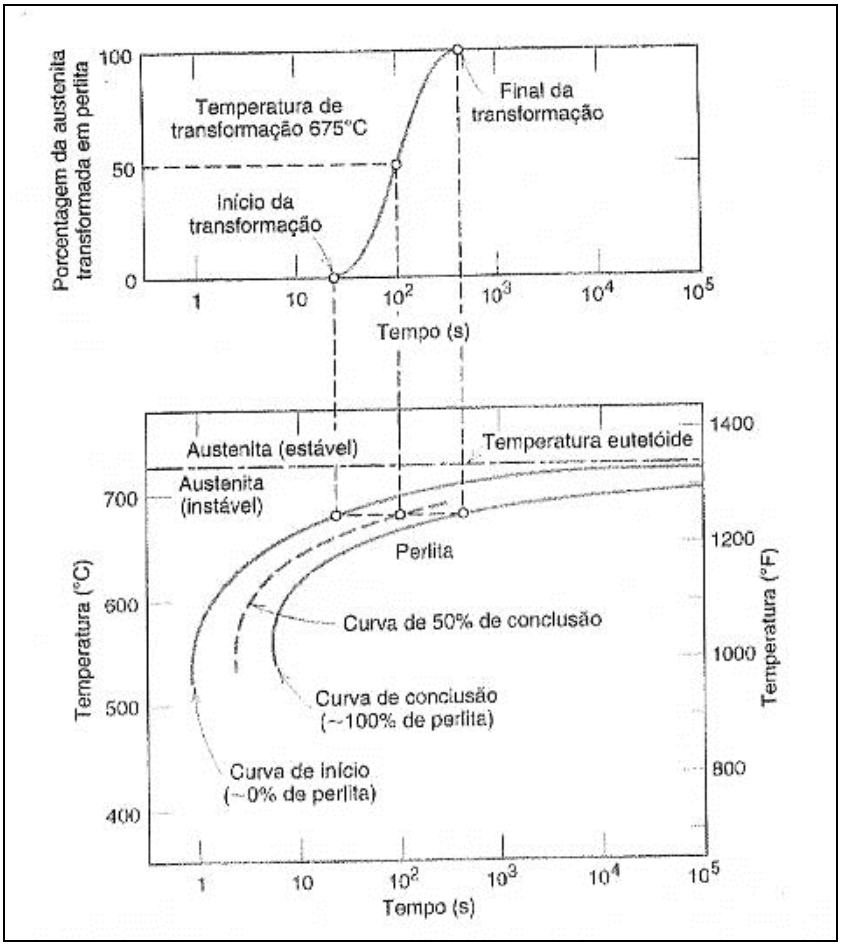

FIGURA 5: Esquema mostrando como as medidas de transformação de fase são transportadas para um diagrama típico TTT (transformação isotérmica). (Callister, 2002).

Entretanto, destacam-se três zonas distintas de formação de microconstituintes em uma curva TTT, em função da temperatura de transformação (Barreiro, 1985):

1. Zona superior: formação de estruturas lamelares;
2. Zona intermediária: é a região de formação bainítica (bainita superior e inferior);
3. Zona inferior: predominantemente martensítica.

Os principais fatores que influenciam a posição dessas curvas são: a composição química, aumentando o teor dos elementos de liga atrasa-se o início das transformações. Aumentando o tamanho de grão, atrasa-se o começo e o fim da transformação. Pesquisando a influência do tamanho de grão na transformação ferrítica, em aquecimento contínuo de um aço de baixo carbono, a difusão do carbono retarda essa reação (Kvasha, 1988). Observou-se também que o tamanho de grão tem um efeito substancial na velocidade de difusão, onde a velocidade de aquecimento também é um fator importante na complementação desse processo.

Dependendo da composição química, as curvas TTT dos aços carbono são formadas apenas por uma curva C, somente que, para aços de baixa liga, principalmente aqueles ligados com Cromo e molibdênio, a existência de duas curvas C é bem nítida (Prado, 1990).

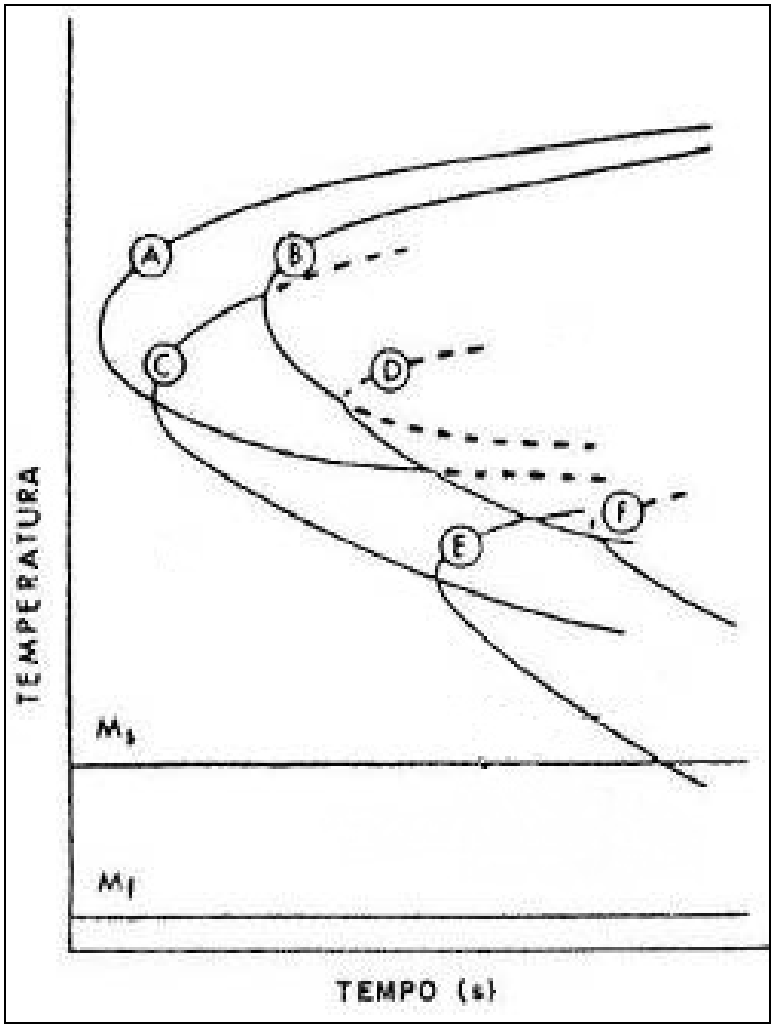

FIGURA 6: Diagrama TTT de um aço carbono, mostrando as isotérmicas Ms e Mf e as curvas C: A: 1% de perlita, B: 99% de perlita, C: 1% de bainita superior, D: 99% de bainita superior, E: 1% de bainita inferior e F: 99% de bainita inferior (adaptado Kennon, 1978).

Esses diagramas consistem usualmente de três curvas C separadas para alguns aços liga de baixo carbono ou de duas curvas separadas para aços liga de médio e alto carbono. Cada estrutura tem sua própria curva C, bem como um particular valor de energia de ativação, indicando que estas estruturas podem ser formadas por diferentes mecanismos (Kang, 1992). Finalmente, se o tempo requerido na temperatura isotérmica é muito longo, uma completa reação pode ser obtida, mas com um misto de produtos de vários tipos de estrutura.

A cinética de formação da austenita depende de dois fatores: a magnitude da barreira de energia de ativação e do número de átomos com energia alta o suficiente para vencer esta barreira. A fração de átomos com energia térmica igual ou maior que a energia de ativação, E_a, é dada pela equação de Arrhenius. Quanto a temperatura aumenta, tem-se um aumento exponencial na fração de átomos com energia térmica igual ou maior que E_a. Para baixas

taxas de aquecimento ou próximas da situação de equilíbrio, a distribuição de átomos é capaz de relaxar de um estado de alta energia dos átomos a baixas temperaturas (ferrita + martensita) para um estado de mais baixa energia (fase austenita), quando a temperatura aumenta. Além disso, a altas taxas de aquecimento, o sistema estará muito distante da situação de equilíbrio e a relaxação de estados de energia de altos para baixos valores acompanha o aumento de temperatura. Como resultado, com o aumento da temperatura, a fração de átomos com energia térmica alta o suficiente para vencer a barreira de potencial será maior que a fração esperada próxima a condição de equilíbrio. Portanto, esta diferença entre a fração de átomos real e a fração de equilíbrio aumentará com o aumento da taxa de aquecimento.

5 FORMAÇÃO DA AUSTENITA

A maneira pela qual a austenita se forma nos aços depende fortemente da microestrutura presente antes do tratamento térmico de austenitização (Krauss, 1990).

O processo de formação da austenita nos aços pode ser estudado durante a transformação isotérmica de uma dada microestrutura inicial em função do tempo, para uma série de temperaturas na região crítica (ferrita + austenita). A partir deste procedimento, são construídos os diagramas tempo-temperatura-transformação (TTT) para a formação da austenita em um dado aço (Brooks, 1992).

As curvas de início e fim de formação da austenita não apresentam a forma em “C”, como ocorre, por exemplo, para a formação da perlita a partir da austenita. Esta forma em “C” é devida à dependência das taxas de nucleação e crescimento da perlita com a temperatura. À medida que a temperatura decresce, as taxas de nucleação e crescimento aumentam, pois a diferença de energia livre entre a perlita e a austenita aumenta, elevando assim a força motriz termodinâmica para a transformação. Entretanto, nas temperaturas suficientemente baixas, este acréscimo na força motriz termodinâmica é compensado pelo decréscimo da mobilidade atômica. Sendo assim, as taxas de nucleação e crescimento passam por um valor máximo a uma temperatura intermediária (Brooks, 1992).

Na formação da austenita, a medida que a temperatura se eleva, aumenta a força motriz termodinâmica para a transformação e, consequentemente, a taxa de formação da austenita aumenta. Mas a elevação da temperatura também provoca o aumento da mobilidade atômica e, consequentemente, as taxas de nucleação e crescimento aumentam continuamente com a temperatura (Brooks, 1992). O diagrama TTT para a austenitização tem a forma de um “meio C”. Então, o intervalo de tempo necessário para a formação da austenita decresce monotonicamente com o aumento da temperatura (Akbay, 1994). A figura 7 mostra esquematicamente o diagrama TTT para a formação da austenita a partir de um aço com composição próxima ao eutetóide, ou seja, a partir de uma estrutura inicial perlítica.

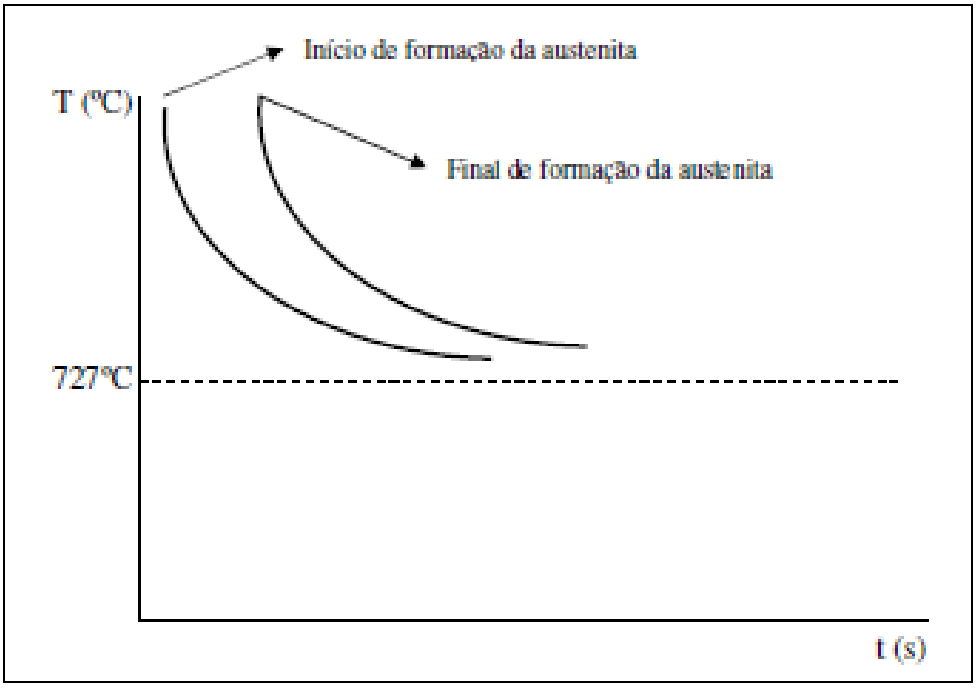

FIGURA 7: Desenho esquemático de um diagrama TTT para um aço eutetóide.

A formação da austenita no aquecimento contínuo pode ser acompanhada através dos chamados diagramas TAC (Transformação no Aquecimento Contínuo). Esses diagramas são gráficos semilogarítmicos tempo-temperatura-transformação, que mostram a variação das temperaturas críticas de transformação em função da taxa de aquecimento do aço (García, 2002). A figura 8 mostra um diagrama TAC para um aço inoxidável martensítico.

As temperaturas críticas que devem ser consideradas na discussão são aquelas que definem o início e fim da transformação da austenita. Para um dado aço, a temperatura crítica depende se o mesmo é aquecido ou resfriado.

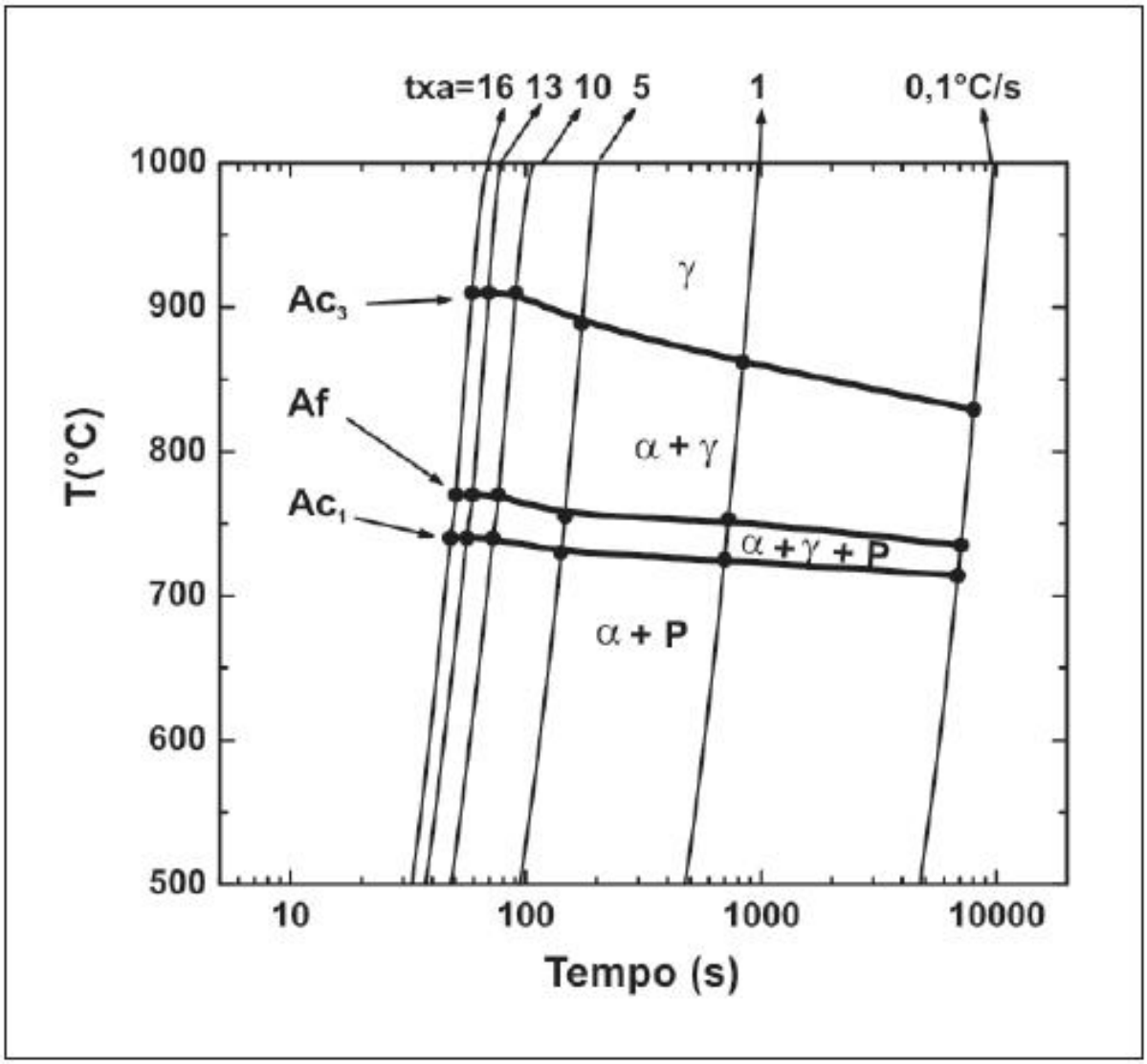

FIGURA 8: Diagrama de transformação no aquecimento contínuo TAC de um aço carbono a partir de uma microestrutura inicial constituída de ferrita + perlita, onde α é a ferrita e P é a perlita e γ é a austenita (Oliveira, 2007).

É valido lembrar que temperaturas críticas para o início e fim da transformação da austenita durante o aquecimento são indicadas, respectivamente, por A_{c1} e A_{c3} para os aços hipoeutetóides e A_{c1} e Ac_{cm} para os aços hipereutetóides. Estas temperaturas são mais elevadas do que as temperaturas correspondentes para o início e fim da transformação da austenita durante o resfriamento, que são indicadas, respectivamente, A_{r3} A_{r1} para os aços hipoeutetóides e para os hipereutetóides: O Ar_{cm} A_{r1} (O "c" e "r" nos símbolos são derivados das palavras em francês “chauffage” para o aquecimento e refroidissement para resfriamento). Estas temperaturas críticas convergem para o equilíbrio em valores Ae_1, Ae_3 e Ae_{CM} quando as taxas de aquecimento ou arrefecimento são infinitamente lentas. As posições das linhas Ae_1, Ae_3 e Ae_{CM} estão perto do diagrama de fases mais geral (ou seja, perto de equilíbrio) A1,

A3, e as linhas de A_{CM} sobre o ferro-carbono binário (ASM Handbook – 1991), esquema na figura 9 .

