

ANDRÉ PAULO TSCHIPTSCHIN

Eng. Metalurgista, Escola Politécnica da USP, 1972

Mestre em Engenharia, Escola Politécnica da USP, 1976

FORMAÇÃO DE PERLITA ESFEROIDIZADA EM AÇO HIPEREUTETÓIDE

Tese apresentada à Escola
Politécnica da USP para a
obtenção do Título de Dou
tor em Engenharia

Orientador: Prof. Dr. Ivan Gilberto Sandoval Falleiros
Professor Livre Docente do Departamento de
Engenharia Metalúrgica da EPUSP

São Paulo, 1982

A MEU PAI

AGRADECIMENTOS

O autor deseja agradecer a todos aqueles que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, em especial aos colegas e funcionários do Departamento de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica da USP.

Ao Prof. Dr. Ivan Gilberto Sandoval Falleiros, a quem deve a orientação.

Ao Prof. Assistente Hélio Goldenstein, que acompanhou de perto o desenvolvimento desta pesquisa, para a qual contribuiu com discussões e sugestões.

Ao Sr. Ayrton Roberto Mazzucatto Leal, pela colaboração prestada na realização dos tratamentos térmicos e preparação das amostras metalográficas. A ele e ao Sr. Reginaldo Mariano, pela exaustiva tarefa de reprodução fotográfica.

Ao Sr. Vladimir Comotti, pela confecção dos desenhos e gráficos.

À Sra. Geralda Ribeiro da Silva, pelos trabalhos de revisão e datilografia, que tornaram possíveis a leitura do presente texto.

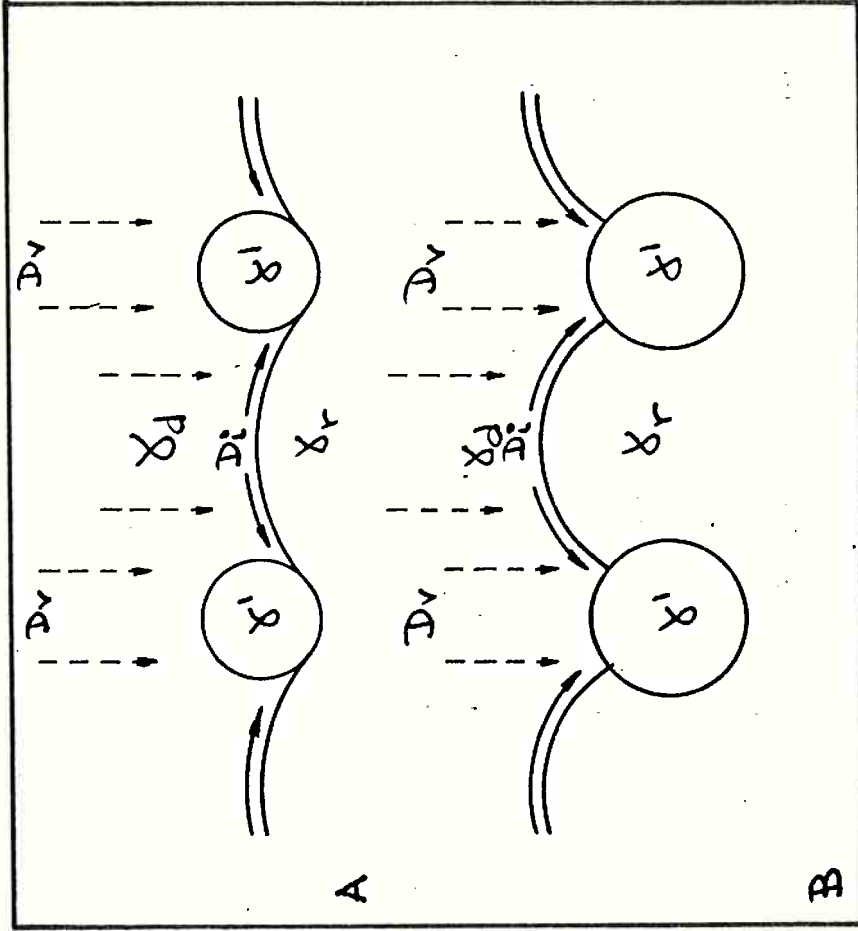
À Adelina, por seu irrestrito e imprescindível apoio.

Este trabalho foi desenvolvido durante a vigência de Bolsa de Pesquisa do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq nº 30.0286/80, a quem o autor agradece.

E R R A T A

	Onde se lê	Leia-se
RESUMO, 2º §, 6º linha	Temperaturas maiores e que apresentaram carbonetos não dissolvidos	Temperaturas maiores e que não apresentaram carbonetos não dissolvidos
Ao longo de todo o texto que segue	seg	s
Lista de figuras, Fig-10	Microestrutura da amostra D. A o ABNT 1070	Microestrutura da amostra D. Aço ABNT 1070
Lista de Figuras, Fig 52	Curvas em S	Curvas sigmoidais
Lista de Figuras, Fig 53	Curvas em S	Curvas sigmoidais
Pag 2, 4º §, 3º linha	quando Payson formulou	quando Payson ⁽⁶⁾ formulou
Pag 3, 1º §, 2º linha	resultados descritos pela literatura	resultados descritos na literatura
Pag 4, nota de rodapé, 1º linha	utilizada uma nomenclatura	utilizada uma nomenclatura
Pag 8, 1º §, 4º linha	vi as, que agiriam	vidas, que agiriam
Pag 10, 2º linha	não muito abaixo da temperatura crítica	não muito abaixo da temperatura eutetóide
Pag 12, 4º §, 1º linha	Para assegurar um mínimo	Para assegurar o mínimo
Pag 15, 2º §, 1º linha	Hull, Colton e Mehl ⁽¹⁴⁾ e Roberts e Mehl ⁽¹⁵⁾	Hull, Colton e Mehl ⁽⁴⁾ e Roberts e Mehl ⁽⁵⁾
Pag 19, 1º §, 3º linha	temperatura crítica	temperatura eutetóide
Pag 22, 1º §, 2º e 3º linha	carbonetos em aços carbono com 0,8%C	carbonetos em aços com 0,8%C
Pag 23, 1º §, 5º linha	Ligas Fe-V-C-	Ligas Fe-V-C

Pag 25, Figura I



Pag 27, 3º §, item d)

a hipótese de Mehl sobre a constância da velocidade

verificar a hipótese de Mehl sobre a constância da velocidade

Pag 28, 1º §, item e)

a caracterização morfológica da transformação

caracterizar morfológicamente a transformação

	Onde se lê	Leia-se
Pag 29, 2º §, 6º linha	interlamelar de 0,2 µ	interlamelar de 0,2 µm
Pag 30, 2º §, 2º linha	interlamelar de 0,6 µ	interlamelar de 0,6 µm
Pag 39, 2º §, 3º linha	diamante de 3 µ e 1 µ	diamante de 3 µm e 1 µm
Pag 41, item c), 4º linha	ocular com circulo de comprimento	ocular com <u>circunferência de comprimento</u>
Pag 41, item e), 7º linha	correção proposta por	correção proposta por <u>Gensamer</u> (36)
Pag 43, 4º §, 6º linha	curvas em S	curvas <u>sigmoidais</u>
Pag 44, 2º §, 1º linha	As curvas em S	As curvas <u>sigmoidais</u>
Pag 44, 4º §, 1º linha	curvas em S	curvas <u>sigmoidais</u>
Pag 44, 2º §, 2º linha	influência não prevista na temperatura	influência não prevista <u>da</u> temperatura
Pag 45, item 3 b)	curvas em S	curvas <u>sigmoidais</u>
Pag 45, item 3 c)	taxa de nucleação	número de colônias por unidade de volume
Pag 49, 1º linha	partículas de carboneto	partículas de carbonetos
Pag 50, 2º §, 5º linha	para que a transformação perlítica completasse	para que a transformação perlítica <u>se completasse</u>
Pag 53, 2º §, 4º linha	temperaturas em água	<u>temperadas</u> em água
Pag 55, Fig 16, 3º linha	martensita e carbonetos	martensita, carbonetos
Pag 56, 2 §, 3º linha	diminui enquanto que a difusividade	diminui <u>e</u> a difusividade
Pag 59, 2º §, 5º linha	fração volumétrica de perlita lamelar e <u>perlita globular</u> em função	fração volumétrica de perlita lamelar em função
Pag 62, Sub-título	Observações Estruturais	Observações <u>Microestruturais</u>

Onde se lê

Leia-se

Pag 66, 1ª §, 7ª e 8ª linhas	ocorre junto aos filmes nos contornos de carbonetos de grão	ocorre junto aos filmes de carbonetos nos contornos de grão
Pag 70, 3ª §, 1ª linha	Nas amostras transformadas a 660°C observar-se	Nas amostras transformadas a 660°C observa-se
Pag 72, Fig 39, 1ª linha	austenitizada a 750°C	Austenitizada a 750°C
Fig 76, Fig 45 - 1ª linha	austenitizada a 750°C	Austenitizada a 750°C
Pag 77, 1ª §, 3ª linha	de 1 μ são menores	de 1 μ são menores
Pag 79, TABELA 4, 2ª linha	nas colônias de perlita (μ)	nas colônias de perlita (μm)
Pag 81, 2ª §, 2ª linha	em S para a	<u>sigmoidais</u> para a
Pag 83, Fig 52, 1ª linha	Curvas em S	Curvas <u>sigmoidais</u>
Pag 84, 1ª §, 1ª e 2ª linhas	Curvas em S	Curvas <u>sigmoidais</u>
Pag 87, TAB. 9, 4ª linha	N_A	N_A^2
Pag 88, 2ª §, 1ª e 2ª linhas	Novamente, observa-se comportamento linear nos dois casos. Pode-se obter, a partir dos gráficos	Pode-se obter, a partir dos gráficos
Pag 89, TAB 11, 4ª linha	N_A	N_A^2
Pag 91, TAB 12, 2ª linha	T (°C)	T_Y (°C)
Pag 91, TAB 12, 2ª linha	820 - 652 II	820 - 650 II
Pag 99, TAB 14, 2ª linha	T (°C)	T_Y (°C)
Pag 102, 1ª §, 2ª linha	carbonetos <u>esferoidizados</u>	carboneto <u>esferoidizados</u>
Pag 102, 1ª §, 6ª linha	carbonetos <u>não dissolvidos</u>	carboneto <u>não dissolvidos</u>

Onde se lê

Leia-se

Pag 108, 1ª S, 2ª linha	tamanho	tamanho
Pag 115, 2ª S, 1ª linha	Riks e Howell	Ricks e Howell (28)
Pag 116, 1ª S, 4ª e 6ª linhas	Å	nm
Pag 116, 2ª S, 2ª e 3ª linhas	μ	μm
Pag 122, 3ª S, item a) 2ª linha	μ	μm
Pag 125, 1ª linha	não se referem	não se refere
Pag 130, 1ª S, 8ª e 11ª linhas	cm 2/seg	cm ² /s
Pag 134, duas últimas linhas	J/m ³	J
Pag 135, 3ª S, 7ª linha	μ	μm
Pag 137, 1ª S, 4ª linha	μ	μm
Pag 146, Ref. (6) 1ª linha	The spheroidizing	The spheroidizing
Pag 146, Ref. (6) 2ª linha	Transacions of the	Transactions of the
Pag 147, Ref. (12) 2ª linha	Journal of the Iron abd Steel Institute	Journal of the Iron and Steel Institute
Pag 148, Ref. (15), 1ª linha	Sheroidizing of Steel	Spheroidizing of Steel
Pag 149, Ref. (22), 2ª linha	of Spheroidization	on Spheroidization
Pag 150, Ref. (31) 3ª linha	Astrology	Astrolloy
Pag 151, Ref. (40) 2ª linha	Metalurgica ABM	Metalurgia ABM
Pag 152, Ref. (42) 2ª linha	Institute of Technology	Carnegie Institute of Technology
Pag 152, Ref. (43) 1ª linha	Quantitative Steorology	Quantitative Stereology

Onde se lê

Pag 152, Ref. (49) 3ª linha

F_e C - Alloys

Pag 154, Ref. (63) 2ª linha

Metallurgical Transactions

Pag 155, Ref. (70) 2ª linha

F_e - C - Cr

Leia-se

Fe-C Alloys

Metallurgical Transactions

Fe-C-Cr

RESUMO

Estudou-se a cinética e os mecanismos de formação de perlita esferoidizada em aço hipereutetóide, por meio de técnicas de tratamentos isotérmicos interrompidos e dilatometria.

O aumento da temperatura de austenitização promoveu deslocamento das curvas TTT da perlita para a direita. Nas amostras que, após austenitização, apresentaram carbonetos não dissolvidos na austenita, o deslocamento das curvas foi maior para superesfriamentos menores; nas amostras austenitizadas em temperaturas maiores e que apresentaram carbonetos não dissolvidos, o deslocamento das curvas TTT foi maior para superesfriamentos maiores.

Observou-se que a formação de perlita esferoidizada ocorria pela movimentação de uma interface alfa-gama sobre austenita contendo carbonetos não dissolvidos. O aumento da fração volumétrica de carbonetos que acompanhava a reação, ocorria principalmente por crescimento dos carbonetos já existentes na austenita quando em contato com a interface. Foram observados, entretanto, nucleação de novos carbonetos na interface ferrita austenita e crescimento de carbonetos na ferrita após a passagem da interface.

Foram medidas a fração volumétrica, o número de colônias por unidade de volume e a velocidade de crescimento de co

lônias de perlita formadas após austenitização em diferentes temperaturas. Observou-se que a velocidade de crescimento é constante e, assim como a taxa de nucleação, sensível à estrutura. A velocidade de crescimento foi maior nas colônias de perlita esferoidizada formadas a partir da austenita, contendo carbonetos não dissolvidos, do que nas de perlita lamelar resultantes da transformação da austenita isenta de carbonetos.

Estudou-se a cinética de crescimento das estruturas esferoidizadas utilizando-se modelo de difusão com gradiente de concentração constante. Os coeficientes de difusão aparentes calculados resultaram compatíveis com processos de difusão de carbono na austenita e difusão de elementos substitucionais ao longo da interface ferrita-austenita.

Com base nestes resultados, discute-se a competição entre a formação de estruturas esferoidizadas e lamelares nos aços hipereutetóides.

ABSTRACT

The mechanisms and kinetics of spheroidized pearlite formation on hypereutectoid steel has been studied. Isothermal heat treatments and dilatometric technics, were used.

The increase of the austenitizing temperature caused the displacement of the IT curves to the right. On specimens which after austenitizing treatment showed undissolved carbides in austenite, the displacement of the curves was higher for smaller undercooling. On specimens austenitized under higher temperatures, which were free from undissolved carbides, the displacement of the IT curves was larger for higher undercooling.

It was observed that the formation of spheroidized pearlite, took place through the movement of an alfa-gama interface upon austenite containing undissolved carbides. The increase in carbide volume fraction, that followed the reaction, took place mainly, by growth of undissolved carbides when in contact with the interface. However, nucleation of new carbides at the ferrite-austenite interface and growth of carbides in ferrite after the passage of the interface, were observed.

The volume fraction, number of colonies per unit volume and the growth velocity of pearlite formed from different austenitizing temperatures, were measured.

It was observed that the growth velocity is constant and as the nucleation rate "structure sensitive".

The kinetics of spheroidized pearlite growth was studied using a constant concentration gradient diffusion model. The apparent diffusion coefficients calculated were in accordance with diffusion of carbon in austenite and diffusion of substitutional elements in the ferrite-austenite interface.

Based on the above results, the competition between the formation of spheroidized and lamellar pearlite in hypereutectoid steels is discussed.

ÍNDICE

	pag.
I - INTRODUÇÃO	1
Apresentação	1
Histórico: Formação de Perlita Esferoidizada	4
Cinética de Formação de Perlita Esferoidizada	13
Nucleação	13
Crescimento	14
Curvas TTT	15
Mecanismos de Formação de Perlita Esferoidizada	18
Nucleação	19
Crescimento	20
Precipitação em Interfaces Incoerentes	24
Objetivos	27
II - MATERIAIS E MÉTODOS	29
Materiais	29
Tratamentos Térmicos	30
Ensaio de Dilatometria	33
Técnica Metalográfica	39
Preparação das Amostras	39
Metalografia Quantitativa	40
III- RESULTADOS	42
Apresentação	42
Ciclagem Térmica em torno da Temperatura Eutetóide	46
Tratamentos Térmicos com Resfriamento Contínuo	53
Estrutura Prévia	53
Tratamentos Térmicos	57

	pag.
Tratamentos isotérmicos em banho de sal	61
Observações Estruturais	62
Microscopia Ótica	62
Microscopia Eletrônica de Varredura	70
Medidas de Cinética de Transformação	81
Fração Volumétrica.	81
Medidas de D_{\max} e N_V	84
Curvas TTT - Dilatometria	89
Curvas TTT	89
Análise Metalográfica	98
 IV - DISCUSSÃO	 101
Nucleação	101
Curvas TTT	103
Crescimento	109
Crescimento de Carbonetos em contato com a Interface	112
Nucleação de Carbonetos na Interface	117
Crescimento de Carbonetos na Ferrita	122
Velocidade de Crescimento	124
Controle por Difusão com Gradiente Constante.	126
Velocidades de Crescimento de Perlita Lamelar e	
Esferoidizada	133
Competição entre Formação de Perlita Lamelar e Esfe-	
roidizada	138
 V - CONCLUSÕES	 143
 VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 146

LISTA DE SÍMBOLOS

$\Delta G^{\gamma/\alpha}$	variação de energia livre por átomo
ΔG^*	energia de ativação para a passagem de um átomo pela interface
ΔG_T	variação de energia livre total
ΔG_V	variação de energia livre volumétrica
v	volume molar
σ	energia de interface
λ	espaçamento interpartículas ou espaçamento interlamelar
N_L	número de intersecções de uma linha teste com partículas de segunda fase
N_A	número de colônias por unidade de área
T_γ	temperatura de austenitização
T_T	temperatura de transformação
ΔT	superesfriamento
ν	frequência característica
δ	espessura da interface
K	constante de Boltzman
V	velocidade de migração da interface
M	mobilidade da interface
ΔG_M	energia livre disponível para a migração da interface
r	raio de curvatura
D^I	coeficiente de difusão ao longo da interface
D^V	coeficiente de difusão volumétrica
$c^{m\alpha}$	teor de soluto na austenita em equilíbrio com a ferrita

c^{mc} teor de soluto na austenita em equilíbrio com o carboneto
 c^c teor de soluto no carboneto em equilíbrio com a ferrita
 c^α teor de soluto na ferrita em equilíbrio com o carboneto
 $c^{\alpha'}$ teor de soluto na ferrita em equilíbrio com a austenita
 G_S energia de superfície

5

LISTA DE FIGURAS

	pag.
FIGURA 1 - Esquema da interação de interface em movimento com crescimento de precipitados na interface	25
FIGURA 2 - Modelo geométrico para o cálculo do balanço energético associado à migração de uma interface com formação de uma protuberância entre os precipitados	26
FIGURA 3 - Esquema do corpo de prova de dilatométrica. ...	34
FIGURA 4 - Esquema da disposição do corpo de prova no equipamento de dilatométrica.	34
FIGURA 5 - Gráfico das variações de temperatura e de comprimento do corpo de prova de dilatométrica.	35
FIGURA 6 - Ciclagem térmica utilizada.	47
FIGURA 7 - Microestrutura da amostra A. Aço ABNT 1070. ..	48
FIGURA 8 - Microestrutura da amostra B. Aço ABNT 1070. ..	48
FIGURA 9 - Microestrutura da amostra C. Aço ABNT 1070. ..	49
FIGURA 10 - Microestrutura da amostra D. Aço ABNT 1070. ..	50

	pag.
FIGURA 11 - Microestrutura de amostra austenitizada a 720°C por 15 min e temperada em água.	53
FIGURA 12 - Microestrutura de amostra austenitizada a 740°C por 15 min e temperada em água.	54
FIGURA 13 - Microestrutura de amostra austenitizada a 760°C por 15 min e temperada em água.	54
FIGURA 14 - Microestrutura de amostra austenitizada a 780°C por 15 min e temperada em água.	54
FIGURA 15 - Microestrutura de amostra austenitizada a 800°C por 15 min e temperada em água.	55
FIGURA 16 - Microestrutura de amostra austenitizada a 820°C por 15 min e temperada em água.	55
FIGURA 17 - Microestrutura de amostra austenitizada a 840°C por 15 min e temperada em água.	55
FIGURA 18 - Esquema da variação da temperatura em função do tempo, para os tratamentos térmicos com resfriamento contínuo.	58
FIGURA 19 - Microestrutura de amostra austenitizada a 750°C por 15 min e transformada a 700°C por 120 seg.	63

FIGURA 20 - Microestrutura de amostra austenitizada a 750°C por 15 min e transformada a 660°C por 10 seg.	63
FIGURA 21 - Microestrutura de amostra austenitizada a 750°C por 15 min e transformada a 700°C por 90 seg.	63
FIGURA 22 - Microestrutura de amostra austenitizada a 750°C por 15 min e transformada a 700°C por 120 seg.	65
FIGURA 23 - Microestrutura de amostra austenitizada a 750°C por 15 min e transformada a 700°C por 120 seg.	65
FIGURA 24 - Microestrutura de amostra austenitizada a 820°C por 15 min e transformada a 660°C por 20 seg.	65
FIGURA 25 - Microestrutura de amostra austenitizada a 820°C por 15 min e transformada a 660°C por 30 seg.	67
FIGURA 26 - Microestrutura de amostra austenitizada a 820°C por 15 min e transformada a 700°C por 90 seg.	67
FIGURA 27 - Microestrutura de amostra austenitizada a 820°C por 15 min e transformada a 700°C por 360 seg.	67
FIGURA 28 - Microestrutura de amostra austenitizada a 890°C por 15 min e transformada a 700°C por 120 seg.	68

	pag.
FIGURA 29 - Microestrutura de amostra austenitizada a 890°C por 15 min e transformada a 700°C por 120 seg.....	68
FIGURA 30 - Microestrutura de amostra austenitizada a 890°C por 15 min e transformada a 700°C por 240 seg.....	68
FIGURA 31 - Microestrutura de amostra austenitizada a 890°C por 15 min e transformada a 660°C por 90 seg.....	69
FIGURA 32 - Microestrutura de amostra austenitizada a 890°C por 15 min e transformada a 660°C por 90 seg.....	69
FIGURA 33 - Microestrutura de amostra austenitizada a 750°C por 15 min e transformada a 700°C por 90 seg.....	71
FIGURA 34 - Microestrutura de amostra austenitizada a 750°C por 15 min e transformada a 700°C por 90 seg.....	71
FIGURA 35 - Microestrutura de amostra austenitizada a 750°C por 15 min e transformada a 700°C por 90 seg.....	71
FIGURA 36 - Microestrutura de amostra austenitizada a 750°C por 15 min e transformada a 700°C por 90 seg.....	71
FIGURA 37 - Microestrutura de amostra austenitizada a 750°C por 15 min e transformada a 700°C por 90 seg.....	72

FIGURA 38 - Microestrutura de amostra austenitizada a 750°C por 15 min e transformada a 700°C por 90 seg.....	72
FIGURA 39 - Microestrutura de amostra austenitizada a 750°C por 15 min e transformada a 700°C por 90 seg.....	72
FIGURA 40 - Microestrutura de amostra austenitizada a 750°C por 15 min e transformada a 700°C por 180 seg.....	74
FIGURA 41 - Microestrutura de amostra austenitizada a 750°C por 15 min e transformada a 700°C por 180 seg.....	74
FIGURA 42 - Microestrutura de amostra austenitizada a 750°C por 15 min e transformada a 700°C por 180 seg.....	74
FIGURA 43 - Microestrutura de amostra austenitizada a 750°C por 15 min e transformada a 700°C por 180 seg.....	74
FIGURA 44 - Microestrutura de amostra austenitizada a 750°C por 15 min e transformada a 700°C por 90 seg.....	76
FIGURA 45 - Microestrutura de amostra austenitizada a 750°C por 15 min e transformada a 700°C por 90 seg.....	76
FIGURA 46 - Microestrutura de amostra austenitizada a 750°C por 15 min e transformada a 700°C por 180 seg.....	76

FIGURA 47 - Microestrutura de amostra austenitizada a 750°C por 15 min e transformada a 660°C por 15 seg.....	76
FIGURA 48 - Microestrutura de amostra austenitizada a 750°C por 15 min e transformada a 660°C por 15 seg.....	78
FIGURA 49 - Microestrutura de amostra austenitizada a 750°C por 15 min e transformada a 660°C por 15 seg.....	78
FIGURA 50 - Microestrutura de amostra austenitizada a 750°C por 15 min e transformada a 660°C por 15 seg.....	78
FIGURA 51 - Microestrutura de amostra austenitizada a 750°C por 15 min e transformada a 660°C por 15 seg.....	78
FIGURA 52 - Curvas em S para transformação a 700°C após <u>aus</u> tenitização a 750, 820 e 890°C.....	83
FIGURA 53 - Curvas em S para transformação a 660°C após <u>aus</u> tenitização a 750, 820 e 890°C.....	83
FIGURA 54 - Diâmetro máximo de colônia de perlita em função do tempo de tratamento a 700°C, após austenitização a 750 e 890°C.....	85
FIGURA 55 - Diâmetro máximo de colônia de perlita em função do tempo de tratamento a 660°C, após austenitização a 750 e 890°C.....	88

	pag.
FIGURA 56 - Curva TTT do aço ABNT 1090 austenitizado a 750°C	92
FIGURA 57 - Curva TTT do aço ABNT 1090 austenitizado a 780°C.....	92
FIGURA 58 - Curva TTT do aço ABNT 1090 austenitizado a 820°C.....	93
FIGURA 59 - Curva TTT do aço ABNT 1090 austenitizado a 850°C.....	93
FIGURA 60 - Curva TTT do aço ABNT 1090 austenitizado a 890°C.....	94
FIGURA 61 - Curvas de início de precipitação de carbonetos do aço ABNT 1090 austenitizado a 750, 780, 820, 850 e 890°C	96
FIGURA 62 - Curvas de início de formação de perlita do aço ABNT 1090, austenitizado a 750, 780, 820, 850 e 890°C.....	96
FIGURA 63 - Curvas de fim de transformação do aço ABNT 1090, austenitizado a 750, 780, 820, 850 e 890°C.....	97
FIGURA 64 - Esquema ilustrativo do processo de crescimento de colônia de perlita esferoidizada.....	110

FIGURA 65 - Esquema da variação de concentração de carbono para crescimento de perlita esferoidizada controlado por difusão..... 129

LISTA DE TABELAS

	pag.
TABELA 1 - Composição química do aço ABNT 1090.....	29
TABELA 2 - Composição química do aço ABNT 1070, utilizado nas experiências de ciclagem térmica.....	30
TABELA 3 - Porcentagem de perlita lamelar em função da temperatura de austenitização e da velocidade de resfriamento.....	59
TABELA 4 - Espaçamento médio entre as partículas de carbonetos nas colônias de perlita.....	79
TABELA 5 - Tamanho de grão austenítico após austenitização a 750, 820 e 890°C.....	81
TABELA 6 - Fração volumétrica transformada a 700°C, após austenitização a 750, 820 e 890°C.....	82
TABELA 7 - Fração volumétrica transformada a 660°C, após austenitização a 750, 820 e 890°C.....	82
TABELA 8 - Diâmetro máximo de colônia de perlita em amostras transformadas a 700°C, após austenitização a 750 e 890°C.....	85

	pag.
TABELA 9 - Valores de N_V - número de colônias de perlita por unidade de volume - para transformação a 700°C, após austenitização a 750 e 890°C.....	87
TABELA 10 - Diâmetro máximo de colônia de perlita em amostras transformadas a 660°C após austenitização a 750 e 890°C.....	87
TABELA 11 - Valores de N_V - número de colônias de perlita por unidade de volume - para transformação a 660°C, após austenitização a 750 e 890°C.....	89
TABELA 12 - Resultados dos ensaios de dilatométrica.....	91
TABELA 13 - Valores de k e n da equação (3) que descreve as curvas TTT.....	95
TABELA 14 - Estrutura metalográfica das amostras de dilatométrica.....	99
TABELA 15 - Valores de energia livre química, energia de superfície e energia disponível para migração a 700 e 660°C.....	136

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

APRESENTAÇÃO

A transformação de fase mais estudada e de maior número de implicações na prática dos tratamentos térmicos é a transformação eutetóide dos aços.

Conforme as condições em que ocorra - por decomposição através de processos de difusão, resultando em agregado de ferrita e carbonetos, ou por reação de cisalhamento, resultando em martensita - obtêm-se nos aços carbono e aços ligados uma ampla gama de propriedades.

Numa das extremidades desse leque, estão os aços temperados, nos quais a obtenção de uma estrutura martensítica de alta dureza exige que se evite a decomposição da austenita em ferrita e carbonetos.

Neste caso, o interesse despertado pelo estudo da decomposição eutetóide da austenita por difusão, de sua cinética e seus mecanismos, relaciona-se à possibilidade de evitá-la. Desde o início da década de 30 as primeiras investigações sistemáticas sobre a decomposição isotérmica da austenita. Um grupo de pesquisadores da United States Steel Corporation, constituído por Davenport, Bain, Vilella e Grossman (1-3), desenvolveu um método de estudo que utilizava tratamentos isotérmicos e permitia a construção das curvas TTT dos aços.

Na outra extremidade encontram-se os aços submetidos a tratamentos de amolecimento, recozimento pleno ou esferoidização, em que a decomposição da austenita por difusão deve ocorrer em temperaturas muito próximas da temperatura eutetóide, resultando em agregado de ferrita e carbonetos esferoidizados na forma de precipitados grosseiros. A essa estrutura dá-se o nome de perlita globular ou esferoidizada.

Neste caso, o interesse pelo estudo da decomposição da austenita por difusão reside na possibilidade de facilitar a obtenção dessas estruturas, com os conhecimentos da cinética de decomposição e dos mecanismos de transformação.

Obter tais estruturas é, geralmente, importante numa das etapas do processo de fabricação de peças, componentes e ferramentas, a fim de possibilitar a conformação plástica e a usinagem de aços que, em suas aplicações, devem apresentar altos valores de dureza e de limites de escoamento e resistência.

A formação de perlita esferoidizada foi objeto de muitas investigações desde o começo deste século até o início da década de 40, quando Payson formulou as regras para o recozimento dos aços, atualmente presentes em quase todos os manuais de metalurgia e tratamentos térmicos. Com isso o assunto, praticamente, deixou de ser estudado.

Paralelamente, as investigações sobre a formação de

perlita lamelar foram bastante desenvolvidas a partir do início da década de 40, com os trabalhos de Hull, Colton, Mehl e Roberts (4) (5). Estes autores estudaram a cinética de nucleação e crescimento dessas estruturas, bem como seus mecanismos de transformação. A partir desse momento a pesquisa se concentra, sobretudo, na discussão da formação de estruturas perlíticas lamelares e dos modelos que melhor explicam tal formação.

A introdução do presente trabalho visa analisar os resultados descritos pela literatura quanto à formação de estruturas perlíticas esferoidizadas a partir da decomposição da austenita; visa, também, analisar os estudos existentes sobre a formação de estruturas perlíticas lamelares, que permitem comparar tanto as condições em que se obtêm tais estruturas, como suas respectivas características.

Abordam-se aspectos referentes à cinética de nucleação e crescimento, às curvas TTT e aos mecanismos de transformação.

Finalmente, faz-se um resumo sobre reações de precipitação em interfaces, cujos modelos são importantes para o desenvolvimento subsequente do trabalho.

HISTÓRICO: FORMAÇÃO DE PERLITA ESFEROIDIZADA

Até 1940, a literatura mostra que havia controvérsia sobre a possibilidade de obtenção de perlita esferoidizada por transformação direta da austenita. Foi precisamente nesse ano que Payson ⁽⁶⁾ mostrou, inequivocamente, essa possibilidade, utilizando o método de estudo proposto por Davenport e Bain ⁽¹⁾ de transformação isotérmica.

Através desse método pode acompanhar o progresso da transformação e observar o crescimento de regiões de ferrita contendo carbonetos esferoidizados sobre uma matriz de austenita que, por sua vez, continha carbonetos esferoidizados não dissolvidos. Não obstante, a observação de Payson não era nova. Ela já havia sido feita no início da década de 20 por Whiteley ⁽⁷⁾.