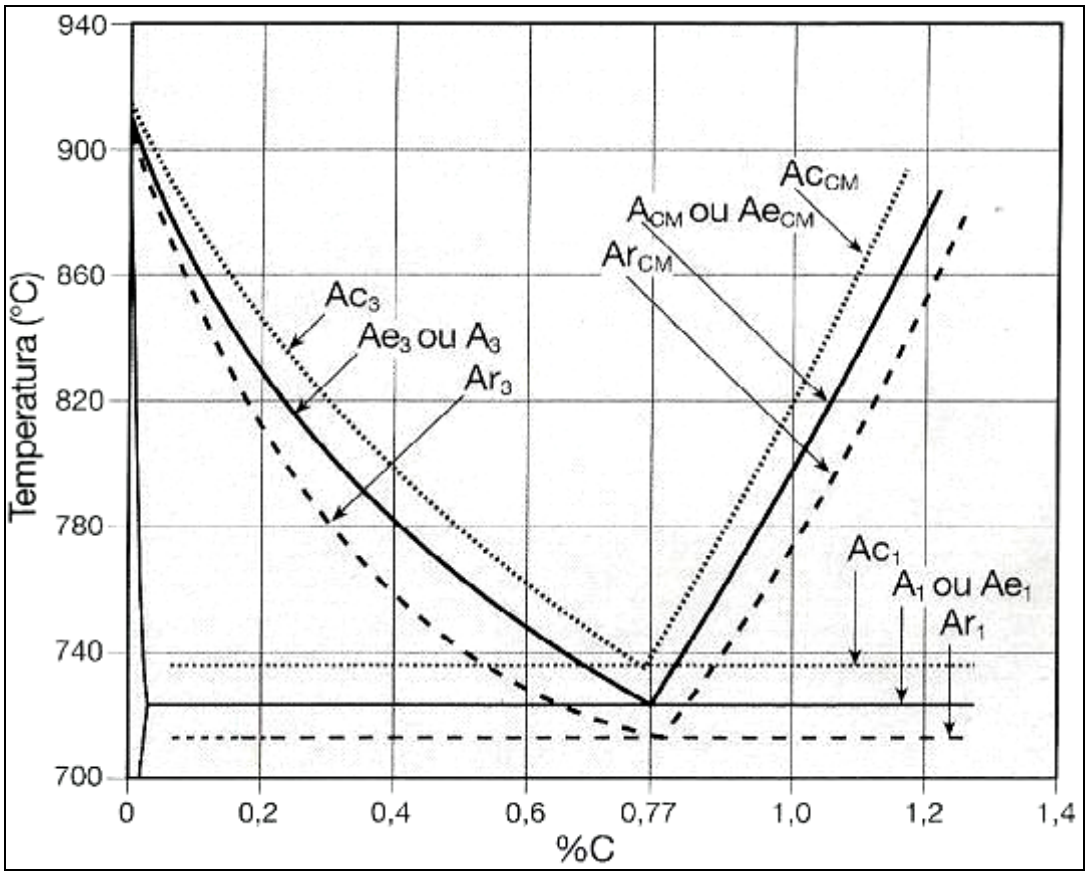

FIGURA 9: Linhas de equilíbrio bi- e trifásico no diagrama Fe-C e as linhas de transformação no resfriamento ("r") e no aquecimento ("c"), (Colpaert, 2008).

5.1 Formação da austenita a partir da perlita

A formação da austenita a partir de uma microestrutura inicial perlítica, envolve a reação eutetóide $\alpha + \theta \rightarrow \gamma$, onde α é a ferrita, θ é a cementita e γ é a austenita. Existe uma grande área superficial entre as fases α/θ na perlita, o que leva a esperar que a austenita nucleie na interface α/θ, numa nucleação heterogênea. Uma cuidadosa observação da microestrutura austenítica que se forma a partir de uma microestrutura perlítica mostra que os grãos de austenita nucleiam, preferencialmente, na interface entre duas colônias de perlita, e não na interface α/θ dentro de uma colônia de perlita, já que o contorno que separa uma lamela de ferrita que está em uma colônia de perlita, de outra lamela situada em uma colônia vizinha, é um contorno de alto ângulo (Brooks, 1992).

A energia superficial é uma função do desajuste que ocorre no contorno entre dois cristais, e um contorno de alto ângulo favorece a nucleação (Brooks, 1992). A figura 10 mostra um grão de austenita que nucleou na interface entre duas colônias de perlita.

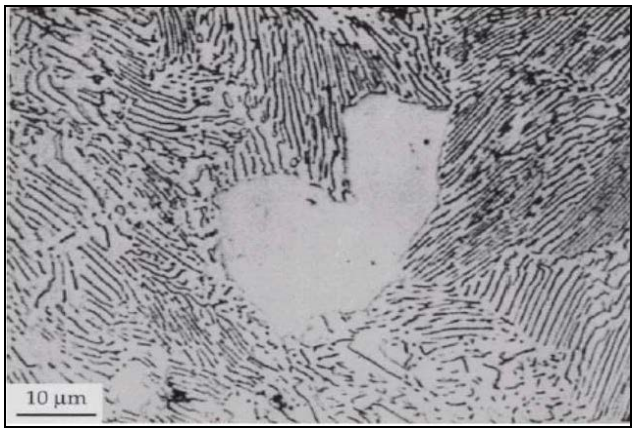

FIGURA 10: Grão de austenita que se formou na interface entre duas colônias de perlita em um aço eutetóide (Jacot - 1998).

A taxa de nucleação dos grãos austeníticos na perlita é alta, mas os sítios potenciais para a nucleação não são tão numerosos, o que leva a uma rápida saturação. Portanto, a taxa de formação da austenita é controlada pela taxa de crescimento dos grãos austeníticos (Brooks, 1992). Esse crescimento é controlado por difusão em volume do carbono na austenita, e as mobilidades atômicas são frequentemente altas nas temperaturas acima da temperatura eutetóide. As distâncias médias de difusão dos átomos de carbono são da ordem do espaçamento interlamelar da perlita e, como consequência, a cinética de formação da austenita depende principalmente da microestrutura inicial perlítica, da composição química do aço, bem como do coeficiente de difusão do carbono na austenita (Jacot, 1998). A taxa de crescimento da austenita na perlita decresce com o aumento do espaçamento interlamelar (Roosz, 1983).

À medida que a austenita vai crescendo na microestrutura perlítica, na interface austenita/perlita, ocorre a reação eutetóide $\alpha + \theta \rightarrow \gamma$. Contudo, a austenita formada ainda contém carbonetos não dissolvidos. A microestrutura austenítica se torna mais homogênea com um longo tempo de austenitização às temperaturas logo acima da temperatura eutetóide ou, para tempos mais curtos, às temperaturas de austenitização elevadas. A figura 11 mostra um diagrama TAC para um aço eutetóide com uma microestrutura inicial de ferrita mais Carbonetos.

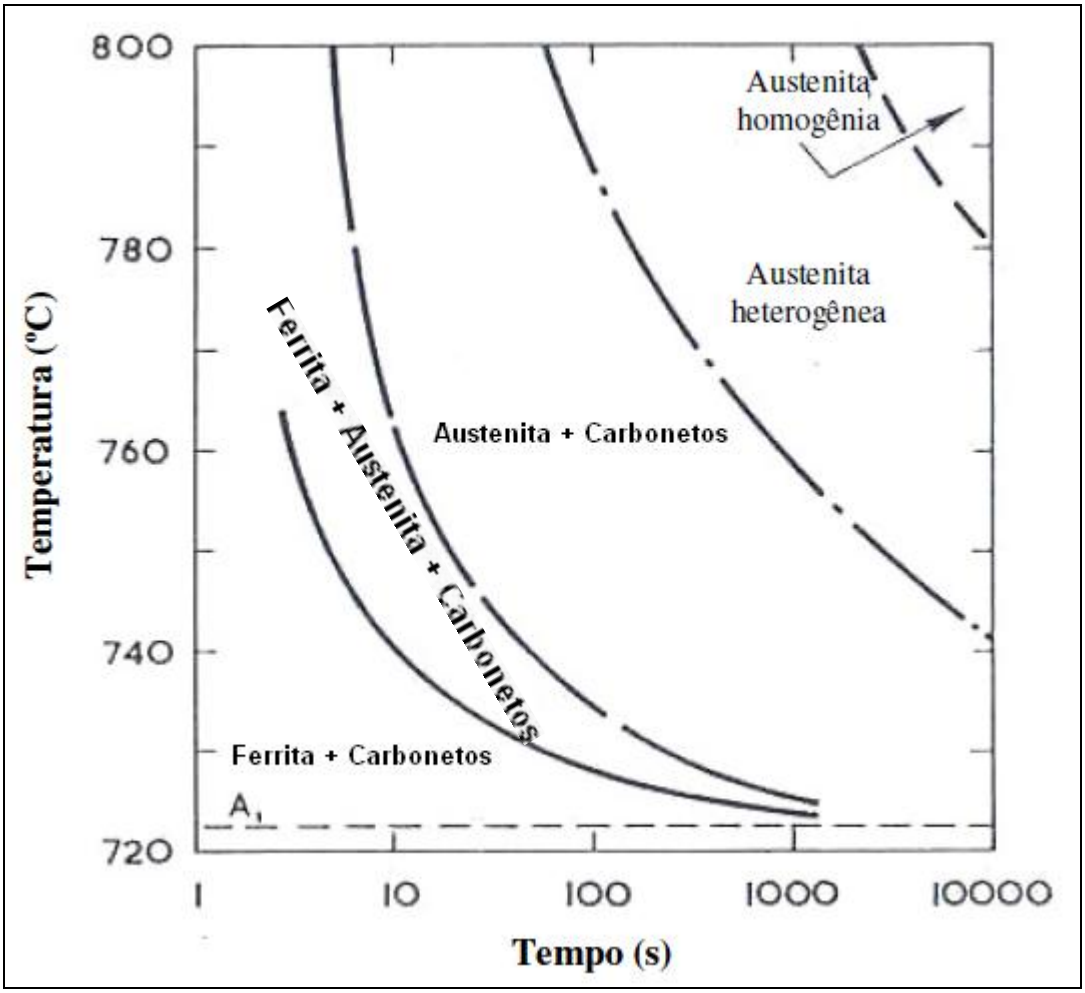

FIGURA 11: Diagrama TAC para um aço eutetóide com uma microestrutura inicial de ferrita com carbonetos (adaptado de Brooks, 1992).

5.2 Formação da austenita a partir de uma microestrutura inicial constituída de partículas esferoidizadas de cementita em matriz ferrítica

Em uma microestrutura constituída de partículas esferoidizadas de cementita em matriz ferrítica, os grãos austeníticos nucleiam nas interfaces entre as partículas de cementita e ferrita, sendo preferencial a nucleação nas interfaces entre as partículas de cementita que estão localizadas nos contornos de grãos ferríticos e a matriz ferrítica. O crescimento da austenita neste tipo de microestrutura ocorre com a formação de uma camada austenítica em volta da partícula de cementita. À medida que a austenita cresce as interfaces γ/α e γ/θ vão se movendo simultaneamente em direções opostas, consumindo a matriz ferrítica e o carboneto,

por difusão do carbono na austenita (Krauss, 1990; Brooks, 1992). A figura 12 ilustra o processo.

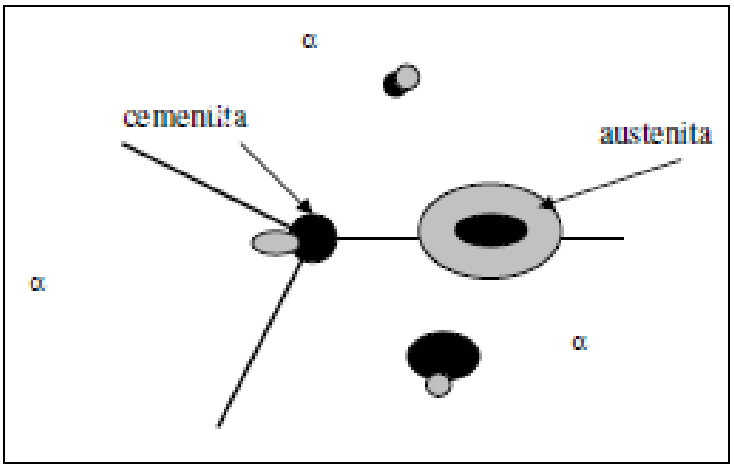

FIGURA 12: Desenho esquemático da formação da austenita em um aço esferoidizado.

5.3 Formação da austenita a partir de uma microestrutura inicial martensítica

Uma microestrutura inicial martensítica se decompõe, no aquecimento contínuo, em uma microestrutura de finos carbonetos dispersos em uma matriz ferrítica, antes da temperatura de fim de austenitização ser alcançada. Esta microestrutura é chamada de martensita revenida.

Então, a formação da austenita a partir de uma microestrutura martensítica envolve os mesmos mecanismos descritos anteriormente, para a formação da austenita a partir de uma microestrutura inicial composta de partículas de carbonetos esferoidizados em uma matriz ferrítica. Contudo na martensita revenida, a dispersão dos carbonetos é muito mais fina que aquela encontrada em um aço esferoidizado (Brooks, 1992).

A formação da austenita em aços martensíticos produz duas morfologias de cristais austeníticos: uma equiaxial e outra acicular. A austenita equiaxial nucleia nos contornos dos grãos austeníticos que se transformaram em pacotes de martensita no resfriamento prévio. A austenita acicular nucleia na interface entre as ripas de martensita. Acredita-se que a ocorrência de uma ou outra morfologia austenítica depende do grau do superaquecimento imposto ao material (Krauss, 1990; Kaluba, 1998).

6 MODELOS TEÓRICOS DE ANÁLISE

Os primeiros trabalhos sobre o processo de nucleação e crescimento de grãos são devido a Kolmogorov, (1937), Johnson e Mehl (1939) e Avrami (1939) e o conjunto é comumente conhecido como modelo de JMAK. Na época, as ligas amorfas ainda não tinham sido descobertas.

6.1 Cálculo da energia de ativação: O método de Kissinger

Um importante parâmetro térmico é a energia de ativação para a transformação de fase. A energia de ativação pode ser considerada como uma barreira oposta à transformação de fase, pois para o processo de austenitização ter início é necessário uma quantidade mínima de energia. Deste modo, a energia de ativação pode ser entendida como a energia mínima necessária para iniciar o processo. (Atkins, 1998).

Partindo da hipótese de que a temperatura no ponto máximo da curva de transformação de fase é também a temperatura na qual a taxa de transformação é máxima, pode-se encontrar uma relação que permita calcular a energia de ativação. Contudo, essa abordagem depende da precisão dessa hipótese. Considerando que a transformação de fase é uma reação de primeira ordem, pode-se utilizar uma lei linear de transformação, de modo que:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_T = k(1-x) \tag{1}$$

onde x é a fração do material transformado, e k é a constante da taxa de reação ou simplesmente velocidade da reação. A dimensão de k pode ser dada pela Equação de Arrhenius:

$$k = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{2}$$

onde R é a constante dos gases e T é a temperatura absoluta. K_0 e E são constantes e são propriedades do material. E é a energia de ativação, que é entendida como a energia necessária para iniciar o processo, como já foi dito. A constante K_0, geralmente chamada de fator de frequência, é medida da probabilidade que um componente com energia E participará da reação.

Quando a temperatura varia com o tempo, a taxa de reação é:

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_T + \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_x \frac{dT}{dt} \tag{3}$$

A taxa de mudança de *x* com a temperatura e com o tempo fixo é zero, porque ao fixar o tempo fixamos o número e a posição das partículas do sistema (Kissinger, 1956). O único efeito de uma mudança instantânea na temperatura é a velocidade de movimento térmico das partículas. A taxa total de reação pode ser, então, expressa por:

$$\frac{dx}{dt} = \mathrm{K}_0 (1 - x) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{4}$$

Essa expressão é válida para qualquer valor de T, se constante ou variável, quando *x* e T são medidos simultaneamente.

Quando a taxa de reação é máxima, sua derivada em relação ao tempo é igual a zero. Resolvendo a Equação 3 para essa situação, pode-se definir a temperatura em que a taxa de reação é máxima (T_p):

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{dx}{dt}\right) = \frac{dx}{dt}\left[\frac{E}{RT_p^2} \cdot \frac{dT}{dt} - \mathrm{K}_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_p}\right)\right] = 0$$

$$\frac{E}{RT_p^2}\frac{dT}{dt} = \mathrm{K}_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_p}\right) = 0 \tag{5}$$

De modo que, aplicando logaritmo e considerando α =dT/dt (taxa de aquecimento constante), após algumas passagens algébricas podemos chegar facilmente à:

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\alpha}\right) = \frac{E}{RT_p^2} + \ln\left(\frac{E}{R}\right) - \ln(\mathrm{K}_0) \tag{6}$$

Ou na forma mais conhecida como Equação de Kissinger (Kissinger, 1957).

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\alpha}\right) = \left(\frac{E}{RT_p}\right) + \text{Constante} \tag{7}$$

Com essa equação é possível determinar a energia de ativação do processo de transformação de fase, fazendo-se um ajuste linear dos dados experimentais a partir do gráfico de $\ln\left(\frac{T_p^2}{\alpha}\right) versus \frac{1}{T_p}$, sendo que a energia de ativação pode ser obtida pelo coeficiente da reta.

6.2 Estudo da fração transformada: A equação de Avrami

No início da década de 30, Melvin Avrami estudou mudanças de fases em sistemas ferro-carbono e publicou no final desta mesma década três importantes trabalhos relacionados ao estudo de mudança de fase e cristalização. Avrami utilizou estudos de Mehl – Johnson, nos quais foi considerada uma velocidade constante de nucleação espontânea da nova fase em toda a fase antiga (Campos, 2002). O modelo proposto por Avrami parte do princípio de que um sistema passível de transforma-se de fase é composto por embriões da nova fase. Estes embriões são arranjos aleatórios e transitórios, que se assemelham a nova fase, que se formam e se dissolvem devido a flutuações térmicas estatísticas, enquanto muitos permanecem em estado latente, sem crescer.

Quando por algum motivo a mudança de fase se inicia, alguns desses embriões começam a crescer, até atingir um tamanho crítico. Quando adquirem estabilidade termodinâmica e não se dissolvem, transformando-se em núcleos. Nesse processo, o número de embriões vai decaindo com o passar do tempo, devido a dois mecanismos: embriões que se transformam em núcleos e embriões que são absorvidos por núcleos em crescimento.

6.2.1 Caso isotérmico

Partindo das considerações acima, Avrami obteve uma expressão da velocidade de transformação de matéria de uma fase antiga para uma nova fase, resultando na teoria de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK). A equação de Avrami é válida estritamente para reações isotérmicas, nas quais separa-se uma única fase, e que constitui o ponto de partida para inúmeros estudos:

$$x = 1 - \exp(-(kt)^n) \qquad (8)$$

onde x é a fração transformada, k é a constante da taxa de reação (velocidade de reação), t é o tempo e n é um índice adimensional conhecido como expoente de Avrami.

Avrami observou que se a temperatura de um sistema é mantida ligeiramente abaixo do ponto de equilíbrio de transformação, mantendo as condições externas constantes, a nova fase começa a surgir inicialmente com uma velocidade baixa. Isso é devido ao processo de incubação, em que pequenas partículas com a estrutura da nova fase começam a aparecer na fase antiga. Esse processo é ilustrado na Figura 13, na parte inicial da curva até a região de t_a.

Logo após, o número máximo de núcleos é atingido e estes começam a crescer, o que faz com que a velocidade de transformação aumente significativamente. De acordo com a ilustração da Figura 13, na região entre t_a e t_b a variação da velocidade de transformação é facilmente notada com a visível mudança na inclinação da curva.

Já no final do processo de transformação a velocidade de transformação diminui, como se pode ver na parte final da curva, partindo da região de t_b. A taxa de transformação volta a diminuir porque ocorre uma saturação, ou seja, os núcleos cresceram ou foram absorvidos por outros núcleos em crescimento, fazendo com que haja pouco espaço e matéria da fase antiga para continuar o processo de transformação. Nesta parte do processo a velocidade depende principalmente da "rigidez" das fases em relação ao movimento das partículas constituintes do meio em transformação.

A curva da fração transformada em função do tempo possui a forma sigmoidal (forma de "S"), sendo característica de mudanças de fase em sistemas super-resfriados. Tem-se na Figura 13 uma ilustração da curva genérica da fração transformada em função do tempo.

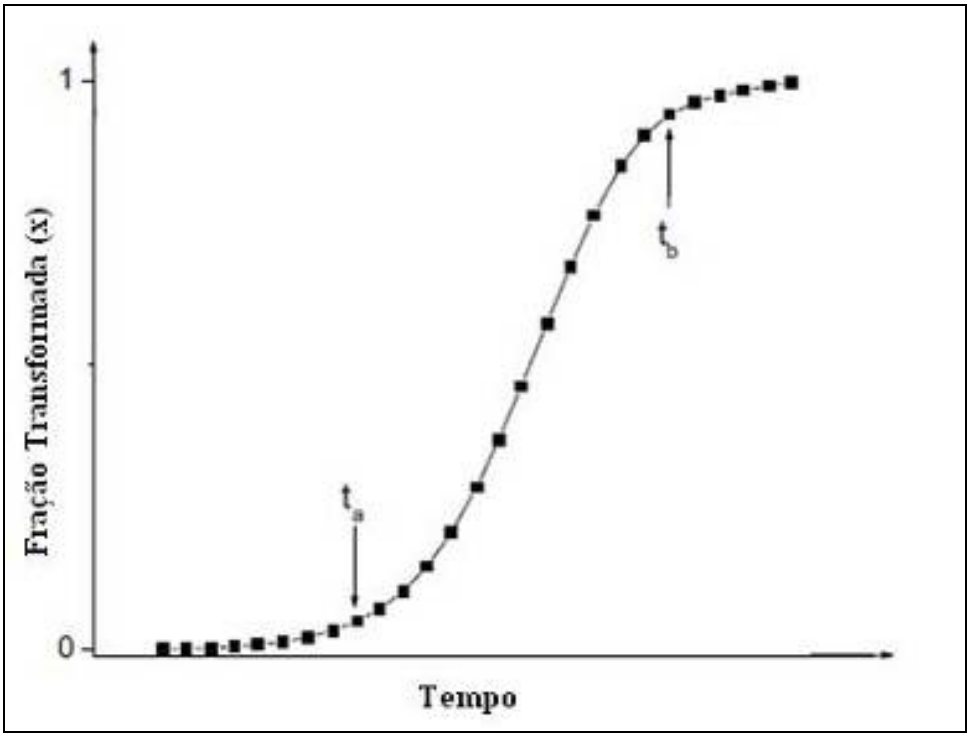

FIGURA 13: Curva genérica para a fração transformada em função do tempo.

Essa curva para a fração transformada em função do tempo pode ser obtida a partir dos picos de transformação isotérmica. Os valores da fração transformada podem ser determinados pela seguinte equação (KUO, 2006):

$$f(t) = \frac{\int_{T_0}^{T} H dt}{\int_{T_0}^{T_f} H dt} = \frac{\int_{T_0}^{T} \frac{dQ}{dt} dt}{\int_{T_0}^{T_f} \frac{dQ}{dt} dt} = \frac{A_0}{A_T} \qquad (9)$$

onde t_0 e t_f representam as temperaturas de início e fim da transformação e t um tempo intermediário, A_0 e A_T são respectivamente a área parcial e total sob a curva de DSC. Como pode ser visualizado na Figura 14, calculando-se áreas parciais gradativamente maiores é possível obter a fração transformada dividindo-se os vários valores de área parcial pelo valor da área total.

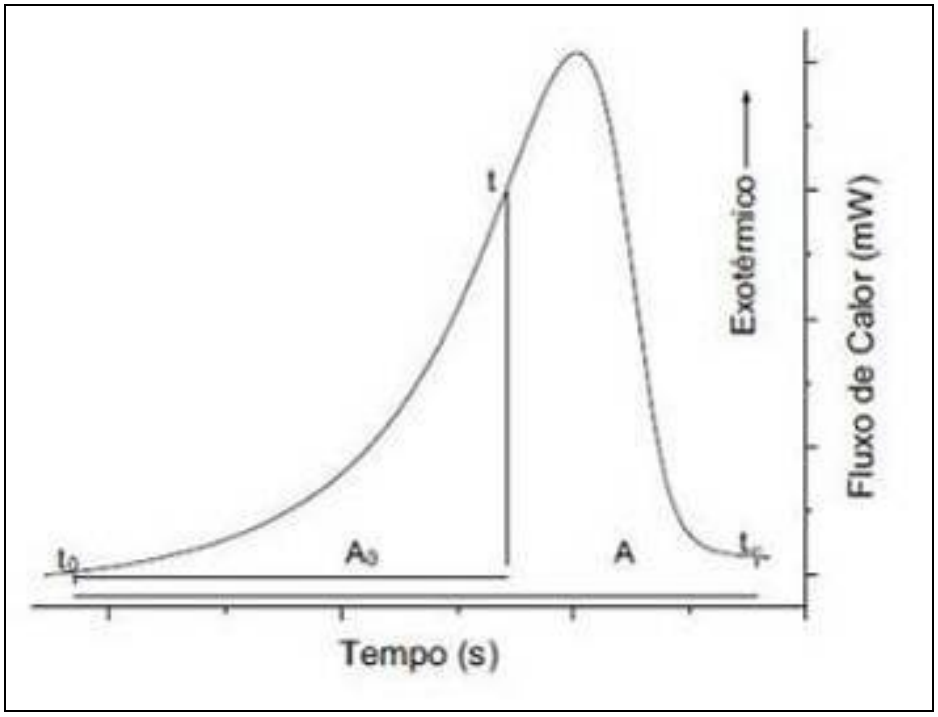

FIGURA 14: Ilustração do cálculo da fração transformada a partir do pico de cristalização.

Para se estudar a fração transformada, utiliza-se a equação 8 aplicando duas vezes consecutivas o logaritmo natural, de forma que chegamos a:

$$\ln[-\ln(1-x)] = n\ln k + n\ln t. \qquad (10)$$

Esta relação permite obter o expoente de Avrami através do coeficiente angular de um gráfico de ln[-ln(1-x)] versus ln(t), assim como a constante de velocidade, como pode ser visualizado na ilustração da Figura 15.

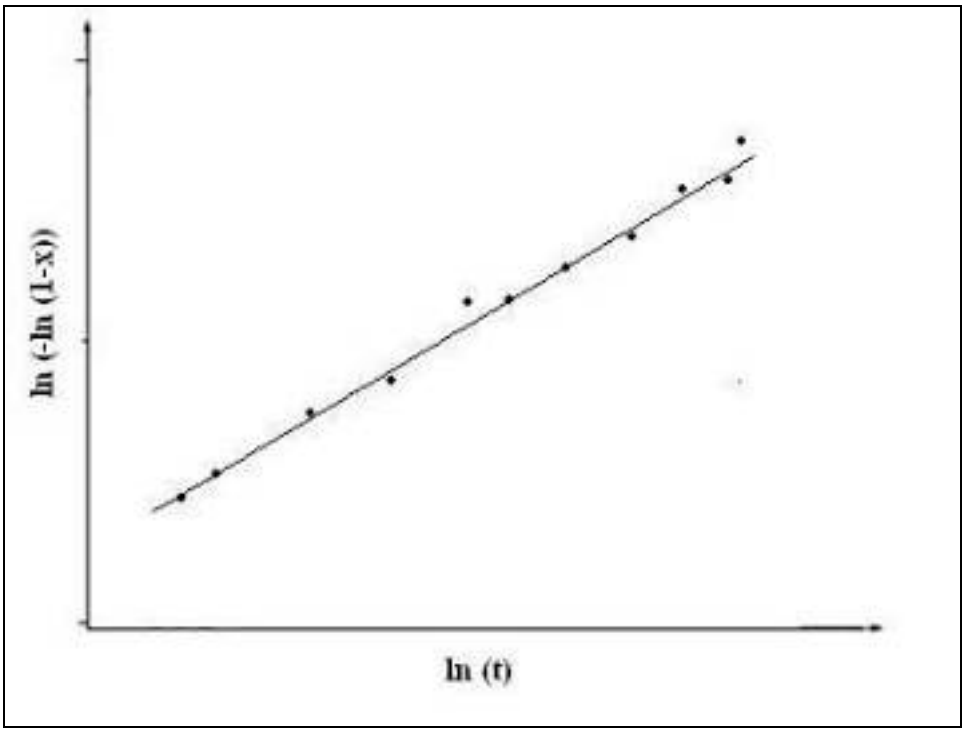

FIGURA 15: Ilustração da linearização da curva da fração transformada.

O Expoente de Avrami pode relacionar-se com fatores que regem as velocidades das transformações de fases, tais como interface, difusão e geometria das partículas resultantes, além do mecanismo de cristalização e da morfologia dos cristais, conforme pode ser verificado na tabela 1.

Tabela 1: Valores de n para a equação JMAK para diferentes transformações de fases em diferentes condições

a) Transformações polimórficas, precipitação descontínua, reações eutectóides e reações com controles na interface

CONDIÇÕES	n
Taxa de nucleação crescente	>4
Taxa de nucleação constante	4
Taxa de nucleação decrescente	3-4
Taxa de nucleação zero (saturação de sítios)	3
Nucleação em arestas de grãos (junção triplas) após saturação	2
Nucleação em contornos de grãos após saturação	1

b) Transformações com crescimento controlado por difusão

CONDIÇÕES	n
Qualquer geometria, crescimento a partir de pequenas partículas, taxa de nucleação crescente	>2,5
Qualquer geometria, crescimento a partir de pequenas partículas, taxa de nucleação constante	2,5
Qualquer geometria, crescimento a partir de pequenas partículas, taxa de nucleação decrescente	1,5 – 2,5
Qualquer geometria, crescimento a partir de pequenas partículas, taxa de nucleação zero	1,5
Crescimento de partículas com volume inicial apreciável	1 – 1,5
Agulhas e plaquetas com dimensões finitas, longas, mas pequenas em comparação com a distância entre as mesmas	1
Engrossamento de cilindros longos (agulhas), por exemplo, após colisão completa de pontas	1
Engrossamento de cilindros longos (agulhas), por exemplo, após colisão completa de arestas	0,5
Precipitação em discordância, estágios bem iniciais	0,67 (2/3)

Fonte: Christian, 2002

A lei do crescimento exponencial resumida na equação de Avrami (equação 8) é válida para um crescimento linear para a maioria das circunstâncias e aproximadamente válida para os primeiros estágios do crescimento controlado por difusão.

Na prática, as transformações de fase não seguem as situações de contorno consideradas por Johnson-Mehl-Avrami e, portanto, a equação apresenta limitações (Honeycombe, 1995), quais sejam:

- a taxa de nucleação não é constante com o tempo;
- a taxa de crescimento pode variar de núcleo para núcleo e com o tempo;
- os núcleos formados não estão distribuídos aleatoriamente;
- os núcleos formados não são esféricos.

6.2.2 Caso não-isotérmico

A maioria dos estudos da cinética de transformação utilizam dados de análise térmica, que, geralmente, são estudos não-isotérmicos. Por isso, torna-se necessário fazer algumas considerações que permitam utilizar as considerações de Avrami acerca da transformação de fases em regimes não-isotérmicos. Basicamente, é necessário considerar que, com a temperatura aumentando com taxa constante (uma leitura típica em análise térmica de DSC ou DTA), a taxa de reação *k* varia em função do tempo e então deve ser considerada sob todo intervalo de leitura. Isso faz com que a Equação 8 torne-se: (Cheng, 1999; Vazquez, 2000; Shaaban, 2006)

$$x = 1 - \exp\left[-\left(\int_0^t k(t)dt \right)^n \right] \tag{11}$$

Admitindo-se que *k* tenha uma dependência Arrheniana a Equação 11 torna-se:

$$x = 1 - \exp\left(-\left\{ \int_0^t \left[k_0 . \exp\left(-\frac{E}{R(T_0 + \alpha t} \right) dt \right] \right\}^n \right)$$

$$x = 1 - \exp(-I)^n \tag{12}$$

Diferenciando a Equação 12 a taxa da fração transformada é obtida:

$$\frac{dx}{dt} = nk(1-x)I^{n-1} \tag{13}$$

A taxa máxima de cristalização é obtida fazendo-se a segunda derivada e igualando-se a zero, obtendo-se:

$$nk_p I_p^n = \frac{\alpha EI}{RT_p^2} + (n-1)k_p \tag{14}$$

onde $\alpha = dT/dt$ é a taxa de aquecimento em um processo não-isotérmico, e o subscrito *p* denota a magnitude de valores na taxa máxima de transformação.

A integral *I* não pode ser calculada de forma trivial. É necessário que se faça uma troca de variáveis que permita representar a integral por uma série alternada (Vazquez, 2000). Fazendo $y = E/RT$ a integral *I* pode ser representada pela seguinte série alternada:

$$I = -\exp(-y)y^{-2}\sum_{i=0}^{\infty}\left[\frac{(-1)^n.(i+1)!}{y^i}\right] \tag{15}$$

onde é possível utilizar somente os dois primeiros termos sem acarretar qualquer erro significativo, e obter (Vazquez, 2000; Shaaban, 2006):

$$I = \frac{RT^2 k}{\alpha E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right) \tag{16}$$

assumindo-se que $T_0 <<< T$ (T_0 é a temperatura inicial).

Finalmente, deve-se notar na Equação 16 que 2*RT/E* é desprezível quando comparado a unidade, pois verifica-se experimentalmente que *E/RT*>>1 (usualmente *E/RT*≥ 25) para taxas de aquecimento utilizadas comumente (≤100K/min) (Kissinger, 1956), então a Equação 14 para a taxa máxima de transformação pode ser reescrita como:

$$I_p = \frac{RT_p^2 k_p}{\alpha E} \tag{17}$$

Quando substituir esse valor de *Ip* da Equação 17 na Equação 14 encontra-se I_p=1. Com essa consideração e rearranjando, a Equação 18 pode ser reescrita como:

$$n = \left(\frac{dx}{dt}\right)_p . \frac{RT_p^2}{0{,}37\alpha E} \tag{18}$$

Finalmente a equação que nos permite calcular o expoente de Avrami a partir da intensidade da derivada da curva da fração transformada $(dx/dt)_p$, a temperatura do pico T_p , a taxa de aquecimento α e a energia de ativação para transformada *E*.

6.3 Métodos de isoconversão para obtenção da energia de ativação

Os métodos de isoconversão consistem basicamente na fixação de um observável, no caso o pico referente à transformação de fase e em sua medida para certo número de razões de aquecimento. Através de modelos desenvolvidos e encontrados na literatura pode-se quantificar a energia de ativação para a transformação de fase. Os modelos utilizados foram os propostos por: Kissinger (1957) (equação 19), Boswell (1980) (equação 20), Ozawa (2002) (equação 21) e Starink (1996) (equação 22).

$$\ln\frac{\alpha}{T_p^2} = -\frac{E_a}{RT_p} + C \qquad (19)$$

$$\ln\frac{\alpha}{T_p} = -\frac{E_a}{RT_p} + C \qquad (20)$$

$$\ln\alpha = -\frac{E_a}{RT_p} + C \qquad (21)$$

$$\ln\frac{\alpha}{T_p^{1,8}} = -a\frac{E_a}{RT_p} + C \quad \text{com} \quad a=1{,}0070-1{,}2\text{x}10^{-5}E_a \qquad (22)$$

Nas equações apresentadas, α é a taxa de aquecimento, R é a constante dos gases (8.3145 $Jmol^{-1}K^{-1}$) e T_p é o valor máximo da temperatura no pico referente à transformação de fase. Detalhes são apresentados na figura 19.

Através de cada uma das equações apresentadas é possível obter uma reta cuja inclinação (coeficiente angular) corresponde à energia de ativação para a transformação (Benchabane, 2008).

Ainda, utilizando os picos obtidos de cada termograma, encontra-se a fração transformada para cada taxa de aquecimento. O procedimento consiste em determinar as temperaturas T_i e T_f, que correspondem às temperaturas iniciais e finais da transformação. A fração transformada a uma dada temperatura T , foi apresentada na equação 09.

7 CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA – DSC

O objetivo da calorimetria é realizar medidas de calor. Medir calor significa medir trocas de calor. Como reações químicas e muitas transições físicas estão conectadas com a geração ou consumo de calor, a calorimetria é um método universal de investigação de tais processos. A técnica mais usada nos dias de hoje é a calorimetria diferencial exploratória (DSC).

DSC permite medir variações no calor de reação/transição e nos fluxos de calor devido a mudanças de temperatura, utilizando pequenas quantidades de amostra (miligramas), Entre as possíveis aplicações da técnica destacam-se a caracterização de materiais, investigações de estabilidade, evolução de diagramas de fase, determinação de pureza, investigações sobre cinética, etc.

Nas curvas DSC quando ocorre um processo de absorção de calor, endotérmico, surge um pico positivo, já que o aquecedor da amostra deve dissipar calor para manter a temperatura igual à referência, enquanto no processo de emanação de calor, exotérmico, o pico é negativo. Isto torna necessário marcar o sentido dos processos no gráfico resultante. Caso não ocorra nenhum fenômeno físico ou químico com a amostra observa-se uma reta.

Figura 16 será usada apenas para simbolizar a curva DSC que se forma na análise de uma liga binária durante o aquecimento e durante o resfriamento, para esta análise são desconsiderados os valores informados. O primeiro pico se forma durante o resfriamento, ele é exotérmico, pois encontra-se contrário a indicação do gráfico (seta Endo para baixo), o início do pico se equivale ao início da transição de fase T_i e o final do pico a temperatura final T_f a qual indica o exato momento em que a transformação terminou.