O primeiro estudo conhecido sobre a formação de perlita esferoidizada foi realizado por Howe e Levy ⁽⁸⁾ em 1914. Os autores supunham que a austenita se transformava, inicialmente, em martensita revenida (*) e, posteriormente, em perlita, estrutura esta que, após longo tempo de tratamento em temperaturas sub-críticas, se "divorciava" em ferrita e glóbulos de carbonetos. Acreditavam, portanto, que a perlita esferoidizada original

(*) Na literatura antiga era utilizada uma nomenclatura que caiu em desuso. Em alguns trabalhos mencionados constam os termos sorbita, troostita e perlita granular, que denominam, respectivamente, as estruturas de martensita revenida, perlita fina e perlita esferoidizada.

va-se da perlita lamelar, embora isso somente acontecesse quando a austenita se transformava inicialmente em martensita revenida. Howe e Lewy atribuíram à presença de carbonetos não dissolvidos na austenita, a diminuição da temperatura A_{r2} que acompanhava a formação de perlita esferoidizada.

Honda e Saito ⁽⁹⁾, em 1920, ao estudarem a formação de cementita esferoidizada, afirmaram que as estruturas constituídas de martensita revenida eram mais facilmente esferoidizáveis que as estruturas perlíticas lamelares. Os autores atribuíram a esferoidização obtida nos aços estudados à presença de carbonetos não dissolvidos. Dizem eles em seu trabalho: "Quando aquecida até a temperatura A_{c1} a cementita lamelar começa, aos poucos, a se dissolver na ferrita. Mas, como o grau de dissolução é diferente em cada parte das lamelas, a cementita se divorcia em pequenas ilhas que se tornam esferoidais devido à ação da tensão superficial. Caso o aço não seja aquecido até a temperatura A_{c1} , a dissolução da cementita não ocorre e a esferoidização é impossível. Nos casos em que ocorre, isto se deve à oscilação da temperatura em torno da temperatura A_1 ".

Nesse trabalho, Honda e Saito fizeram confusão entre a dissolução dos carbonetos na ferrita e na austenita. Além disso, sugeriram que, quando o aço é temperado de uma temperatura pouco acima de A_{c1} , o mecanismo de esferoidização é o de transformação da martensita em perlita fina - quando aquecida a 400°C - e desta em martensita revenida ou perlita esferoidizada - quando aquecida a 650°C .

Mais tarde, publicaram outro trabalho ⁽¹⁰⁾ confirmando sua opinião sobre essa sequência de transformações.

Apesar dos equívocos, esses autores têm o mérito de serem os primeiros a terem percebido a influência decisiva que os carbonetos não dissolvidos exercem na formação da perlita esferoidizada.

Portevin e Bernard ⁽¹¹⁾, após 5 anos de estudo, publicaram um trabalho em 1921, no qual não distinguem esferoidização de coalescimento (*). Apontaram a importância de baixas velocidades de resfriamento para o sucesso do tratamento de esferoidização e corroboraram a opinião de Honda e Saito a respeito da influência de carbonetos não dissolvidos, que tendem a atuar como núcleos para a cristalização da cementita "coalescida".

Os autores indicaram, também, que a ciclagem térmica em torno da temperatura A_1 é a melhor maneira de se conseguir "coalescimento" das partículas de cementita.

(*) A esferoidização consiste na mudança de forma dos precipitados, que tendem a adotar a forma que confere menor energia de superfície por unidade de volume. O potencial termodinâmico para a esferoidização é a diminuição de energia de superfície. O coalescimento, por outro lado, consiste no crescimento das partículas de precipitados maiores às custas das menores, sem mudança da forma. O potencial termodinâmico para o coalescimento é, também, a diminuição da energia de superfície. Os dois processos costumam ocorrer simultaneamente, o que deve ter favorecido a confusão feita por Portevin e Bernard.

Sugeriram que a adição de elementos de liga formados de carbonetos em pequenos teores prejudica a esferoidização, enquanto que a presença em teores maiores torna o aço totalmente esferoidizado. Os teores necessários para que este efeito se manifeste diminuem com o teor de carbono do aço.

Monypenny ⁽¹²⁾, por sua vez, mostrou que o efeito do cromo era aumentar a faixa de temperaturas acima de Ac_1 , em que os carbonetos não dissolvidos persistiam por longos períodos de tratamento; observou também, que a presença dos carbonetos não dissolvidos causava a formação de perlita globular. Whiteley ⁽⁷⁾, em 1922, confirmou essas observações, ao estudar um aço contendo cerca de 4% de cromo e 0,6% de C.

Da mesma forma, ao estudar a formação de perlita globular em aço de baixo carbono, Whiteley observou que a cementita não se dissolvia imediatamente na austenita durante o tratamento de austenitização e que, nos locais onde isso ocorria, havia formação de perlita globular no resfriamento subsequente.

Whiteley foi o primeiro a estudar a formação de perlita globular a partir da austenita através de tratamentos isotérmicos interrompidos, embora o tempo de passagem da temperatura de austenitização para a de tratamento isotérmico fosse grande; suas amostras eram resfriadas dentro do mesmo forno em que eram aquecidas. Dessa forma não estava excluída a possibilidade de transformação do aço durante o resfriamento.

Whiteley propôs um modelo, segundo o qual cada um dos glóbulos de cementita da perlita esferoidizada, formados no resfriamento, se originava das partículas de carbonetos não dissolvidos, que agiriam como núcleos para a "deposição" dos carbonetos. Haveria, portanto, uma relação de 1 para 1 entre os carbonetos não dissolvidos na austenita e os esferoidizados da perlita. Além disso, observou que pequenos cristais de ferrita formavam-se na austenita junto aos núcleos de carbonetos ou não muito afastados deles, até que o carboneto era totalmente envolvido pela ferrita em crescimento. Neste momento, segundo o autor, a reação se interrompia e, caso a temperatura não fosse abaixada, estabelecia-se o equilíbrio. Com o abaixamento subsequente da temperatura, entretanto, ocorria a formação de perlita lamelar.

Quanto à cinética de formação da perlita globular, Whiteley notou que, todas as vezes em que os carbonetos não dissolvidos na austenita estivessem presentes, a perlita globular formava-se em tempos muito curtos, quando a amostra era mantida em temperaturas em torno de 700°C. O tempo diminuía à medida em que se abaixava a temperatura. Para Whiteley isso era consequência da intensificação dos gradientes de concentração, devido à crescente supersaturação da austenita.

O autor discutiu, ainda, a sugestão feita por Portevin de ciclagem em torno da temperatura A_1 . Mostrou que a perlita globular poderia formar-se durante apenas um resfriamento, a partir da temperatura de austenitização, desde que a velocidade

de de resfriamento entre as temperaturas A_e e A_{r1} fosse suficientemente lenta. Isso permitiria à estrutura esferoidizada crescer antes que fosse atingida a temperatura de início de formação de perlita lamelar. Caso contrário, formar-se-ia uma mistura das duas estruturas que, segundo o autor, seria um indício de que a perlita lamelar cresce mais rápido que a perlita globular. Identificou, desta forma, a temperatura A_{r1} com a temperatura de início de formação de perlita lamelar.

Desch e Roberts (13), na mesma época, compartilharam da opinião de Whiteley. Também eles concluíram que a dissolução dos carbonetos na austenita é lenta e que estes constituem os núcleos para a precipitação de carbonetos esferoidizados durante o resfriamento, em temperaturas menores que as correspondentes ao superesfriamento necessário para a formação de perlita lamelar.

Carpenter e Robertson (14) em 1933 mostraram igualmente a influência decisiva da temperatura de austenitização na formação de perlita globular em aços hipoeutetóides.

Sete anos mais tarde, Payson et alii (6), estudando o recozimento de amostras de aço 4345, observaram que este - quando mantido na temperatura de 690°C por algum tempo, após austenitização a 790°C , - sofria transformação da austenita em agregado de ferrita e carbonetos esferoidizados. Segundo os autores, essas observações contradiziam diversos trabalhos do grupo da

United States Steel Corporation, segundo os quais a austenita, em temperaturas não muito abaixo da temperatura crítica, somente podia transformar-se em perlita lamelar.

A importância do estudo realizado por Payson e colaboradores reside, sobretudo, na utilização do método proposto por Davenport e Bain ⁽¹⁾ para a determinação das curvas TTT dos aços, a fim de estabelecer os tempos de tratamentos térmicos necessários para que a transformação se complete. As curvas TTT foram determinadas para o que chamaram de temperaturas mínimas de austenitização, que resultavam na maior porcentagem de perlita globular na estrutura. Desta forma, os autores puderam estabelecer ciclos de recozimento pleno, em que o tempo consumido era bastante reduzido em relação aos procedimentos convencionais de tratamento.

Observaram, também, que à medida em que diminuía a temperatura de tratamento isotérmico, aumentava a porcentagem de perlita lamelar na estrutura. Esta observação contradizia a tese de Whiteley sobre a existência de uma temperatura característica para a formação da perlita lamelar.

Finalmente, os autores verificaram que o pré-aquecimento do material em temperaturas subcríticas facilitava muito a esferoidização, após tratamento na temperatura mínima de austenitização e resfriamento lento.

A limitação do trabalho de Payson foi apontada, já na

sua discussão, por Rutherford (15): Payson não caracterizou suficientemente as estruturas austeníticas a partir das quais a perlita se formava. Isso o levou ao equívoco de supor que fosse possível a formação de perlita globular diretamente a partir da austenita homogênea.

Rutherford, nessa discussão, afirmou que:

a) a formação da perlita lamelar está intrinsecamente associada ao crescimento "sem restrições" do carboneto Fe_3C a partir da austenita;

b) somente sob certas condições de nucleação os carbonetos esferoidizados formam-se diretamente a partir da austenita.

Em 1943, Payson (16) publicou uma série de cinco artigos, onde estabeleceu as regras básicas para o recozimento dos aços, hoje constantes da maior parte dos manuais de tratamento térmico:

"1) Quanto maior for a temperatura de austenitização, maior a tendência da estrutura do aço a ser lamelar; quanto mais próxima da temperatura crítica for a temperatura de austenitização, maior será a tendência para a estrutura se tornar esferoidal.

2) Para se obter a menor dureza no aço, deve-se austenitizá-lo numa temperatura, geralmente, inferior a $50^{\circ}C$ acima da temperatura crítica e transformá-lo a uma temperatura, geralmente, superior a $50^{\circ}C$ abaixo da temperatura crítica.

3) Como o tempo para que a transformação se complete em temperaturas superiores a 50°C abaixo da temperatura crítica, pode ser muito grande, deve-se deixar que a maior parte dela ocorra em temperaturas maiores, quando se dá a formação do agregado de ferrita e cementita mais mole; deve-se terminar a transformação numa temperatura mais baixa, em que o tempo de transformação é menor.

4) O resfriamento do aço da temperatura de autenitização para a de transformação deve ser feito o mais rápido possível, para reduzir o tempo total de tratamento.

5) Após a transformação ter se completado, deve-se esfriar o material o mais rápido possível, para reduzir o tempo total de tratamento.

6) Para assegurar um mínimo de perlita lamelar na estrutura de aços ferramenta ao carbono com 0,7 a 0,9%C e aços de baixa liga de médio carbono, deve-se pré-aquecer o material durante muitas horas numa temperatura cerca de 30°C abaixo da temperatura crítica antes que o aço seja austenitizado.

7) Para se obter a menor dureza em aços hipereutetóides, deve-se mantê-los na temperatura de austenitização durante 10 a 15 horas."

Essas regras consolidaram o conhecimento adquirido a respeito da formação de perlita globular a partir da austenita, não obstante Payson não ter justificado convenientemente esses procedimentos. Desde essa época, poucos trabalhos foram publicados especificamente sobre o tema.

As atenções voltaram-se para o estudo da cinética da transformação perlítica, através das medidas de suas taxas de nucleação e crescimento.

CINÉTICA DE FORMAÇÃO DE PERLITA ESFEROIDIZADA

Hull, Colton e Mehl ⁽⁴⁾ mediram a cinética de nucleação e crescimento de perlita em diversos aços carbono comerciais. Em alguns casos, as condições de austenitização utilizadas fizeram com que a austenita resultante fosse heterogênea e contivesse partículas de carbonetos não dissolvidas, bem como heterogeneidades de composição química resultante da dissolução de parte desses carbonetos. Mediram a taxa de nucleação e a velocidade de crescimento de colônias de perlita, formadas a partir dessas estruturas sem, no entanto, mencionar se as colônias eram de perlita lamelar, esferoidizada ou uma mistura das duas.

Em importante artigo sobre o efeito de heterogeneidades da austenita na cinética de transformação perlítica em aços carbono, Roberts e Mehl ⁽⁵⁾ também não mencionaram o caráter das colônias de perlita em crescimento, referindo-se indistintamente às colônias de perlita oriundas de austenitas heterogêneas e homogêneas.

Nucleação

Hull et alii ⁽⁴⁾ observaram que a taxa de nucleação de colônias de perlita num aço eutetóide transformado a 680°C aumentava cerca de quatro ordens de grandeza à medida em que se di

minuía a temperatura de austenitização de 925°C para 730°C. Atribuíram esse comportamento ao aumento simultâneo da área de contornos de grão e do número de carbonetos não dissolvidos na austenita. Isto os levou a afirmar que a taxa de nucleação de colônias de perlita era "sensível à estrutura".

As taxas de nucleação foram calculadas, em seu trabalho, a partir de medidas da fração volumétrica transformada e do tempo para 50% de transformação, supondo constantes as velocidades de nucleação e crescimento. Além disso, os autores supuseram que a nucleação de colônias de perlita ocorria, generalizadamente, na forma de "grupos de nódulos", tanto nos contornos como no interior dos grãos de austenita.

Cahn (17) analisou os dados desse trabalho e concluiu que, em quase todas as amostras, a nucleação não estava ocorrendo no interior dos grãos e não podia ser caracterizada como nucleação por "grupos de nódulos".

Crescimento

Hull et alii mediram, também, a velocidade de crescimento de colônias de perlita em diversos aços carbono. Para dois aços carbono eutetóides transformados a 680°C - um deles austenitizado a 730°C, 875°C e 925°C e o outro a 875°C e 1025°C -, obtiveram valores constantes e praticamente iguais a $2,2 \times 10^{-3}$ mm/seg em todas as amostras. Do mesmo modo, Mehl e Roberts (5) mediram a velocidade de crescimento das colônias de

perlita a 690°C . Observaram que ela era constante e igual a $4,3 \times 10^{-4}$ mm/seg num aço transformado a partir de austenita, contendo partículas de carbonetos não dissolvidos, e igual a $5,0 \times 10^{-4}$ mm/seg num aço transformado a partir da austenita homogênea. Concluíram que as velocidades eram praticamente idênticas e que a velocidade de crescimento das colônias era "insensível à estrutura", ao contrário do que fora observado em relação à taxa de nucleação.

Esse resultado, contudo, não foi explicado pelos autores. Mesmo porquê, é difícil justificar a razão do crescimento igualmente rápido de colônias de perlita lamelar a partir de uma austenita homogênea, e a partir de austenita contendo carbonetos não dissolvidos. Se, no entanto, levarmos em consideração que as colônias de perlita que se formam nessas duas condições são diferentes, não há, em princípio, nenhuma razão para que as velocidades de crescimento sejam iguais.

Curvas TTT

Hull, Colton e Mehl (14) e Roberts e Mehl (15), estudaram o efeito da temperatura de austenitização e da homogeneidade da austenita sobre a cinética global de transformação. Na medida em que haviam concluído que a velocidade de crescimento era insensível à estrutura, consideravam que a cinética de transformação era afetada apenas pela variação da taxa de nucleação.

Observaram que a cinética de transformação de um aço

eutetóide a 690°C e 593°C era influenciada pela variação da temperatura de austenitização entre 800°C e 1200°C , de tal forma que o deslocamento das curvas TTT para a direita era maior a 690°C e menor a 593°C .

Sua explicação para este comportamento, baseou-se na existência de diferentes graus de heterogeneidade da austenita, decorrentes da austenitização nas temperaturas mencionadas. Essa hipótese, entretanto, parece pouco provável, pelo menos no que se refere às temperaturas de austenitização mais altas, entre 1000°C e 1200°C . Quando se analisa em detalhe as curvas em S apresentadas pelos autores, o efeito da temperatura de austenitização não é evidente na faixa de temperaturas entre 900°C e 1200°C .

Roberts e Mehl (5) compararam dois aços carbono de composição eutetóide: um deles, desoxidado com alumínio, austenitizado durante meia hora a 875°C , com tamanho de grão ASTM 6 a 6 1/2; e outro, desoxidado com silício, austenitizado por 10 minutos a 730°C , o que resultou em estrutura de austenita com tamanho de grão ASTM 6 a 6 1/2, contendo carbonetos não dissolvidos. Observaram que a presença de carbonetos não dissolvidos na austenita no aço desoxidado com silício promovia deslocamento da curva TTT para a esquerda, em relação à curva TTT do aço desoxidado com alumínio. O deslocamento era tanto maior quanto maior a temperatura de transformação. Sugeriram que o efeito observado devia-se à presença dos carbonetos não dissolvidos e de

gradientes de concentração de carbono na austenita que atuavam como núcleos para a formação da perlita. O número de locais para a nucleação devido a essas heterogeneidades seria praticamente o mesmo para altos e baixos superesfriamentos. Esse número seria muito grande, entretanto, quando comparado com o número de núcleos normalmente formados por unidade de tempo próximo da temperatura crítica, mas relativamente pequeno se comparado ao número grande de núcleos normalmente formados por unidade de tempo próximo do cotovelo.

Neste trabalho, bem como no trabalho de Hull e colaboradores, admitiu-se a possibilidade de nucleação de colônias de perlita no interior dos grãos de austenita, hipótese que foi posteriormente criticada por Cahn (17).

Davenport et alii (18), ao estudarem o efeito do tamanho de grão sobre as curvas TTT de um aço 4140, observaram comportamento semelhante ao descrito por Mehl e Roberts. As curvas TTT sofriam maior deslocamento nas temperaturas mais próximas da temperatura crítica do que perto do cotovelo. Justificaram sua observação afirmando que, para os altos superesfriamentos, em que havia a formação de bainita, esta nucleava no interior dos grãos e, nestas circunstâncias, a cinética da transformação era pouco afetada pela variação de tamanho de grão. Porém, não estudaram com detalhe a posição das curvas para superesfriamentos intermediários.

Roberts e Mehl propuseram um método para separar o efeito do tamanho de grão sobre o deslocamento do tempo de 50% de transformação (t_{50}). Calcularam a variação de t_{50} em função do tamanho de grão austenítico, para austenita homogênea, supondo: transformação por "grupos de nódulos", validade das equações de Johnson e Mehl (19) para a nucleação e proporcionalidade na variação da taxa de nucleação em função da variação da área de contornos de grão. Construíram gráficos do logaritmo do tempo para 50% de transformação em função do logaritmo do tamanho de grão. Como esse gráfico resulta numa reta, qualquer desvio dos resultados experimentais em relação a ela seria devido, segundo os autores, às heterogeneidades presentes na austenita.

Cahn (17) criticou o método proposto por Roberts e Mehl, afirmando que as hipóteses em que se basearam não foram verificadas; mostrou que a maior parte das amostras apresentava saturação de locais de nucleação. Finalmente, concluiu que o procedimento proposto de separação dos efeitos de heterogeneidades e do tamanho de grão pode não ter se aproximado do real.

MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE PERLITA ESFEROIDIZADA

Raros são os trabalhos que discutem os mecanismos de formação da estrutura perlítica esferoidizada diretamente a partir da austenita, com base em observações da morfologia do produto da transformação.

A maior parte deles aponta o papel determinante das

partículas de cementita não dissolvida na formação da perlita globular, embora não mostre como esse processo ocorre e qual a relação entre as partículas de carbonetos não dissolvidas na austenita e as de carbonetos esferoidizados na perlita.

Nucleação

A nucleação de colônias de perlita esferoidizada foi investigada por Whiteley ⁽⁷⁾. Ele observou que logo abaixo da temperatura crítica, durante o resfriamento, as partículas de carbonetos não dissolvidos na austenita começavam a crescer e, em seguida, formavam-se pequenos cristais de ferrita junto aos carbonetos. A ferrita crescia e envolvia os carbonetos, isolando-os da austenita; neste momento, segundo o autor, a reação cessava e dava lugar à formação de perlita lamelar.

Embora não baseados em evidências metalográficas, Mehl e Roberts ⁽⁵⁾ sugeriram que as partículas de carbonetos não dissolvidas na austenita seriam locais favoráveis para a nucleação, e que isto poderia ocorrer tanto nos contornos como no interior dos grãos. Quanto mais carbonetos não dissolvidos houvesse na austenita, maior seria a frequência de nucleação no interior dos grãos.

Cahn ⁽¹⁷⁾ baseou-se na análise dos dados de cinética de reação, publicados por Roberts e Mehl, para afirmar que suas amostras apresentavam saturação de locais de nucleação e que os carbonetos presentes no interior dos grãos de austenita não se-

riam locais efetivos para a nucleação da perlita. A nucleação seria energeticamente favorecida junto a uma interface carbono-austenita e a uma interface austenita-austenita. O argumento é plausível, mas não existem evidências metalográficas que comprovem essa hipótese.

Crescimento

Deve-se a Whiteley (7) a observação, pela primeira vez, de que a formação da perlita globular somente ocorria nas regiões da microestrutura em que, comprovadamente, haviam carbonetos não dissolvidos na austenita. Ele sugeriu que cada uma das partículas de carbonetos esferoidizados da perlita fosse originada das partículas de carbonetos não dissolvidos na austenita que, dessa forma, agiriam como núcleos para sua formação. O seu crescimento ocorreria por simples deposição de carbono sobre as partículas já existentes.

Nakano e Kawatani (20) estudaram o processo de crescimento de carbonetos em aços de baixa liga e alto carbono, durante tratamento de esferoidização. Eles observaram que o número de carbonetos existentes na perlita era o mesmo que o número de carbonetos não dissolvidos na austenita e concluíram que seu crescimento ocorria durante o resfriamento do material.

Estabeleceram, ainda, relação entre a velocidade crítica de resfriamento para obtenção de perlita esferoidizada

e o espaçamento médio entre partículas de carbonetos não dissolvidos na austenita.

Nemoto ⁽²¹⁾ observou a formação "in situ" de agregados de ferrita e carbonetos esferoidizados a partir da austenita contendo carbonetos não dissolvidos. A técnica usada foi a de microscopia eletrônica de transmissão de alta voltagem. Através de medidas das partículas, ele observou que os carbonetos não dissolvidos na austenita cresciam somente quando entravam em contato com a interface ferrita-austenita em movimento. Não foi detectado o crescimento de partículas nem à frente da interface nem na ferrita, após a sua passagem.

Segundo Nemoto, ao entrar em contato com a interface, as partículas mudavam de forma com uma grande tendência a molhá-la. Há em seu trabalho algumas fotografias que mostram partículas de cementita hemisféricas em contato com a interface, que se projetam para o lado da ferrita. Nemoto interpretou essa morfologia como sendo resultante de uma alteração da forma das partículas de carboneto não dissolvidas na austenita, as quais tendem a molhar a interface ferrita-austenita. Essas partículas, entretanto, poderiam ter sido eventualmente originadas por nucleação de cementita na interface ferrita-austenita. De fato, uma das partículas de cementita cujas dimensões foram medidas por Nemoto, aparentemente não se originou de uma partícula de carboneto não dissolvido na austenita, podendo ter sido nucleada na interface em movimento. O que Nemoto mostrou claramente

em seu trabalho foi o efeito de arraste que as partículas de cementita exerciam sobre a interface, no momento em que esta se descolava delas.

Nakano et alii (22) estudaram o efeito do cromo, molibdênio e vanádio na esferoidização de carbonetos em aços carbono com 0,8%C e mostraram que o cromo favorecia a esferoidização, enquanto a adição de Mo e V não produzia efeitos tão evidentes. Ao caracterizarem os carbonetos formados na decomposição eutetóide e os carbonetos não dissolvidos na austenita, constataram que nos aços contendo até 2% de Cr os carbonetos presentes eram os mesmos nos dois casos, do tipo M_3C . Nos aços contendo até 5% de Cr os carbonetos também eram os mesmos na austenita e na ferrita, do tipo M_7C_3 . No aço contendo 2% de Mo o carboneto não dissolvido na austenita era do tipo Mo_2C , enquanto os carbonetos precipitados na ferrita eram do tipo $M_{23}C_6$ e Mo_2C . O aço contendo 1% de V, por sua vez, apresentou na austenita os carbonetos não dissolvidos VC e na ferrita os carbonetos tipo M_3C e VC. Diante desses resultados experimentais, os autores concluíram que era fundamental para o sucesso da esferoidização a coincidência entre os carbonetos não dissolvidos na austenita e os carbonetos precipitados durante a reação eutetóide. Essas evidências seriam, segundo os autores, um indício de que a nucleação seria dispensada durante a formação da perlita globular.

A nucleação de novos carbonetos na interface ferrita-austenita, entretanto, não é impossível.

Recentemente, Honeycombe e colaboradores estudaram as transformações da austenita em aços ligados e mostraram a possibilidade de ocorrência de precipitação de carbonetos na interface ferrita-austenita em movimento. Esse fenômeno foi inicialmente observado em ligas Fe-V-C e Fe-Mo-C (23) (24), que apresentavam precipitação de V_4C_3 e Mo_2C nas interfaces ferrita-austenita semicoerentes durante tratamento térmico entre 600 e 850°C. Esses precipitados se dispunham em fileiras na ferrita após a passagem da interface. Posteriormente, Campbell e Honeycombe (25) e Honeycombe (26), baseados em observação realizada em aços de baixo carbono contendo cromo, sugeriram a possibilidade de ocorrência de precipitação de carbonetos em interfaces ferrita-austenita desordenadas. Evidências desse tipo de precipitação foram descritas nos trabalhos de Ricks, Howell e Honeycombe (27) e de Ricks e Howell (28), sob o nome de precipitação em interface incoerente. Deve-se a eles a sugestão de um mecanismo de encurvamento da interface ferrita-austenita em movimento entre os precipitados, que atuam como barreiras antes da interface se soltar. A microestrutura resultante dessa transformação é a de precipitados de carbonetos esferoidizados em matriz ferrítica distribuídos mais ou menos ao acaso.

Aaronson e colaboradores (29) mostraram, entretanto, que esse tipo de precipitação não poderia ocorrer nas ligas Fe-C. Calcularam o tempo mínimo de nucleação de carbonetos na interface e concluíram que somente as ligas contendo elementos substitucionais, formadores de carbonetos, poderiam apresentar tal precipitação.

PRECIPITAÇÃO EM INTERFACES INCOERENTES

A precipitação em interfaces incoerentes tem as características de uma reação combinada, em que a interface em movimento cataliza a nucleação e o crescimento dos precipitados. A interface é um local energeticamente favorável à nucleação, além de constituir trajetória de alta difusividade. Assim, a migração da interface promove a transformação num processo autocatalítico que utiliza nucleação e difusão ao longo dela (30).

Howell e Bee (31) desenvolveram um modelo para a interação entre interfaces de recristalização e precipitados, esquematizado na figura 1, e discutiram sua aplicação nos casos de precipitação descontínua e coalescimento descontínuo.

Em ambos os casos a migração da interface dependeria de:

a) difusão volumétrica de soluto direta para o precipitado ou indireta através do contorno, que atuaria como placa coletora;

b) incorporação de soluto ao contorno durante a sua movimentação, seguida de difusão do soluto ao longo deste contorno.

As equações de difusão correspondentes a esses processos foram resolvidas em alguns trabalhos (31) (32).

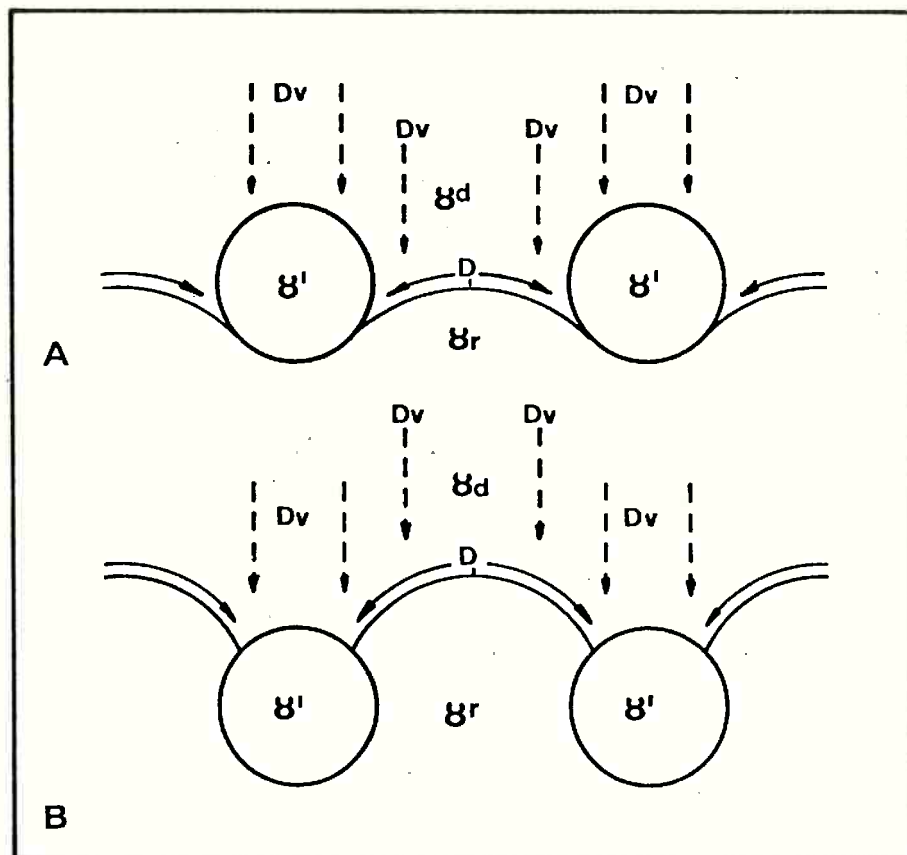


FIGURA 1 - Esquema da interação de uma interface em movimento com crescimento de precipitados nesta interface (31).

Ricks e Howell (28), adaptaram o modelo proposto para a movimentação de interface ferrita-austenita incoerente e precipitação de carbonetos em aços ligados. Desenvolveram, somente, a parte termodinâmica do modelo, fazendo um balanço energético simples: o potencial termodinâmico para a formação de uma protuberância de formato hemisférico entre as partículas precipitadas seria a redução de energia livre resultante da transformação do volume de austenita contido neste hemisfério. Na formação da protuberância é consumida a energia correspondente ao aumento da área de interface ferrita-austenita que envolve o he-

Desprezando os termos de energia elástica, chega-se a uma expressão para a variação de energia livre total:

$$\Delta G_T = \frac{\pi h}{6v}(3a^2 + h^2)\Delta G_V + \pi h^2\sigma \quad (1)$$

onde ΔG_V é a variação de energia livre volumétrica, v o volume molar, σ a energia de interface, a é igual à metade da distância média entre precipitados e h é a altura da protuberância, como indicados na figura 2.