Durante o aquecimento da liga verifica-se uma transformação endotérmica com a T_f e T_i indicando a mudança de fase ocorrida.

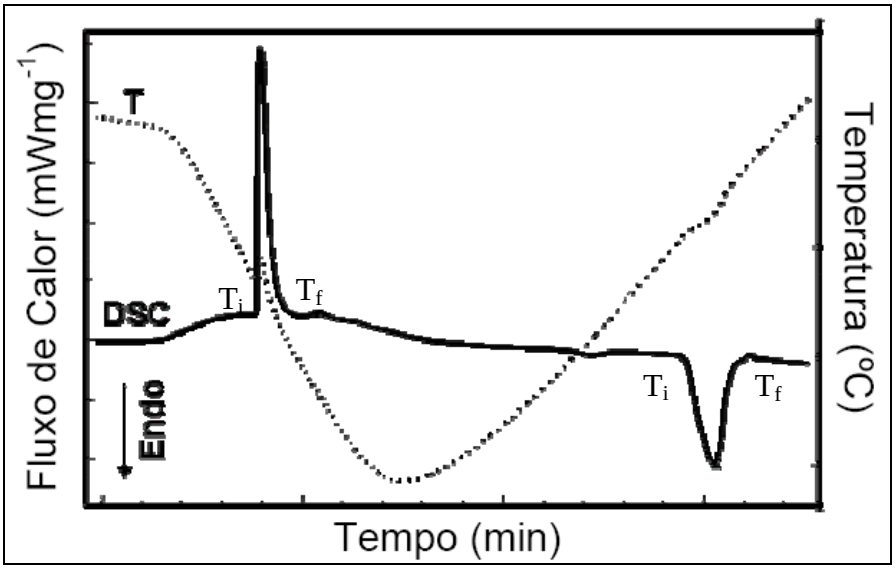

FIGURA 16: Exemplo de curva obtida a partir de análise DSC.

A IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry deu definições precisas sobre a terminologia utilizada para a interpretação das curvas de DSC.

- *Base (ou baseline):* parte ou partes da curva de DSC em que dQ/dt é quase zero (linhas AB e DE na figura 17);
- *Pico:* queda abrupta da linha base e depois retorno à linha de base (Ponto C, na figura 17). As transformações com dQ/dt < 0 são exotérmicas.
- *Largura do pico:* intervalo de temperatura ou o tempo em que a curva de DSC sai da linha de base (linha B'D'na figura 17).
- *Altura do Pico:* distância, perpendicular ao eixo do tempo ou temperatura, entre a interpolação dos extremos da linha de base e o vértice do pico (linha CF na figura 17);
- *Área do pico:* área fechada pelo pico e a interpolação da baseline (área limitada pelas linhas BCDB na figura 17);
- *Temperatura inicial da transformação:* a temperatura correspondente ao ponto de intersecção entre a tangente no ponto de inclinação máxima, no início do pico e a interpolação da linha de base (ponto G na figura 17).
- *Temperatura final da transformação:* a temperatura correspondente ao ponto de intersecção entre a tangente no ponto de inclinação máxima, no final do pico e a interpolação da linha de base (ponto H da figura 17).

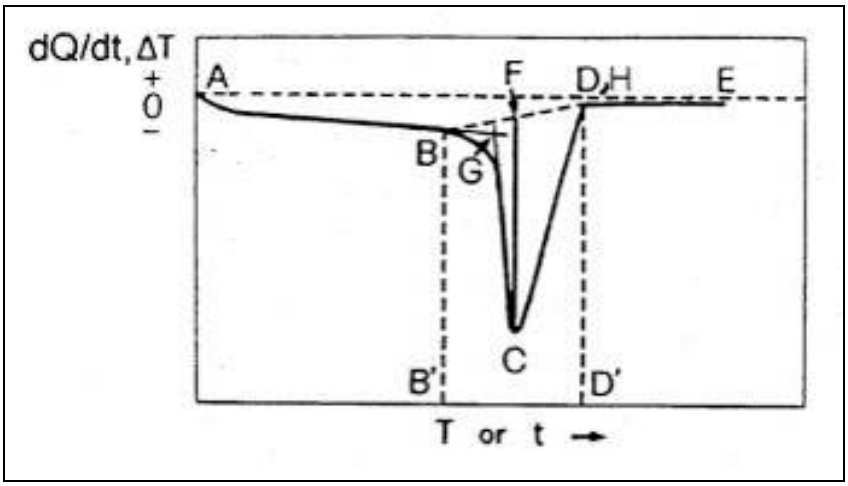

FIGURA 17: Representação esquemática de uma curva DSC e interpretação das regras de IUPAC.

Algumas ligas apresentam reações simultâneas as quais promovem o surgimento de picos convolucionados. Para sua análise, é necessário utilizar recursos que traçam curvas gaussianas independentes com base na curva original com picos convolucionados, para tratamento das curvas de DSC. Neste caso, é feita a separação dos picos exotérmicos traçando-se gaussianas que representam os picos separadamente conforme mostra o gráfico representativo da figura 18.

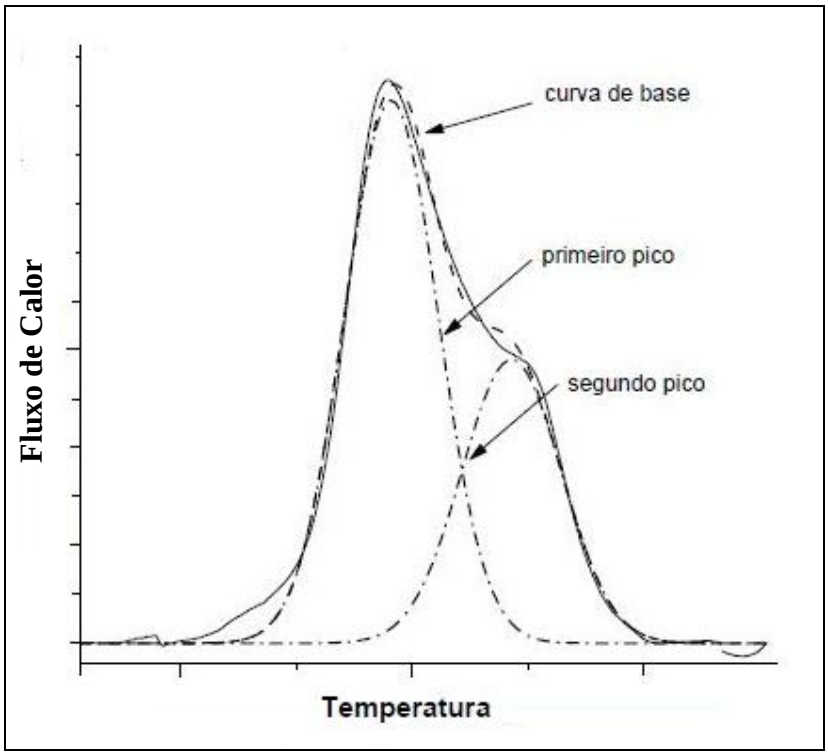

FIGURA 18: Deconvolução dos picos de DSC (Ribeiro, 2003).

Transformações térmicamente ativadas no estado sólido podem ser estudadas através de experimentos não isotérmicos, realizados a uma taxa de aquecimento constante, como é o caso de investigações por DSC. Uma energia de ativação média para a transformação pode ser determinada a partir de resultados experimentais de DSC pela utilização de métodos de isoconversão.

Para uma melhor compreensão da técnica de DSC é interessante obter algumas informações a respeito do funcionamento do equipamento.

O DSC emprega um forno para o aquecimento da amostra a ser investigada e para o aquecimento de uma amostra de referência. A amostra e a referência são colocadas em cadinhos e inseridas no interior do forno. No forno os cadinhos são dispostos sobre uma base de um metal altamente condutor, geralmente platina, figura 19. A amostra e a referência são então aquecidas pelo mesmo sistema de fornecimento de energia. A variação da temperatura do sistema é feita por meio de resistências (controlando a velocidade de aquecimento e resfriamento do forno), cada vez que a amostra reage um fluxo de energia se estabelece entre os cadinhos através da base de platina. As temperaturas da amostra (T_A) e da referência (T_R) são detectadas por meio de sensores localizados sob cada cadinho, os dados na forma de potencial elétrico [μV] correspondente ao aumento da temperatura de ambos os cadinhos no interior do forno, o qual cresce de forma linear no ciclo de aquecimento e comparadas ($\Delta T = T_A - T_R$), onde ΔT é constante (a não ser que ocorra uma transição de fase), aumentando linearmente e simetricamente. Assim, uma curva de μV versus tempo pode ser computado, obtendo assim um sinal proporcional à diferença de capacidade térmica entre a amostra e a referência.

Quando uma amostra sofre uma transição de fase, a temperatura desta permanece constante enquanto que a temperatura da referência continua aumentando. Como resultado, ocorre um aumento de ΔT registrado pelo calorímetro como um pico sobre uma linha de base. Ao completar a transição de fase, ocorre um fluxo de calor entre a base metálica e a amostra tal que o estado de equilíbrio é reassumido e ΔT volta a um valor constante (Montani, 1992). Este valor de ΔT é então convertido (através de calibração) para uma diferença de potência ΔP. A curva de DSC tem ΔP no eixo das ordenadas e a temperatura ou velocidade de aquecimento (resfriamento) no eixo das abscissas.

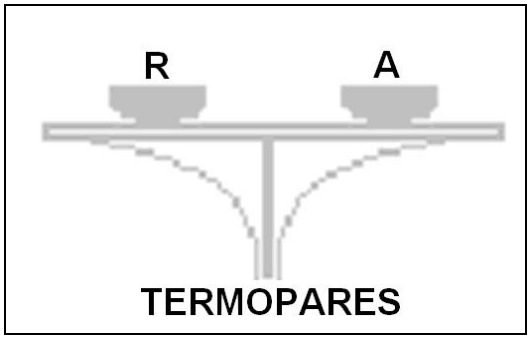

FIGURA 19: Representação da Amostra (A) e referencia (R) no forno do DSC.

Os picos endotérmicos no ciclo de aquecimento (amostra está recebendo energia) são representados no termograma por picos negativos. Por outro lado, no ciclo de resfriamento a amostra libera energia, e os picos obtidos via DSC são exotérmicos, observando-se picos positivos no termograma.

Lembrando que a capacidade calorífica a pressão constante, Cp, é dada por

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p \tag{19}$$

onde Q é a quantidade de calor e T a temperatura, e que a variação de quantidade de calor pelo tempo t é igual à variação de potência ΔP fornecida ou recebida pelo sistema, temos que:

$$\Delta P = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta t}\right), \tag{20}$$

e

$$\Delta P.\frac{1}{\nu_a} = \frac{\Delta Q}{\Delta t}.\frac{\Delta t}{\Delta T} = C_p \tag{21}$$

onde ν_a é a velocidade de aquecimento (ou resfriamento) em ◦C / unidade de tempo.

Assim a variação de entalpia, ΔH, pode ser calculada pela área dos picos observados diretamente nos diagramas de DSC, tal que:

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_p(T)dT = \int_{T_i}^{T_f} \frac{\Delta P}{\nu_a} dT \tag{22}$$

sendo T_i e T_f as temperaturas inicial e final da transição de fase.

Vale a pena lembrar que a área dos picos é proporcional a massa do composto estudado. Assim, a variação de entalpia deve ser normalizada pela massa.

8 METODOLOGIA

8.1 Materiais

O aço bifásico estudado neste trabalho de especificação USI-RW-600DP foi produzido na empresa USIMINAS através do processo de laminação de tiras a quente com tratamento térmico em forno contínuo, adquirido pela empresa MANGELS na forma de chapa de 600mm de comprimento vs 300mm de largura e 2mm de espessura e doado para estudos no Centro Universitário da FEI. A composição química do aço foi obtida através de espectrofotômetro de emissão óptica presente na empresa Aços Roman, conforme tabela 2.

Tabela 2: Composição química do aço bifásico

C	Mn	Si	P	S	Al	Nb	Cr	Fe
0,075	1,15	1,08	0,022	0,007	0,054	0,014	0,092	Balanço

A estrutura do aço bifásico DP 600, aqui estudada apresenta uma estrutura bifásica ferrita – martensita, como se pode observar na figura 20, onde a fase de cor clara consiste em ferrita e a de cor escura na fase martensita. A Fração em volume de martensita para a microestrutura mostrada na figura 20 é 22,7 ± 1,5%.

Durante o recozimento intercrítico, realizado entre temperaturas compreendidas entre as linhas A1 e A3 do diagrama de equilíbrio Fe-C, a microestrutura formada consiste de ferrita pró-eutetoide e de austenita. As frações de austenita e ferrita dependem da composição química e da temperatura de recozimento intercrítico a qual o material é tratado. Com o aumento da temperatura de recozimento intercrítico a relação austenita para ferrita aumenta, aumentando assim a quantidade de martensita formada apos o rápido resfriamento (Forgas, 2009).

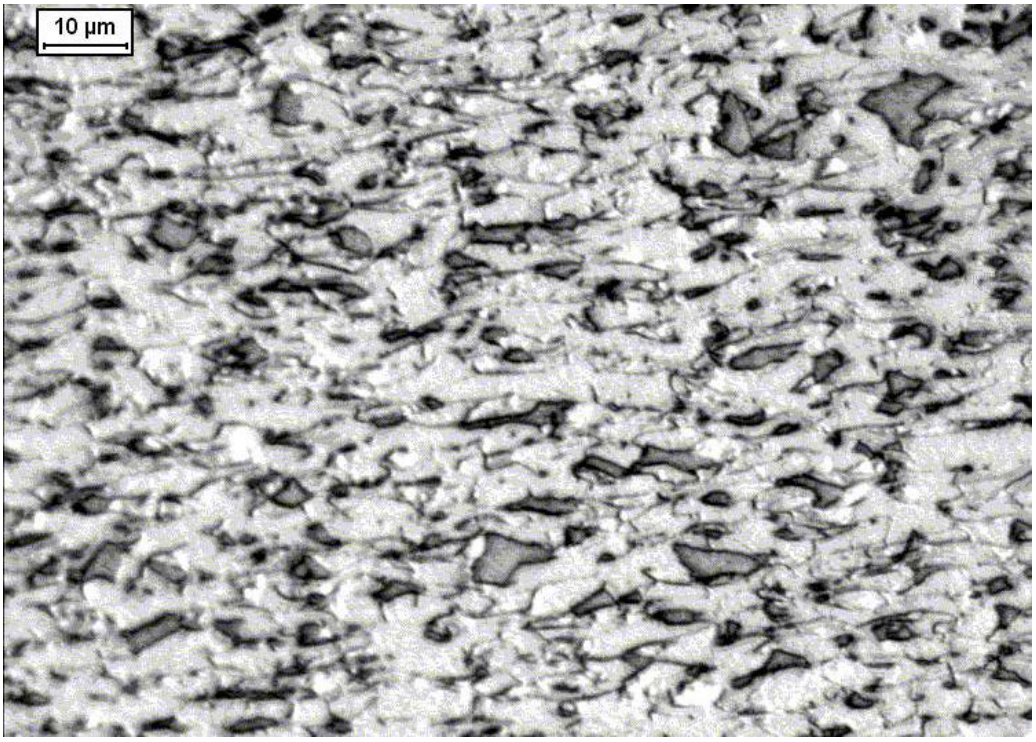

FIGURA 20: Microestrutura do aço DP600 (Forgas, 2009).

8.2 Métodos

8.3 Calorimetria diferencial exploratória − DSC

A calorimetria diferencial exploratória (Differencial Scanning Calorimetry − DSC) é um método de análise térmica que registra qualquer mudança química, estrutural ou por transformações de fase ocorridas em uma substância em função da temperatura. Neste caso, os sinais registrados são proporcionais a medidas de taxas de calor.

A partir da chapa laminada foram confeccionadas 5 amostras retangulares conforme indicado na tabela 3 pesando entre 65 e 130mg, o fluxo de calor é dividido pela massa, desta maneira a curva passa a não ser afetada pela quantidade de massa que contém o cadinho. Isto porque quanto maior a massa existente no cadinho, maior será a quantidade de calor liberada / absorvida na reação, esta compensação é realizada através do software Setsoft 2000 SETARAM presente no equipamento **SETARAM SETSYS Evolution 16** figura 21, o qual está localizado no laboratório de Materiais Cerâmicos do Centro Universitário da FEI.

Tabela 3: Classificação das amostras utilizadas no DSC.

Amostra	Velocidade (°C/min)	Peso (mg)
1	10	86
2	20	101
3	30	63
4	40	60
5	50	68

FIGURA 21: Foto do equipamento Setaram Setsys Evolution 16.

O procedimento experimental consistiu em aquecer o cadinho de alumina vazio até a temperatura de 1.200°C para eliminação de todas as impurezas. Para todos os ensaios realizados foi efetuado um pré-ciclo, conforme tabela 4, de forma a obter uma atmosfera que não interfira nos resultados. Foi utilizado para todos os ensaios o mesmo cadinho.

Tabela 4: Parâmetros utilizados no pré-ciclo

Temperatura	Tempo (s)	Variáveis	Observação
40°C	60	Argônio	20ml/min
40°C	300	Argônio	150ml/min
40°C	600	Vácuo	2,2 Pascal
40°C	300	Argônio	150 ml/min
40°C	600	Vácuo	2,2 Pascal
40°C	300	Argônio	150ml/min
40°C	60	Argônio	20ml/min

Após o pré-ciclo as amostras foram aquecidas com taxas de 10°C/min, 20°C/min, 30°C/min, 40°C/min e 50°C/min até a temperatura de 950°C com atmosfera de argônio passante com fluxo de 20ml/min; neste equipamento a temperatura de resfriamento não é controlada.

Para eliminar o ruído do equipamento foram realizados os mesmos ciclos com o cadinho de alumina vazio. Este ciclo é denominado baseline e seu resultado é obtido através do software SETSOFT 2000 que acompanha o equipamento SETARAM SETSYS Evolution 16, sendo a interferência gerada eliminado da curva de resultados.

8.4 Determinação da energia de ativação – Ea

Utilizando-se do método de Kissinger, equação 23 foi traçado o gráfico $\ln(T_p^2/\alpha)$ versus $1000/(RT_p)$, o qual através de linearização foi calculado a energia de ativação E_a. Da mesma forma utilizando-se da equação 25 método de Ozawa foi traçado o gráfico ln (α) versus $1/Tp \times 10^{-3}$que por linearização encontra-se E_a/R, os métodos de Boswell e Starink também foram utilizado para calcular a energia de ativação, através da linearização das curvas obtidas.

8.5 Determinação da fração transformada – X

Para se calcular a fração transformada através dos gráficos de DSC para a zona crítica, utilizou-se a equação 9, para os cálculos houve a necessidade de calcular as áreas parciais e a área total de cada pico que demonstra a zona de transição ferrita + Martensita → Austenita. Para cada curva de DSC foram calculadas 11 áreas parciais, a demonstração esquemática do cálculo pode ser vista nas figuras de 22 a 24.

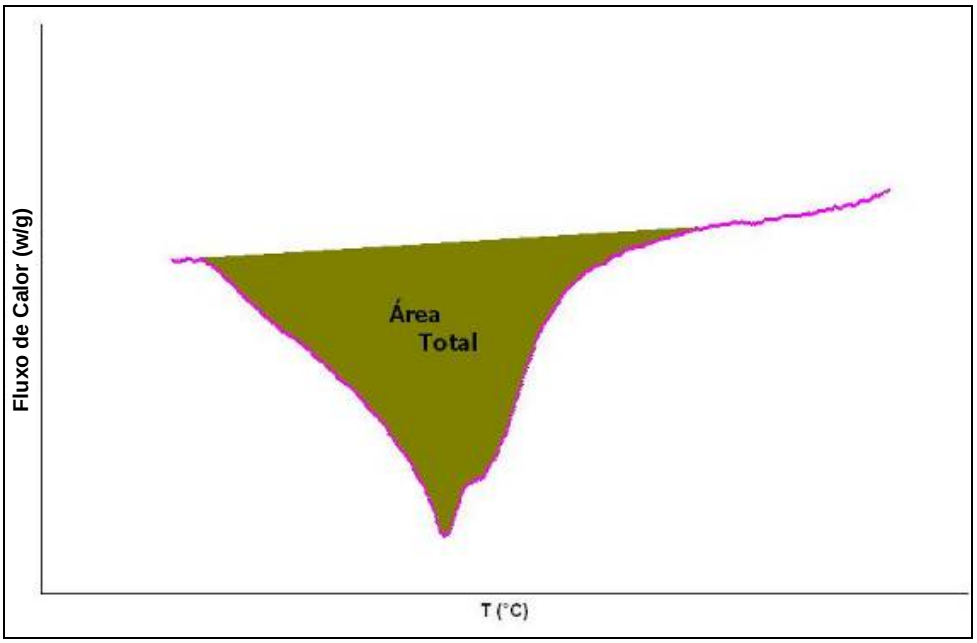

FIGURA 22: Representação da área total e das áreas parciais

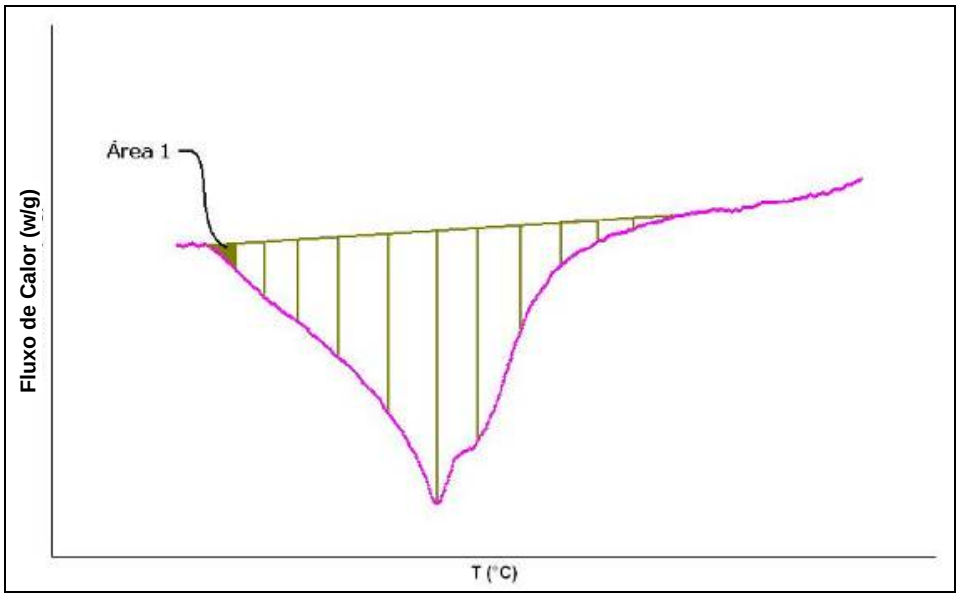

FIGURA 23: Representação das áreas parciais

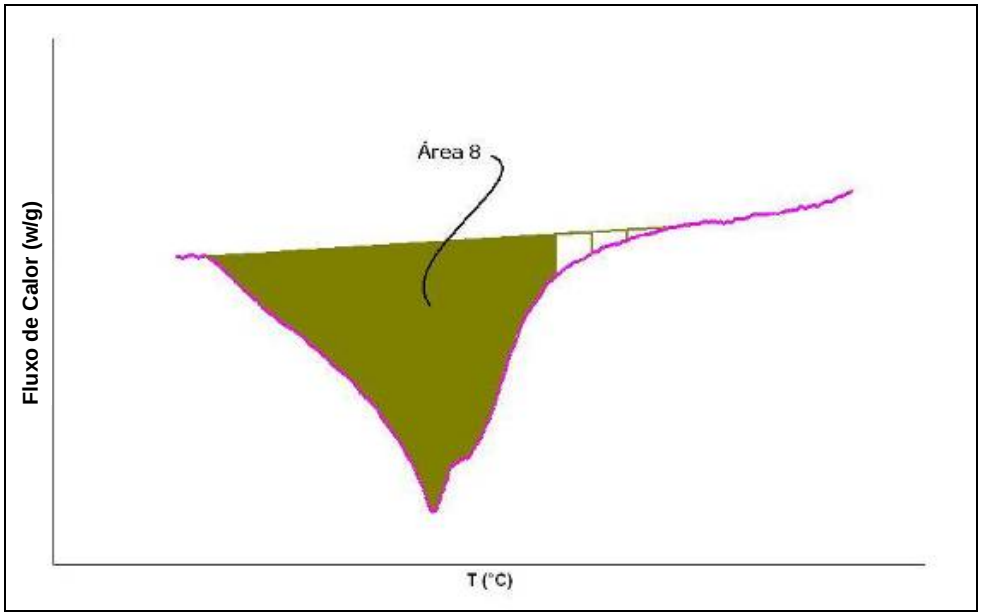

FIGURA 24: Representação das áreas parciais

8.6 Cálculo do expoente de Avrami – n e constante cinética (equação de Arrhenius) – K

O expoente de Avrami (n) foi calculado utilizando o modelo JMAK, mediante a linearização de X em função do tempo, ln(-ln(1-X) versus ln (t). O coeficiente angular da reta obtida dá o valor de n. A determinação da constante cinética K foi realizada a partir dos mesmos gráficos.

9 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos no equipamento de calorimetria diferencial exploratória e o estudo da cinética de transformação de fase conforme JMAK – Johnson, Mehl, Avrami e Kolmogorov.

9.1 Calorimetria diferencial exploratória − DSC

As figuras 25 a 29 mostram uma adaptação das curvas obtidas através do equipamento DSC, através do software Setsoft 2000 para taxas de aquecimento de 10°C/min, 20°C/min, 30°C/min, 40°C/min, 50°C/min.

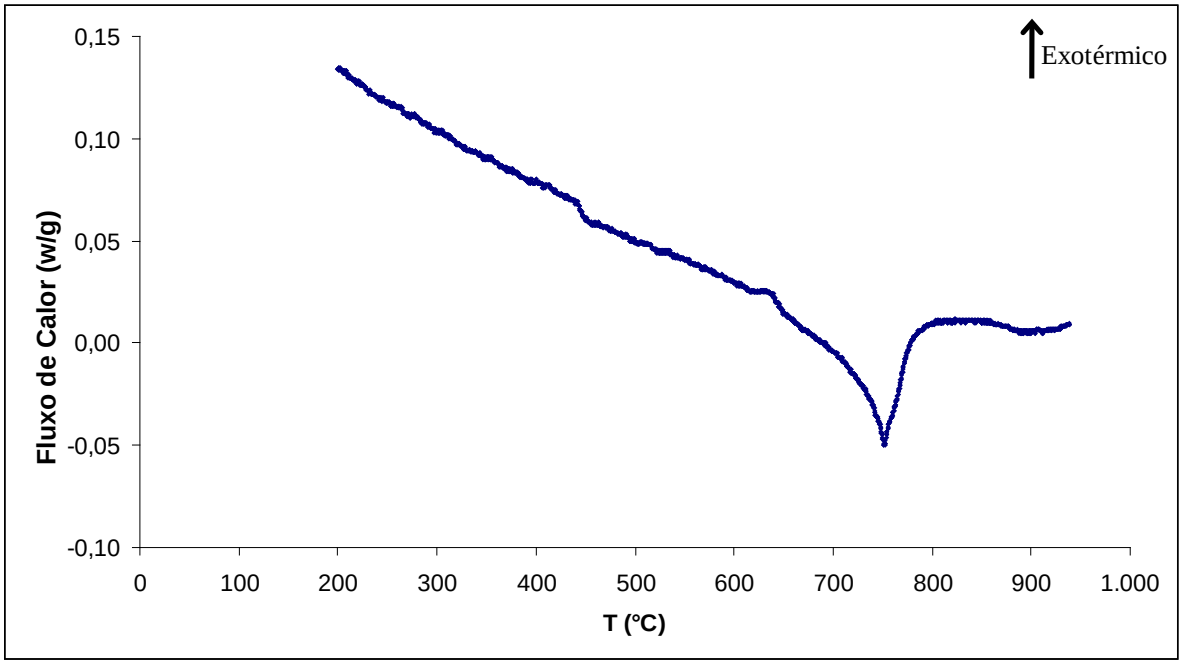

FIGURA 25: Curva DSC obtida através do aquecimento à taxa de 10°C/min

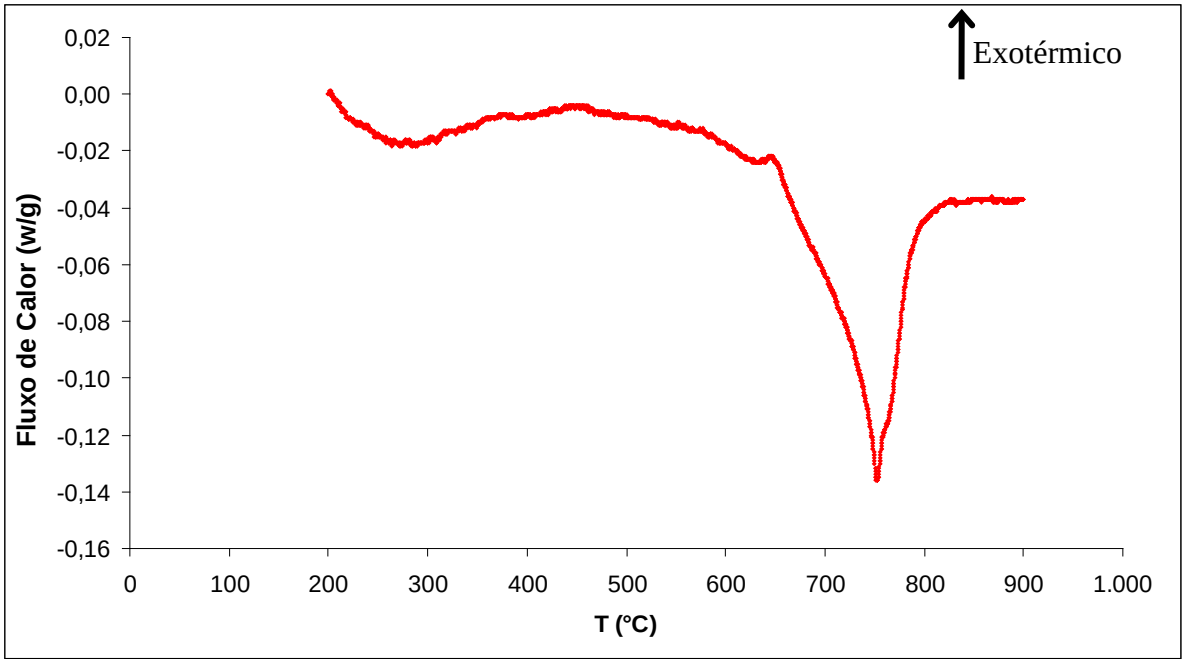

FIGURA 26: Curva DSC obtida através do aquecimento à taxa de 20°C/min

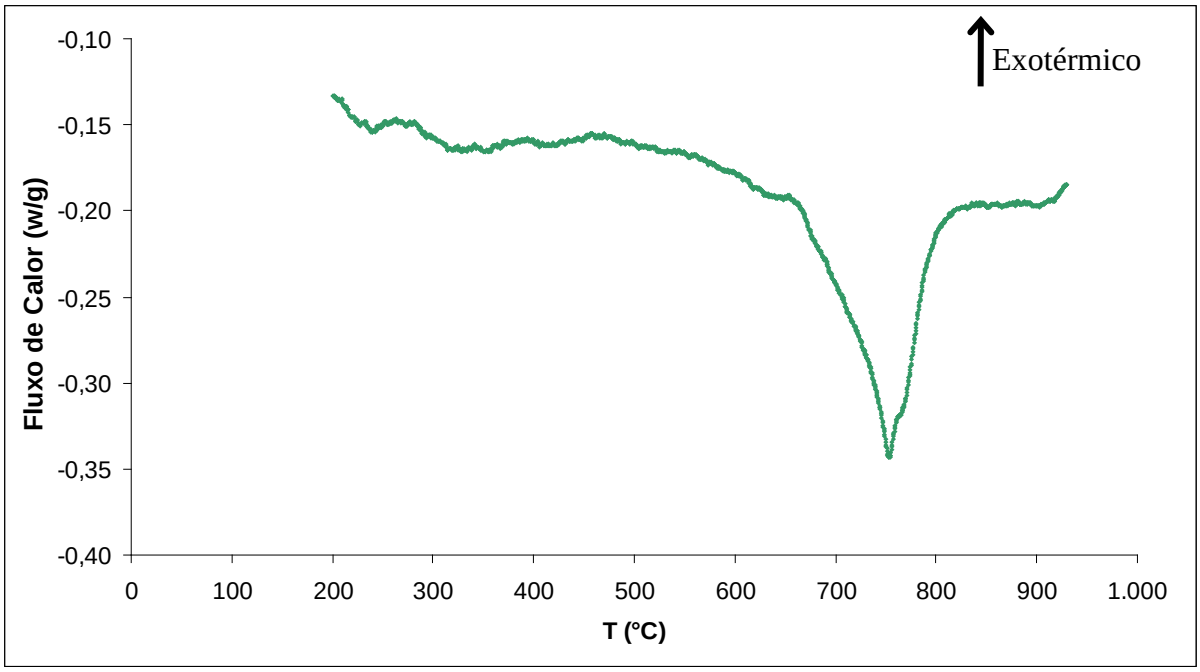

FIGURA 27: Curva DSC obtida através do aquecimento à taxa de 30°C/min

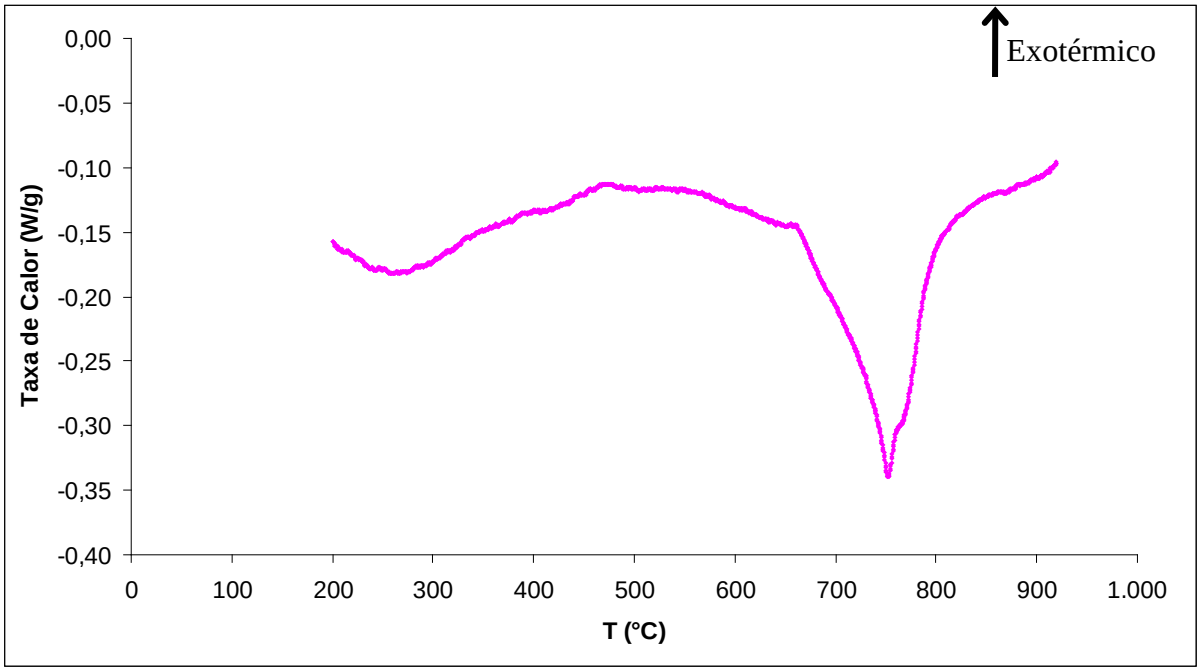

FIGURA 28: Curva DSC obtida através do aquecimento à taxa de 40°C/min

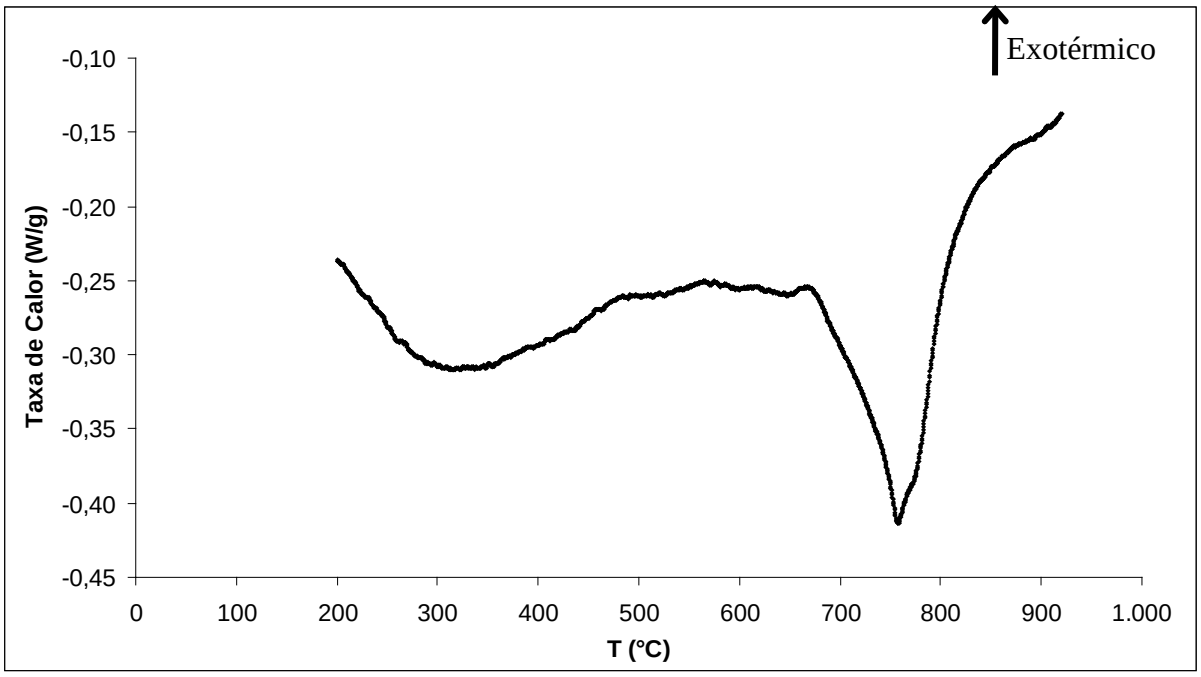

FIGURA 29: Curva DSC obtida através do aquecimento à taxa de 50°C/min

Pode-se observar que independente da taxa utilizada no aquecimento do material todas as curvas possuem características semelhantes, as quais serão descritas nos próximos itens.