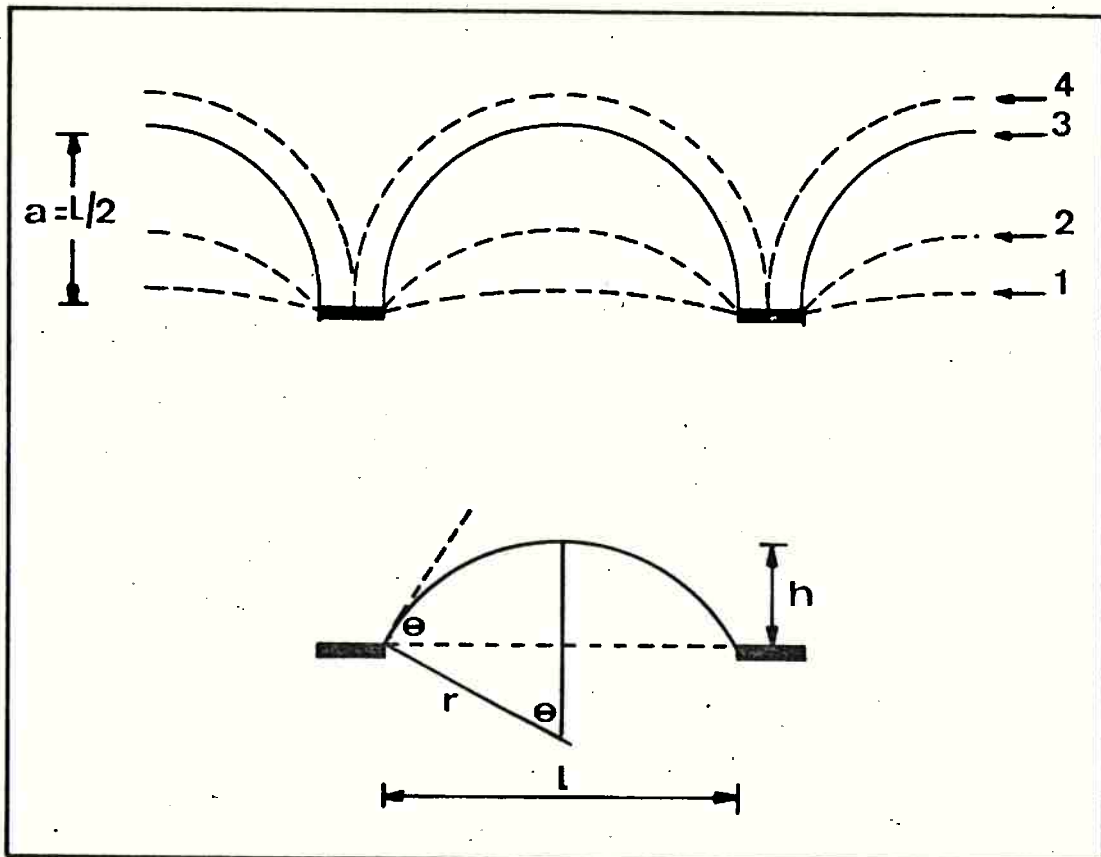


FIGURA 2- Modelo geométrico para o cálculo do balanço energético associado à migração de uma interface com formação de uma protuberância entre os precipitados (28).

Diferenciando a equação (1) e igualando-a a zero tem-se:

$$a_{\text{crit}} = \frac{-2\sigma v}{\Delta G_v} \quad (2)$$

que é idêntico ao raio crítico para nucleação homogênea.

Desta forma pode-se calcular o espaçamento crítico entre precipitados, abaixo do qual a transformação é termodinamicamente impossível.

OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho é estudar a cinética e o mecanismo de formação da perlita esferoidizada num aço carbono hipereutetóide. Pretende-se, especificamente:

a) investigar o efeito da ciclagem térmica em torno da temperatura crítica sobre a formação da perlita esferoidizada;

b) caracterizar o efeito da temperatura de austenitização e velocidade de resfriamento sobre a formação de perlita esferoidizada em tratamentos térmicos com resfriamento contínuo;

c) estudar o efeito da temperatura de austenitização sobre a posição das curvas TTT do aço hipereutetóide submetido a tratamentos isotérmicos;

d) a hipótese de Mehl sobre a constância da velocidade de crescimento de colônias de perlita e de sua insensibilida

de a estrutura;

e) a caracterização morfológica da transformação da austenita em agregado de ferrita e carbonetos esferoidizados.

MATERIAIS

O material utilizado foi aço ABNT 1090, na forma de barra cilíndrica laminada com diâmetro de 77 mm. Sua composição química encontra-se na tabela 1.

TABELA 1 - Composição química do aço ABNT 1090 (%)

C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	P	S
0,91	0,27	0,70	0,16	0,11	0,04	0,13	0,02	0,014

A barra foi homogeneizada a 1050°C por 4 horas e seu diâmetro foi reduzido para 25,6 mm após sucessivas operações de forjamento em martetele pneumático e, reaquecimento do material. Concluída a última operação de forjamento a barra foi resfriada ao ar, resultando numa estrutura perlítica fina com espaçamento interlamelar de 0,2 μ , isenta de carbonetos proeutetóides. Nessa condição, o aço ainda apresentava bandeamento devido à segregação de elementos substitucionais.

Em seguida, foram cortados corpos de prova na forma de bolachas de 25mm de diâmetro e 10 mm de espessura. Finalmente as bolachas foram seccionadas em quatro setores de círculo, utilizados nos tratamentos térmicos.

Na primeira série de experiências - de ciclagem térmica - foi utilizado aço ABNT 1070, na forma de barra cilíndrica de 12 mm de diâmetro, cuja composição química está indicada na ta bela 2.

TABELA 2 - Composição química do aço ABNT 1070 utilizado nas experiências de ciclagem térmica

C	Mn	Si	P	S
0,63	0,95	0,27	0,036	0,029

O material apresentava estrutura totalmente perlíti ca com espaçamento interlamelar de 0,6 μ .

Foram cortados pedaços de 12 mm de diâmetro por 10 mm de espessura que foram submetidos a ciclagem térmica, como se descreve em seguida.

TRATAMENTOS TÉRMICOS

Foram realizados três tipos de tratamentos térmicos:

a) ciclagem térmica em dois fornos de cadinho de aquecimento resistivo: ciclagem térmica de corpos de prova de aço ABNT 1070 em dois fornos elétricos pequenos de cadinho com temperaturas, respectivamente, pouco abaixo e pouco acima da temperatura eutetóide. Como a diferença de temperatura entre os for-

nos era pequena, não foi necessário utilizar banhos de sal.

O tratamento térmico era interrompido através de t \hat{e} mpera em \hat{a} gua, ap \acute{o} s a realiza \tilde{c} o das etapas de cada ciclo de tratamento, de modo a reter a estrutura do material naquele instante. A figura 6 do cap \acute{i} tulo III (pag. 47) ilustra esquematicamente a ciclagem térmica utilizada, os pontos em que o tratamento térmico foi interrompido e as amostras analisadas.

b) austenitiza \tilde{c} o e resfriamento cont \acute{i} nua em fornos de cadinho de aquecimento resistivo: aquecimento das amostras de a \tilde{c} o ABNT 1090 em forno elétrico de cadinho at \acute{e} a temperatura de austenitiza \tilde{c} o e resfriamento com diferentes velocidades, como mostra a figura 18 do cap \acute{i} tulo III (pag. 58). O tempo de aquecimento de 30 minutos foi mantido constante para todos os tratamentos; o tempo de manuten \tilde{c} o na temperatura de austenitiza \tilde{c} o foi de 15 minutos. As temperaturas de austenitiza \tilde{c} o estudadas foram de 740, 760, 780, 800 e 820 $^{\circ}$ C. Utilizaram-se tr \acute{e} s velocidades de resfriamento: 1 $^{\circ}$ C/min, 2 $^{\circ}$ C/min e 10 $^{\circ}$ C/min. Neste tipo de tratamento térmico foram analisadas as estruturas resultantes da transforma \tilde{c} o total dos corpos de prova.

c) austenitiza \tilde{c} o e tratamentos isot \acute{e} rnicos em banho de sal: os tratamentos isot \acute{e} rnicos em banho de sal foram feitos para obter algumas s \acute{e} ries de corpos de prova tratados por tempos crescentes. O objetivo era estudar a cin \acute{e} tica de transforma \tilde{c} o atrav \acute{e} s de medidas das velocidades de nuclea \tilde{c} o e crescimento dos produtos de transforma \tilde{c} o.

Inicialmente, tentou-se utilizar banho de chumbo, devido à dificuldade de encontrar uma mistura de sais fundidos que operasse na faixa de temperaturas desejadas. Este banho, entretanto, apresentou problemas de corrosão no Inconel, material de que eram feitos o cadinho e as capas dos termopares utilizados para medida de temperatura. Além disso, seria preciso montar um dispositivo que mantivesse os corpos de prova mergulhados no banho de mais alta densidade.

Encontrou-se uma mistura de sais ⁽³³⁾ que se tornava líquida em torno de 400°C e podia ser utilizada na faixa de 450 - 850°C, além de não apresentar reações inconvenientes com os materiais do cadinho e dos termopares. Esta mistura de sais consistia em 32% Li_2CO_3 , 33% Na_2CO_3 e 35% K_2CO_3 . O cadinho de Inconel com 150 mm de diâmetro por 300 mm de profundidade trabalhava cheio.

Para evitar gradientes de temperatura, confinou-se uma região do banho por imersão de uma tela de aço inoxidável na região central e superior do cadinho. As amostras eram imersas no banho e sustentadas por esta rede de aço inoxidável. Junto a elas colocou-se um termopar de Cromel-Alumel encapado com Inconel e ligado a um milivoltímetro digital, onde eram feitas as leituras de temperatura. A variação de temperatura do banho era de cerca de $\pm 1^\circ\text{C}$ para tempos de tratamento térmico até 5 minutos. A variação para tempos maiores era de $\pm 2^\circ\text{C}$. As amostras eram pré-aquecidas por 15 minutos a 650°C e posteriormente austenitizadas em forno de câmara a 750, 820 e 890°C por 15 minutos. Em seguida, eram retiradas e imediatamente imer-

sas no banho de sal, onde ficavam por um certo tempo para depois serem temperadas em água. Foram utilizados banhos de sal em temperaturas de 700°C e 660°C.

ENSAIOS DE DILATOMETRIA

As figuras 3 e 4 mostram, respectivamente, o corpo de prova utilizado nos ensaios de dilatométrica de t \hat{e} mpera e sua disposição no equipamento.

O corpo de prova era aquecido por indução e, quando necessário, temperado pela passagem de corrente de nitrogênio gasoso por seu orifício interno. O sistema de aquecimento e resfriamento tinha controle programável. A temperatura do corpo de prova era medida com um termopar de Cromel-Alumel soldado à sua superfície por descarga elétrica. As variações de comprimento do corpo de prova eram transmitidas para um transdutor de alta sensibilidade, através de um bastão de quartzo.

Todo o conjunto se encontrava sob vácuo exceto quando se realizava a t \hat{e} mpera com N₂, após a qual o vácuo era imediatamente reestabelecido.

Durante o ensaio os sinais emitidos pelo termopar e pelo transdutor passavam por um sistema de amplificação e, em seguida, eram registrados. As variações de temperatura e comprimento do corpo de prova foram registradas em função do tempo, obten

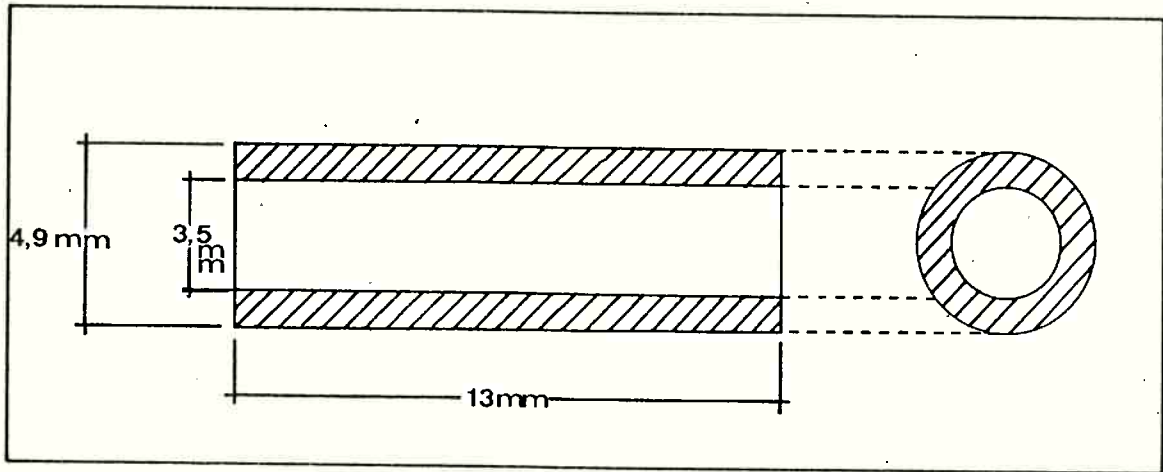


FIGURA 3 - Esquema do corpo de prova de dilatometria.

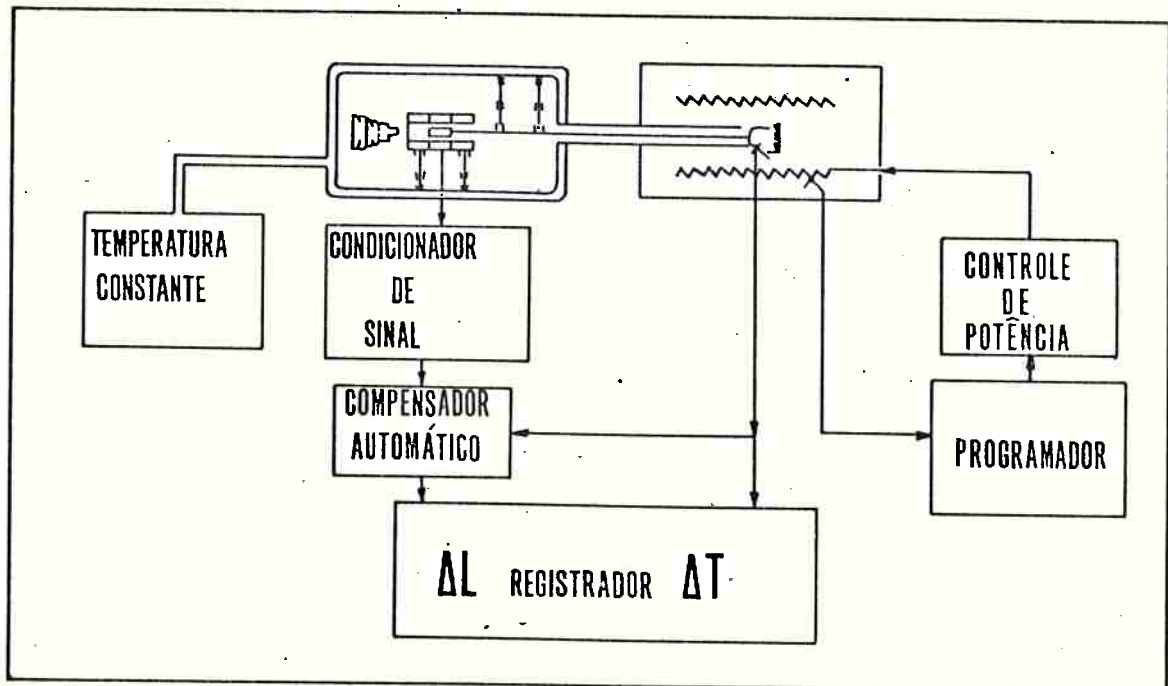


FIGURA 4 - Esquema da disposição do corpo de prova no equipamento de dilatometria.

do-se um gráfico semelhante ao da figura 5.

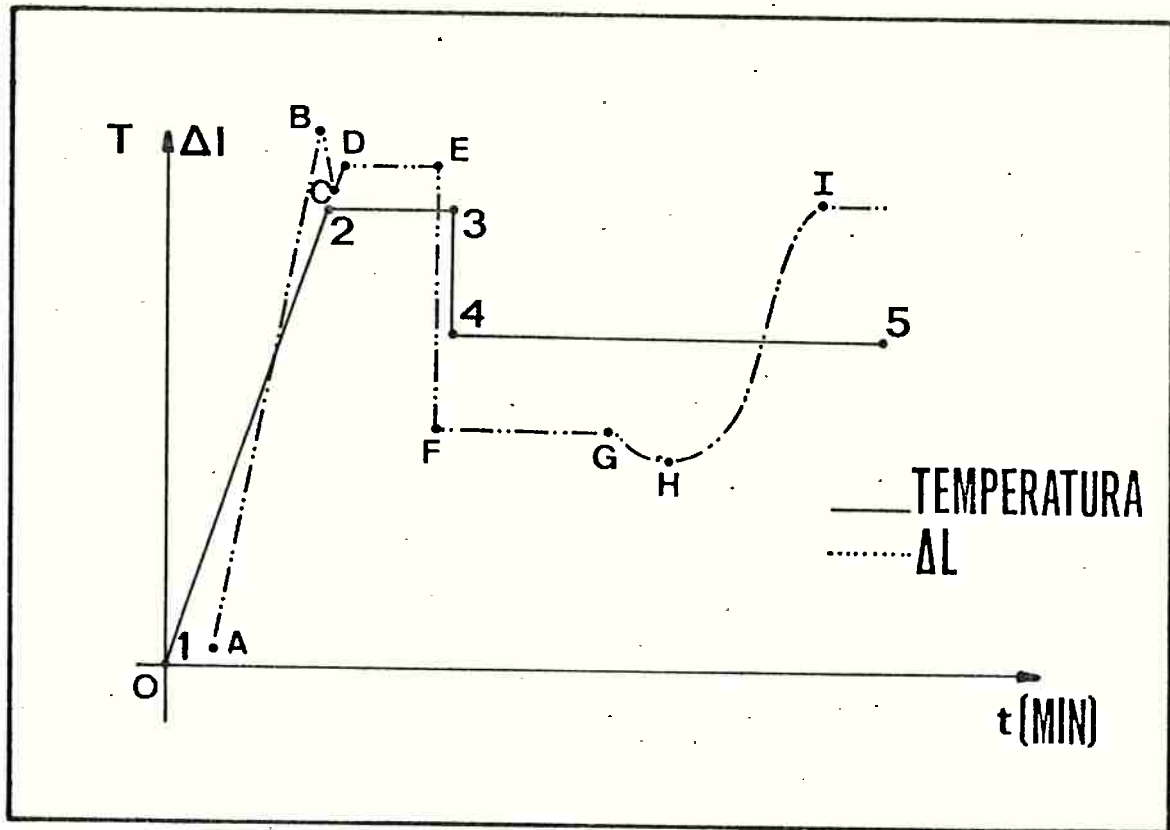


FIGURA 5 - Gráfico das variações de temperatura e de comprimento do corpo de prova em função do tempo (veja o texto).

Esta figura mostra um ciclo térmico típico a que foi submetido o material estudado. A curva cheia corresponde às variações de temperatura e a curva pontilhada às variações de comprimento do corpo de prova. A região AB da linha pontilhada corresponde à dilatação resultante do aquecimento do material. O trecho BC corresponde à contração correspondente à transformação do agregado ferrita mais cementita em austenita, ainda durante o aquecimento; a região CD corresponde à dilatação do corpo de pro

va devido ao aquecimento da austenita recém-formada até a temperatura de austenitização. O patamar DE corresponde à manutenção do corpo de prova na temperatura de austenitização pelo tempo de austenitização selecionado. O trecho EF corresponde à contração do corpo de prova resultante do resfriamento brusco até a temperatura de tratamento isotérmico selecionada. O ponto G, no final do trecho FG, corresponde ao início de precipitação de cementita proeutetóide nos contornos de grão da austenita. Nesta etapa ocorre uma contração devido à perda de carbono pela austenita ⁽³⁴⁾, que não é compensada pela expansão associada ao pequeno volume de cementita precipitada. Os pontos H e I correspondem, respectivamente, ao início e fim da transformação da austenita em ferrita e carbonetos. Os pontos G, H e I foram obtidos, localizando-se os pontos de tangência entre os trechos curvos e os patamares presentes na curva de variação de comprimento em função do tempo.

A curva cheia de registro de temperatura tem o trecho 12 de aquecimento do material com velocidade constante de 25°C/min. O trecho 23 corresponde à manutenção do corpo de prova na temperatura de austenitização por 15 minutos. As temperaturas foram de 750, 780, 820, 850 e 890°C. O trecho 45 após a têmpera do corpo de prova corresponde ao tratamento isotérmico do material e foi feito em três temperaturas nominais, 650, 675 e 695°C, por tempos que variaram conforme as condições de austenitização.

Para cada ensaio realizado utilizou-se um novo corpo de prova e, conseqüentemente, obtinha-se uma nova junta quente

soldando-se o termopar na superfície do corpo de prova. Utilizou-se sempre o mesmo termopar para todos os ensaios.

Após a realização dos primeiros ensaios observou-se uma dispersão grande de resultados, com variações nos tempos de início e fim de reação perlítica, respectivamente pontos H e I da figura 5 de até uma ordem de grandeza. Isso tornava praticamente impossível a construção de uma curva de transformação.

Ao se comparar as curvas de dilatométrica obtidas nesses ensaios, observou-se que o ponto B da figura 5, correspondente ao início de austenitização do corpo de prova, era atingido, em cada ensaio, em temperaturas diferentes entre 735°C e 760°C , com uma variação de até 25°C , apesar de se manter constante a velocidade de aquecimento. A variação podia dever-se a heterogeneidades de composição química existentes nos diversos corpos de prova testados ou a um erro no processo de medida de temperatura.

Foram realizados alguns ensaios em que o mesmo corpo de prova, com um termopar soldado em sua superfície, foi submetido a três tratamentos térmicos idênticos. Observou-se uma reprodutibilidade muito grande dos resultados de dilatométrica. O mesmo corpo de prova foi, em seguida, retirado do dilatômetro; a junta quente soldada foi desfeita e o termopar foi novamente soldado em outro ponto da superfície.

Realizaram-se novamente três ensaios consecutivos em

idênticas condições, observando-se grande reprodutibilidade de resultados; entretanto, os valores foram diferentes dos obtidos nos três ensaios anteriores.

A conclusão foi que as medidas de temperatura, ainda que feitas no mesmo corpo de prova e com um mesmo termopar, eram afetadas pelas características da junta quente soldada e estavam, por isso, sujeitas a variações de até 25°C.

Nos ensaios subseqüentes adotou-se uma sistemática de correção das medidas de temperatura, utilizando a temperatura de início de austenitização como referencial. Adotou-se temperatura de 744°C, média das temperaturas medidas em dez ensaios, como de início de austenitização do material. Em cada ensaio a temperatura de início de austenitização (correspondente ao ponto B da figura 5) era registrada e a diferença para mais ou para menos em relação à temperatura adotada era adicionada ou subtraída de todos os valores de temperatura medidos. Desta forma, através de programa em calculadora programável, pode-se corrigir todos os valores de temperatura, obtendo-se com isto resultados mais reprodutíveis.

Optou-se por este método de ensaio, pois a outra forma pela qual estes resultados poderiam ser obtidos com boa reprodutibilidade, a saber, realização de todos os ensaios com um único corpo de prova, implicaria numa mudança da estrutura prévia do material com variação da distância média entre carbonetos, da fração volumétrica de carbonetos e do tamanho de grão

austenítico, o que tornaria o estudo impraticável. Desta forma foram construídas cinco curvas TTT para diferentes temperaturas de austenitização.

Todos os corpos de prova utilizados nos ensaios de dilatométrica foram analisados metalograficamente para observação da estrutura resultante da transformação do material.

TÉCNICA METALGRÁFICA

Preparação das Amostras

Todos os corpos de prova foram cortados e embutidos, utilizando-se as técnicas usuais de preparação para observação microscópica. O polimento final foi feito com diamante 3 μ e 1 μ .

Foram utilizados ataques de Picral e Nital. O Picral é uma solução saturada de ácido pícrico $C_6H_2(NO_2)_3OH$ em álcool etílico (C_2H_5OH). O Nital é uma solução de ácido nítrico HNO_3 em álcool etílico (C_2H_5OH). O Picral revela a presença de carbonetos não dissolvidos na austenita, enquanto o Nital diferencia melhor as áreas de ferrita mais carbonetos transformadas das áreas de austenita mais carbonetos não transformadas. Muitas vezes utilizou-se o Nital associado ao Picral para conseguir melhor resolução da estrutura.

Outro ataque empregado para permitir melhor revelação das estruturas foi o de 15 g de molibdato de amônia numa solução

com um pouco de água e 100 ml de ácido nítrico a 2:3 estocada por quatro dias; 1 ml desta solução deve ser misturado com 100 ml de álcool etílico. A amostra deve secar em jato de ar quente. Este ataque colore a microestrutura e não ataca a cementita, deixando a ferrita marrom e a martensita amarela (35).

Nos casos em que a técnica de observação foi a microscopia eletrônica de varredura, o procedimento de preparação das amostras foi o mesmo. Para atacá-las quimicamente, utilizava-se uma solução a 1% de Nital por tempos maiores. As amostras sofriram ataque seletivo com corrosão da ferrita, de modo que a cementita não atacada permanecia em alto relevo, o que permitia a observação e obtenção de contraste na amostra no microscópio eletrônico de varredura.

A documentação fotográfica do trabalho foi feita em banco metalográfico Zeiss Ultraphot.

Metalografia Quantitativa

Foram feitas as seguintes medidas de metalografia quantitativa:

a) fração volumétrica. Mediu-se a fração volumétrica de áreas contendo perlita lamelar e perlita globular, e de áreas transformadas e não transformadas. Em alguns casos as medidas foram feitas manualmente utilizando retículo de pontos e o método de contagem de pontos. Em outros casos, utilizou-se equipamento de metalografia quantitativa automática Zeiss Microvideomat;

b) diâmetro máximo de colônias de perlita. Para fazer essas medidas utilizou-se um visor micrométrico calibrado. Escolhia-se a maior dimensão dos nódulos e ajustava-se o micrômetro até que as extremidades do nódulo se encaixassem entre os extremos do visor micrométrico.

c) número de intersecções de uma linha teste de comprimento conhecido com as interfaces entre áreas transformadas e não transformadas (N_L). Essas medidas foram feitas com a utilização de uma ocular com círculo de comprimento $2,32 \times 10^{-1}$ mm;

d) número de nódulos transformados contidos numa área de superfície conhecida (N_A). Neste caso utilizou-se o círculo anteriormente mencionado, que circunscrevia uma área de $4,3 \times 10^{-3}$ mm². Cada amostra foi medida dez vezes em áreas diferentes, escolhidas ao acaso, e os resultados obtidos correspondem à média dessas medidas;

e) espaçamento entre partículas de carbonetos nas colônias de perlita. Essas medidas foram feitas em microscópio eletrônico de varredura, utilizando-se a linha de varredura como linha teste e contando-se N_L número de intersecções desta com as partículas de carbonetos existentes na estrutura. No caso de estruturas esferoidizadas $\lambda = \frac{1}{N_L}$ e de estruturas lamelares, fez-se a correção proposta por (36) em que $\lambda = \frac{1}{2N_L}$.

APRESENTAÇÃO

A primeira série de experiências consistiu em ciclagem térmica em torno da temperatura eutetóide, utilizando-se aço ABNT 1070. O objetivo foi estudar os mecanismos de esferoidização e coalescimento de carbonetos de perlita neste tipo de tratamento térmico.

Os resultados obtidos sugeriram o estudo mais aprofundado dos mecanismos e cinética da transformação perlítica a partir de austenita heterogênea, contendo carbonetos não dissolvidos.

Na segunda série de experiências, já realizada com aço ABNT 1090 hipereutetóide, procurou-se estudar o efeito da temperatura de austenitização e da velocidade de resfriamento, assim como os pesos relativos dessas variáveis em tratamentos térmicos com resfriamento contínuo, os quais simulavam tratamentos semelhantes ao da prática industrial.

As amostras, neste caso, foram aquecidas até a temperatura de austenitização em 30 minutos, mantidas nesta temperatura por 15 minutos e resfriadas com velocidades de 1,2 e 10°C/min. As temperaturas de austenitização empregadas foram de 740, 760, 780, 800 e 820°C.

As amostras obtidas foram observadas metalograficamen

te; foram medidas as frações volumétricas de perlita esferoidizada e de perlita lamelar, em função da temperatura de austenitização e da velocidade de resfriamento.

Esta segunda série de experiências, tal como a primeira, sugeriu o estudo detalhado dos mecanismos e cinética da transformação perlítica e do efeito sobre ela da temperatura de austenitização.

A terceira série de experiências realizou-se com aço ABNT 1090 e consistiu em tratamentos isotérmicos em banho de sal após austenitização em várias temperaturas, visando determinar tempos e temperaturas de transformação, taxas de nucleação e velocidades de crescimento de estruturas perlíticas.

Foram utilizadas três temperaturas de austenitização nominais: 750, 820 e 890°C. As amostras foram austenitizadas e transferidas para os banhos de sal a 700 e 660°C e, de tempos em tempos, retiradas e temperadas em água.

Após preparação metalográfica, foram observados aspectos microestruturais da transformação eutetóide para as três temperaturas de austenitização estudadas. Além disso, mediu-se a fração volumétrica de perlita transformada em função do tempo e da temperatura de transformação. A partir desses resultados construíram-se curvas em S da transformação perlítica nas condições estudadas.

Mediu-se ainda N_L número de intersecções de interfaces perlita-austenita por unidade de comprimento de linha teste e N_A número de colônias de perlita por unidade de área, bem como o diâmetro máximo de colônias de perlita em função do tempo, como proposto por Mehl et alii ⁽⁴⁾, para determinar as velocidades de crescimento.

As curvas em S obtidas nessa terceira série de experiências mostraram uma influência não prevista na temperatura de austenitização sobre a cinética da transformação. Desta forma, resolveu-se verificar esses resultados através de outra técnica experimental, que permitisse determinar com precisão e mais facilmente os tempos de início e fim de transformação para cada par de temperaturas de austenitização e transformação.

A quarta série de experiências foi feita com o objetivo de determinar as curvas TTT do aço ABNT 1090, austenitizado a 750, 780, 820, 850 e 890°C, através da técnica de dilatométrica de t \dot{e} mpera. A partir dos dados obtidos, foram construídas curvas de início de precipitação de cementita proeutetóide, início de transformação perlítica e fim de transformação. Utilizou-se o método de ajuste de curvas potenciais e regressão linear.

Os resultados obtidos confirmaram as curvas em S determinadas metalograficamente e permitiram caracterizar a influência da temperatura de austenitização sobre a forma e a disposição das curvas TTT do aço estudado.

Os resultados são apresentados e discutidos nesta ordem:

1) ciclagem térmica em torno da temperatura eutetóide aço ABNT 1070;

2) tratamentos térmicos com resfriamento contínuo com aço ABNT 1090;

3) tratamentos isotérmicos em banho de sal com aço ABNT 1090:

a) observações metalográficas;

b) curvas em S;

c) taxa de nucleação;

d) velocidade de crescimento.

4) curvas TTT - Dilatometria.

CICLAGEM TÉRMICA EM TORNO DA TEMPERATURA EUTETÓIDE

Foram utilizadas amostras de aço ABNT 1070 na forma de barras redondas de 12,5 mm de diâmetro. O material sofreu tratamento térmico em forno elétrico de câmara a 1000°C por 3 horas com resfriamento dentro do forno. A velocidade de resfriamento foi de 2°C/min. Utilizou-se este procedimento para obter estrutura perlítica com espaçamento interlamelar e granulação grosseiros que permitissem observar mais facilmente as transformações estruturais. Em seguida, corpos de prova de 0,5 cm de espessura foram amarrados com arame e tratados ciclicamente em dois pequenos fornos de cadinho, elétricos, em temperaturas de 680 e 760°C, por tempos de 15 minutos em cada temperatura.

A figura 6 mostra esquematicamente o ciclo de tratamentos utilizados. Após a permanência dos corpos de prova em cada um dos patamares, um corpo de prova foi temperado em água para retenção da estrutura. As amostras assim obtidas foram preparadas metalograficamente e atacadas com uma solução de ácido pícrico saturado em álcool.