9.2 Relação entre a microestrutura e a curva de DSC

Na figura 30 a qual encontra-se sem escala na ordenada, tem-se as curvas obtidas através do DSC para as taxas de aquecimento estudas, sendo possível observar 4 picos distintos nas curvas.

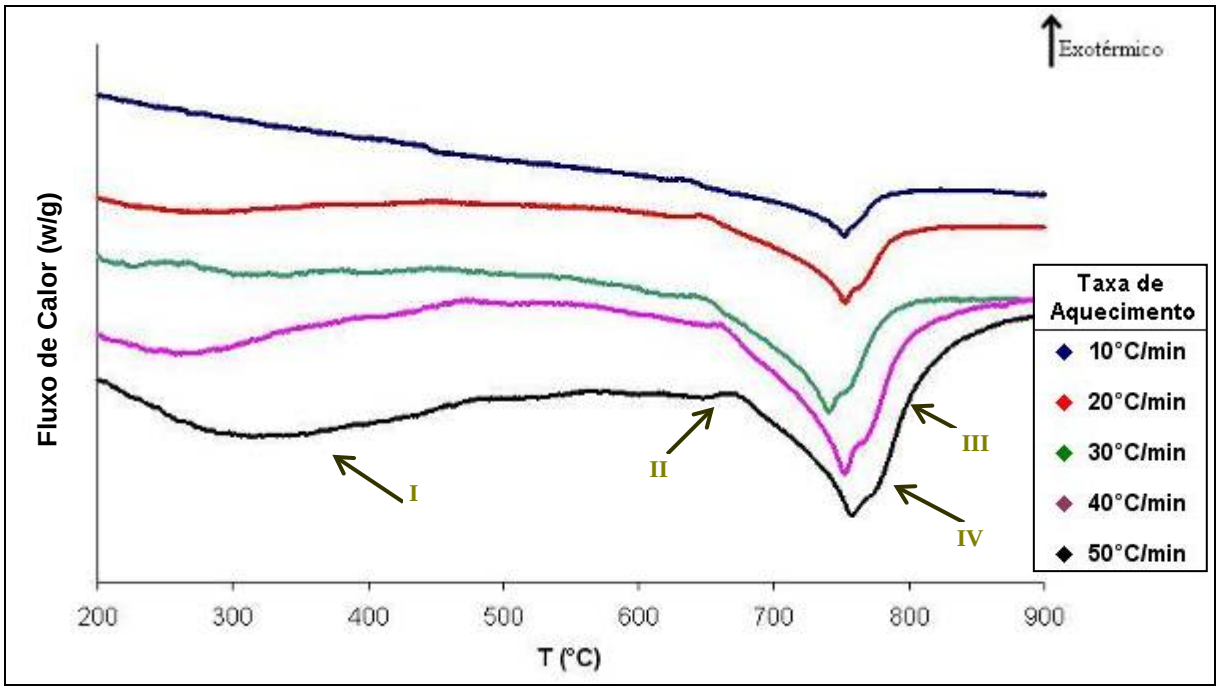

FIGURA 30: Curvas de DSC nas diferentes taxas de aquecimento estudas.

Relacionado as curvas obtidas no DSC com a composição estrutura do material, pode afirmar que trata-se da decomposição da martensita, isto é, a transformação da martensita em carbonetos e ferrita. Posteriormente em austenita, assim como a transformação da ferrita em austenita.

Inicialmente temos o pico I endotérmico, figura 31, conforme verificado na figura 30, este pico demonstra o revenimento da martensita, isto é o carbono se difunde do reticulado da martensita, formando carbonetos de transição metaestável (Carboneto ε – $F_{2,2}C$), este carboneto de estrutura hexagonal se dispersa por toda a matriz, diminuindo o teor de carbono das plaquetas de martensita, em seguida a austenita retida, se houver, estará com baixo teor de carbono, se decompõe em ferrita e cementita, posteriormente a transformação dos carbonetos de transição $Fe_{2,2}C$ em cementita Fe_3C. Acima de 500°C, aproximadamente as partículas de

cementita crescem competitivamente , dando origem a partículas maiores e arredondadas, esta microestrutura, com partículas na forma de glóbulos.

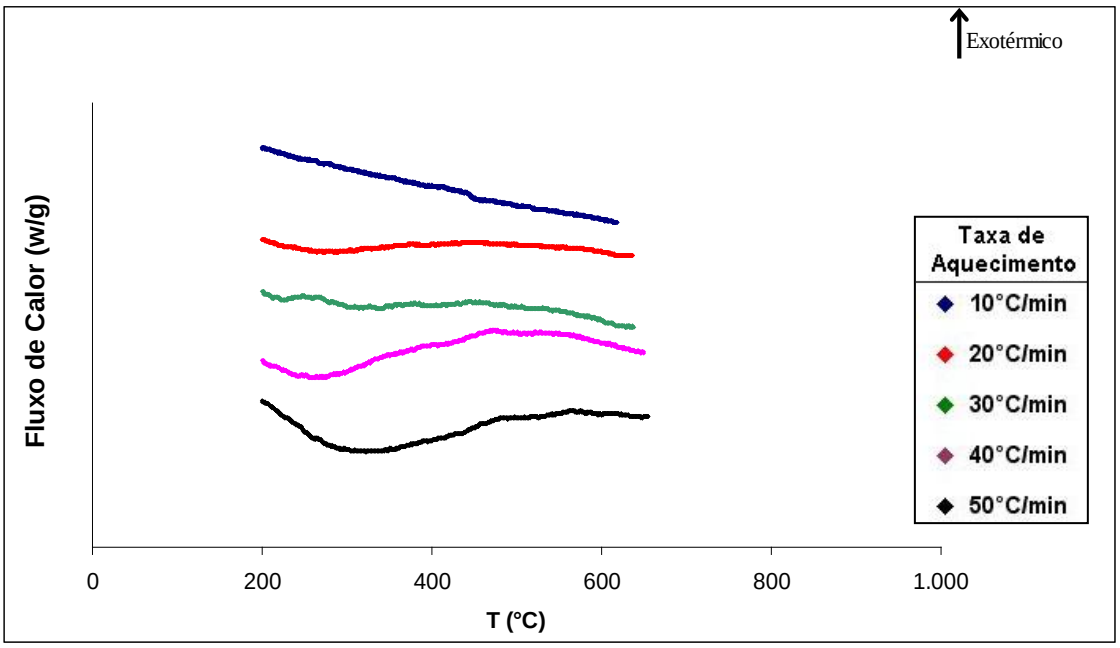

FIGURA 31: Curva DSC – Pico I Endotérmico

A figura 32, mostra o pico II, exotérmico onde os carbonetos formam estruturas globulares, denominadas esferoidita ou seja combinação de Fe_3C globulizada com matriz ferrítica de baixa dureza com aproximadamente 20HRc.

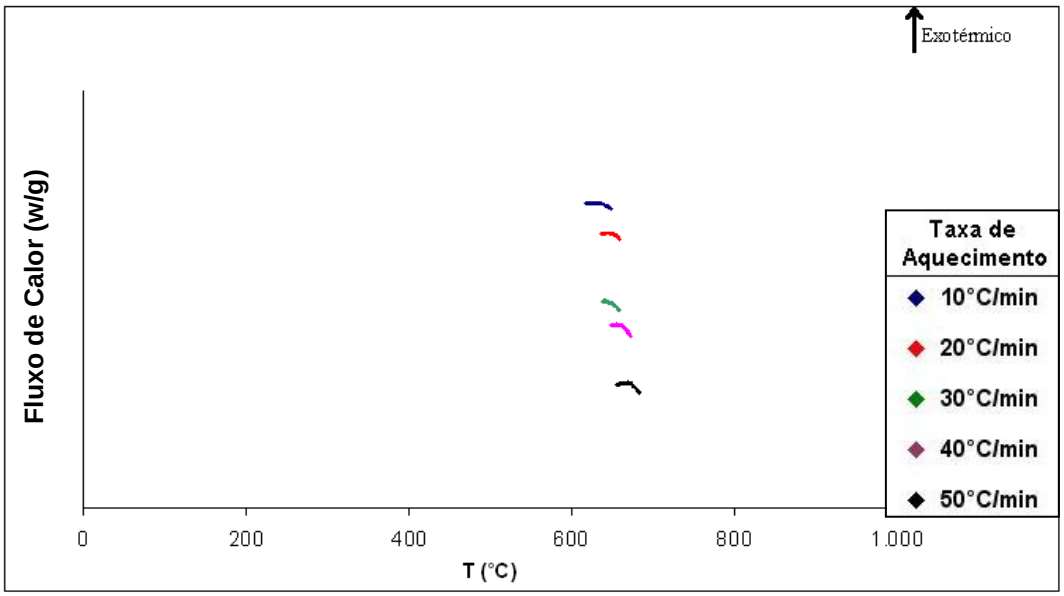

FIGURA 32: Curva DSC – Pico II Exotérmico

Os picos III e IV são picos convulocionados, isto é uma transformação de fase inicia antes do término da reação existente, neste caso o pico maior, vide figura 33 corresponde a nucleação e crescimento de grãos de austenita.

O desvio que aparece do lado esquerdo da curva é o pico IV que indica a transformação magnética do ferro CCC, ocorrendo a aproximadamente 769ºC (também chamada de temperatura CURIE da ferrita). Nesta temperatura o ferro muda de paramagnético para ferromagnético, porém do ponto de vista energético muito fraco.

Ambos os picos III e IV são endotérmicos. Os tamanhos dos picos indicam as energias associadas a cada processo de transformação, desta forma a área do pico é proporcional a variação de entalpia da reação.

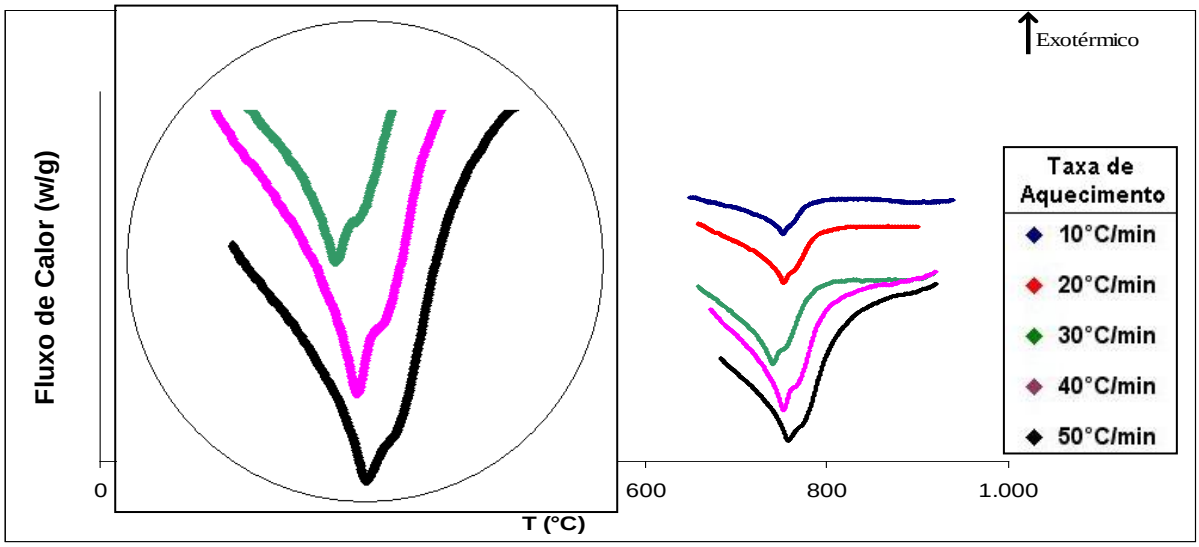

FIGURA 33: Curva DSC – Picos convulocionados III e IV Endotérmico, no detalhe ampliação do pico III + IV

A partir das curvas de DSC acima foram definidas as temperaturas para o início, fim e pico da transformação intercrítica, conforme tabela 5.

Neste estudo foi considerado como um único pico endotérmico os picos III e IV, desta forma para da entalpia a qual é obtida através a área do pico os valores de início e fim do pico estão representados na tabela 5.

Tabela 5: Parâmetros da curva de DSC para pico III.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Temperatura (°C)			Entalpia (J/g)
	Inicio (T_i)	Pico (T_p)	Fim (T_f)	
10	700	751	793	78,35
20	722	753	783	75,65
30	718	756	796	72,62
40	715	758	797	58,56
50	714	761	809	52,67

9.3 Determinação da energia de ativação - E_a

No presente estudo, os parâmetros cinéticos da energia de ativação E_a foram calculados com base nos dados obtidos a partir das curvas de DSC, as figuras de 34 a 37 mostram os gráficos em que foram utilizados a partir das equações propostas por Kissinger, Ozawa, Boswell e Starink.

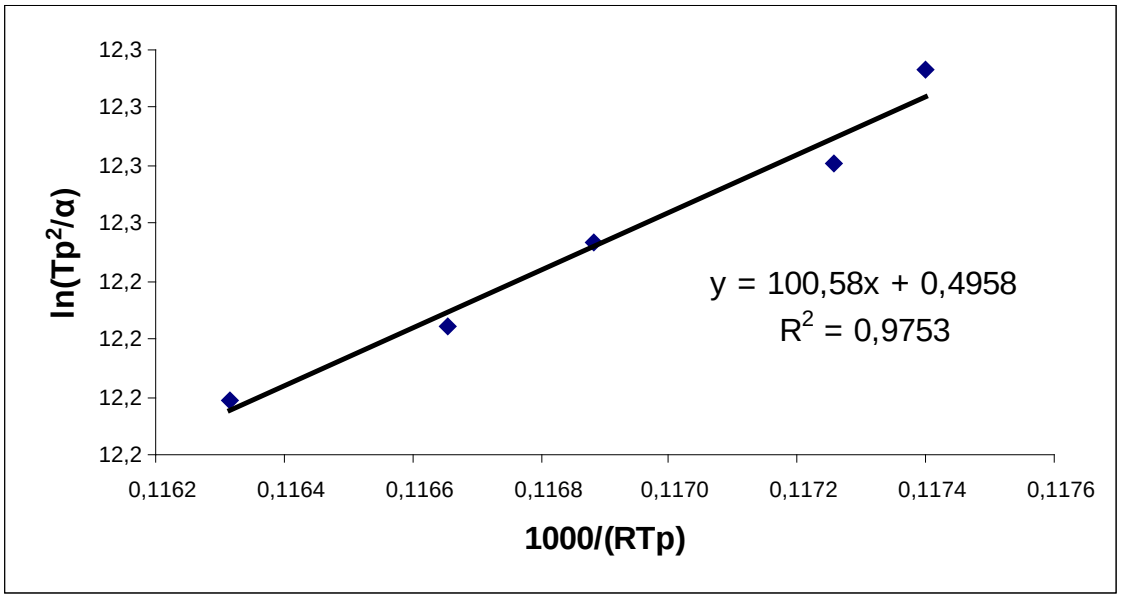

FIGURA 34: Gráfico para determinação da energia de ativação - E_a, método de Kissinger, equação 23.