A figura 7 mostra a estrutura do corpo de prova A submetido ao tratamento de 680°C por 15 minutos, 760°C por 15 minutos e temperado em água. Observa-se estrutura martensítica com carbonetos não solubilizados. Os carbonetos apresentam-se como pequenas partículas esféricas alinhadas revelando indícios da estrutura perlítica anteriormente existente. Nota-se que, prati-

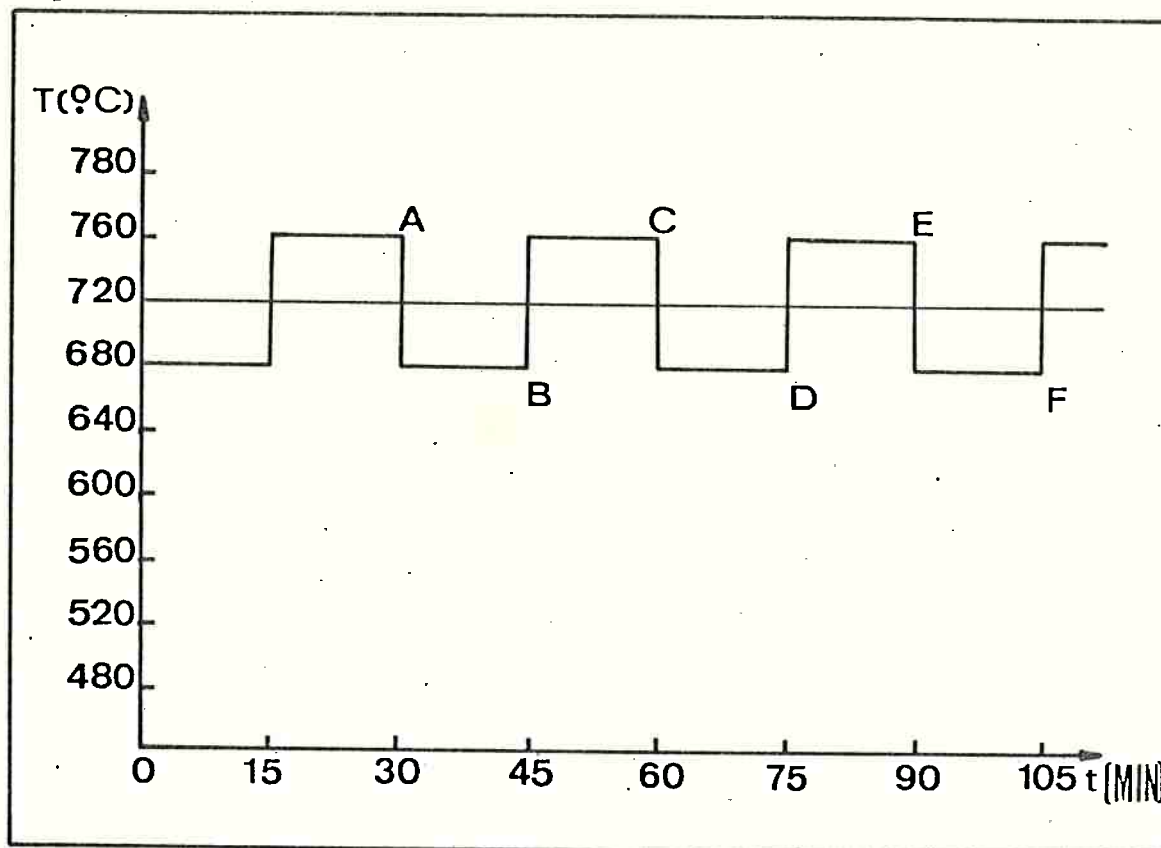


FIGURA 6 - Ciclo de tratamentos térmicos utilizados. As letras correspondem às amostras retiradas e temperadas em água.

camente, não mais existem lamelas de cementita não esferoidizada.

A figura 8 mostra a estrutura do corpo de prova B retirado após 45 minutos de tratamento. Coexistem na estrutura martensita com carbonetos não solubilizados e perlita globular formada no tratamento isotérmico a 680°C. Embora os carbonetos da perlita estejam praticamente esferoidizados, nota-se que permanecem alinhados. As direções de alinhamento, a distribuição e o espaçamento entre as partículas são os mesmos observados nas



FIGURA 7 - Amostra A. Martensita com carbonetos esferoidizados não solubilizados. Ataque: Picral. 1000X.

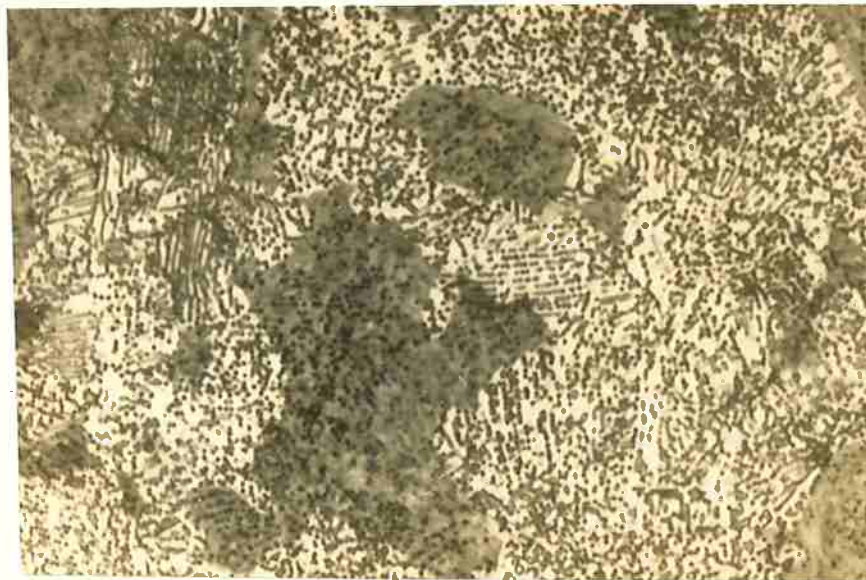


FIGURA 8 - Amostra B. Martensita com carbonetos não solubilizados e grãos de perlita esferoidizada. Ataque: Picral. 500X.

partículas de carboneto não dissolvidos na austenita. Nota-se, entretanto que a fração volumétrica de carbonetos precipitados é maior na perlita do que na martensita.

A figura 9 mostra a estrutura do corpo de prova C retirado após 1 hora de tratamento. A matriz martensítica contém uma grande quantidade de carbonetos esferoidizados não solubilizados. Pode-se observar que há uma diminuição do alinhamento das partículas de carbonetos, praticamente não existindo mais indícios da estrutura perlítica anterior.

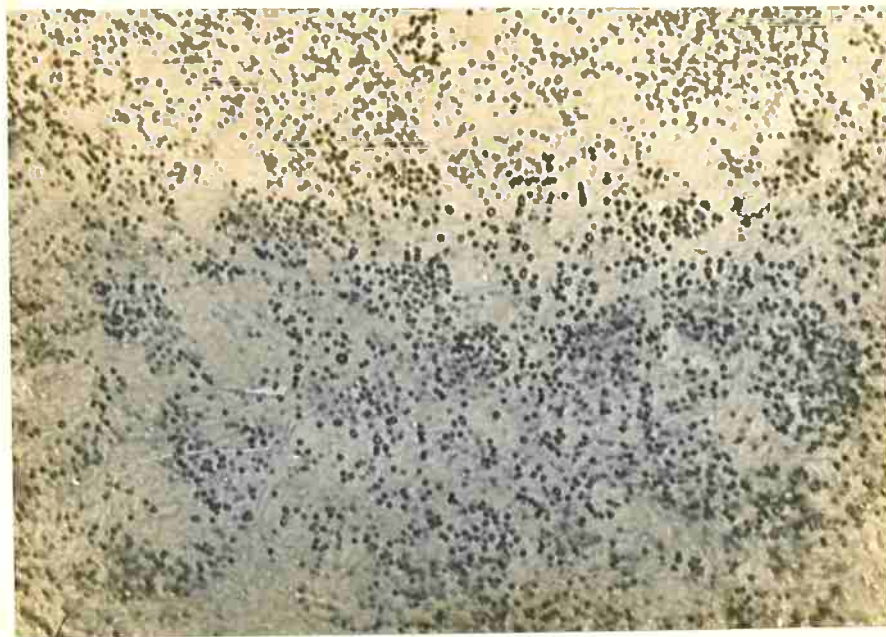


FIGURA 9 - Amostra C. Martensita com carbonetos esferoidizados não solubilizados. Ataque: Picral. 500X.

Após 1 hora e 15 minutos de tratamento, pode-se observar uma estrutura perlítica esferoidizada crescendo a partir da estrutura de austenita mais carbonetos não dissolvidos, como mostra a figura 10. Já não se observam estruturas alinhadas e os carbonetos esferoidizados começam a ficar mais grosseiros. A fração volumétrica de perlita é aproximadamente a mesma observada na amostra B.

Como as amostras B, D e F correspondentes ao final do 1º, 2º e 3º ciclos de tratamento apresentaram a mesma porcentagem de martensita na estrutura, concluiu-se que o tempo de 15 minutos para o tratamento de baixa temperatura foi insuficiente para que a transformação perlítica completasse.

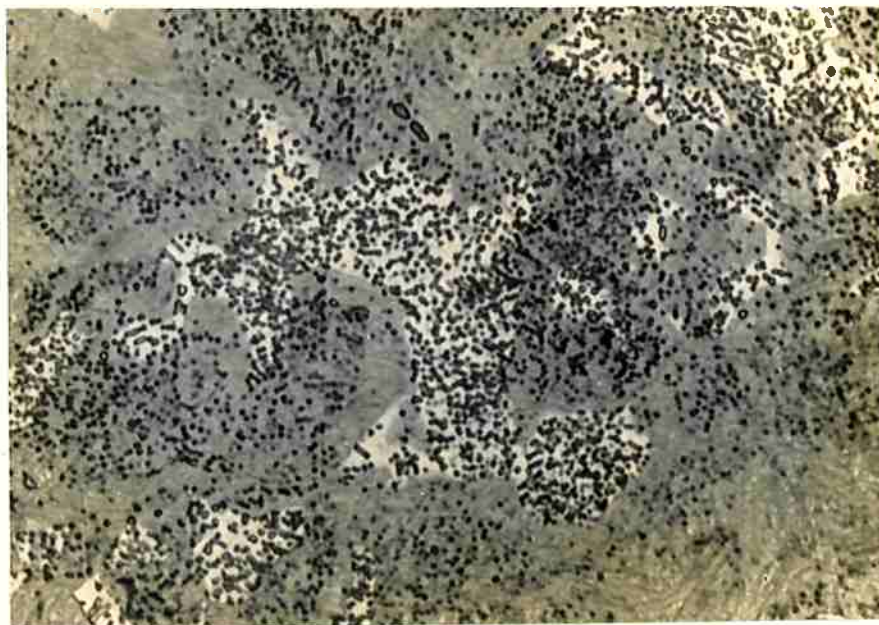


FIGURA 10 - Amostra D. Martensita com carbonetos não solubilizados e grãos de perlita esferoidizada. Ataque: Picral. 1000X.

Provavelmente uma diminuição do tempo de tratamento, na temperatura superior de austenitização, resultaria em maior quantidade de carbonetos não solubilizados. Por outro lado, o tempo na temperatura em que ocorre a decomposição eutetóide deveria ser suficiente para que toda a matriz se transformasse. A reaustenitização de uma região não transformada resulta em maior solubilização de carbonetos, pois os carbonetos não dissolvidos são mantidos por um tempo maior numa condição metaestável. Caso a ciclagem seja feita com tempos insuficientes para o término da transformação da austenita, a velocidade de resfriamento após o último ciclo torna-se crítica.

Os resultados obtidos na primeira série de experiências de ciclagem térmica mostraram que, nessa fase, a esferoidização da estrutura lamelar ocorre já no 1º ciclo de tratamento, desde que haja tempo suficiente para que a transformação se complete. A ciclagem subsequente, proposta na literatura (37) (38) deve promover o coalescimento da estrutura já esferoidizada, através da solubilização dos carbonetos de menor raio de curvatura e crescimento dos carbonetos de maior raio de curvatura (39), durante a austenitização em cada um dos ciclos.

Este processo é tanto mais intenso, quanto maior o tempo de austenitização e deve ser eficiente em aços hipereutetóides contendo uma certa fração de carbonetos em equilíbrio com a austenita. Em aços hipoeutetóides e/ou aços não ligados, o tempo de austenitização não pode ser grande, sob pena de solubili-

zação dos carbonetos e obtenção de estrutura lamelar.

Desta forma, os tempos de ciclagem térmica em torno da temperatura eutetóide devem ser dimensionados em função da composição química do aço e das temperaturas de austenitização e transformação utilizadas. Este dimensionamento pode ser feito com o conhecimento das curvas TTT de transformação do aço e de suas alterações de forma e posição, em função das temperaturas de austenitização utilizadas.

É conhecido o fato de que, para austenitização a temperaturas muito próximas da temperatura crítica, por tempos muito curtos, as curvas TTT deslocam-se para a esquerda. Isso se deve ao pequeno tamanho de grão e à presença de heterogeneidades na austenita (carbonetos não dissolvidos) (5). Este efeito deve ser mais intenso em aços hipereutetóides e aços ligados, na medida em que a solubilização dos carbonetos somente ocorre em temperaturas mais elevadas e/ou com tempos mais prolongados de austenitização (12).

Por esse motivo, estudou-se a influência da temperatura de austenitização na morfologia da perlita, na forma e na disposição das curvas TTT de um aço ABNT 1090 hipereutetóide. Este foi o aço escolhido, por apresentar em sua estrutura somente o carboneto M_3C , com estrutura de cementita, apesar de conter pequenos teores de cromo e manganês em solução. Ao mesmo tempo, a presença desses elementos em solução deve dificultar a dissolu-

ção dos carbonetos nos tratamentos de austenitização em baixas temperaturas.

TRATAMENTOS TÉRMICOS COM RESFRIAMENTO CONTÍNUO

Estrutura Prévia

Procurou-se, inicialmente, determinar a estrutura do aço ABNT 1090, submetido aos tratamentos de austenitização na faixa de temperaturas entre 720 e 840°C por 15 minutos.

As amostras, aquecidas em cerca de 30 minutos até as temperaturas de austenitização de 720, 740, 760, 780, 800, 820 e 840°C, foram mantidas nestas temperaturas por 15 minutos e, em seguida, temperadas em água. As figuras, 11, 12, 13, 14, 15, 16 e 17 mostram as estruturas resultantes dos respectivos tratamentos mencionados.



FIGURA 11 - Austenitizado a 720°C por 15 min e temperado em água. Martensita e carbonetos não dissolvidos. Áreas de perlita lamelar não solubilizada. Ataque: Picral. Aumento: 1000X.



FIGURA 12 - Austenitizado a 740°C por 15 min e temperado em água. Martensita e carbonetos não dissolvidos. Ataque: Picral. Aumento: 1000X.

FIGURA 13 - Austenitizado a 760°C por 15 min e temperado em água. Martensita e carbonetos não dissolvidos. Ataque: Picral. Aumento: 1000X.



FIGURA 14 - Austenitizado a 780°C por 15 min e temperado em água. Martensita e carbonetos não dissolvidos. Ataque: Picral. Aumento: 1000X.

FIGURA 15 - Austenitizado a 800°C por 15 min e temperado em água. Martensita e carbonetos não dissolvidos. Ataque: Picral. Aumento: 1000X.



FIGURA 16 - Austenitizado a 820°C por 15 min e temperado em água. Martensita e carbonetos não dissolvidos e austenita retida. Ataque: Picral. Aumento: 1000X.

FIGURA 17 - Austenitizado a 840°C por 15 min e temperado em água. Martensita e austenita retida. Ataque: Picral. Aumento: 1000X.



Observou-se que a amostra austenitizada a 720°C apresentava regiões de perlita lamelar não dissolvida, ao lado de regiões de martensita contendo grande quantidade de carbonetos esferoidizados. Nas amostras austenitizadas a 740, 760, 780 e 800°C notou-se uma diminuição da quantidade de carbonetos não dissolvidos num fundo de martensita. A amostra austenitizada a 820°C apresentou ainda pequena quantidade de carbonetos não dissolvidos e uma certa quantidade de austenita retida e a amostra austenitizada a 840°C já não continha carbonetos não dissolvidos e apresentou cerca de 10% de austenita retida.

O aumento da temperatura de austenitização promove maior dissolução de carbonetos, pois a fração destes em equilíbrio com a austenita diminui enquanto que a difusividade do carbono e dos elementos residuais em solução nos carbonetos aumenta. Para as temperaturas mais altas de austenitização, a solubilização mais intensa dos carbonetos resulta numa austenita mais rica tanto em carbono como em elementos de liga. Isto promove um abaixamento das temperaturas M_s e M_f do aço de tal modo que a temperatura M_f encontra-se abaixo da temperatura ambiente (temperatura do meio de têmpera), resultando numa certa quantidade de austenita retida na estrutura.

Devido à presença de segregação as amostras austenitizadas a 720°C continham regiões parcialmente austenitizadas, coexistindo com regiões que não atingiram a temperatura supercrítica e não se austenitizaram. Nas amostras austenitizadas em tem-

peraturas mais elevadas pode-se notar que a distribuição de carbonetos não dissolvidos na austenita era heterogênea, devido à presença de microsegregação.

Por outro lado, amostras austenitizadas em temperaturas maiores que 820°C apresentavam somente martensita com cerca de 10% de austenita retida e ausência de carbonetos não dissolvidos.

Desta forma, na segunda série de experiências, realizadas com o objetivo de estudar o efeito da temperatura de austenitização e da velocidade de resfriamento sobre a estrutura obtida em amostras resfriadas continuamente, foram utilizadas temperaturas de austenitização na faixa de 740 a 820°C .

Tratamentos Térmicos

Foram simulados tratamentos térmicos industriais em fornos de cadinho com aquecimento por resistência para diversas temperaturas de austenitização entre 740 e 820°C e três velocidades de resfriamento, mantendo-se constantes a velocidade de aquecimento e o tempo de manutenção na temperatura de austenitização.

As temperaturas usadas foram 740, 760, 780, 800 e 820°C , com velocidades de resfriamento de 1, 2 e $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Todas as amostras do aço ABNT 1090 foram aquecidas em cerca de 30 minutos

até a temperatura de austenitização e mantidas nesta temperatura por 15 minutos. Os ciclos de tratamentos térmicos estão esquematizados na figura 18.

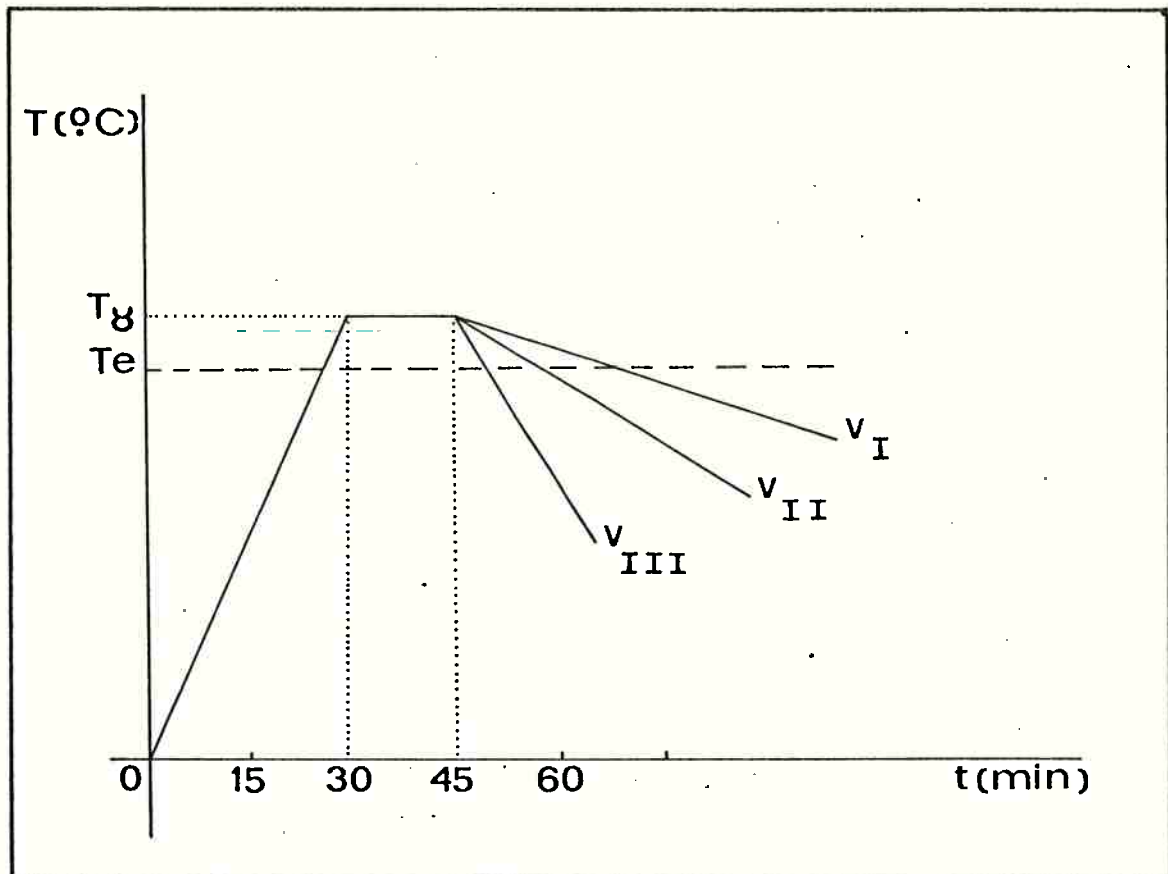


FIGURA 18 - Esquema da variação da temperatura em função do tempo, para os tratamentos térmicos com resfriamento contínuo.

T_{γ} = temperatura de austenitização = 740, 760, 780, 800 e 820 $^{\circ}\text{C}$

T_e = temperatura eutetóide

V_I = 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

V_{II} = 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

V_{III} = 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

As amostras foram todas resfriadas com as velocidades

mencionadas até cerca de 600°C, garantindo-se assim sua transformação total.

As microestruturas obtidas consistiam numa mistura de perlita lamelar e perlita globular, contendo pequena porcentagem de cementita proeutetóide nos contornos de grão. Esta apresentava-se esferoidizada e em menor fração volumétrica nas amostras austenitizadas em temperatura mais baixa, e em maior fração volumétrica e com tendência a formação de filmes nas amostras austenitizadas nas temperaturas mais elevadas.

Fez-se dez medidas da fração volumétrica de perlita lamelar e perlita globular em cada amostra pelo método de contagem de pontos, desprezando-se a pequena fração (< 1%) de cementita proeutetóide nos contornos de grão. A tabela 3 mostra a fração volumétrica de perlita lamelar e perlita globular em função da temperatura de austenitização e da velocidade de resfriamento.

TABELA 3 - Porcentagem de perlita lamelar em função da temperatura de austenitização e da velocidade de resfriamento (%)

T(°C) \ V _R (°C/min)	740	760	780	800	820
1	0	0	5±1	10±2	21±3
2	0	0	9±1	12±2	62±7
10	6±1	10±1,5	34±5	81±7	100

Os resultados obtidos concordam com a literatura (6) (40) no que diz respeito à influência da temperatura de austenitização e da velocidade de resfriamento; é interessante notar, entretanto, a possibilidade de obtenção de estruturas com elevado grau de esferoidização (~95%), com velocidades de resfriamento bastante altas (10°C/min). Isso mostra que o sucesso do tratamento de esferoidização depende, fundamentalmente, da utilização de baixas temperaturas (próximas da temperatura crítica) e tempos curtos de austenitização; se essas condições forem conseguidas, pode-se reduzir bastante os tempos totais de tratamento térmico utilizando-se velocidades de resfriamento mais altas.

As amostras austenitizadas a 750°C e resfriadas a 10°C/min apresentaram altas porcentagens de perlita globular, embora esta fosse constituída de uma estrutura fina, com distância média entre os carbonetos pequena, quando comparada com a distância média entre partículas observada nas amostras resfriadas mais lentamente.

Observou-se, também, que as estruturas de perlita lamelar e perlita esferoidizada apresentaram variação de espaçamentos interlamelares e interpartículas de carbonetos esferoidizadas. Isso se deve, provavelmente, ao fato de a transformação estar ocorrendo numa faixa de temperaturas durante o resfriamento da amostra.

A obtenção de estruturas esferoidizadas mais finas

em amostras resfriadas mais rapidamente, sugere que a transformação tenha ocorrido com maior superesfriamento. A tabela mostra também que a porcentagem de perlita lamelar aumenta nessas condições, o que sugere que a competição entre a formação de estruturas lamelares e esferoidizadas finas deva ser maior. A fim de se conhecer melhor esses processos foi preciso estudar a transformação perlítica a partir de austenita heterogênea, através de tratamentos isotérmicos interrompidos: desta forma, pode-se investigar os mecanismos e medir a cinética de formação daquelas estruturas e, a partir desses dados, compreender o processo de competição.

Da mesma forma que a primeira, a segunda série de experiências sugeriu a realização de mais duas séries, visando de terminar os mecanismos, a cinética e a influência da temperatura de austenitização sobre a transformação perlítica do aço ABNT 1090..

TRATAMENTOS ISOTÉRMICOS EM BANHO DE SAL

Foram realizados tratamentos interrompidos em banho de sais fundidos. As amostras foram pré-aquecidas a 650°C por 15 minutos, austenitizadas a 750, 820 e 890°C pelo mesmo tempo e temperadas no banho de sal para as temperaturas de 660 e 700°C.

De tempos em tempos retiraram-se amostras que foram temperadas em água, interrompendo-se desta forma a reação. Nos corpos de prova preparados metalograficamente foram observadas

e comparadas as estruturas obtidas.

Observações Estruturais

Microscopia Ótica

O aumento da temperatura de austenitização promoveu mudança de morfologia da perlita, de globular para lamelar. Nas amostras austenitizadas a 750°C formaram-se pequenas colônias de perlita esferoidizada constituídas de grãos de ferrita, contendo partículas de carbonetos esféricos maiores e mais espaçadados nas amostras transformadas a 700°C que a 660°C.

A figura 19 corresponde à amostra austenitizada a 750°C e transformada a 700°C por 120 segundos. Mostra grãos de perlita globular em um fundo de martensita contendo carbonetos esferoidizados. Pode-se observar as partículas de carbonetos esferoidizados.

Já na figura 20, correspondente à amostra austenitizada a 750°C e transformada a 660°C por 10 segundos, notam-se os grãos de perlita sem que haja possibilidade de resolução dos carbonetos em seu interior.

As figuras 20 e 21 sugerem que a nucleação de colônias de perlita esferoidizada ocorre preferencialmente nos contornos de grão de austenita; há maior agrupamento de grãos de



FIGURA 19 - Austenitizada a 750°C por 15 min e transformada a 700°C por 120 segundos. Grãos de perlita esferoidizada em matriz de martensita com carbonetos não dissolvidos. Ataque: Picral. Aumento: 500X.

FIGURA 20 - Austenitizada a 750°C por 15 min e transformada a 660°C por 10 seg. Grãos de perlita esferoidizada em matriz de martensita com carbonetos não dissolvidos. Ataque: Picral. Aumento: 500X

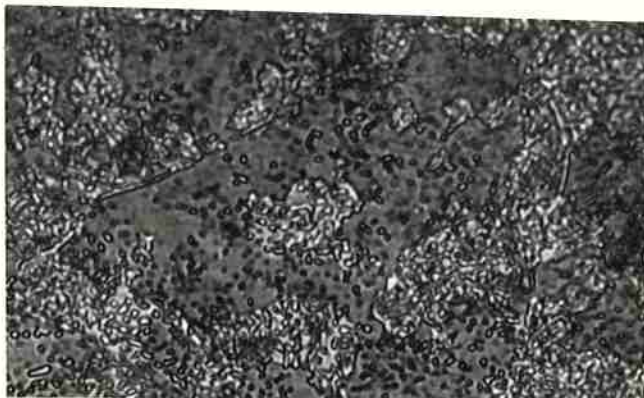


FIGURA 21 - Austenitizada a 750°C por 15 min e transformada a 700°C por 90 seg. Grãos de perlita esferoidizada em matriz de martensita com carbonetos não dissolvidos. Ataque: Picral. Aumento: 500X.

perlita transformada em regiões que delineiam outras, praticamente não transformadas.

Nas amostras transformadas a 660°C o delineamento dos contornos de grãos é mais evidente que nas amostras transformadas a 700°C, conforme vê-se nas figuras 20 e 22. Nas amostras transformadas a 700°C pode-se observar ainda partículas de carbonetos esferoidizados proeutetóides nos contornos de grão, como mostram as figuras 22 e 23. O aumento da temperatura de austenitização resulta em formação de maior quantidade de perlita lamelar, embora nas amostras austenitizadas a 820°C ainda se observem pequenas quantidades de perlita globular.

A figura 24 mostra o início de transformação perlítica em amostra austenitizada a 820°C e transformada a 660°C por 20 segundos. No fundo de martensita, observam-se partículas de carbonetos não dissolvidos e, delineando os contornos de grão da austenita, filmes de carbonetos proeutetóides. Nestas amostras a nucleação de colônias de perlita ocorre nos contornos de grão e junto às partículas de carbonetos proeutetóides.

Na figura 25, correspondente à amostra austenitizada a 820°C e transformada a 660°C por 30 segundos, observam-se colônias de perlita fina contendo em seu interior carbonetos esferoidizados dispersos. Estes carbonetos são distribuídos de forma semelhante à dos carbonetos não dissolvidos na austenita, os quais ainda aparecem em pequena quantidade.

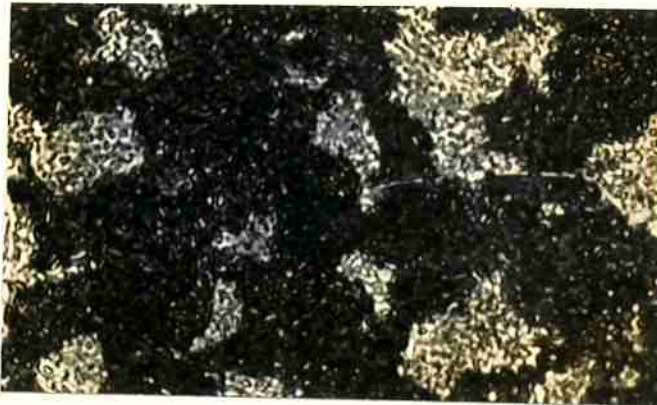


FIGURA 22 - Austenitizada a 750°C por 15 min e transformada a 700°C por 120 seg. Grãos de perlita esferoidizada em matriz de martensita com carbonetos não dissolvidos. Carbonetos proeutetóides. Ataque: Picral. Aumento: 1000X.

FIGURA 23 - Austenitizada a 750°C por 15 min e transformada a 700°C por 120 seg. Grãos de perlita esferoidizada em matriz de martensita com carbonetos não dissolvidos. Carbonetos proeutetóides esferoidizados. Ataque: Picral. Aumento: 1000X.

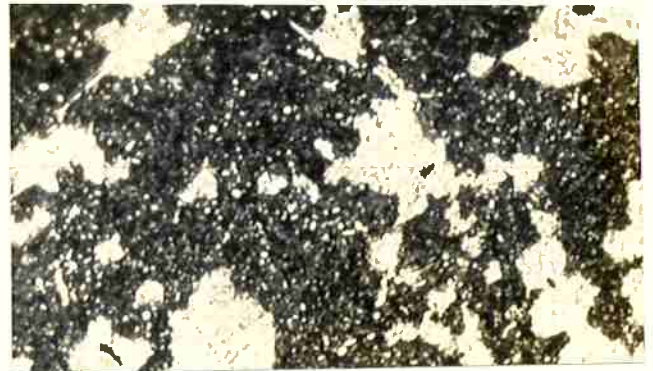


FIGURA 24 - Austenitizada a 820°C por 15 min e transformada a 660°C por 20 seg. Filmes de carbonetos proeutetóides em contorno de grão. Perlita fina em fundo de martensita com poucos carbonetos não dissolvidos. Ataque: Picral. Aumento: 500X.

A figura 26 mostra o início de formação de perlita em amostra austenitizada a 820°C e transformada a 700°C por 90 segundos. Novamente são observadas partículas esféricas de carbonetos não dissolvidos dispersos no fundo de martensita e, neste caso, maior quantidade de filmes de carbonetos proeutetóides nos contornos de grão de austenita. A nucleação das colônias de perlita, também neste caso, ocorre junto aos filmes nos contornos de carbonetos de grão. A perlita é mais grosseira e há maior quantidade de perlita esferoidizada do que na amostra transformada a 660°C.

A figura 27 mostra a estrutura de amostra austenitizada a 820°C e transformada a 700°C por 360 segundos. Observa-se ainda uma pequena quantidade de perlita esferoidizada coexistindo com grande quantidade de perlita lamelar.

As amostras austenitizadas a 890°C já não apresentam estrutura esferoidizada. A transformação perlítica ocorre por nucleação exclusiva nos contornos de grão, a partir dos filmes de carbonetos proeutetóides.

A figura 28 corresponde a corpo de prova austenitizado a 890°C e transformado a 700°C por 120 segundos e mostra a formação de filmes contínuos de carbonetos nos contornos de grão e um fundo de martensita contendo cerca de 10% de austenita retida.