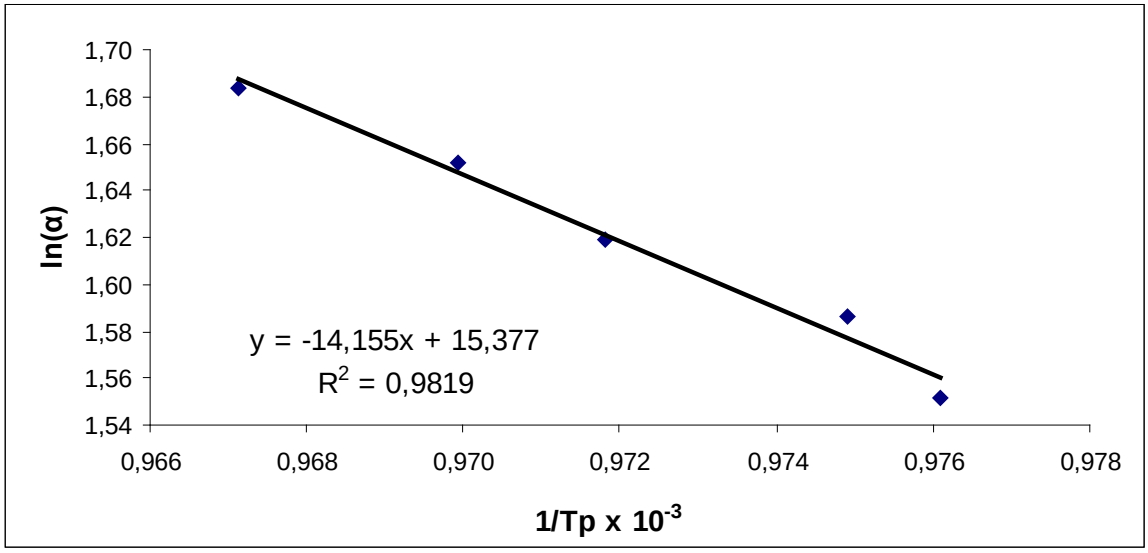

FIGURA 35: Gráfico para determinação da energia de ativação - E_a, método de Ozawa

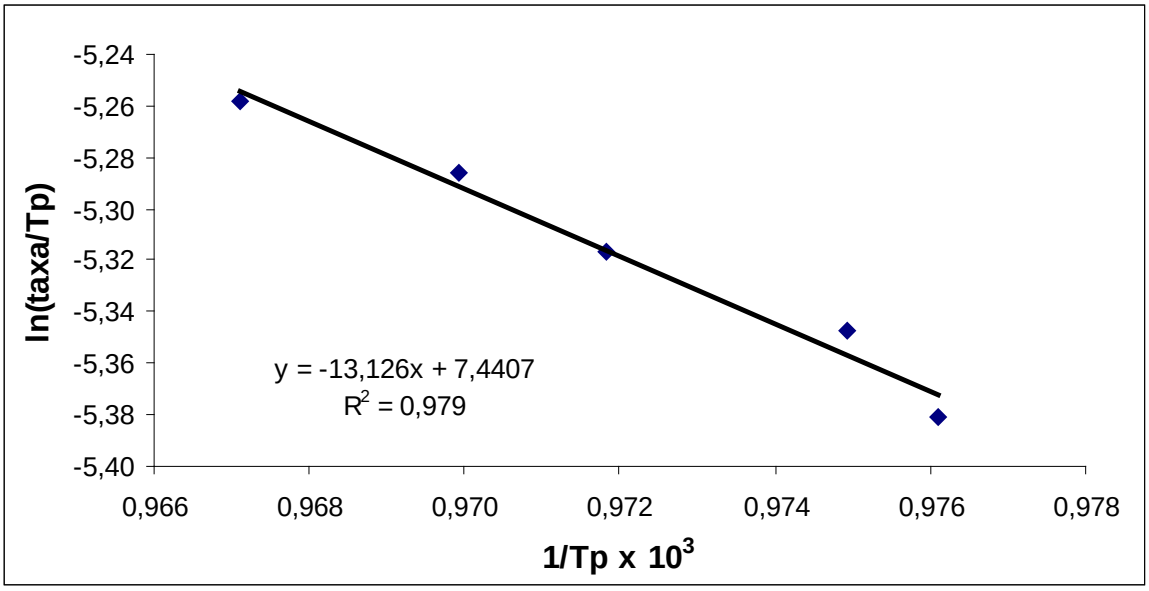

FIGURA 36: Gráfico para determinação da energia de ativação - E_a, método de Boswell

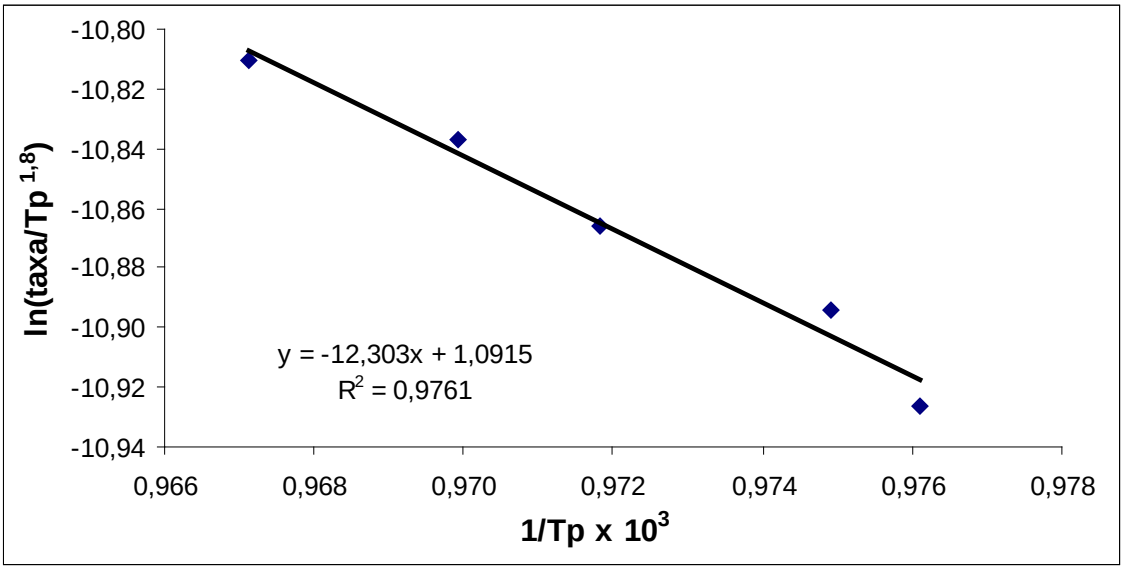

FIGURA 37: Gráfico para determinação da energia de ativação - E_a, método de Starink

A partir das equações de reta geradas pelo gráfico foram calculadas as energias de ativação nos quatros métodos apresentados, conforme demonstrado na tabela 6.

Tabela 6: Energia de ativação

Método	Energia de Ativação E_a	R^2
Kissinger	101 kJ/mol	0,9753
Ozawa	118 kJ/mol	0,9819
Boswell	109 kJ/mol	0,9790
Starink	102 kJ/mol	0,9761

Os quatros modelos matemáticos utilizados para a determinação da energia de ativação - E_a para a transformação de fase discutidos neste trabalho apresentaram valores muito próximos entre 101 e 118kJ/mol, estes valores são condizentes com o valor da difusão do carbono na estrutura austenítica. $E_{a\ (Fe\gamma)=}$148kJ/mol (Brandes, 1992)

9.4 Determinação da fração transformada – x

O grau de transformação é calculado a partir da equação 9, e o resultado plotado em função da temperatura e do tempo, obtendo as curvas demonstradas nas figuras 38 e 39.

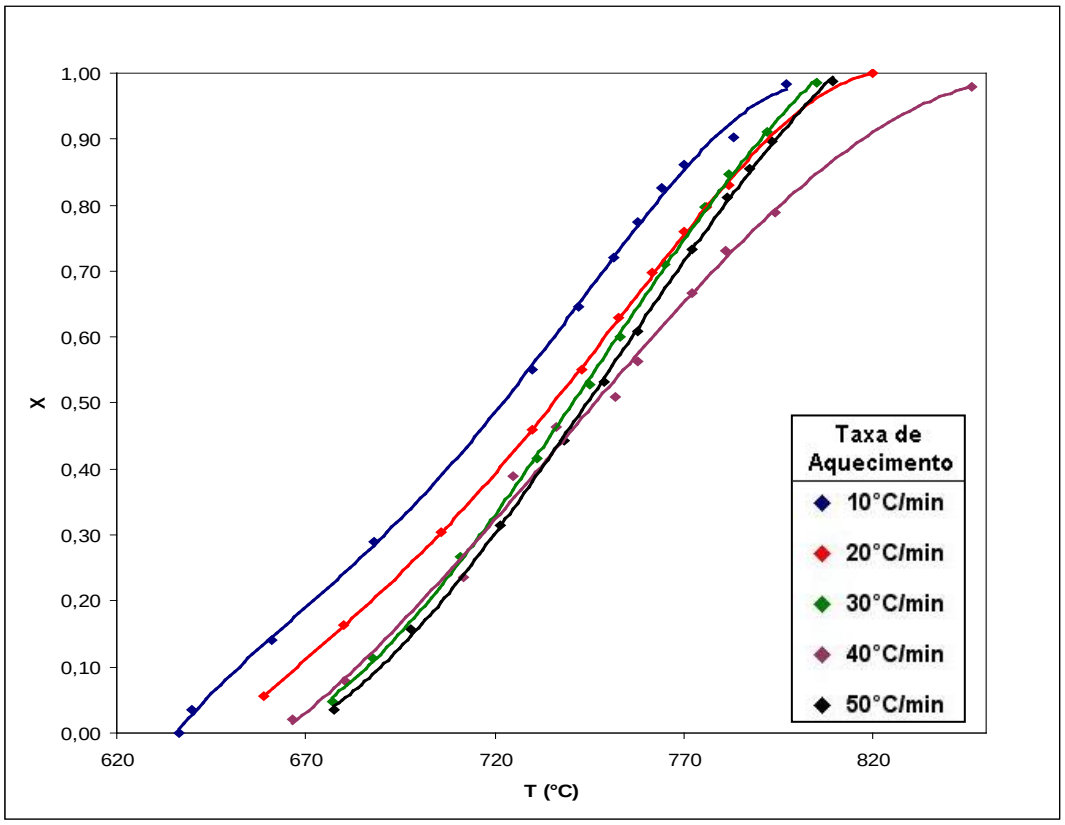

FIGURA 38: Cálculo da fração transformada de austenita em função da temperatura

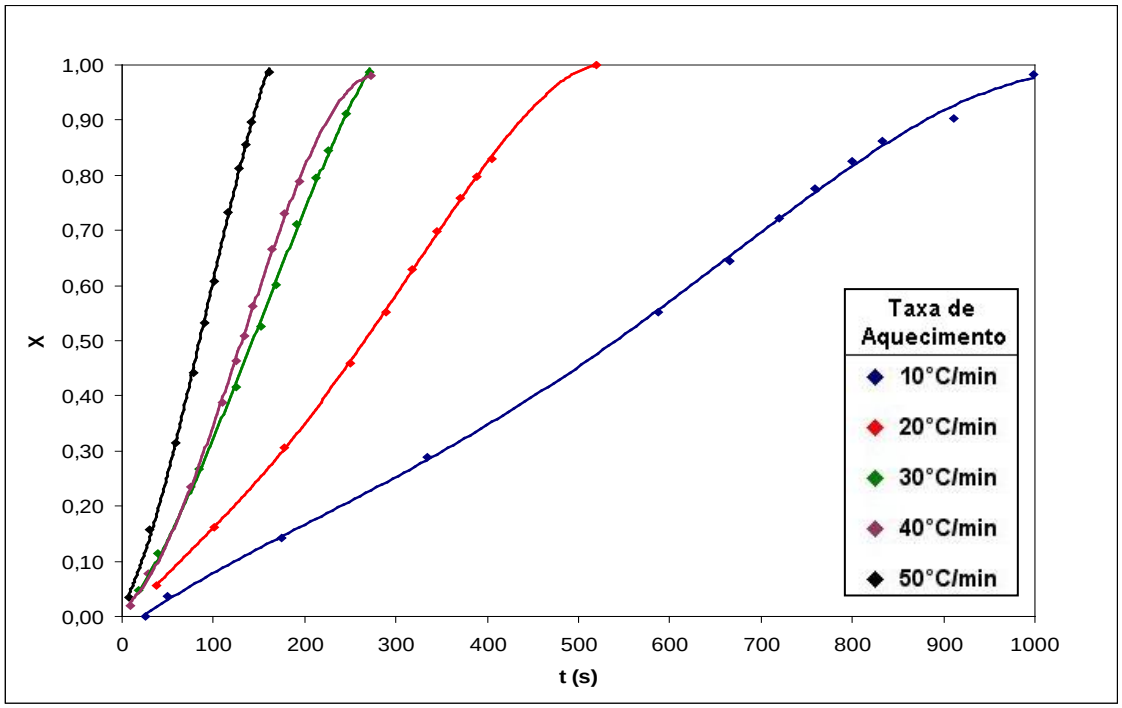

FIGURA 39: Cálculo da fração transformada de austenita em função do tempo

Existe uma certa dificuldade de estabelecer com exatidão onde começa e termina os picos demonstrados nas curvas de DSC, assim existem um pequeno erro nas curvas das figuras 38 e 39, sendo este erro desconsiderado neste trabalho.

As possíveis variações dos pontos iniciais e finais do pico III irão aumentar ou diminuir a inclinação das curvas das figuras 38 e 39.

Abaixo segue tabela com estratificação dos dados obtidos a partir das figuras 38 e 39.

Tabela 7: Resumo dos dados apresentados nos gráficos 38 e 39

Taxa de aquecimento (°C/min)	Fração transformada x	Temperatura (°C)	Tempo (s)
10	0,29	688	335
10	0,55	730	587
10	0,72	752	720
10	0,90	783	911
20	0,31	706	177
20	0,55	743	289
20	0,70	762	345
20	0,83	782	405
30	0,27	711	85
30	0,53	745	152
30	0,71	765	192
30	0,91	792	245
40	0,24	712	75
40	0,56	758	143
40	0,73	781	178
40	0,98	846	273
50	0,32	721	58
50	0,53	749	90
50	0,73	772	117
50	0,90	793	142

9.5 Determinação dos valores de K (equação de Arrhenius) e n (expoente de Avrani)

Traçando um diagrama ln(-ln(1-x)) versus ln (t), obtêm uma reta cuja o declividade é igual ao expoente n e sua interseção com a abscissa é igual a n ln (k). Nas figuras de 40 a 44, têm-se os gráficos obtidos.

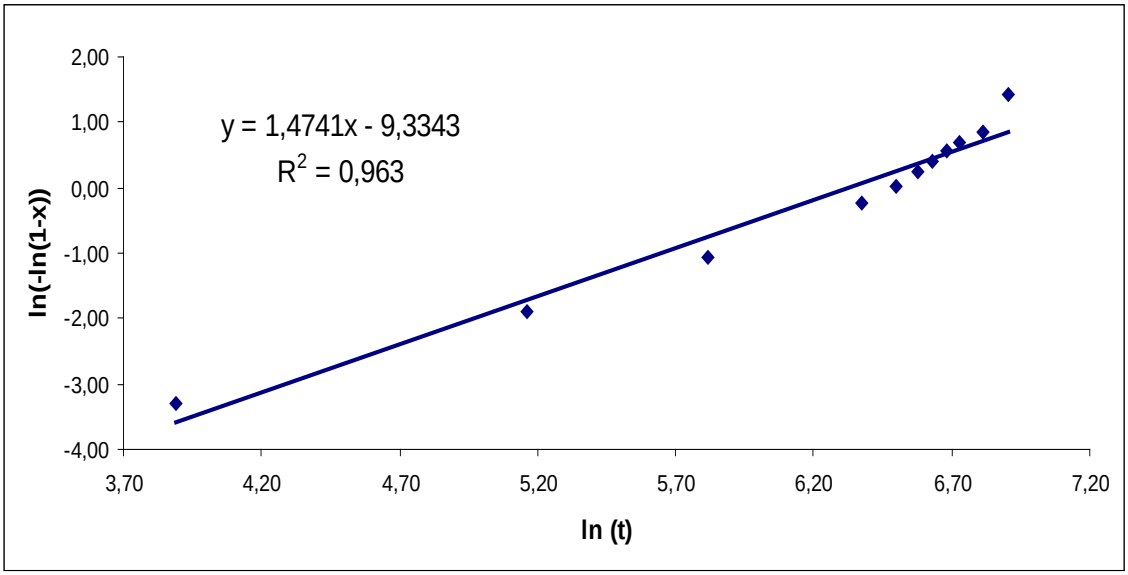

FIGURA 40: Diagrama ln(-ln(1-x)) versus ln (t) utilizado para determinação dos parâmetros da cinética β=10°C/min.

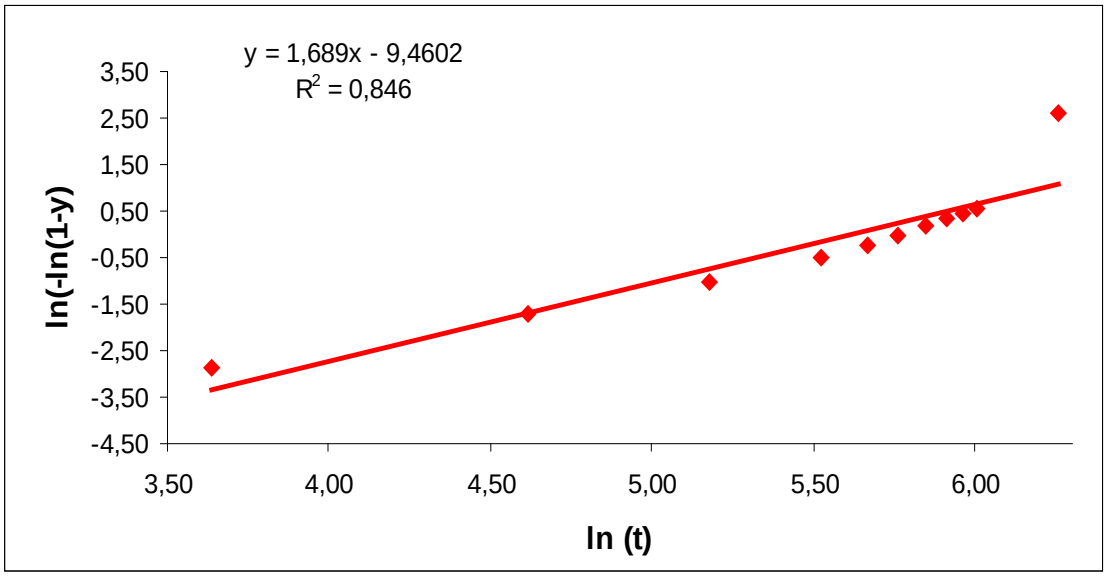

FIGURA 41: Diagrama ln(-ln(1-x)) versus ln (t) utilizado para determinação dos parâmetros da cinética β=20°C/min.

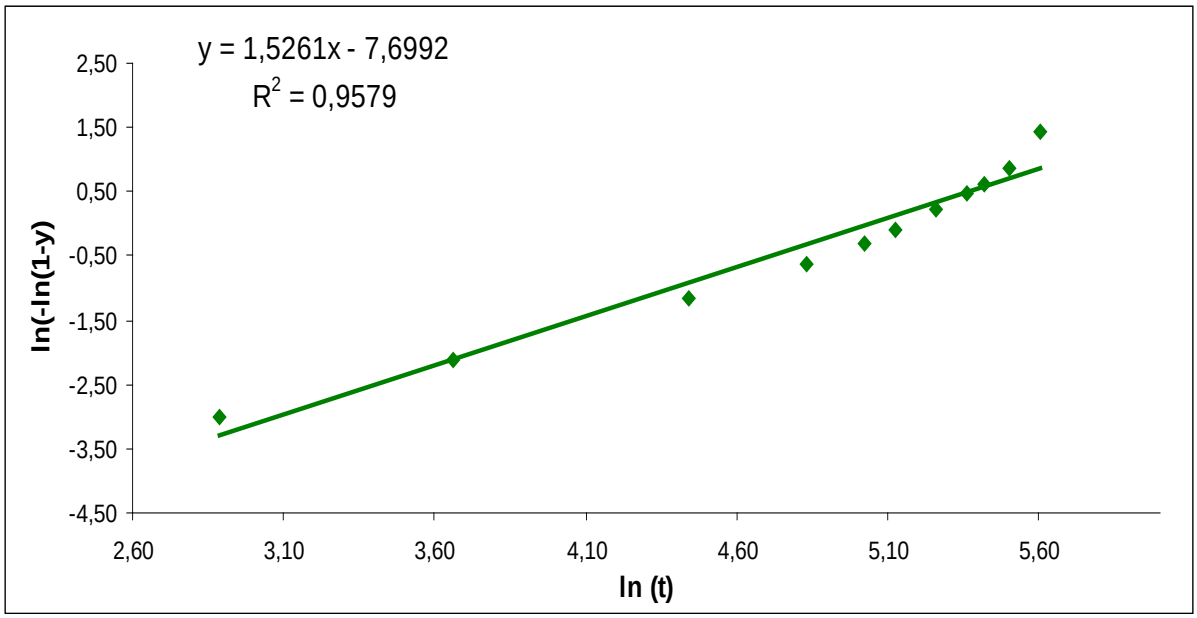

FIGURA 42: Diagrama ln(-ln(1-x)) versus ln (t) utilizado para determinação dos parâmetros da cinética β=30°C/min.