FIGURA 25 - Austenitizada a 820°C por 15 min e transformada a 660°C por 30 seg. Carbonetos proeutetóides e colônias de perlita fina contendo carbonetos esferoidizados. Martensita com poucos carbonetos não dissolvidos. Ataque: Picral. Aumento: 1000X

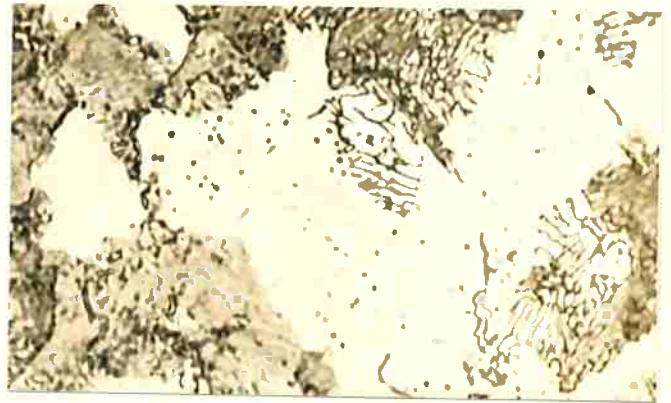


FIGURA 26 - Austenitizada a 820°C por 15 min e transformada a 700°C por 90 seg. Filmes de carbonetos proeutetóides. Perlita contendo carbonetos esferoidizados. Martensita com poucos carbonetos não dissolvidos. Ataque: Picral. Aumento: 750X.

FIGURA 27 - Austenitizada a 820°C por 15 min e transformada a 700°C por 360 seg. Perlita lamelar contendo carbonetos esferoidizados. Martensita com poucos carbonetos não dissolvidos. Ataque: Picral. Aumento: 750X.

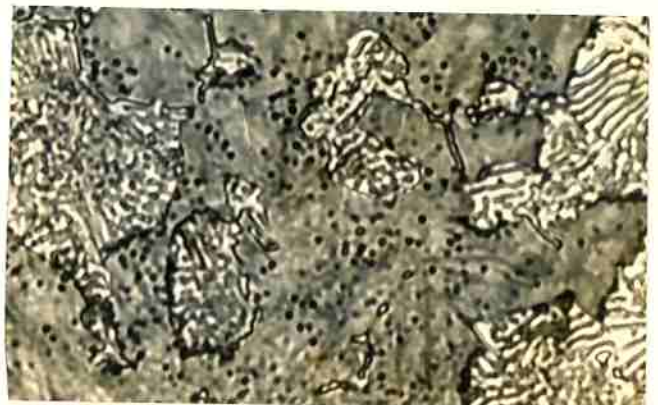


FIGURA 28 - Austenitizada a 890°C por 15 min e transformada a 700°C por 120 seg. Filmes contínuos de carbonetos proeutetóides em contorno de grão. Martensita e austenita retida. Ataque: Picral. Aumento: 1000X.



FIGURA 29 - Austenitizada a 890°C por 15 min e transformada a 700°C por 120 seg. Filmes contínuos de carbonetos proeutetóides nos contornos de grão. Formação das primeiras colônias de perlita. Matriz de martensita e austenita retida. Ataque: Picral. Aumento: 500X.

FIGURA 30 - Austenitizada a 890°C por 15 min e transformada a 700°C por 240 seg. Filmes de carbonetos em contornos de grão. Perlita em fundo de martensita e austenita retida. Ataque: Picral. Aumento : 500X.





FIGURA 31 - Austenitizada a 890°C por 15 min e transformada a 660°C por 90 seg. Colônias de perlita fina em fundo de martensita e austenita retida. Ataque: Picral. Aumento: 500X.



FIGURA 32 - Austenitizada a 890°C por 15 min e transformada a 660°C por 90 seg. Colônias de perlita fina em fundo de martensita e austenita retida. Ataque: Picral. Aumento: 1000X.

Na figura 29, ainda no mesmo corpo de prova, notam-se as primeiras colônias de perlita em formação a partir dos filmes de carbonetos nos contornos de grão.

A figura 30 mostra uma quantidade maior de perlita transformada a 700°C por 240 segundos.

Nas amostras transformadas a 660°C observam-se também nucleação nos contornos de grão: a figura 31 de um corpo de prova austenitizado a 890°C e transformado a 660°C por 90 segundos mostra o delineamento de contornos por colônias de perlita fina num fundo de martensita mais austenita retida e a figura 32, o mesmo aspecto com maior aumento. Não se observam neste corpo de prova filmes de cementita proeutetóide em contornos de grão.

Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias obtidas por microscopia ótica não permitiram observação de detalhes da estrutura do material austenitizado a 750°C; foi, portanto, necessário utilizar microscopia eletrônica de varredura em amostras submetidas a ataque seletivo, para observar os detalhes estruturais relativos à formação da estrutura esferoidizada.

As figuras 33, 34, 35, 36, 37 e 38 mostram colônias de perlita esferoidizada crescendo a partir de austenita heterogênea, contendo carbonetos não solubilizados, em amostra transfor-

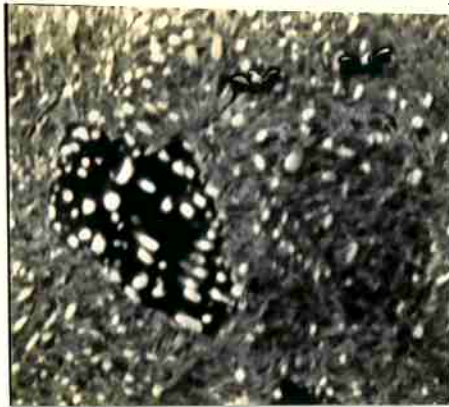


FIGURA 33 - Austenitizada a 750°C por 15 min e transformada a 700°C por 90 seg. Perlita esferoidizada em matriz de martensita com carbonetos não dissolvidos. Ataque: Nital 1%. Aumento : 5000X. MEV.

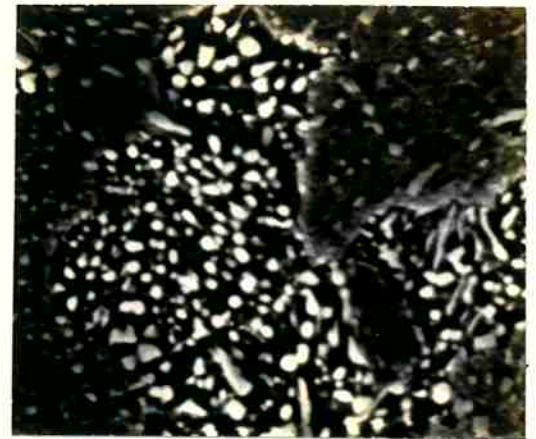


FIGURA 34 - Austenitizada a 750°C por 15 min e transformada a 700°C por 90 seg. Perlita esferoidizada em matriz de martensita com carbonetos não dissolvidos. Ataque: Nital 1%. Aumento: 5000X. MEV.

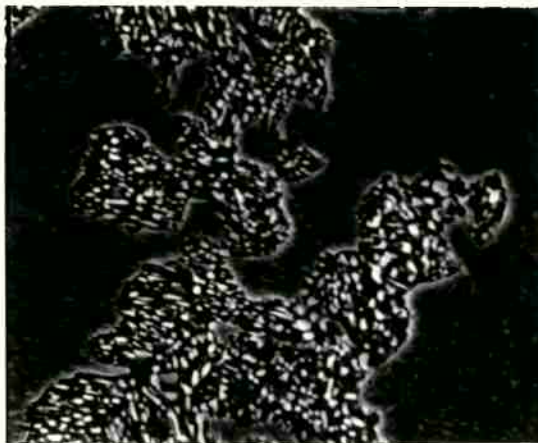


FIGURA 35 - Austenitizada a 750°C por 15 min e transformada a 700°C por 90 seg. Perlita esferoidizada em matriz de martensita com carbonetos não dissolvidos. Ataque: Nital 1%. Aumento : 2000X. MEV.



FIGURA 36 - Austenitizada a 750 °C por 15 min e transformada a 700 °C por 90 seg. Perlita esferoidizada em matriz de martensita com carbonetos não dissolvidos. Ataque: Nital 1%. Aumento: 2000X. MEV.

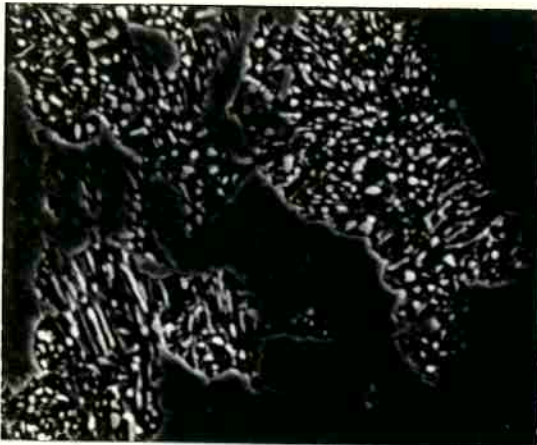


FIGURA 37 - Austenitizada a 750°C por 15 min e transformada a 700°C por 90 seg. Perlita esferoidizada em matriz de martensita com carb_onetos não dissolvidos. Ataque :Ni tal 1%. Aumento: 2000X. MEV.

FIGURA 38 - Austenitizada a 750°C por 15 min e transformada a 700°C por 90 seg. Perlita esferoidizada em matriz de martensita com carb_onetos não dissolvidos. Ataque: Ni tal 1%. Aumento: 5000X. MEV.



FIGURA 39 - austenitizada a 750°C por 15 min e transformada a 700°C por 90 seg. Perlita esferoidizada em matriz de martensita com carb_onetos não dissolvidos. Ataque: Ni tal 1%. Aumento: 5000X. MEV.

mada a 700°C por 90 segundos. A quantidade e tamanho dos carbonetos é maior nas regiões transformadas (figura 35) do que na austenita.

Em todas as figuras pode-se observar que os carbonetos crescem muito enquanto estão em contato com a interface entre a região transformada e a não transformada. Em alguns locais da interface, observa-se que o carboneto encontra-se tanto à sua frente, quanto na região já transformada (figuras 33 e 34).

Na figura 39 pode-se observar uma colônia de perlita crescendo sobre a matriz que contém um carboneto lamelar; este, ao entrar em contato com a interface, sofre um engrossamento. Não se nota, neste caso, nenhum efeito de arraste da partícula de carboneto sobre a interface em movimento.

Já nas figuras 38 e 40 observa-se um carboneto em formação atrás da interface, que exerce um efeito de arraste sobre ela. As poucas situações em que se pode notar algum efeito retardador das partículas de carboneto sobre a interface parecem ser aquelas em que o carboneto já formado se descola da interface em movimento.

Nas figuras 38, 40 e 41 observam-se carbonetos que ainda não se descolaram da interface e dificultam sua movimentação, localmente em relação ao restante dela. Há situações, entretanto, em que as regiões da interface em contato com o carbo

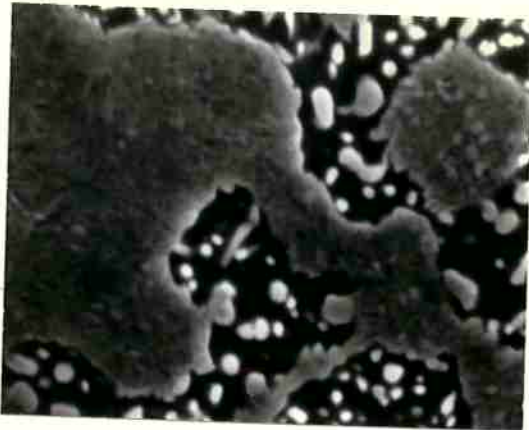


FIGURA 40 - Austenitizada a 750°C por 15 min e transformada a 700°C por 180 seg. Perlita esferoidizada em matriz de martensita com carbonetos não dissolvidos. Ataque: Nital 1%. Aumento: 5000X. MEV.

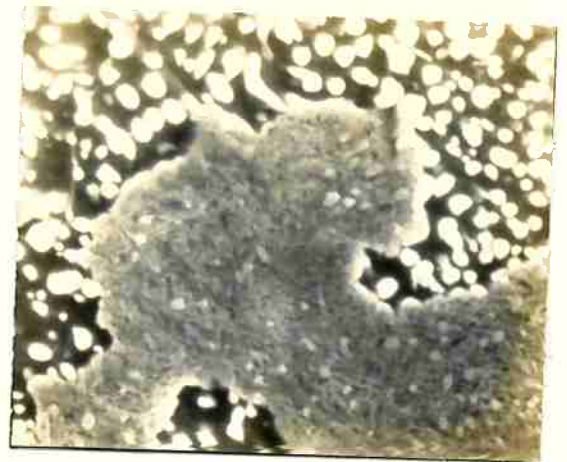


FIGURA 41 - Austenitizada a 750°C por 15 min e transformada a 700°C por 180 seg. Perlita esferoidizada em matriz de martensita com carbonetos não dissolvidos. Ataque: Nital 1%. Aumento: 5000X. MEV.

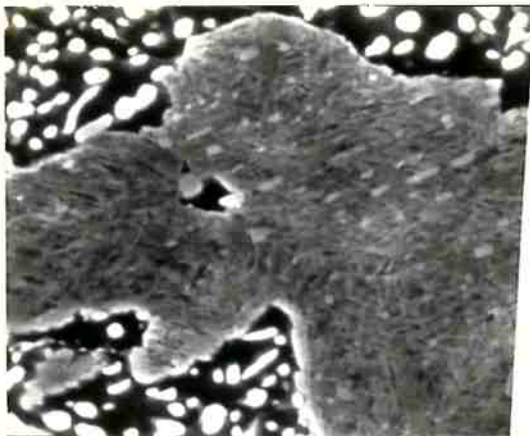


FIGURA 42 - Austenitizada a 750°C por 15 min e transformada a 700°C por 180 seg. Perlita esferoidizada em matriz de martensita com carbonetos não dissolvidos. Ataque: Nital 1%. Aumento: 5000X. MEV.

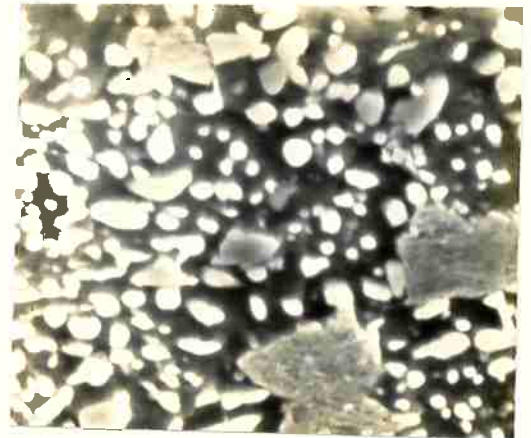


FIGURA 43 - Austenitizada a 750°C por 15 min e transformada a 700°C por 180 seg. Perlita esferoidizada em matriz de martensita com carbonetos não dissolvidos. Ataque: Nital 1%. Aumento: 5000X. MEV.

neto não solubilizado avançam à frente do restante dela, como mostram as figuras 42 e 44.

Nem todos os carbonetos em contato com a interface encontram-se embebidos na ferrita e na austenita.

Existem situações em que os carbonetos somente são visíveis atrás da interface, não se detectando nenhum vestígio de sua presença à frente da interface alfa-gama em movimento. Estes carbonetos podem ser observados nas figuras 38, 40, 41, 42 e 47, seja na forma de pequenos filmes que tendem a molhar a interface, seja na forma de partículas maiores e mais esferoidizadas que adotam morfologia mais alongada, junto à interface com tendência a molhá-la.

Esta observação sugere a possibilidade de ocorrência de nucleação de carbonetos na interface durante a transformação.

Em todas as amostras, as regiões centrais das colônias de perlita esferoidizada contêm carbonetos maiores que os carbonetos presentes nas regiões periféricas das colônias. Isto pode ser visto nas figuras 33, 34, 37, 39, 43, 45 e 47. As amostras transformadas a 700°C durante 180 segundos apresentam colônias de perlita de maior tamanho e com carbonetos maiores que seus pares em colônias menores transformadas por menos tempo. As figuras 40, 41, 42 e 43 podem ser comparadas às figuras 33, 34, 39 e 44 de amostras austenitizadas a 750°C e transfor-

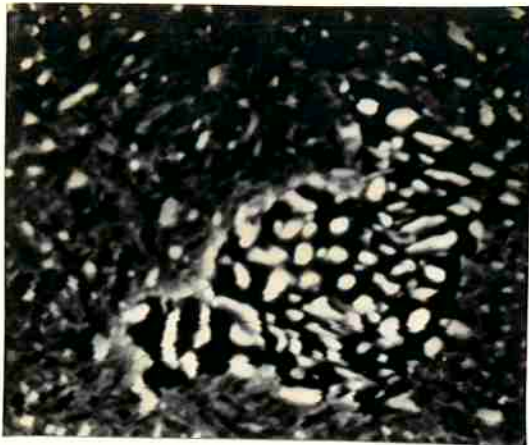


FIGURA 44 - Austenitizada a 750°C por 15 min e transformada a 700°C por 90 seg. Perlita esferoidizada em matriz de martensita com carbonetos não dissolvidos. Ataque: Nital 1%. Aumento: 5000X. MEV.

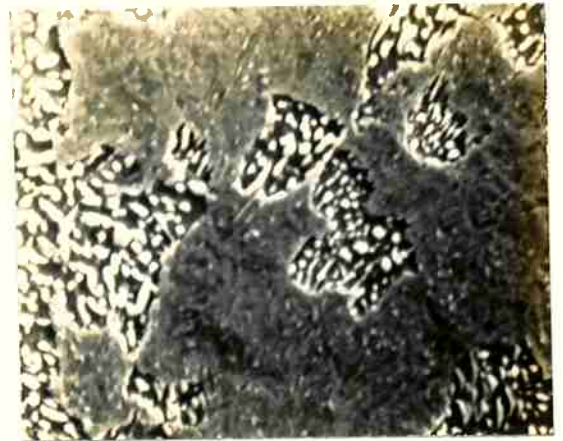


FIGURA 45 - austenitizada a 750°C por 15 min e transformada a 700°C por 90 seg. Perlita esferoidizada em matriz de martensita com carbonetos não dissolvidos. Ataque: Nital 1%. Aumento: 5000X. MEV.

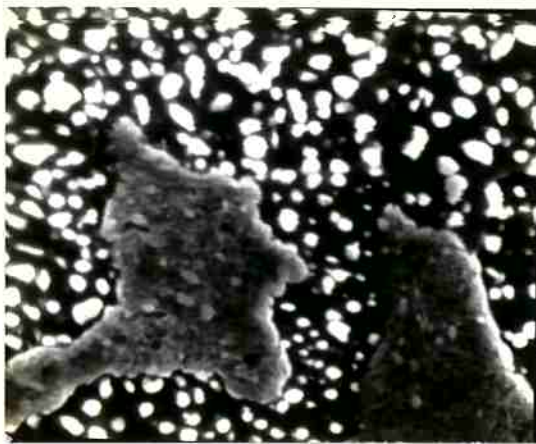


FIGURA 46 - Austenitizada a 750°C por 15 min e transformada a 700°C por 180 seg. Perlita esferoidizada em matriz de martensita com carbonetos não dissolvidos. Ataque: Nital 1%. Aumento: 5000X. MEV.

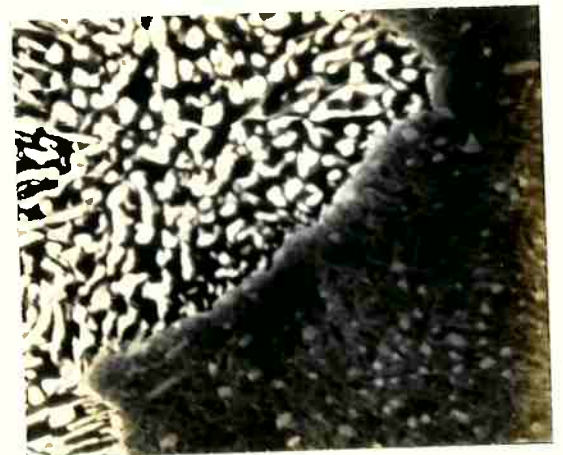


FIGURA 47 - Austenitizada a 750°C por 15 min e transformada a 660°C por 15 seg. Perlita esferoidizada fina em matriz de martensita com carbonetos não dissolvidos. Ataque: Nital 1%. Aumento: 5000X. MEV.

transformadas a 700°C; as primeiras por 180 segundos e as últimas por 90 segundos.

Nas figuras 35, 37, 39, 43, 46 e 47 observa-se ainda que os carbonetos junto à interface até uma distância de cerca de 1 μ são menores do que no centro das colônias. A sua fração volumétrica também é menor. Entretanto, o número de carbonetos mantém-se constante nas duas regiões.

As amostras transformadas a 660°C apresentam maior quantidade de perlita lamelar, como se pode observar nas figuras 48, 49 e 50 de amostras transformadas por 15 segundos. Algumas colônias apresentam maior quantidade de perlita globular. Nota-se que nas regiões em que há menor quantidade de carbonetos esferoidizados na matriz, há maior tendência para a formação de perlita lamelar durante a transformação (figuras 48, 49 e 50). A presença de carbonetos não solubilizados, entretanto, parece não atrapalhar o crescimento da estrutura lamelar já nucleada, a não ser localmente; nos locais onde há presença de carbonetos esferoidizados, a estrutura lamelar se interrompe, mas nas regiões um pouco mais afastadas esta parece não ser afetada, como se vê na figura 51.

O número de carbonetos esferoidizados presentes nas colônias de perlita lamelar é, aparentemente, o mesmo que o de carbonetos esferoidizados não solubilizados nas regiões não transformadas, conforme figura 51. Nas colônias de perlita esferoidizada em amostras transformadas a 660°C, há um número bem

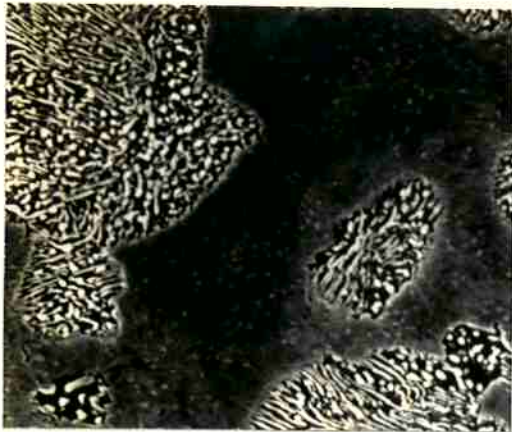


FIGURA 48 - Austenitizada a 750°C por 15 min e transformada a 660°C por 15 seg. Perlita esferoidizada fina e perlita lamelar em matriz de martensita com carbonetos não dissolvidos. Ataque: Nital 1%. Aumento: 2000X. MEV.



FIGURA 49 - Austenitizada a 750°C por 15 min e transformada a 660°C por 15 seg. Perlita esferoidizada fina e perlita lamelar em matriz de martensita com carbonetos não dissolvidos. Ataque: Nital 1%. Aumento: 2000X. MEV.

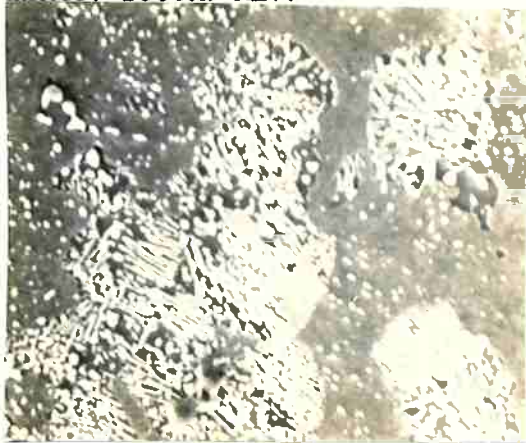


FIGURA 50 - Austenitizada a 750°C por 15 min e transformada a 660°C por 15 seg. Perlita esferoidizada fina e perlita lamelar em matriz de martensita com carbonetos não dissolvidos. Ataque: Nital 1%. Aumento: 2000X. MEV.

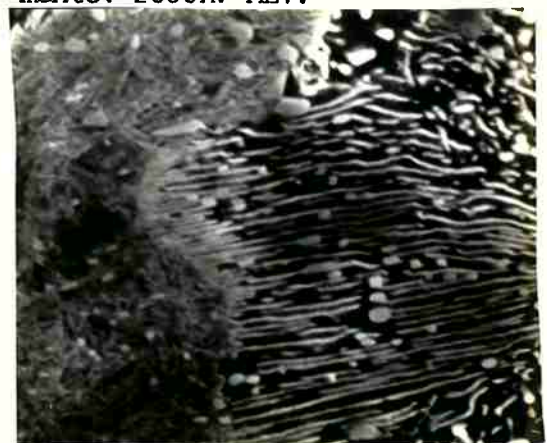


FIGURA 51 - Austenitizada a 750°C por 15 min e transformada a 660°C por 15 seg. Perlita lamelar contendo alguns carbonetos esferoidizados. Matriz de martensita com carbonetos não dissolvidos. Ataque: Nital 1%. Aumento: 5000X. MEV.

maior de carbonetos do que os visíveis na austenita; isto sugere nucleação na interface.

As figuras 47 e 48 mostram a formação de grande número de carbonetos na interface ferrita-austenita. Esta observação é confirmada pelas medidas de distância entre partículas, feitas nas colônias de perlita lamelar e esferoidizada em amostras austenitizadas a 890 e 750°C.. Estas medidas foram feitas através da contagem do número de intersecções com uma linha teste, com 5000X de aumento em microscópio eletrônico de varredura.

A tabela 4 mostra as médias obtidas após dez contagens em amostras austenitizadas a 750°C, nas colônias com estrutura esferoidizada, e em amostras austenitizadas a 890°C com estrutura perlítica lamelar.

TABELA 4 - Espaçamento médio entre as partículas de carbonetos nas colônias de perlita (μ)

T_T (°C) \ T_Y (°C)	750	890
700	0,91	0,52
660	0,63	0,25

Pode-se observar que a distância média entre partículas é maior na estrutura esferoidizada que na lamelar, tanto para a temperatura de transformação de 700°C quanto para 660°C.

Nas amostras austenitizadas a 750°C, a distância média entre partículas de carbonetos esferoidizados diminui nas colônias de perlita globular, ao se aumentar o superesfriamento.

Fizeram-se ainda medidas do tamanho de grão austenítico em amostras austenitizadas a 750, 820 e 890°C. As duas últimas, por apresentarem filmes de carbonetos nos contornos de grão, foram facilmente submetidas a contagens do número de intersecções de contornos de grão com uma linha teste. Já nas amostras austenitizadas a 750°C, encontrou-se grande dificuldade para revelar os contornos de grão, pois a precipitação de cemitita proeutetóide não ocorre ou se dá na forma de partículas esferoidizadas, que não delineiam claramente os contornos.

Nessas amostras fez-se um tratamento de revenimento a 550°C durante duas horas, que promoveu a precipitação de maior quantidade de carbonetos nos contornos de grão. Estes puderam ser revelados utilizando ataque de Picral em solução aquosa, como proposto por Barraclough (41).

A tabela 5 mostra os diâmetros médios de grão obtidos nas amostras austenitizadas por 15 minutos a 750, 820 e 890°C.

TABELA 5 - Tamanho de grão austenítico após austenitização a 750, 820 e 890°C

T_{γ} (°C)	750	820	890
\bar{D} (mm)	0,0063	0,0150	0,0186

Medidas de Cinética de Transformação

Fração Volumétrica

Os corpos de prova preparados metalograficamente foram submetidos a medições de fração volumétrica transformada em equipamento de metalografia quantitativa automática. Em cada corpo de prova foram feitas contagens em dez áreas escolhidas ao acaso. As tabelas 6 e 7 mostram a variação da fração volumétrica de perlita em função dos tempos de tratamento e das temperaturas de austenitização.

Com base nesses resultados, foram construídas curvas em S para a transformação do aço a 660 e 700°C em função das três temperaturas de austenitização.

As figuras 52 e 53 mostram as curvas em S.

TABELA 6 - Fração volumétrica transformada a 700°C após austeni-
tização a 750, 820 e 890°C

$T_{\gamma} = 750^{\circ}\text{C}$		$T_{\gamma} = 820^{\circ}\text{C}$		$T_{\gamma} = 890^{\circ}\text{C}$	
t (seg)	X (%)	t (seg)	X (%)	t (seg)	X (%)
60	13,9±3,1	120	0	360	1,3±1,1
90	22,1±4,8	240	2,2±1,2	480	1,9±1,1
150	50,4±6,4	480	28,4±6,7	600	6,0±3,4
300	92,0±3,1	720	75,0±3,4	1200	66,2±9,0
450	95,1±4,2	900	82,2±4,9	-	-

TABELA 7 - Fração volumétrica transformada a 660°C após austeni-
tização a 750, 820 e 890°C

$T_{\gamma} = 750^{\circ}\text{C}$		$T_{\gamma} = 820^{\circ}\text{C}$		$T_{\gamma} = 890^{\circ}\text{C}$	
t (seg)	X (%)	t (seg)	X (%)	t (seg)	X (%)
10	16,6±4,1	10	0	45	0
15	47,1±5,4	20	5,0±1,4	60	13,4±3,3
20	50,9±5,3	30	54,5±6,1	90	22,8±7,6
30	84,0±3,2	45	84,1±5,7	120	81,1±7,7
45	97,0±4,8	90	100	300	100

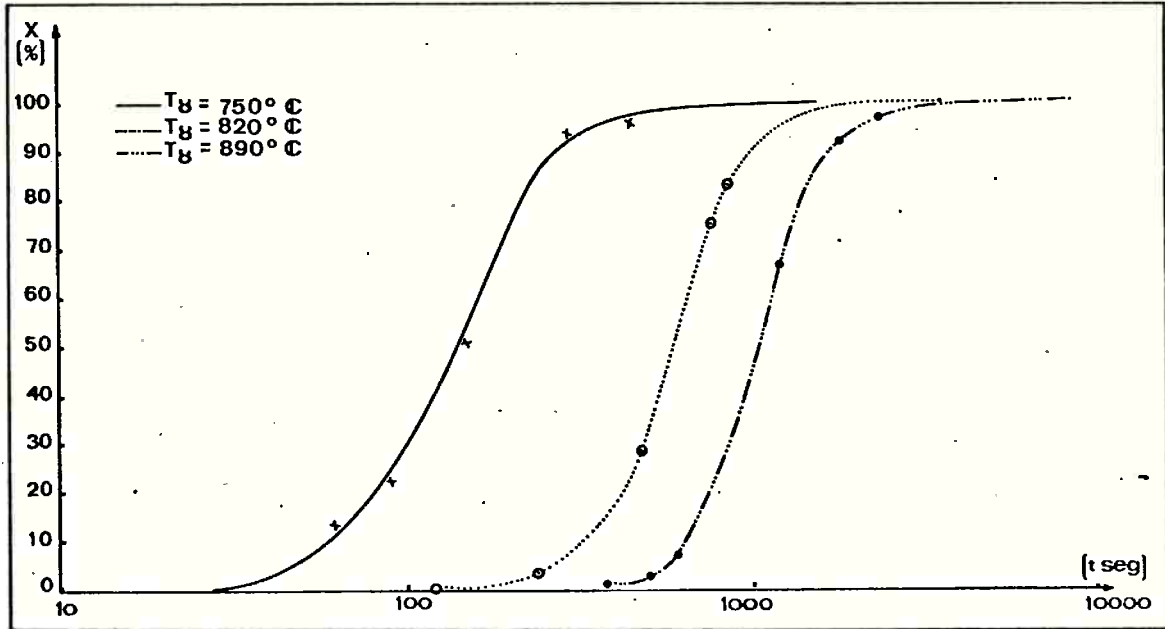


FIGURA 52 - Curvas em S para transformação a 700°C após austeni-
tização a 750, 820 e 890°C.

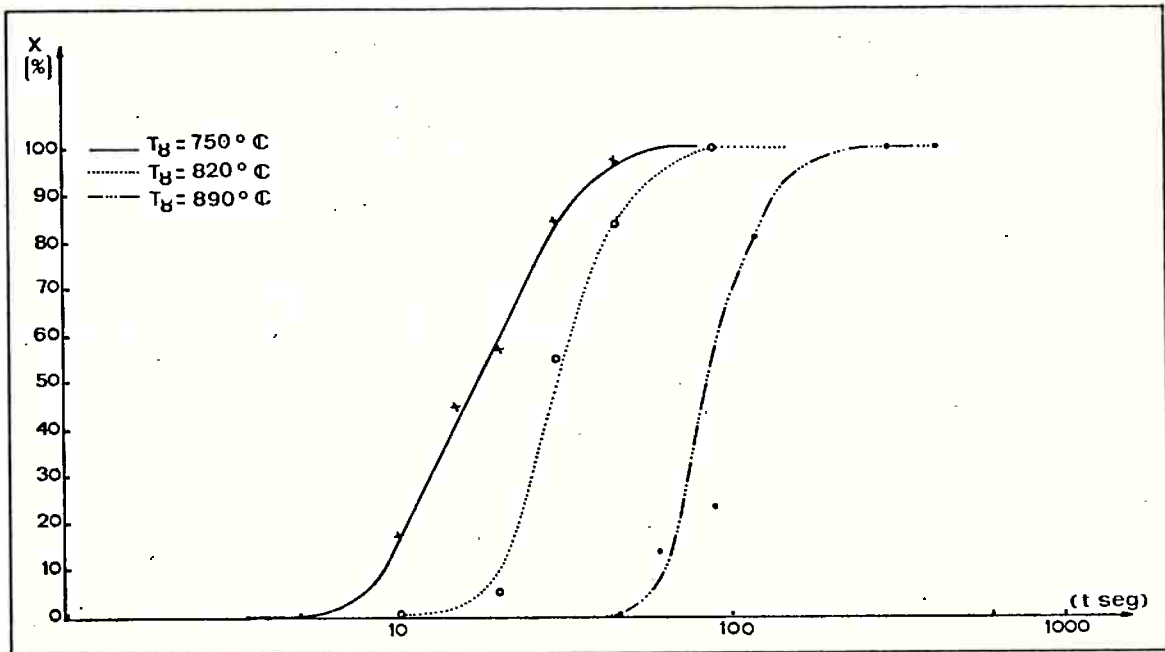


FIGURA 53 - Curvas em S para transformação a 660°C após austeni-
tização a 750, 820 e 890°C.

Observa-se que para transformação a 660°C a curva em S correspondente à austenitização a 820°C está mais próxima da do material austenitizado a 750°C e afastada da curva correspondente à austenitização a 890°C. No caso de transformação a 700°C ocorre uma maior aproximação das curvas de 820°C e 890°C, ficando a curva em S correspondente à austenitização a 750°C mais afastada. Estes resultados indicam um deslocamento desigual das curvas TTT em função da temperatura de austenitização.

Medidas de N_V e D_{max}

Parte do material foi submetido a tratamento de homogeneização em forno de mufla a 1050°C por 24 horas, seguido de normalização a 900°C. Objetivou-se com isto eliminar a segregação ainda observada no material e facilitar as medidas. Em seguida foram feitos tratamentos isotérmicos em banho de sal a 700°C de amostras austenitizadas a 750°C por 15 minutos e a 890°C por 15 minutos. A técnica utilizada foi a mesma descrita anteriormente.

As amostras foram submetidas a medidas de:

a) D_{max} - diâmetro máximo de colônia de perlita na seção de polimento. Utilizou-se uma ocular micrométrica para medir o tamanho da maior colônia de perlita em cada uma das amostras de uma série de tratamentos isotérmicos. Todas as amostras foram repolidas duas vezes para que se medisse o diâmetro da maior colônia em três seções diferentes. A tabela 8 mostra os resul-

tados obtidos:

TABELA 8 - Diâmetro máximo de colônia de perlita em amostras transformadas a 700°C após austenitização a 750 e 890°C.

$T_Y = 750^\circ\text{C}$		$T_Y = 890^\circ\text{C}$	
t(seg)	D_{\max} (mm)	t(seg)	D_{\max} (mm)
30	0,0057±0,0002	120	0,0182±0,0042
60	0,0103±0,0010	240	0,0372±0,0014
90	0,0147±0,0003	360	0,0512±0,0026
120	0,0236±0,0005	540	0,0678±0,0058
180	0,0328±0,0015	-	-

A figura 54 mostra o gráfico da variação do diâmetro máximo em função do tempo de tratamento.

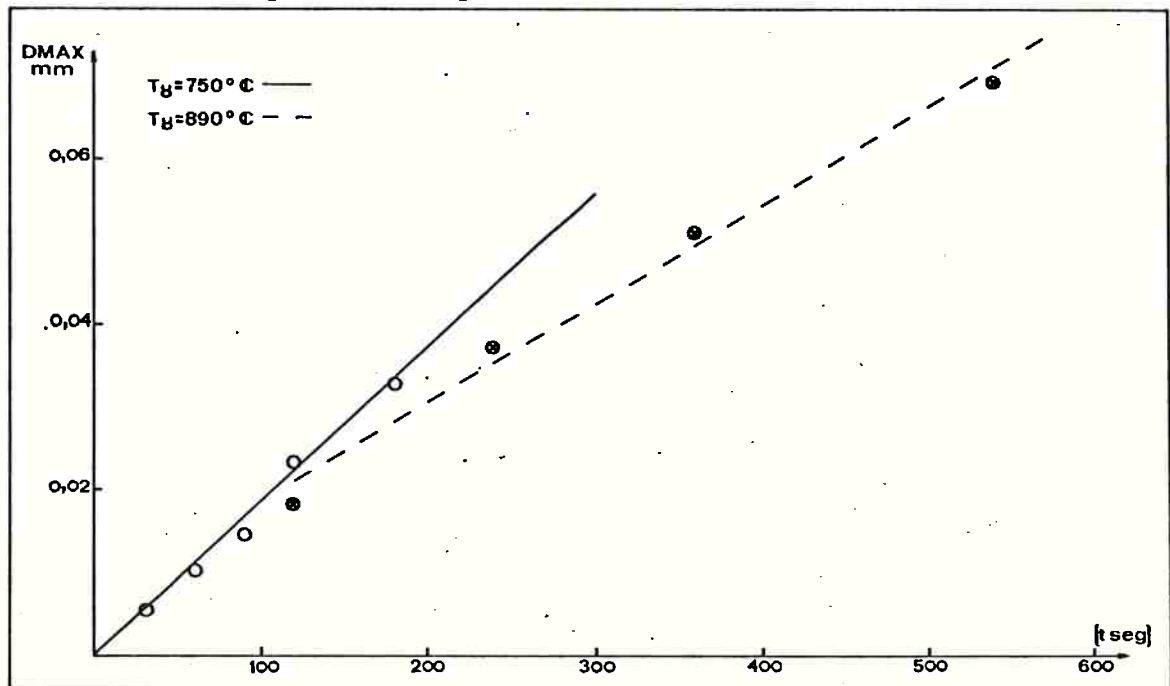


FIGURA 54 - Diâmetro máximo de colônia de perlita em função do tempo de tratamento a 700°C, após austenitização a 750 e 890°C

Pode-se observar que nos dois casos tem-se comportamento linear, ou seja, as velocidades de crescimento não variam com o tempo de tratamento térmico. Para austenitização a 750°C obteve-se, a partir do gráfico, o seguinte valor para velocidade de crescimento:

$$v_{700}^{750} = 9,33 \times 10^{-5} \text{ mm/seg}$$

e para austenitização a 890°C a velocidade de crescimento é :

$$v_{700}^{890} = 5,85 \times 10^{-5} \text{ mm/seg.}$$

Para austenitização a 750°C a velocidade de crescimento é cerca de 1,6 vezes maior que para austenitização a 890°C.

b) Medidas de N_A e N_L . Para obter-se N_V número de colônias por unidade de volume, mediu-se N_L e N_A e calculou-se N_V a partir da expressão ⁽⁴³⁾ $N_V = \pi N_A^2 / 4N_L$, válida para colônias esféricas de mesmo raio. O valor de N_V calculado desta forma é uma aproximação grosseira; sua precisão não é maior que uma ordem de grandeza ⁽⁴²⁾. Supondo, entretanto, que a distribuição de diâmetros de colônias em torno de seu diâmetro médio seja aproximadamente a mesma em todas as amostras, pode-se utilizar comparativamente os valores de N_V calculados para cada uma das amostras. A tabela 9 mostra os resultados obtidos.

Pode-se observar que o número de colônias por unidade de volume aumenta com o tempo e é uma ordem de grandeza maior no material austenitizado a 750°C que a 890°C.

TABELA 9 - Valores de N_V para transformação a 700°C após austenitização a 750 e 890°C

$T_\gamma = 750^\circ\text{C}$				$T_\gamma = 890^\circ\text{C}$			
t (seg)	N_L (mm^{-1})	N_A (mm^{-4})	N_V (mm^{-3})	t (seg)	N_L (mm^{-1})	N_A (mm^{-4})	N_V (mm^{-3})
60	4,87	1134	180.541	120	3,88	232	10.895
90	13,79	2546	369.183	240	10,35	744	42.000
120	36,20	5.046	552.428	360	34,05	2.000	92.400

As mesmas medidas foram feitas nas amostras (não homogeneizadas por 24 horas) utilizadas para determinar a fração transformada a 660°C. Embora essas amostras apresentassem bandamento e houvesse dificuldade para realização de medidas, foi possível, também neste caso, medir D_{\max} . A tabela 10 mostra os resultados obtidos.

TABELA 10 - Diâmetro máximo de colônia de perlita em amostras transformadas a 660°C após austenitização a 750 e 890°C

$T_\gamma = 750^\circ\text{C}$		$T_\gamma = 890^\circ\text{C}$	
t (seg)	D_{\max} (mm)	t (seg)	D_{\max} (mm)
10	0,0310±0,0053	60	0,1026±0,0045
15	0,0460±0,0053	90	0,1505±0,0200
20	0,0529±0,0041	120	0,1760±0,0183

A figura 55 mostra o gráfico da variação do diâmetro máximo de colônia em função do tempo de tratamento a 660°C.

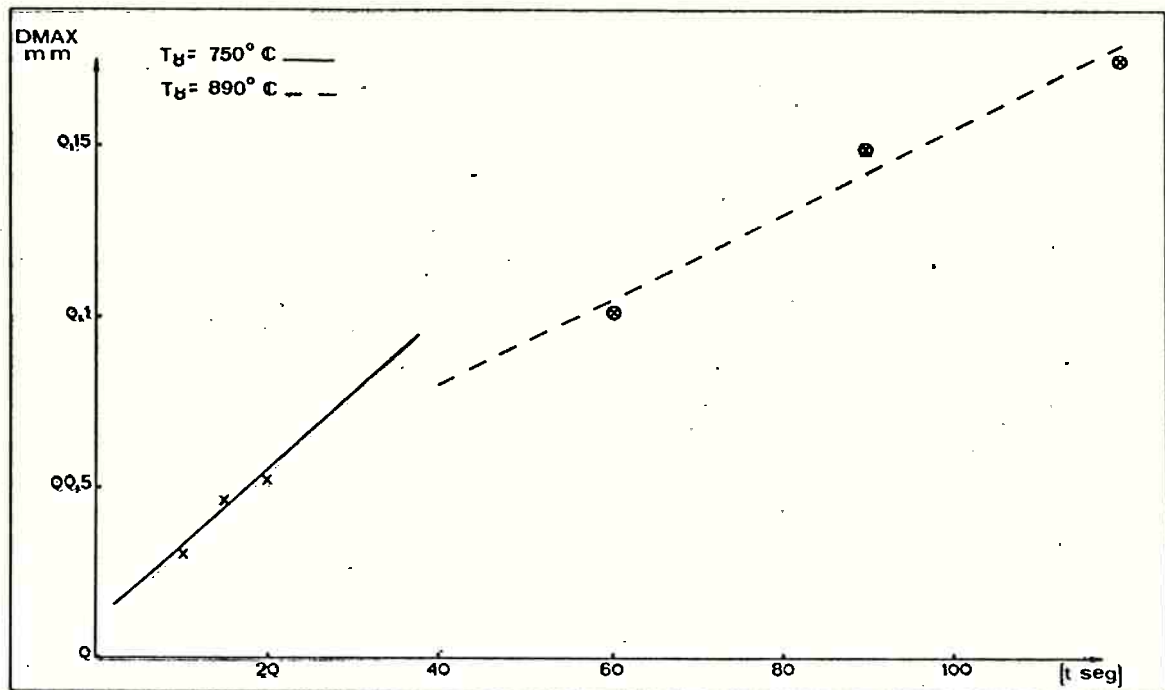


FIGURA 55 - Diâmetro máximo de colônia de perlita em função do tempo de tratamento a 660°C, após austenitização a 750 e 890°C

Novamente, observa-se comportamento linear nos dois casos. Pode-se obter, a partir dos gráficos para austenitização a 750°C, velocidade de crescimento de:

$$v_{660}^{750} = 10,9 \times 10^{-4} \text{ mm/seg}$$

e para austenitização a 890°C velocidade de crescimento de:

$$v_{660}^{890} = 6,1 \times 10^{-4} \text{ mm/seg}$$

Também para transformação a 660°C a velocidade de crescimento de colônias de perlita no material austenitizado a 750°C é cerca de 1,8 vezes maior que a velocidade de crescimento no material austenitizado a 890°C.

Foram feitas nestas amostras medidas de N_L e N_A para obter N_V pelo método acima descrito. A tabela 11 mostra os resultados obtidos.

TABELA 11 - Valores de N_V para transformação a 660°C, após austenitização a 750 e 890°C

$T_\gamma = 750^\circ\text{C}$				$T_\gamma = 890^\circ\text{C}$			
t (seg)	N_L (mm^{-1})	N_A (mm^{-4})	N_V (mm^{-3})	t (seg)	N_L (mm^{-1})	N_A (mm^{-4})	N_V (mm^{-3})
10	56,03	4.767	318.595	60	8,62	232	4.904
15	58,60	5.093	347.651	90	10,34	372	10.511

Para as amostras transformadas a 660°C observa-se, igualmente, um aumento de N_V com o tempo; neste caso, ele é cerca de trinta vezes maior nas amostras austenitizadas a 750°C que a 890°C.

CURVAS TTT - DILATOMETRIA

Curvas TTT

Os ensaios de dilatométrica foram realizados para cinco diferentes temperaturas de austenitização: 750, 780, 820, 850 e 890°C. As amostras de aço ABNT 1090 foram aquecidas até a temperatura de austenitização com velocidade de aquecimento de 25°C/min e mantidas nesta temperatura por 15 minutos. Em seguida foram temperadas para as temperaturas de 650, 675 e 690°C.

Para cada par formado por temperatura de austenitização e temperatura de transformação, foram realizados três ensaios, resultando no total de quarenta e cinco ensaios.

A tabela 12 mostra os resultados obtidos, após as correções de temperaturas mencionadas no Capítulo II. Nesta tabela estão indicadas temperatura de austenitização T_{γ} , temperatura de transformação T_T , tempo de início de precipitação de carboneto proeutetóide t_c , tempo de início de transformação perlítica t_p , e tempo de fim de transformação t_f .

A partir desses dados construíram-se curvas TTT de transformação para as temperaturas de austenitização estudadas. As reais oscilaram em torno das nominais cerca de 15°C . Desta forma, as curvas apresentadas correspondem às temperaturas de austenitização de $753 \pm 6^{\circ}\text{C}$, $780 \pm 5^{\circ}\text{C}$, $818 \pm 7^{\circ}\text{C}$, $854 \pm 5^{\circ}\text{C}$, $894 \pm 7^{\circ}\text{C}$.

As figuras 56, 57, 58, 59 e 60 mostram as curvas TTT para as respectivas temperaturas mencionadas. Elas foram obtidas através de regressão linear dos resultados, pelo método dos mínimos quadrados.

Foram feitas várias tentativas de ajuste de curvas aos resultados obtidos. Numa delas, utilizou-se a seguinte expressão para a variação do tempo em função da temperatura:

$$t = k / \Delta T^n \quad (3)$$

TABELA 12 - Resultados dos ensaios de dilatométrica

Tratamento	T (°C)	T _T (°C)	t _c (seg)	t _p (seg)	t _f (seg)	
750-650	I	751	659	6,0	6,0	21,6
	II	763	670	9,6	19,8	42,0
	III	745	652	5,0	5,0	14,5
750-675	I	756	689	17,0	36,0	84,0
	II	747	680	18,0	18,0	48,0
	III	758	692	14,4	59,0	134,0
750-690	I	750	697	30,0	30,0	126,0
	II	758	704	24,0	96,0	384,0
	III	750	701	30,0	30,0	150,0
780-650	I	775	653	5,0	5,0	19,8
	II	773	652	4,8	4,8	17,0
	III	781	660	10,8	10,8	50,0
780-675	I	787	690	12,0	33,0	96,0
	II	773	676	16,8	35,0	65,0
	III	781	685	20,5	55,0	110,0
780-690	I	787	706	72,0	132,0	460,0
	II	777	696	30,0	48,0	215,0
	III	781	702	42,0	96,0	384,0
820-652	I	820	660	6,0	24,0	41,0
	II	807	647	6,0	7,2	24,0
	III	812	654	9,0	9,6	29,0
820-675	I	818	682	33,0	105,0	197,0
	II	831	696	24,0	180,0	384,0
	III	816	683	19,0	77,0	197,0
820-690	I	823	702	48,0	480,0	1.200,0
	II	823	701	60,0	396,0	960,0
	III	814	697	48,0	145,0	312,0
850-650	I	855	661	15,6	15,6	72,0
	II	857	663	16,0	90,0	180,0
	III	862	666	14,4	72,0	120,0
850-675	I	854	685	19,2	192,0	446,0
	II	852	682	24,0	96,0	204,0
	III	848	679	24,0	60,0	120,0
850-690	I	843	689	108,0	108,0	252,0
	II	854	699	132,0	372,0	1.080,0
	III	858	702	132,0	456,0	1.248,0
890-650	I	886	655	34,0	48,0	91,0
	II	896	666	75,0	75,0	216,0
	III	890	660	7,0	60,0	100,0
890-675	I	902	694	30,0	300,0	720,0
	II	893	687	18,0	216,0	564,0
	III	902	695	12,0	108,0	348,0
890-690	I	881	689	108,0	300,0	720,0
	II	894	707	672,0	1.870,0	3.120,0
	III	897	710	480,0	1.224,0	2.600,0
	IV	902	715	840,0	2.160,0	4.800,0

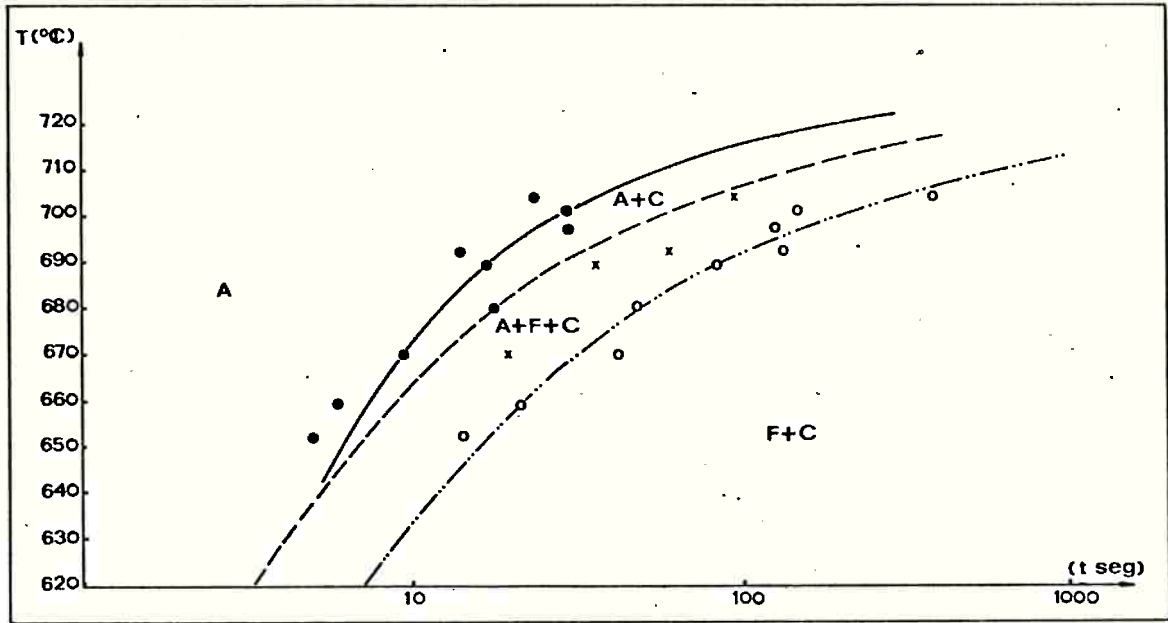


FIGURA 56 - Curva TTT do aço ABNT 1090 austenitizado a 750°C

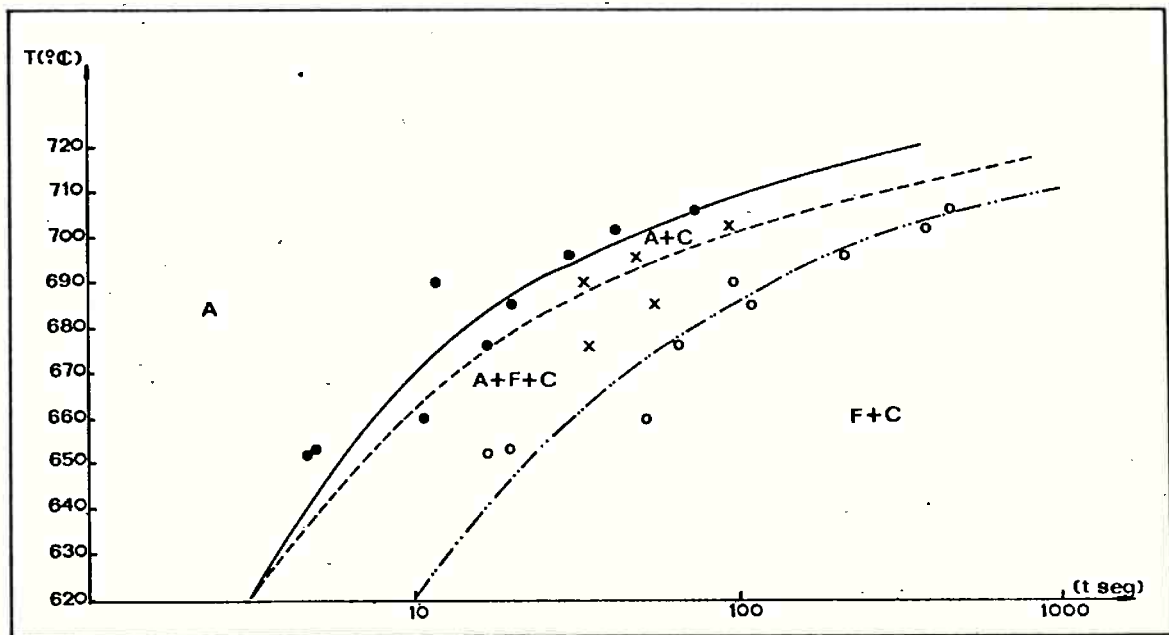


FIGURA 57 - Curva TTT do aço ABNT 1090 austenitizado a 780°C

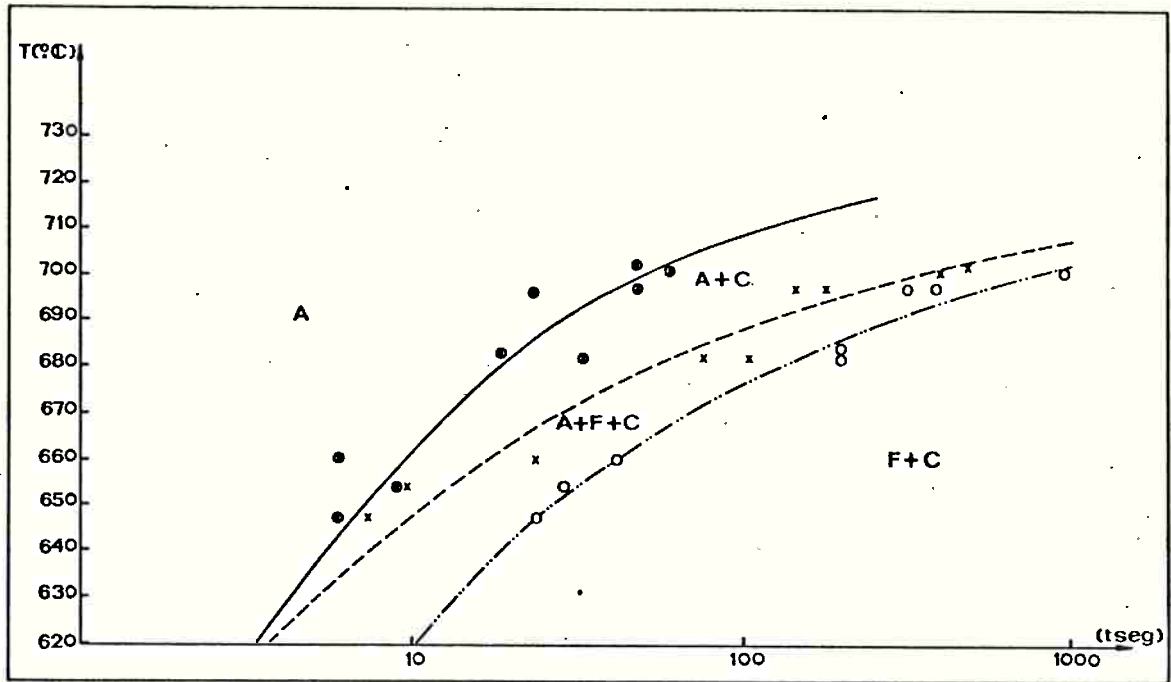


FIGURA 58 - Curva TTT do aço ABNT 1090 austenitizado a 820°C

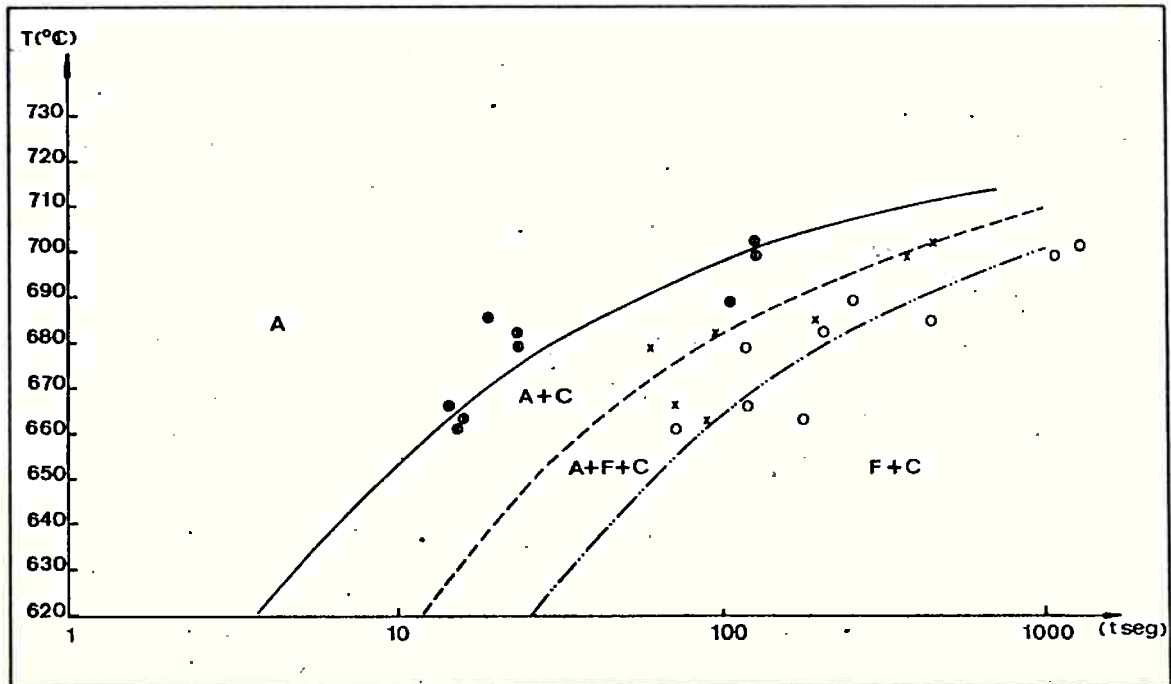


FIGURA 59 - Curva TTT do aço ABNT 1090 austenitizado a 850°C

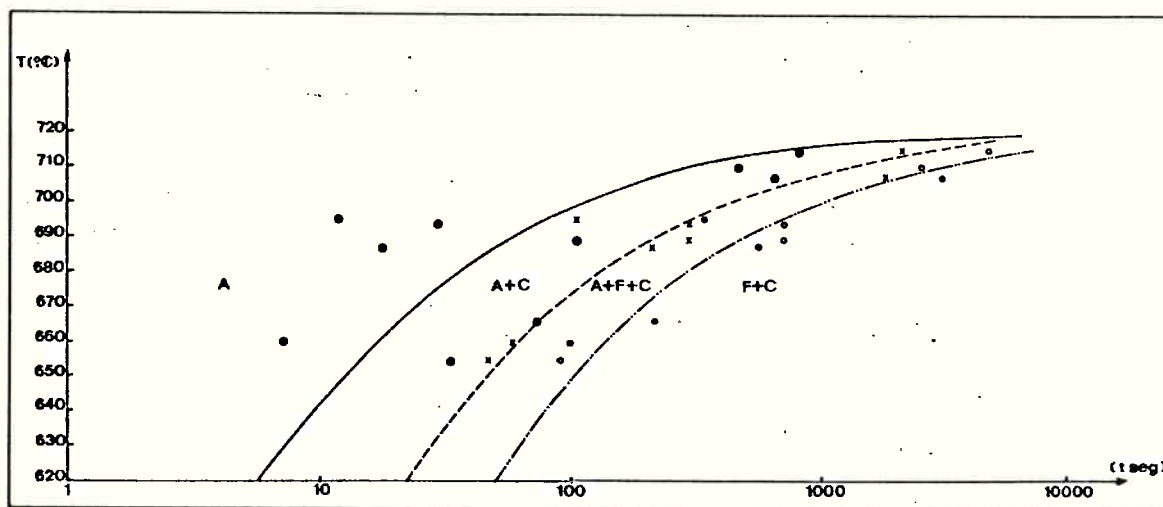


FIGURA 60 - Curva TTT do aço ABNT 1090 austenitizado a 890°C

onde t é o tempo de início ou fim de transformação, $\Delta T = T_e - T_T$ é o superesfriamento no tratamento isotérmico, com $T_e = 725^\circ\text{C}$ e k e n constantes. Tomando-se os logaritmos tem-se:

$$\ln t = \ln k - n \ln \Delta T \quad (4)$$

Foi imposta a condição de que para $T_T \rightarrow T_e$, ou $\Delta T \rightarrow 0$ tem-se $t \rightarrow \infty$. As regressões lineares assim obtidas foram as que forneceram melhores coeficientes de correlação.

Esse procedimento permite descrever as curvas TTT com as constantes k e n da equação 3. A tabela 13 mostra os valores de k e n , constantes das curvas de início de precipitação de carbonetos t_c , início de transformação perlítica t_p e fim de

transformação t_f . São mostrados também os valores de r^2 coeficiente de correlação.

TABELA 13 - Valores de k e n da equação 3 que descreve as curvas TTT

T (°C)	$t_c = k_c / \Delta T^{n_c}$			$t_p = k_p / \Delta T^{n_p}$			$t_f = k_f / \Delta T^{n_f}$		
	$k_c \times 10^4$	n_c	r^2	$k_p \times 10^4$	n_p	r^2	$k_f \times 10^4$	n_f	r^2
753±6	0,2	1,37	0,86	3	1,94	0,79	30	2,28	0,95
780±5	1,0	1,74	0,89	14	2,30	0,89	48	2,31	0,95
818±7	1,5	1,78	0,88	767	3,12	0,95	1.150	3,00	0,97
854±5	27,0	2,40	0,82	83	2,40	0,75	289	2,49	0,85
894±7	8,7	2,06	0,61	34	2,07	0,89	74	2,06	0,93

As figuras 61, 62 e 63 mostram, respectivamente, as curvas de início de precipitação de carbonetos, início de transformação perlítica e fim de transformação perlítica, obtidas por regressão linear. Estão superpostas nas figuras as cinco curvas correspondentes às temperaturas de austenitização estudadas.