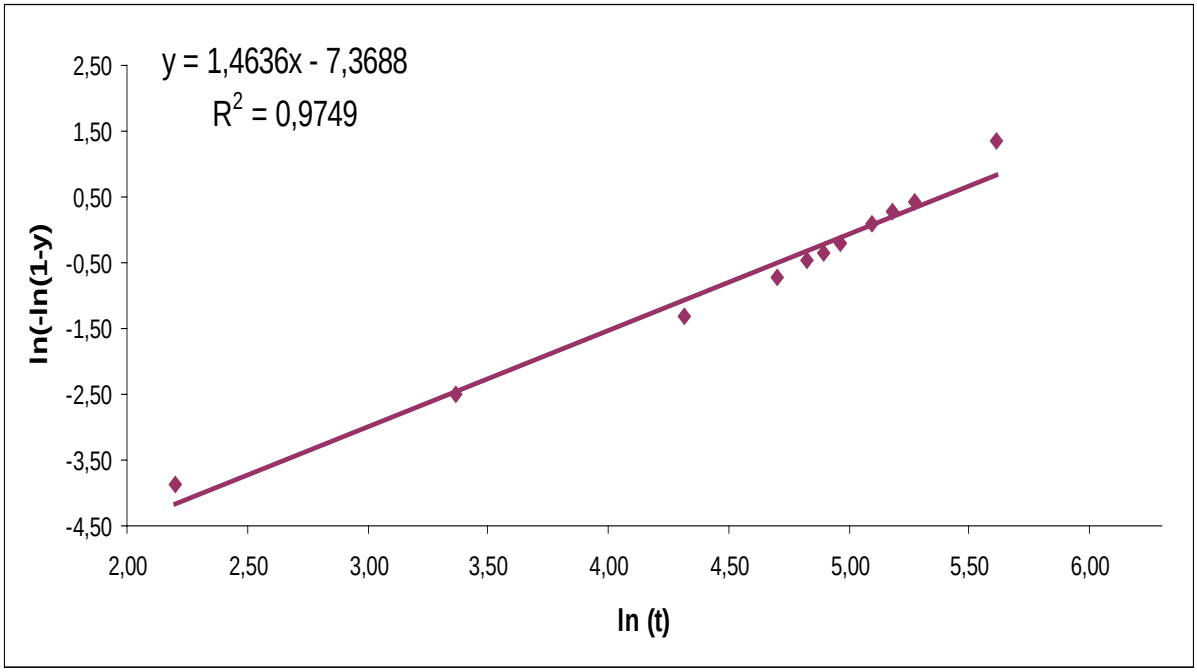

FIGURA 43: Diagrama ln(-ln(1-x)) versus ln (t) utilizado para determinação dos parâmetros da cinética β=40°C/min.

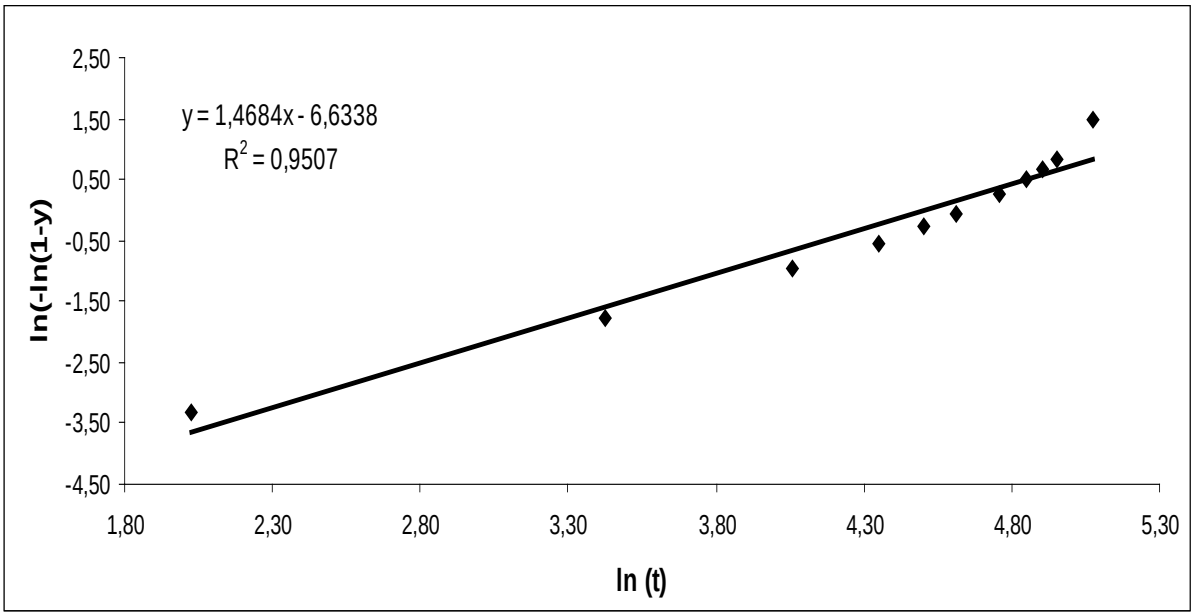

FIGURA 44: Diagrama ln(-ln(1-x)) versus ln (t) utilizado para determinação dos parâmetros da cinética β=50°C/min.

Na tabela 7 apresentam-se todos os valores obtidos graficamente de n e K para taxas de aquecimento de 10 a 50°C/min, lembrando que nln(k).

Tabela 8: Valores Avrami - n e Arrhenius - K

Amostra	Taxa de aquecimento (°C/min)	Avrami (n)	Arrhenius (K)
1	10	1,474	$1,78 \times 10^{-3}$
2	20	1,689	$3,69 \times 10^{-3}$
3	30	1,526	$6,44 \times 10^{-3}$
4	40	1,464	$6,51 \times 10^{-3}$
5	50	1,468	$6,62 \times 10^{-3}$

Analisando os valores obtido para n para as 5 taxas de aquecimento, pode-se considerar através de média aritmética que o material estudado possui n=1.52, correlacionado este valor a tabela 1, tem-se que o crescimento da fase é controlado por difusão qualquer geometria, crescimento a partir de pequenas partículas, taxa de nucleação zero.

É possível verificar nos gráficos que quanto maior o valor da abscissa, ln(t), os pontos do gráfico demonstram existir uma outra inclinação da reta, esta inclinação é devido não ter se

separado as curvas convolucionadas do pico que indica a transformação na zona crítica do material.

Em resumo este trabalho mostra uma metodologia conveniente para descrever a cinética de austenitização utilizando a equação de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov. Tem sido mostrado uma relação funcional logarítmica-linear entre a energia de ativação e a taxa de aquecimento no processo de austenitização do aço bifásico. O parâmetro n mostrou-se praticamente independe da taxa de aquecimento.

A formação da austenita, a partir de uma microestrutura inicial constituída de ferrita e martensita, é controlada principalmente pela transformação da ferrita em austenita. Além disto, o ajuste da curva obtida pelo modelamento da cinética de austenitização aos dados experimentais para as taxas de aquecimento de 10 a 50°C/min foi satisfatório e esta metodologia mostra-se uma ferramenta importante e rápida para o estudado da cinética de transformações de fases nos aços.

10 CONCLUSÕES

Em vista dos objetivos estabelecidos e dos resultados obtidos é possível formular as seguintes conclusões:

1 - A cinética de transformação global da austenita foi modelada pela equação de Avrami, com o expoente n = 1,52 conjugada com a aplicação da regra da aditividade. O parâmetro desta equação foi descrito como uma função exponencial da temperatura. O fato de ter sido obtido um bom ajuste do modelo de transformação com n=1,5 indica que a decomposição da martensita ocorre com o crescimento da fase austenítica sendo controlada por difusão qualquer geometria, crescimento a partir de pequenas partículas, taxa de nucleação zero;

2 - A transformação de fase pode ser investigada através de análises quantitativas de DSC Os resultados obtidos demonstraram que a técnica de DSC é eficiente para o estudo da transformação de fase devido à precisão da análise e pela pequena quantidade de amostras necessárias;

3 - A energia de ativação para a transformação pode ser determinada pelos modelos de Kissinger, Ozawa, Boswell e Starink utilizando medidas de DSC e combinadas à equação de Arrhenius. Utilizando a técnica de DSC, o valor da energia de ativação média foi E_a=107,5kJ/mol;

4 - Ainda em vista dos resultados obtidos foi possível verificar a evolução das fases presentes na decomposição da ferrita para a austenita. Logo, pela natureza das análises é possível estabelecer a faixa de temperatura da zona crítica para a liga estuda entre 680 °C e 830 °C;

5 - O fator K da equação de Arrhenius aumento conforme aumenta-se a taxa de aquecimento, sendo que para 10°C/min K=1,78x10^{-3} e para 50°C/min K=6,62x10^{-3}, este fato ocorre devido o fator K ser uma função da temperatura e representa a influência da taxa de aquecimento sobre as taxas de nucleação e crescimento.

Diante das conclusões acima, pode-se afirmar que os objetivos gerais e específicos colocados para este trabalho foram atingidos.

REFERÊNCIAS

A. J. TROWSDALE, S. B. PRITCHARD, Dual Phase Steel – High Strength Fasteners Without Heat Treatment, **Corus Construction & Industrial,** UK, 2002

AKBAY, T., REED, R.C. E ATKINSON, C. Modeling Reaustenitisation from Ferrite/Cementite Mixtures in Fe-C Steels. **Acta Metallurgica et Materialia,** vol. 47, n°. 4, p. 1469-1480. Elsevier Science, 1994.

APRAIZ BARREIRO, J. Tratamientos térmicos de los aceros. cap V, p145, **Madrid, Dossat,** 1985.

ATKINS, P. W. **Physical Chemistry**. New York: Oxford University Press, 1998. p. 206.

AVRAMI, M. Kinetics of phase change I: general theory. **Journal of Chemical Physics,** Woodbury, v. 7, p. 103-1112, Dez. 1939.

AVRAMI, M. Kinetics of phase change II: transformation-time for random distribution of nuclei. **Journal of Chemical Physics,** Woodbury, v. 8, n. 2, p. 212-224, Fev.1939.

AVRAMI, M. Kinetics of phase change III: granulation, phase change, and microstructure. **Journal of Chemical Physics**, Woodbury, v. 9, n. 2, p. 177-184, Fev. 1941.

BENCHABANE, G. Recrystallization of pure copper investigated by calorimetry and microhardness. **Materials Characterization**, V. 59, p. 1425-1428, 2008.

BLECK, W.; Using the TRIP Effect - The Dawn of a Promising New Group of Cold Formable Sheets, Int. Conf. on TRIP-Aided High Strength Ferrous Alloys, **Editora BC de Cooman**, P.13-23; 2002.

BOSWELL, P.G. On the calculation of activation energies using a modified Kissinger method. **Journal of Thermal Analysis**, v.18, p. 353-358, 1980

BRANDES E. A.; BROOK G. B., **Smithells Metals Reference Book**, 7th edition, Butterworth- Heinemann, Oxford, 1992.

BROOKS, CHARLIE R. Principles of the Austenitization of Steels. **Elsevier Science Publishers**, 1992.

CALLISTER Jr.,W.D. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução 5ªedição, ***,LTC*** p.189-236 e p.243-251, *2002*

CAMPOS, A. L.; Cinética de cristalização de mulita pelo método de Avrami, utilizando nucleação controlada. 2002. 114 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Física e Química de Materiais Aeroespaciais, **Instituto Tecnologico de Aeronautica**. São José dos Campos, 2002.

CHENG, K. Determining crystallization kinetic parameters of Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 glass from derivative differential thermal analysis curve. **Materials Science and Engineering**, Lousanne, v. 60, n. 3, p. 194-199, Jun.1999.

CHRISTIAN J. W.: Transformations in metals and alloys. Part I: Equilibrium and general kinetic theory**. Champter 1: General introduction,** pp1-22 3° edição, Pergamon, Oxford, 2002

COLPERT H. Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns; revisão técnica André Luiz da Costa e Silva, 4° Edição,m São Paulo, **Edgard Blucher,** 2008

DAVIES, R. G., On the Ductility of Dual Phase Steels: Formable HSLA and Dual-Phase Steels, **Metallurgical Sociey of AIME**, v + 244 - 1979

FORGAS, A. J., influência da temperatura de recozimento intercritico no comportamento mecânico de um aço bifásico baixo carbono. **Centro Universitário da FEI,** 2009.

GARCÍA DE ANDRÉS, C., CABALLERO, F. G. CAPDEVILA, C. E ÁLVAREZ, L. F. Application of Dilatometric Analysis to the Study of Solid-Solid Phase Transformation in Steels, vol. 48, pg. 101-111. **Elsevier Science**, 2002.

GUO Z.; SHA, W.; LI D. Qualification of phase transformation kinetics of 18wt.% Ni C250 maraging steel. **Materials Science and Engineering,** A373, p10-20, 2003.

Heat Treating was published in 1991 as Volume 4 of the **ASM Handbook**. Pag 103

HONEYCOMBE, R. W. K. E BHADESHIA, H.K.D.H. Steels: Microstructure and Properties. London: **Edward Arnold Ltd**., 2nd Ed., 1995.

JACOT, A., RAPPAZ, M. E REED, R. C. Modelling of Reaustenitization from the Perlite Structure in Steel. Acta Materialia, vol. 46, no. 11, pg. 3949-3962. **Elsevier Science,** 1998.

KALUBA, W. J., TAILLARD, R. E FOCT, J. The Bainitic Mechanism of Austenite Formation During Rapid Heating. vol. 46, no. 16, pg. 5917-5927. **Elsevier Science**, 1998.

KANG, M. K.; CHEN, D.M.; YANG, S.P.; HU, G.L. The time-temperature-transformation diagram within the medium temperature range is some alloys steels. **Metal. Trans**. A, v.23A p. 785-795, 1992.

KENNON, N.F. Schematic transformation diagrams for steel. **Metal. Trans..** A, v.9A, n.1 p.57-66, 1978.

KISSINGER, H. E. Reaction kinetics in differential thermal anlysis. **Analytical Chemistry**, v.29, n.11, p.1702-1706, 1957.

KISSINGER, H. E. Variation of Peak Temperature With Heating Rate in Differential Thermal Analysis. **Journal of Research of the National Bureau of Standards,** Washington, v. 57, n. 4, p. 217-221, Out.1956.

KRAUSS, GEORGE. Steels: Heat Treatment and Processing Principles**. ASM International,**1990.

KUO, M.C.; HUANG, J. C.; CHEN, M. Non-isothermal crystallization kinetic behavior of alumina nanoparticle filled poly(ether ether ketone). **Materials Chemistry and Physics,** Lousanne, v. 99, n. 1-2, p. 258-268, Out. 2006

MILLER, R. L., SPEICH, G. R. ASM Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys, Volume 1 **Edition Metals Handbook:** v1 pp. 293-313, 1990

MONTANI, R. A.; LEVY, M.; SOUQUET, J. L. An electrothermal model for high-field conduction an switching phenomena in TeO_2-V_2O_5 glasses. **Journal of Non- Crystalline Solids**, Amsterdam , v. 149, n. 3, p. 249-256, 1992.

NATH S. K.; RAY S.; MATHUR V. N. S.; KAPOOR L. Non-isothermal austenitisation kinetics and theoretical determination of intercritical annealing time for dual-phase steels. **ISIJ International,** Vol 34 n.2 p.191-197, 1994

OLIVEIRA, F.L.G., ANDRADE, M.S., COTA, A.B. Kinetics of austenite formation during continuous heating in a low carbon steel. **Materials Characterization**, v. 58, p. 256-261, 2007.

OZAWA, T. Estimation of activation energy by isoconversion methods. Thermochimica Acta, n.203, p.159-165, 1992.**Raabe, D. Annual Review of Materials Research**, 32, p.53-76, 2002.

PRADO, J.M.; CATALAN, J.J.;MARSAL,M. Dilatometric study of isothermal phase transformation in C-Mn steel. **Journal of Matateriales Science** n25 p.1939-19746, 1990.

RIBEIRO, R. M. Cinética de Cristalização das ligas a base de Fe-B por Calorimetria Diferencial de Varredura, DSC. Projeto de formatura, UFRJ, Rio de Janeiro, 2003.

RODRIGUES J., MARTINS P., “Tecnologia Mecânica: Tecnologia da Deformação Plástica”, v. 1, **Escolar Editora**, 2005.

ROOSZ, A., GACSI, Z. E FUCHS, E. G. Isothermal Formation of Austenite in Eutectoid Plain Carbon Steel. **Acta Metallurgica,** vol. 31, n°. 4, pg. 509-517, 1983.

SHAABAN, E. R. Non-isothermal crystallization kinetic studies on a ternary, Sb0,14As0,38Se0,48 C**halcogenide semi-conducting glass. Physica B**, Amsterdam, v. 373, n. 2, p. 211-216, Mar.2006.

SPEICH, G. R. Physical Metallurgy oh Dual-Phase Steels.: Fundamentals of Dual-Phase Steels, **TMS-AIME,** New York, pp.3-46, 1981.

STARINK, M.J. A new method for the derivation of activation energies from experiments performed at constant heating rate. **Thermochimica Acta,** n.288, p. 97-104, 1996.

VAZQUEZ, J.; LOPEZ-ALEMANY, P. L.; JIMENEZ-GARAY, R. Generalization of the Avrami equation for the analisys of non-isothermal transformation kinetic. Aplication to the crystallization of the Cu0,20As0,30Se0,50 alloy. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Oxford, v. 61, n. 4, p. 493-500, Abr. 2000.