Tanto pelos valores de k e n tabelados, como pelas figuras 61, 62 e 63, pode-se observar que ao aumentar a temperatura de austenitização as curvas TTT de início e fim de transformação perlítica se deslocam para a direita; tal deslocamento é comparativamente maior para pequenos superesfriamentos, quando o material é austenitizado em temperaturas inferiores a 820°C. Pa

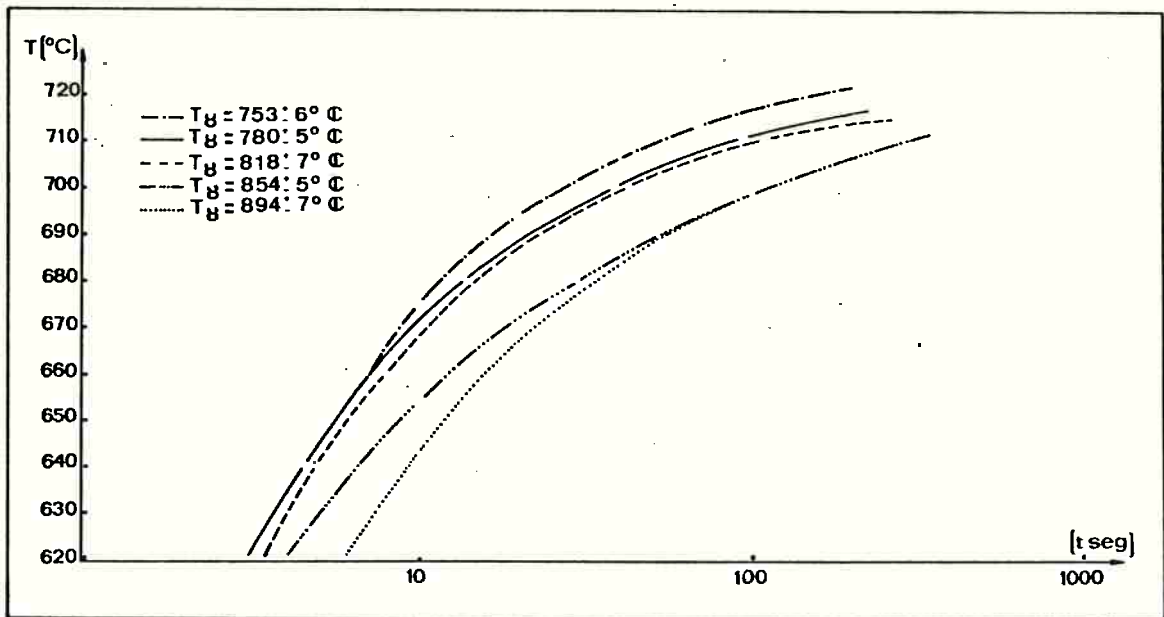


FIGURA 61 - Curvas de início de precipitação de carbonetos do aço ABNT 1090 austenitizado a 750,780,820,850 e 890°C.

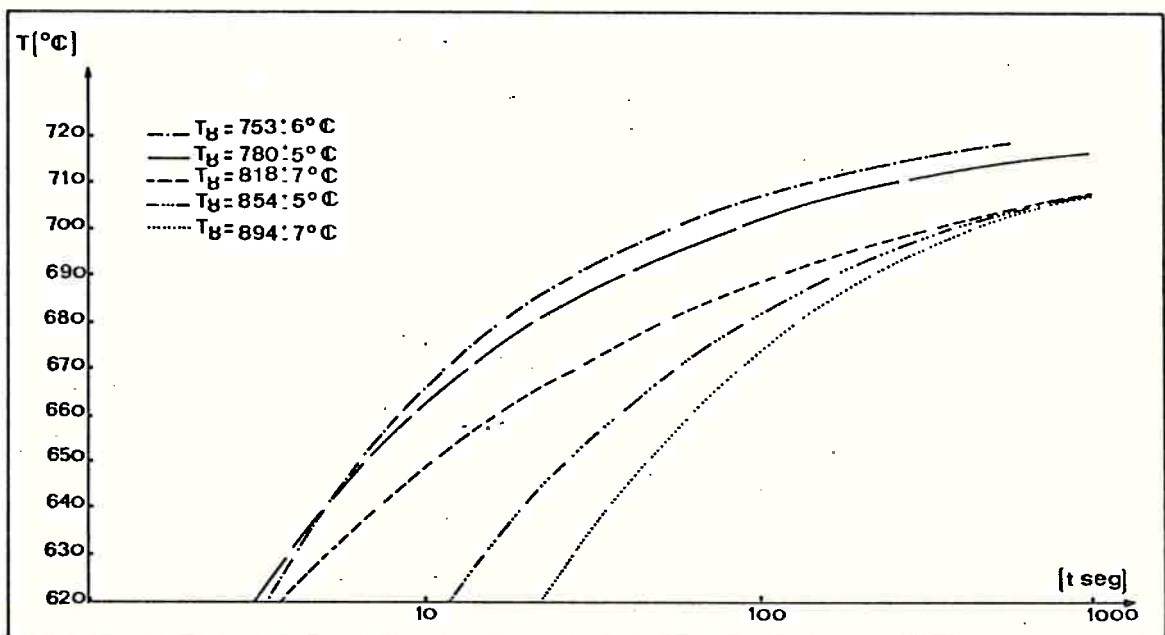


FIGURA 62 - Curvas de início de formação de perlita do aço ABNT 1090, austenitizado a 750,780,820,850 e 890°C.

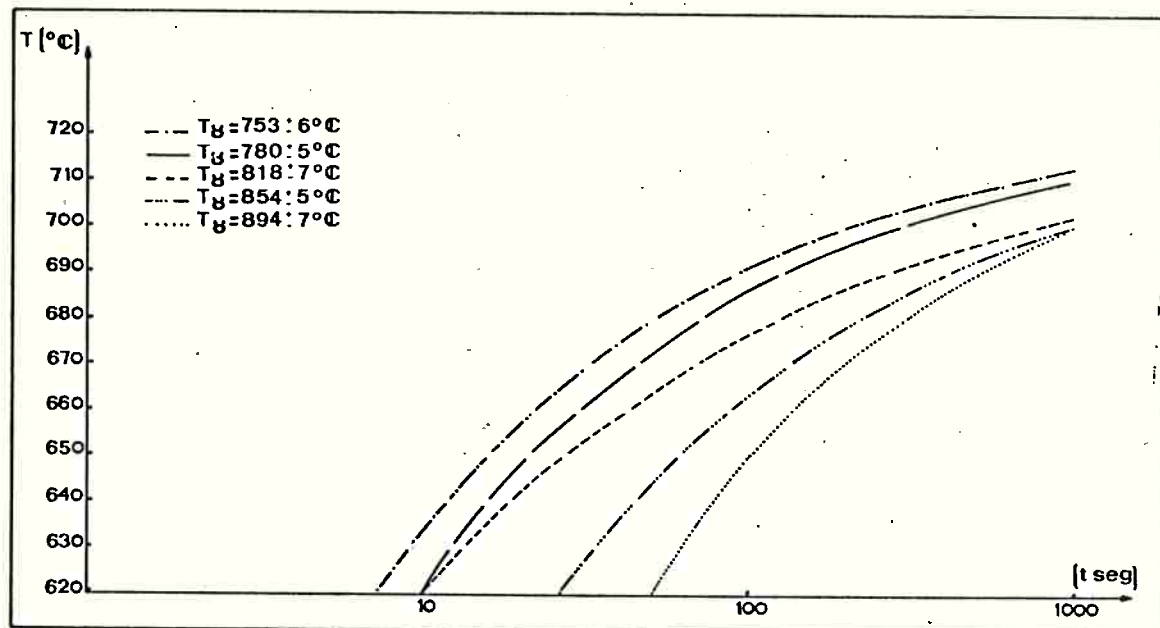


FIGURA 63 - Curvas de fim de transformação do aço ABNT 1090, austenitizado a 750, 780, 820, 850 e 890°C.

ra superesfriamentos maiores há pouca alteração dos tempos de início e fim de transformação perlítica.

Para temperaturas de austenitização superiores a 820°C, observa-se que o maior deslocamento das curvas TTT ocorre para superesfriamentos maiores; para pequenos superesfriamentos, ao contrário, observam-se pequenas alterações dos tempos de início e fim de transformação.

Na figura 61 vê-se que as curvas de início de precipitação de carbonetos proeutetóides pouco se modificam com a variação da temperatura de austenitização na faixa de 750 a 820°C. Entretanto, quando o material é austenitizado entre 820 e 890°C,

observa-se um grande deslocamento das curvas de início de precipitação de carbonetos, principalmente entre 820 e 850°C. Entre 850 e 890°C as maiores alterações ocorrem para grandes superesfriamentos, enquanto para pequenos superesfriamentos observa-se pouca alteração.

Análise Metalográfica

Os corpos de prova de dilatométrica foram todos cortados e observados metalograficamente. A tabela 14 mostra as estruturas resultantes, após transformação total do material. Na tabela estão apresentadas as frações volumétricas aproximadas de cada uma das estruturas indicadas::

C	filmes de carbonetos nos contornos
CE	carbonetos esferoidizados proeutetóides
PG	perlita grossa
PF	perlita fina
PEG	perlita esferoidizada grossa
PEF	perlita esferoidizada fina

As medidas foram feitas visualmente pelo método de contagem de pontos, aplicando-se o retículo em dez áreas diferentes escolhidas ao acaso em cada corpo de prova.

Vê-se que a presença de carboneto na forma de filmes nos contornos de grão torna-se significativa somente para temperaturas de austenitização acima de 820°C. A quantidade de carbo

TABELA 14 - Estrutura metalográfica das amostras de dilatométrica

Tratamento	T (°C)	T _T (°C)	C	CE	PG	PF	PEG	PEF
750-650	I	751	659			5		95
	II	763	670			5		95
	III	745	652			20		80
750-675	I	756	679				98	
	II	747	680		5		95	
	III	758	692		2		98	
750-690	I	750	697				100	
	II	758	704				100	
	III	750	701				100	
780-650	I	775	653			20		80
	II	773	652			20		80
	III	781	660			20		80
780-675	I	787	690			6		94
	II	773	676			8		92
	III	781	685			8		92
780-690	I	787	706	xx	6		94	
	II	777	696	xx		10		90
	III	781	702	xx	10		90	
820-650	I	820	660	x		100		
	II	807	647	x		100		
	III	812	654	x		100		
820-675	I	818	682	x	100			
	II	831	696		85		15	
	III	816	683		90		10	
820-690	I	823	702	xx	x	70		30
	II	823	701	xx	x	70		30
	III	814	697	xx	x	70		30
850-650	I	855	661	x		100		
	II	857	663	x		100		
	III	862	666	x		100		
850-675	I	854	685	x	100			
	II	852	682	x	100			
	III	848	679	x	100			
850-690	I	843	689	xx	100			
	II	854	699	xx	100			
	III	858	702	xx	100			
890-650	I	886	655	x		100		
	II	896	666	x		100		
	III	890	660	x		100		
890-675	I	902	694	x	100			
	II	893	687	x	100			
	III	902	695	xx	100			
890-690	I	881	689	xx	100			
	II	894	707	xx	100			
	III	897	710	xx	100			
	IV	902	715	xx	100			

netos precipitados é maior nas temperaturas mais altas de tratamento.

A fração volumétrica de perlita lamelar aumenta com o aumento do superesfriamento e da temperatura de austenitização. Isso já fora observado anteriormente.

As experiências realizadas mostraram que baixas temperaturas de austenitização, baixas velocidades de resfriamento e altas temperaturas de transformação isotérmica favorecem a formação da perlita globular. A compreensão do processo de competição entre a formação de perlita lamelar e globular bem como da influência das variáveis mencionadas depende da discussão dos mecanismos de nucleação e crescimento dessas estruturas. Este é o motivo pelo qual os resultados experimentais serão discutidos separadamente, no que diz respeito à nucleação e ao crescimento das estruturas mencionadas.

NUCLEAÇÃO

Tanto os aspectos microestruturais observados como as tabelas 9 e 11 mostraram que ao abaixamento da temperatura de austenitização corresponde um grande aumento do número de colônias de perlita formadas no início da transformação.

Apesar de ter sido observado grande número de carbonetos não dissolvidos na austenita nas amostras austenitizadas a 750°C, nem todas essas partículas atuam como núcleos para a formação da perlita; a nucleação parece ocorrer preferencialmente nos contornos de grão da austenita.

As observações do início de formação de colônias de perlita esferoidizada, entretanto, revelaram a presença frequen

te de partículas de carbonetos esferoidizadas de maior tamanho, no centro de uma pequena envoltória de ferrita. Conforme o tempo de transformação, ela pode ou não conter outras partículas de carbonetos esferoidizadas.

A nucleação parece ocorrer, principalmente, nas partículas de carbonetos esferoidizadas precipitadas nos contornos de grão e nos carbonetos não dissolvidos, que se encontram nestes mesmos contornos. Provavelmente, a precipitação de uma pequena fração de carbonetos proeutetóides nos contornos de grão se dá sobre as partículas de carbonetos não dissolvidas na austenita, já existentes nesses contornos, dispensando, desta forma, a etapa de nucleação. Além disso, a precipitação é facilitada pela maior difusividade dos elementos nos contornos.

O número de carbonetos não dissolvidos que se encontram nos contornos de grão de amostras austenitizadas a 750°C deve ser grande, devido à sua interação com os contornos em movimento.

A presença de partículas não dissolvidas dificulta a movimentação dos contornos de grão, como foi equacionado por Zener, de acordo com a citação de Smith (44).

Na tabela 5 observa-se, de fato, que nas amostras austenitizadas a 750°C o tamanho de grão é, respectivamente, cerca de 2,5 e 3 vezes menor que nas amostras austenitizadas a 820°C

e 890°C. Hull, Colton e Mehl ⁽⁴⁾ observaram comportamento semelhante em amostras de aço carbono eutetóide austenitizado por meia hora a 730, 875 e 925°C, que apresentaram tamanhos de grãos ASTM, respectivamente, 6 3/4, 4 e 3.

É possível que a grande variação de tamanho de grão verificada entre 750°C e 820°C deva-se ao crescimento de grão próximo do limite superior da faixa de temperaturas, onde ocorre a dissolução de carbonetos. Nas figuras 24, 25, 26 e 27 pode-se observar que a 820°C a quantidade de carbonetos não dissolvidos é pequena. A fração volumétrica dos carbonetos e sua distribuição podem ser tais que eles não atuem mais como barreiras à movimentação dos contornos ⁽⁴⁵⁾.

CURVAS TTT

A posição relativa das curvas em S mostradas nas figuras 52 e 53 bem como as curvas TTT (figuras 56 a 63), indicam que o efeito da temperatura de austenitização - tanto no início da precipitação como na cinética global da reação - é maior nas amostras austenitizadas entre 750 e 820°C e transformadas a 700°C que a 660°C. Nesta faixa de temperaturas os carbonetos não dissolvidos e os carbonetos proeutetóides esferoidizados aumentam muito a nucleação.

Roberts e Mehl ⁽⁵⁾ observaram comportamento semelhante em alguns aços estudados: sugeriram que os carbonetos não

dissolvidos fornecem certo número de núcleos para a formação da perlita, que seria igual em altas e baixas temperaturas de transformação. Esse número seria muito grande se comparado ao pequeno número de núcleos normalmente formados por unidade de tempo próximo da temperatura de equilíbrio; mas seria relativamente pequeno diante do número de núcleos formados por unidade de tempo próximo do cotovelo da curva TTT. Em seu trabalho sugeriram ainda que a nucleação estivesse ocorrendo nos contornos de grão nas temperaturas de transformação mais baixas e que, em temperaturas mais altas, pudesse estar ocorrendo nucleação no interior dos grãos de austenita.

Cahn (17), entretanto, analisou os resultados publicados por Roberts e Mehl e mostrou que em nenhuma de suas amostras poderia ter ocorrido nucleação no interior dos grãos.

Por outro lado, as amostras austenitizadas entre 820 e 890°C - faixa de temperaturas em que não há mais carbonetos não dissolvidos na austenita - mostram uma inversão do comportamento observado para as temperaturas de austenitização entre 750 e 820°C, em que o deslocamento das curvas TTT é maior para superesfriamentos menores. O efeito da temperatura de austenitização entre 820 e 890°C, tanto no início de precipitação de perlita como na cinética global de transformação, é maior nas amostras transformadas a 660°C - com maior superesfriamento - que a 700°C.

Como o número de locais favoráveis para a nucleação nos

aços hipereutetóides está ligado ao número de interfaces M_3C - austenita presentes na estrutura ⁽⁴⁶⁾, é provável que as amostras transformadas a $700^{\circ}C$ e que apresentam grande quantidade de filmes contínuos de carbonetos proeutetóides nos contornos de grão mostrem dificuldade comparativamente menor para a nucleação de perlita que as amostras transformadas a $660^{\circ}C$ e em temperaturas mais baixas. Como se pode observar nas microestruturas e nas curvas TTT, as amostras transformadas a $660^{\circ}C$ apresentam menor intensidade de precipitação de carbonetos proeutetóides na forma de filmes em contornos de grão. Essa hipótese é corroborada pelos resultados relativos ao número de colônias formadas por unidade de volume N_V no início da transformação.

As tabelas 9 e 11 mostram que o número de colônias formadas no início da transformação para temperatura de austenitização de $890^{\circ}C$ é maior nas amostras transformadas a $700^{\circ}C$ que a $660^{\circ}C$.

Maior superesfriamento promove início da transformação em tempos menores que a $700^{\circ}C$, embora o número de núcleos formados não seja correspondentemente maior. A dificuldade de nucleação estaria ligada à menor precipitação de cementita proeutetóide que em temperaturas mais baixas pode até ser suprimida. Isso ocorre pois a austenita pode estar supersaturada para maiores superesfriamentos, tanto em relação ao M_3C quanto à ferrita. Tanto uma como outra podem nuclear; se o carboneto nucleia primeiro, logo em seguida nucleia a ferrita na interface carboneto-matriz

e o crescimento da colônia prossegue a partir deste núcleo ⁽⁴⁶⁾. Desta forma, a quantidade de interfaces carboneto-austenita livres é tanto menor quanto maior o superesfriamento.

Assim, devido ao pequeno número de locais para a nucleação, uma diminuição de cerca de 20% da área de contornos de grão ($S_V^{820} = 133,3 \text{ mm}^{-1}$ para austenitização a 820°C e $S_V^{890} = 107,5 \text{ mm}^{-1}$ para austenitização a 890°C) pode ter um efeito grande sobre o aumento do tempo de início da transformação. Já as amostras transformadas a 700°C , portanto com pequeno superesfriamento, apresentam grande número de locais para a nucleação, devido à presença de filmes contínuos de cementita próeutetóide nos contornos. Uma variação de 20% na quantidade de área de contornos por unidade de volume pode ter pouco efeito sobre o tempo de início de transformação perlítica.

Os resultados obtidos quanto à taxa de nucleação para temperaturas de austenitização menores que 820°C coincidem com os obtidos por Hull, Colton e Mehl ⁽⁴⁾, que estudaram a nucleação e o crescimento de estruturas perlíticas em dois aços carbono eutetóides comerciais. Os autores observaram um aumento de cerca de três ordens de grandeza da taxa de nucleação de colônias de perlita transformadas a 680°C em amostras austenitizadas por meia hora a 730 , 875 e 925°C . Sugeriram que a taxa de nucleação seria "sensível à estrutura"-tamanho de grão austenítico, quantidade de carbonetos não dissolvidos na austenita e microsegregação.

Não é claro o efeito do tamanho de grão na cinética de transformação. Davenport, Grange e Hafsten ⁽¹⁸⁾ relataram efeito do tamanho de grão semelhante ao de carbonetos não dissolvidos na austenita nas curvas TTT, em amostras de aço 4140 austenitizadas por 15 minutos a 845°C e 1095°C. Mostraram que o aumento do tamanho de grão de ASTM 8 para ASTM 3 promovia grande deslocamento das curvas TTT para a direita, tanto maior quanto mais altas fossem as temperaturas de transformação.

Os autores não observaram, praticamente, deslocamento das curvas nas temperaturas do cotovelo e abaixo destas. Explicaram parcialmente os resultados, argumentando que as estruturas aciculares formadas abaixo de 550°C não nucleavam nos contornos de grão e, portanto, a cinética de transformação independia do tamanho. Não discutiram, entretanto, o efeito da temperatura de austenitização sobre as curvas TTT para temperaturas de transformação maiores que 550°C.

É possível que o efeito por eles observado se devesse à presença de microsegregação na austenita, resultante da dissolução de carbonetos após somente 15 minutos de tratamento na temperatura de austenitização.

De qualquer forma, os resultados encontrados neste trabalho para temperaturas de austenitização maiores que 820°C - nas quais não se observou mais carbonetos não dissolvidos na

austenita, - mostram um efeito oposto da temperatura de austenitização, que pode ser característico de aços hipereutetóides.

Nestes aços o efeito da temperatura de austenitização e do tamanho de grão sobre a temperabilidade, somente se faz sentir a partir de temperaturas de austenitização que promovem dissolução dos carbonetos e relativa homogeneização da austenita.

Hull, Colton e Mehl ⁽⁴⁾, ao medirem a velocidade de crescimento de colônias de perlita já nucleadas, não observaram diferenças significativas em função das heterogeneidades presentes na austenita e/ou da variação de seu tamanho de grão. Propuseram que a velocidade de crescimento seria "insensível à estrutura" e a cinética global da reação seria determinada, exclusivamente, pelas variações da taxa de nucleação, esta sim fortemente "sensível à estrutura".

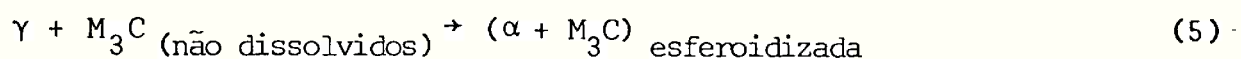
Não há nenhuma base fundamental para essa afirmação e, de fato, os resultados obtidos no presente trabalho mostram o contrário: a velocidade de crescimento de colônias de perlita é sensível à estrutura, tendo sido observada maior velocidade nas amostras austenitizadas em temperaturas mais baixas, com menor tamanho de grão e grande quantidade de carbonetos não dissolvidos na austenita.

Em seguida, são analisados e discutidos estes resultados, bem como os mecanismos de crescimento de colônias de per

lita esferoidizada.

CRESCIMENTO

Os resultados mostraram que o crescimento das colônias de perlita esferoidizada ocorre através da movimentação de uma interface ferrita-austenita não plana e irregular que, ao se movimentar, promove a transformação eutetóide



As observações metalográficas mostraram a forma pela qual esse processo pode ocorrer e como a interface em movimento pode interagir com as partículas de carbonetos não dissolvidas na matriz. A figura 64 apresenta esquematicamente a nucleação e o crescimento de uma colônia de perlita esferoidizada sobre a matriz austenítica contendo carbonetos não dissolvidos.

Na figura 64a é ilustrada a nucleação da ferrita na interface de um carboneto localizado no contorno de grão da austenita. Após a nucleação a ferrita cresce, formando uma envoltória em torno do carboneto que, por sua vez, cresce às custas do carbono rejeitado pela ferrita, como proposto por Whiteley (7) (figura 64b). A continuação do processo de crescimento ocorre através da movimentação da interface ferrita-austenita, que começa a encontrar em seu caminho carbonetos não dissolvidos.

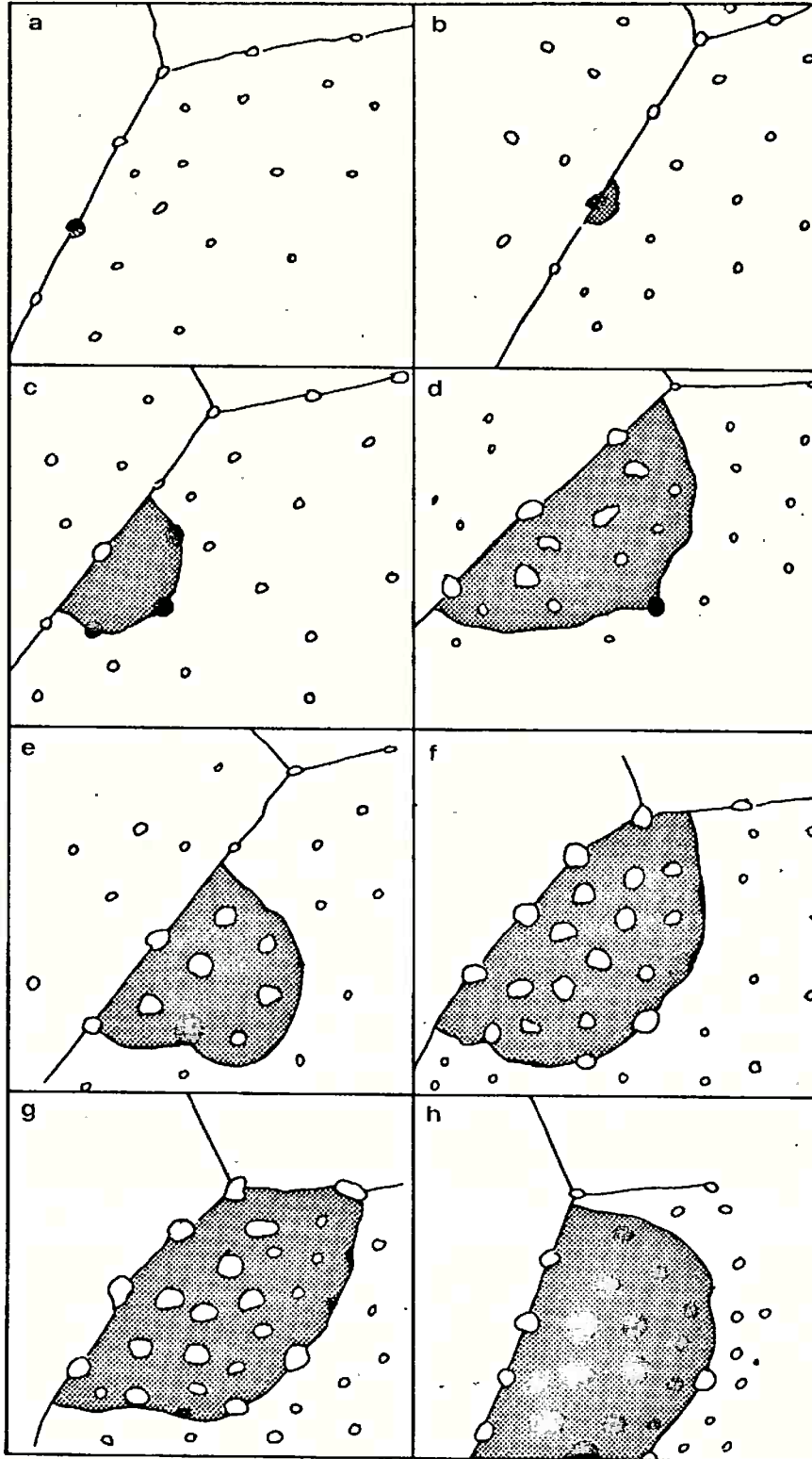


FIGURA 64 -Esquema ilustrativo do processo de crescimento de colônia de pelita esferoidizada: a) nucleação da ferrita; b) crescimento da ferrita e do carboneto; c) crescimento do carboneto em contato com a interface; d) interface em avanço

ao encontrar carboneto não dissolvido; e) interface em atraso ao se descolar do carboneto; f) nucleação de carbonetos na interface; g) crescimento de carbonetos nucleados na interface; h) crescimento de carbonetos na ferrita atrás da interface.

Os carbonetos M_3C não dissolvidos na austenita crescem rapidamente quando entram em contato com a interface ferrita-austenita, como esquematizado na figura 64c. A interação destes carbonetos com a interface pode se dar, como na figura 64d, com avanço local desta ao encontrá-los. Outra possibilidade de interação é o da interface em atraso ao se descolar de um carboneto em crescimento, já praticamente embebido pela ferrita, como esquematizado na figura 64e.

Além do crescimento dos carbonetos já existentes na austenita, foi observada, principalmente nas amostras transformadas em temperaturas mais baixas, a nucleação de novos carbonetos na interface em movimento. Estes tomam a forma de pequenas partículas, que tendem a molhar a interface, como mostrado na figura 64f. As partículas apresentam interfaces praticamente paralelas à interface ferrita-austenita. Com sua movimentação subsequente pode-se observar que aquelas partículas crescem e esferoidizam-se do lado da ferrita mantendo, entretanto, com a austenita uma interface plana e coincidente com a interface ferrita-austenita. Este processo é mostrado esquematicamente na figura 64g.

Entretanto, essas não são as duas únicas formas pelas quais os carbonetos esferoidizados das colônias de perlita podem crescer. Também foi observado seu crescimento já no interior da ferrita, após a passagem da interface ferrita-austenita, como mostra a figura 64h.

O aumento da fração volumétrica de carbonetos resultante da transformação eutetóide pode, portanto, ocorrer de três maneiras distintas:

a) através do crescimento dos carbonetos não dissolvidos na austenita, ao entrarem em contato com a interface ferrita-austenita;

b) através de nucleação de novos carbonetos na interface em movimento;

c) através do crescimento dos carbonetos esferoidizados já dentro da ferrita, após a passagem da interface ferrita-austenita.

Cada um desses mecanismos será analisado em detalhe.

Crescimento de Carbonetos em Contato com a Interface

Esse processo foi observado por Nemoto ⁽²¹⁾ através de microscopia eletrônica de transmissão de alta voltagem, em amostras de aço carbono comercial transformadas "in situ".

Nemoto notou que o crescimento ocorria somente durante o período em que a partícula de carboneto se encontrava em contato com a interface. Além disso, havia uma tendência da partícula de carboneto de mudar sua forma em função da tensão superficial exercida pela interface ferrita-austenita.

As observações feitas por microscopia eletrônica de varredura mostraram que as partículas de carbonetos podem ter um efeito de atração ou de arraste sobre a interface alfa-gama, dependendo de sua posição em relação à partícula.

Ao se estabelecer o contato da interface alfa-gama em movimento com a interface gama-carboneto há diminuição de energia pela eliminação destas duas interfaces e formação de uma terceira (ferrita-carboneto), que possui energia aproximadamente igual à da interface gama-carboneto⁽²⁹⁾. Além disso, o contato da interface alfa-gama com o carboneto possibilita a ocorrência da reação eutetóide.

O inverso ocorre quando a interface está prestes a se descolar do carboneto: deve ser criada uma interface alfa-gama com conseqüente aumento de energia e a reação eutetóide, com contato mútuo entre as fases, é interrompida.

Fenômeno semelhante foi observado por Nemoto ao estudar a reação inversa de austenitização de aço carbono comercial, através de observação em microscópio eletrônico de transmissão de amostras austenitizadas "in situ", a partir de misturas de ferrita contendo carbonetos esferoidizados.

A interface alfa-gama avançava sobre a partícula de cementita à frente do restante da interface em movimento, transformando a mistura ferrita mais carbonetos esferoidizados em

austenita mais carbonetos não dissolvidos. Ao se descolar da partícula de carboneto, a interface tinha sua velocidade bastante diminuída, localmente (47).

Essas observações sugerem a existência de relação entre as forças que atuam sobre a interface e sua velocidade de migração. De fato, a velocidade de migração de uma interface em reações controladas por interface é proporcional à diferença das freqüências com que os átomos pulam de uma fase para outra, e desta para a primeira. Tais freqüências são proporcionais a $v \exp(-\Delta G^*/KT)$ e $v \exp(-(\Delta G^* + \Delta G^{\gamma/\alpha})/KT)$

onde v é uma freqüência característica, ΔG^* é a energia de ativação para a passagem de um átomo pela interface, $\Delta G^{\gamma/\alpha}$ é o potencial termodinâmico por átomo e K a constante de Boltzmann.

A velocidade é dada, portanto, por

$$V = v\delta \exp(-\Delta G^*/KT) \{1 - \exp(-\Delta G^{\gamma/\alpha}/KT)\} \quad (6)$$

onde δ é a espessura da interface.

Para pequenos potenciais termodinâmicos a equação torna-se

$$V \sim v\delta \left(\frac{\Delta G^{\gamma/\alpha}}{KT} \right) \exp(-\Delta G^*/KT) \quad (7)$$

e a velocidade é diretamente proporcional ao potencial termodinâmico, desde que $\Delta G^{\gamma/\alpha} \ll KT$, restrição que normalmente se verifica (48).

Adotando-se, a partir da literatura, valores represen

tativos da variação de energia livre para a decomposição eutóide em aços para pequenos superesfriamentos ($T = 700^\circ\text{C}$), tem-se

$\Delta G^{\gamma/\alpha} = 190 \text{ J/mol}$ ⁽⁴⁹⁾ ou $3,1 \times 10^{-22} \text{ J/átomo}$, que é cerca de 2% de $KT = 1,38 \times 10^{-20} \text{ J}$.

Pode-se ainda supor que a velocidade de migração da interface seja proporcional ao potencial termodinâmico e à mobilidade da interface

$$V = -M\Delta G_M \quad (8)$$

onde M é a mobilidade da interface e ΔG_M a energia livre por átomo disponível para a movimentação da interface. Quando a interface não é plana

$$\Delta G_M = \left(\frac{\Delta G^{\gamma/\alpha}}{v} - \frac{2\sigma^{\gamma/\alpha}}{r} \right) \quad (9)$$

onde v é o volume atômico, $\sigma^{\gamma/\alpha}$ a energia de interface austenita-ferrita, e r o raio de curvatura. Parte da variação de energia livre química é dispendida na formação de uma interface alfa-gama não plana. Quanto menor o raio de curvatura, menor o potencial termodinâmico disponível para migração.

Ricks e Howell estudaram a precipitação de carbonetos ricos em cromo na interface incoerente ferrita-austenita em movimento e calcularam o espaçamento mínimo entre carbonetos compatível com esse tipo de transformação. Fizeram um balanço energético entre a diminuição da energia livre devido à transformação de certo volume de austenita em ferrita, e o aumento da energia de superfície devido ao encurvamento da interface ferri

ta-austenita, entre duas partículas de precipitados que a an
ram (28).

Puderam assim calcular o espaçamento crítico entre pre
cipitados, abaixo do qual a interface não se movimenta. Para
transformação da austenita em ferrita mais carbonetos encontra-
ram um espaçamento crítico de cerca de 1.100 \AA para transforma-
ção em torno de 700°C ; a 650°C o espaçamento crítico se reduz
para cerca de 750 \AA .

Comparando-se esse valor com os espaçamentos medidos
no presente trabalho, constantes da tabela 4, ($0,91\mu$ a 700°C e
 $0,63\mu$ a 660°C), pode-se verificar a possibilidade de ocorrên-
cia de transformação. Essa comparação sugere, por outro lado, que
o potencial termodinâmico disponível para movimentação da inter-
face é grande; pois como a distância média entre carbonetos é
cerca de dez vezes maior que a crítica, a curvatura da interfa-
ce ferrita-austenita é pequena e grande parte da energia livre
química fica disponível para movimentação. É o que se observa
nas micrografias de colônias de perlita esferoidizada, que cres-
cem com interfaces, as quais macroscopicamente apresentam gran-
de raio de curvatura.

Por outro lado, a velocidade de migração da interface
depende de sua mobilidade, que pode ser diminuída por:

- a) inclusões que atuam como obstáculos;
- b) impurezas segregadas na interface que exercem for

gas de arraste;

c) dificuldade dos átomos de passarem de uma fase para outra em todos os pontos da interface.

No caso de transformações em que ocorre partição de soluto, a velocidade de migração da interface depende ainda das difusividades do carbono e elementos substitucionais, tais como Mn, Ni e Cr, nas fases ferrita, austenita e ao longo da interface.

No caso de não haver partição de soluto, as fases produto não serão as de equilíbrio e somente uma fração da energia livre será liberada na transformação. A velocidade da interface será menor, pois a energia livre disponível para migração ΔG_M será menor (69).

Nucleação de Carbonetos na Interface

As observações de que o número de carbonetos por unidade de área nas regiões transformadas é maior do que o número de carbonetos não dissolvidos visíveis na austenita sugere que tenha havido nucleação.

Esta evidência é mais forte nas amostras transformadas a 660°C e que contêm um número bem maior de carbonetos esferoidizados nas regiões transformadas.

Foram mostradas evidências da presença de partículas de carbonetos, quer na forma de filmes que tendem a molhar a interface, quer como partículas esferoidizadas que terminam abruptamente na interface austenita-ferrita, que ilustram a possibilidade de nucleação na interface.

O fato de partículas de carboneto terminarem abruptamente na interface não é uma evidência conclusiva de nucleação na interface, pois pode haver continuidade deste carboneto na matriz austenítica, embora com dimensões submicroscópicas e não visível ao microscópio eletrônico de varredura com 10.000X de aumento.

A presença de pequenos filmes de carbonetos que tendem a molhar a interface e não se projetam como partículas lamelares ou esferoidais para nenhum dos dois lados da interface sugere, particularmente, a possibilidade desta nucleação. A nucleação na interface poderia ocorrer nas regiões microsegregadas ainda presentes na austenita, que favoreceriam o evento.

As evidências mencionadas no presente estudo contradizem os trabalhos de Nakano et alii (20)(22), que afirmam existir uma correlação de 1 para 1 entre o número de carbonetos não dissolvidos na matriz austenítica e o número de carbonetos presentes nas áreas transformadas em aços ligados contendo cromo, austenitizados incompletamente e resfriados lentamente. Por outro lado, elas vêm de encontro às observações de Honeycombe e

colaboradores ⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾, de nucleação de carbonetos de vanádio e tungstênio na interface ferrita-austenita, durante a transformação da austenita homogênea de aços de baixo C contendo V e W em uma estrutura bastante fina constituída de uma mistura de ferrita e carbonetos de vanádio.

Ricks e Honeycombe ⁽²⁷⁾ mostraram, por outro lado, a ocorrência de nucleação de partículas de Cu- ϵ em ligas Fe-Cu-Ni isentas de carbono na faixa de temperaturas de 800 a 900°C. Nos casos dos aços contendo W e V foi observada nucleação na interface ferrita-austenita, do lado da ferrita, pois os precipitados na forma de plaquetas tinham uma relação de orientação fixa com a ferrita e não com a austenita ⁽²⁴⁾.

A precipitação promovida pela reação de interface ocorria formando fileiras de carbonetos e foi proposto um mecanismo de movimentação de degraus em interface coerente que dava conta da redistribuição de soluto e da distribuição dos precipitados na matriz.

Já a precipitação de Cu- ϵ nas ligas Fe-Cu-Ni pode ocorrer tanto através do mecanismo de reação de interface coerente, como descrito no caso das ligas Fe-V-C, como por reação de interface incoerente, onde ocorre nucleação de ϵ -Cu numa interface ferrita-austenita não plana, irregular e incoerente, sem nenhuma relação de orientação fixa. Neste caso, não foi verificada a existência de relações de orientação fixas entre os pre

cipitados e a ferrita.

Recentemente, Ricks e Howell (28) estudaram ligas Fe-Cr-C e mostraram que pode ocorrer uma reação de interface incoerente com a nucleação de carbonetos $M_{23}C_6$ na interface desordenada alfa-gama em movimento.

Aaronson et alii (29), ao discutirem a nucleação de partículas de carbonetos na interface alfa-gama, desenvolveram expressões para o tempo mínimo de nucleação de carbonetos em interface ferrita-austenita plana e desordenada, bem como para o maior potencial termodinâmico - supondo ser a velocidade de migração da interface proporcional ao potencial - compatível com a nucleação desses carbonetos.

Em ligas Fe-0,1C e Fe-0,8C, obtiveram tempos de início de precipitação de cementita nas interfaces alfa-gama muito maiores que os tempos reais de transformação da austenita; isto os levou a concluir pela impossibilidade de ocorrência de nucleação de cementita na interface ferrita-austenita em ligas intersticiais, onde a precipitação é controlada por difusão volumétrica. Para o caso de precipitação de carbonetos de elementos de liga ou contendo elementos substitucionais em solução, os autores sugeriram que a transformação passa a ser controlada por difusão ao longo das interfaces alfa-gama (50)(51) e as expressões desenvolvidas mostraram, neste caso, a possibilidade de ocorrência de nucleação.

Davenport e Honeycombe ⁽²⁴⁾ desenvolveram o seguinte modelo para a ocorrência de precipitação em interface: quando se movimenta, a interface ferrita-austenita rejeita carbono e a austenita junto à interface fica enriquecida. Embora a partição de soluto substitucional entre a ferrita e a austenita possa não ocorrer durante a movimentação, a interface ferrita-austenita pode coletar esses átomos ⁽⁵²⁾, que exerceriam um efeito de arraste, diminuindo assim a mobilidade da interface e, conseqüentemente, a sua velocidade. Poderia haver nucleação de carbonetos na interface com empobrecimento do carbono na austenita.

Ao mesmo tempo, a mobilidade da interface diminuiria ainda mais e os carbonetos cresceriam na interface às custas do carbono da austenita. Esta, depois de certo tempo, ficaria com um teor de carbono menor do que o de equilíbrio com a ferrita, aumentando, portanto, o potencial termodinâmico para a migração. A interface teria novamente condições para migrar.

A reação de precipitação em interface pode ser considerada como um processo auto-catalítico ⁽³⁰⁾, onde nucleação e crescimento ocorrem numa frente de reação que fornece sítios, que podem catalizar a nucleação durante a movimentação sobre a matriz supersaturada. Parte da energia livre de superfície do novo precipitado é fornecida pela interface existente ⁽⁵³⁾.

A nucleação dos carbonetos na interface ferrita-auste

nita pode ocorrer na ferrita, na austenita ou em ambas (29).

Os filmes de carbonetos observados nas interfaces alfa-gama, podem ter sido nucleados na ferrita ou na austenita, embora sejam vistos sempre do lado da região já transformada. Não se obtiveram evidências da existência de relações de orientação fixas entre essas partículas e a ferrita.

De fato, pode-se observar que os carbonetos tendem a se esferoidizar rapidamente, do lado da ferrita à medida em que a interface ferrita-austenita se movimenta. Isso sugere que a formação da partícula de carboneto na interface alfa-gama possa ocorrer com a formação de uma faceta M_3C -austenita de baixa energia de interface, coincidente com o contorno austenita-austenita e com uma interface M_3C -ferrita de mais alta energia e não facetada, como proposto por Aaronson et alii (29). A austenita, neste caso, teria um papel dominante no processo de nucleação do carboneto.

Crescimento de Carbonetos na Ferrita

Observações feitas nas amostras transformadas a 700°C por 90 e 180 segundos após austenitização a 750°C, mostraram que:

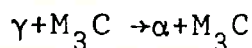
a) as regiões transformadas próximas à interface alfa-gama até 1μ de distância têm, em média, fração volumétrica e tamanho de carbonetos menores que as regiões no interior das colô

nias;

b) a fração volumétrica e o tamanho de carbonetos das colônias transformadas a 700°C por 180 segundos são, em média, maiores que nas colônias transformadas por 90 segundos.

Foi observada ainda a ocorrência de crescimento de carbonetos após a passagem da interface alfa-gama. Este crescimento, entretanto, é pequeno quando comparado ao crescimento que ocorre junto à interface, enquanto ainda há contato do carboneto com a austenita. Tal resultado difere do obtido por Nemoto em aço carbono comercial, onde só notou crescimento dos carbonetos em contato com a austenita, talvez pelo fato de somente ter observado a estrutura transformada, próximo à interface. Isto significa que a reação não se completou logo após a passagem da interface.

O crescimento dos carbonetos após a passagem da interface indica que a reação



na interface alfa-gama não leva ao equilíbrio e, portanto, nem a composição da ferrita, nem a quantidade de carbonetos precipitados é a de equilíbrio na temperatura de reação.

Neste caso, o crescimento dos carbonetos ocorreria às custas do carbono e dos elementos de liga Cr e Mn em excesso na ferrita supersaturada. O excesso de carbono pode ser o correspondente à diferença das concentrações de carbono na ferrita re

cêm-formada em equilíbrio com a austenita e na ferrita em equilíbrio com os carbonetos; o excesso de Cr e Mn pode dever-se aos teores de Mn e Cr presentes na austenita, simplesmente incorporados à ferrita durante a transformação abaixo da temperatura de não partição ⁽⁵⁴⁾. Quanto mais baixa a temperatura de transformação maiores são a diferença de teores de carbono acima referida e o excesso de elementos substitucionais não distribuídos durante a transformação.

Velocidade de crescimento

As medidas de velocidades de crescimento mostraram que as colônias de perlita esferoidizada, da mesma forma que a perlita lamelar, crescem com velocidade constante, até o momento em que começa a ocorrer encontro de colônias.

Hull et alii ⁽⁴⁾, ao medirem as velocidades de crescimento de estruturas perlíticas austenitizadas em diversas temperaturas, observaram que elas não variavam com o tempo de tratamento térmico, independente da temperatura de austenitização. Não discutiram, porém, as diferentes estruturas formadas - uma lamelar, resultante de crescimento cooperativo das fases ferrita e carboneto, outra esferoidal, resultante da movimentação de uma interface ferrita-austenita sobre uma matriz austenítica contendo carbonetos não dissolvidos.

Cahn ⁽¹⁷⁾, ao discutir os resultados de Hull, também

não se referem à diferença entre estruturas transformadas no material austenitizado a 730°C e a 925°C.

O fato de colônias de perlita esferoidizada crescerem com velocidade constante pode relacionar-se a:

1. controle da reação por interface devido a:

a) ação de partículas de carbonetos não dissolvidos na austenita e/ou precipitados na interface que diminuem sua mobilidade;

b) segregação de soluto na interface que exerce efeito de arraste;

c) dificuldade dos átomos de passarem através da interface em todos os seus pontos.

2. controle por difusão, onde a velocidade de crescimento seria proporcional ao coeficiente de difusão e a um gradiente efetivo de concentração na fase matriz, numa distância característica relacionada à distância média entre precipitados.

A composição química média da matriz é a mesma do agregado de fases produto, exceto junto à interface da região em crescimento. Este conceito aplica-se a reações eutetóides e de precipitação descontínua, onde usualmente as fases produto se apresentam como cristais lamelares intercalados.

Pode-se tentar aplicá-lo à formação de perlita esferoidizada a partir de austenita, contendo carbonetos não dissolvidos.

Controle por Difusão com Gradiente Constante

O aumento da fração volumétrica de carbonetos M_3C devido à transformação eutetóide pode ocorrer através de:

- a) crescimento dos carbonetos não dissolvidos na austenita em contato com a interface ferrita-austenita;
- b) nucleação e crescimento de novos carbonetos na interface ferrita-austenita;
- c) crescimento dos carbonetos esferoidizados na ferrita, após a passagem da interface ferrita-austenita.

Não foi encontrada evidência de crescimento dos carbonetos não dissolvidos na austenita antes de sua entrada em contato com a interface. Este crescimento poderia ocorrer, em princípio, às custas do carbono rejeitado pela ferrita à frente da interface em movimento.

O maior aumento da fração volumétrica de carbonetos ocorre junto à interface ferrita-austenita, possivelmente por ser este o único local em que há contato mútuo entre as fases participantes da reação. Além disso, a interface em movimento funciona como placa coletora de soluto, devido à maior solubilidade e maior difusividade dos elementos substitucionais ao longo dessas superfícies.

Pode-se supor, desta forma, que a velocidade de migra-

ção da interface esteja ligada à possibilidade de redistribuição de soluto entre os carbonetos e a ferrita, através de difusão volumétrica na austenita, na ferrita ou por difusão ao longo da interface.

Para que a migração ocorra em regime permanente, é preciso que não haja acúmulo de soluto na austenita à frente da interface em movimento.

A resolução das equações de difusão correspondentes foi proposta inicialmente por Brandt ⁽⁵⁵⁾, posteriormente por Zener ⁽⁵⁶⁾, e modificada por Tu e Turnbull ⁽⁵⁷⁾, Cahn ⁽⁶⁹⁾ e Sundquist ⁽⁵⁸⁾, para o estudo do crescimento de estruturas perlíticas e de precipitação descontínua, ambas constituídas de lamelas alternadas de duas fases em crescimento em contato com a matriz.

No caso de crescimento de uma estrutura perlítica esferoidizada, isto não se verifica, pois as partículas de cementsita, ao crescerem em contato com a interface, perdem o contato com ela após a sua migração. Os gradientes de concentração e os fluxos de difusão devem ser mais complexos, embora macroscopicamente seja mantido o regime permanente.

Devido à grande quantidade de carbonetos não dissolvidos na matriz, a interface encontra-se sempre em contato com um grande número dessas partículas, o que faz com que a resolu

ção da equação de difusão proposta possa ser aplicada, numa primeira aproximação.

Se igualarmos as variações de composição química resultantes dos processos de difusão volumétrica à variação correspondente devido à rejeição de soluto resultante da movimentação da interface, teremos

$$D^V \{ (\partial^2 c / \partial x_1^2) + (\partial^2 c / \partial x_2^2) \} + V (\partial c / \partial x_1) = 0 \quad (10)$$

Separando-se as variáveis e adotando somente os dois primeiros termos da solução em forma de série infinita, resulta em⁽⁵⁹⁾

$$V = \left\{ \frac{2\pi D^V}{\lambda} \right\} \alpha^m \quad (11)$$

onde D^V refere-se ao processo de difusão que se verifica na reação, λ é o espaçamento interpartículas e α^m é uma função das composições mostradas na figura 65.

Quando $\alpha^m \ll 1$ tem-se, segundo Cahn e Hagel⁽⁵⁰⁾,

$$\alpha^m = \frac{c^{m\alpha} - c^{mc}}{2(c^c - c^\alpha)} \quad (12)$$

onde $c^{m\alpha}$ é a composição da matriz à frente da ferrita em crescimento, c^{mc} é a composição da austenita à frente do carboneto em crescimento, c^c a composição do carboneto e c^α a composição da ferrita.

Combinando as equações (11) e (12) temos

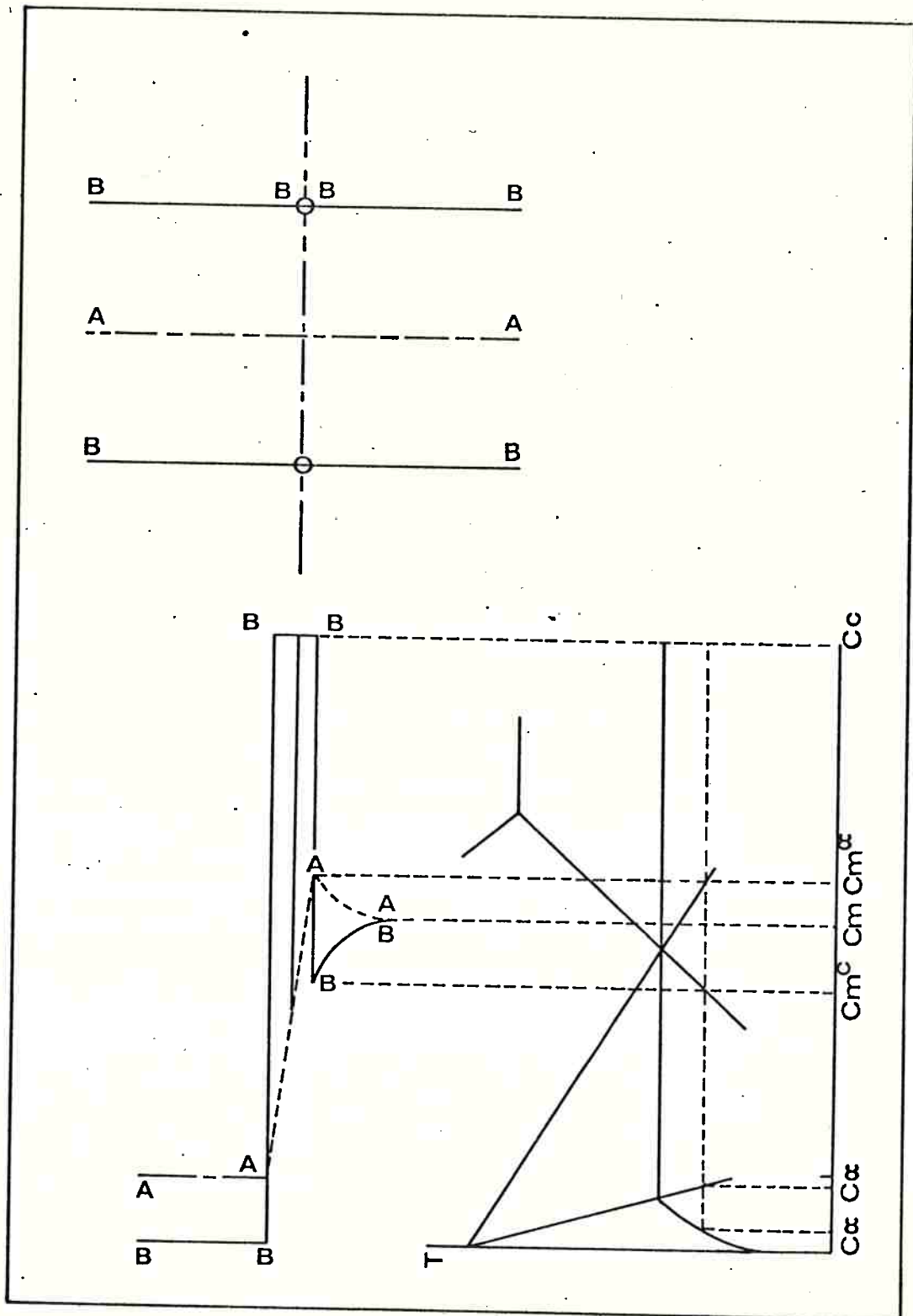


FIGURA 65 - Esquema da variação de concentração de carbono para crescimento de perlita esferoidizada controlado por difusão.

$$V = \left\{ \frac{2\pi D^V}{\lambda} \right\} \frac{c^{m\alpha} - c^{mc}}{2(c^c - c^\alpha)} \quad (13)$$

$$e \quad D^V = \frac{V\lambda^2(c^c - c^\alpha)}{2\pi(c^{m\alpha} - c^{mc})} \quad (14)$$

Supondo-se que o teor de carbono das fases indicadas não seja alterado pela presença de elementos substitucionais em pequenas quantidades, do diagrama de equilíbrio ⁽⁶⁰⁾ pode-se obter

$$\alpha_{700^\circ\text{C}}^m = 0,036$$

e substituindo os valores de velocidade de crescimento e espagamento entre carbonetos obtidos a 700°C temos

$$D_{AP}^V = 0,75 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{seg}$$

muito próximo do coeficiente de difusão do carbono na austenita nessa temperatura

$$(D_C^Y \approx 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{seg}) \quad (61).$$

Se, por outro lado, supusermos que a difusão ocorre ao longo da interface ferrita-austenita, teremos que, segundo Cahn e Hagel ⁽⁵⁰⁾

$$V = \left\{ \frac{D^I \delta 4\pi^2}{\lambda^2} \right\} \left\{ \frac{c^{m\alpha} - c^{mc}}{c^c - c^\alpha} \right\} \quad (15)$$

$$e \quad D^I = \frac{V\lambda^2}{4\pi^2 \delta} \left\{ \frac{c^c - c^\alpha}{c^{m\alpha} - c^{mc}} \right\} \quad (16)$$

onde D^I é o coeficiente de difusão ao longo do contorno, $\delta = 5 \times 10^{-8}$ cm é a espessura do contorno e a expressão no último parênteses a diferença efetiva de concentrações.

Hillert ⁽⁶²⁾ propôs um método, utilizado posteriormente por Coates ⁽⁶³⁾ e Purdy ⁽⁷⁰⁾ no estudo da velocidade de crescimento da perlita em ligas Fe-C-X, onde é feita uma correlação entre os limites de solubilidade e linhas de isoatividade em secções isotérmicas de diagramas ternários. Desta forma, pode-se saber as concentrações de carbono e do elemento substitucional nas fases participantes da reação.

Se supusermos novamente que a atividade dos elementos não é muito alterada pela presença de outros, utilizaremos simplesmente, para o cálculo em questão, a diferença de concentrações de cromo na ferrita, no carboneto e na austenita.

Adotando-se para o coeficiente de partição do cromo entre a ferrita e o carboneto o valor $K=28$ ⁽⁷¹⁾ supondo-se que devido a este alto coeficiente de partição, a austenita em frente do carboneto praticamente não contenha cromo, enquanto a região à frente da ferrita contenha o restante do cromo da matriz, tem-se para transformação a 700°C

$$D_{AP}^I = 5,5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{seg}$$

valor cerca de uma ordem de grandeza maior que o coeficiente de difusão de átomos substitucionais ao longo dos contornos de grão em aços ⁽⁶¹⁾⁽⁶⁴⁾.

Essas estimativas supõem que, durante a movimentação, a interface promove segregação total dos átomos de soluto, isto é, as concentrações das fases produto são as de equilíbrio e os

teores de soluto na matriz adotados são os de equilíbrio na interface.

No entanto, as evidências de crescimento de carbonetos após a passagem da interface ferrita-austenita indicam que a reação na interface não leva à segregação de equilíbrio.

Pode-se supor que a segregação seja incompleta em relação aos elementos substitucionais e que os teores de carbono sejam os de equilíbrio. Não haveria partição de soluto substitucional, que posteriormente se redistribuiria entre ferrita e carboneto após a passagem da interface.

Provavelmente, para as temperaturas mais altas, parte do soluto substitucional se redistribui pelo contorno sem que, no entanto, seja atingida a segregação de equilíbrio.

O valor do coeficiente de difusão aparente calculado é maior que os valores encontrados para difusão de elementos substitucionais ao longo dos contornos de grão em aços⁽⁶¹⁾⁽⁷⁰⁾.

Smidoda e Gleiter⁽³²⁾ bem como Hillert e Purdy⁽⁶⁴⁾ mostraram, no entanto, que o coeficiente de difusão de átomos substitucionais (Al em ligas Ni-Al-Cr e Zn em Fe-Zn) ao longo de contornos de grão em movimento pode ser de até três ordens de grandeza maior que os valores medidos em contornos estacionários, no mesmo material.

Este caminho de alta difusividade possibilitaria redistribuição de soluto substitucional e explicaria o rápido crescimento das partículas de carboneto em contato com a interface.

Os coeficientes de difusão aparentes calculados neste trabalho são compatíveis com redistribuição de carbono por difusão na austenita e redistribuição de substitucionais ao longo da interface em movimento. Isto sugere que a transformação seja controlada por difusão com gradiente de concentração constante e não por interface.

Velocidades de Crescimento de Perlita Lamelar e Esferoidizada

Os resultados obtidos indicam que a velocidade de crescimento de colônias de perlita é sensível à estrutura. Para a mesma temperatura de transformação as colônias de perlita esferoidizada crescem com velocidades cerca de 1,6 a 1,8 vezes maiores que as colônias de perlita lamelar. Tal resultado não é totalmente surpreendente, na medida em que estão sendo comparadas velocidades de crescimento de estruturas completamente diferentes - uma lamelar resultante de crescimento cooperativo da ferrita e do carboneto, outra esferoidal resultante da movimentação de uma interface ferrita-austenita sobre uma distribuição de carbonetos não dissolvidos na austenita.

Ao comparar-se os espaçamentos interpartículas das estruturas esferoidizadas e lamelares a 700°C e 660°C, observa-se que as estruturas lamelares têm menor espaçamento que as esferoidais, o que leva a supor que cresçam com maior velocidade.

Além disso, a presença de partículas de carboneto não dissolvidas na austenita, bem como a nucleação de carbonetos na interface ferrita-austenita de estruturas esferoidizadas, poderia diminuir sua mobilidade bem como consumir potencial termodinâmico para o encurvamento da interface, como calculado por Ricks et alii (28). Isso levaria igualmente a supor que a velocidade de crescimento de colônias de perlita lamelar seria maior que a de colônias de perlita esferoidal.

Pode-se supor que a velocidade de migração da interface seja proporcional à sua mobilidade e ao potencial termodinâmico disponível, conforme a equação (8).

$$\text{Seja } \Delta G_M = \left(\frac{\Delta G^{\gamma/\alpha}}{v} - \frac{2\sigma^{\alpha/c}}{\lambda} \right) \quad (17)$$

a energia livre disponível para a migração, igual à diferença entre a energia livre liberada devido à transformação eutetóide por unidade de volume e a energia de superfície consumida na criação de interfaces ferrita-carbonetos durante a transformação. Adotando-se para $\Delta G^{\gamma/\alpha}$ (49) e $\sigma^{\alpha/c}$ (65) valores constantes da literatura, tem-se que para 1 m³ de austenita transformada,

$$\Delta G_{\text{total}} = 26,4 \times 10^6 \text{ J/m}^3 \text{ a } 700^\circ\text{C}$$

e

$$\Delta G_{\text{total}} = 41,6 \times 10^6 \text{ J/m}^3 \text{ a } 660^\circ\text{C}.$$

Nessas temperaturas as quantidades de interface ferrita-carbonetos criadas podem ser calculadas a partir dos espaçamentos interpartículas medidos, a partir das expressões

$$S_V = 4N_L \quad \text{e} \quad N_L = \frac{1}{\lambda},$$

no caso da estrutura esferoidizada e

$$N_L = \frac{2}{\lambda},$$

no caso de estrutura lamelar (66).

No caso de colônias de perlita esferoidizada, deve-se subtrair dos valores de energia de superfície criada, a energia de superfície correspondente às interfaces das partículas de carbonetos não dissolvidos na austenita. Assim, para a perlita globular

$$\Delta G_M = \left(\frac{\Delta G_{\gamma/\alpha}}{v} + \frac{2\sigma_{\gamma/c}}{\lambda^{c/\gamma}} - \frac{2\sigma_{\alpha/c}}{\lambda^{\alpha/c}} \right) \quad (18)$$

Supondo-se que a energia de interface M_3C - austenita seja igual à da interface ferrita-carboneto, pode-se calcular o valor da energia de superfície associada às partículas de carbonetos não dissolvidos na austenita, a partir das medidas de espaçamento médio entre essas partículas. Obteve-se nas amostras austenitizadas a 750°C

$$\bar{\lambda} = 3,6 \mu \quad \text{e} \quad S_V = 2,8 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$$

A tabela 15 mostra os valores de ΔG_M , G_S e ΔG_V para as estruturas de perlita esferoidizada e lamelar a 700°C e 600°C.

TABELA 15 - Valores de energia livre química, energia de superfície e energia disponível para migração a 700 e 660°C.

T	λ	N_L	S_V	G_S^α/c	G_S^γ/c	ΔG_V	ΔG_M
(°C)	(μ)	(m^{-1})	(m^{-1})	(MJ/m ³)	(MJ/m ³)	(MJ/m ³)	(MJ/m ³)
700°C	0,52	$0,9 \times 10^6$	$3,9 \times 10^6$	2,9		26,4	23,5
660°C	0,25	$2,0 \times 10^6$	$8,2 \times 10^6$	6,2		41,6	35,4
700°C	0,91	$1,1 \times 10^6$	$4,4 \times 10^6$	3,3	0,84	26,4	23,9
660°C	0,63	$1,6 \times 10^6$	$6,4 \times 10^6$	4,8	0,84	41,6	37,6
750°C	3,6	$2,8 \times 10^5$	$1,1 \times 10^6$		0,84		

Pode-se observar que as energias livres disponíveis para a migração da interface são cerca de 90% da variação de energia livre total, sendo consumidas apenas 10% para a criação de interfaces. Além disso, os valores não são muito diferentes para o caso de crescimento de perlita lamelar e esferoidal, e dificilmente justificariam as variações de velocidade observadas.

É interessante notar que se o potencial termodinâmico fosse todo consumido na criação de interfaces ferrita-carboneto teríamos uma condição de equilíbrio entre a estrutura esferoidizada e a matriz. Neste caso, a interface ferrita-austenita não se moveria. Esta condição corresponde ao mínimo espaçamento entre as partículas de carbonetos, abaixo do qual a transformação torna-se impossível.

Calculando esse espaçamento para a perlita globular a partir dos valores de $\Delta G^{\gamma/\alpha}$ reportados na literatura chega-se de uma outra forma aos espaçamentos críticos entre as partículas de carbonetos de $0,11 \mu$ para transformação a 700°C e $0,08 \mu$ para transformação a 660°C .

As diferenças observadas de velocidade de crescimento entre a perlita globular e lamelar podem, entretanto, ser atribuídas às diferentes composições químicas da matriz austeníticas; as amostras austenitizadas a 750°C e transformadas em perlita globular contêm grande quantidade de carbonetos não dissolvidos na austenita, que empobrecem a matriz tanto em carbono quanto em manganês e cromo, elementos que se solubilizam preferencialmente na cementita.

O menor teor de carbono e de elementos de liga solubilizados na austenita faz com que a redistribuição de soluto durante a transformação seja menor. Mehl ⁽⁴⁾ mediu a velocidade de crescimento de colônias de perlita lamelar em aços contendo diferentes teores de manganês. A velocidade de crescimento medida em aços contendo 0,2% de Mn era cerca de quatro vezes a velocidade medida em aços contendo 0,8% de Mn.

O crescimento de um agregado de ferrita mais carbonetos que exige partição de soluto, a partir de austenita contendo menor teor de soluto, depende menos da difusão desses elementos. Além disso, é possível que a redistribuição de soluto

seja feita após a passagem da interface ferrita-austenita, o que reduz ainda mais a dependência da velocidade de crescimento em relação à difusão de substitucionais.

A presença de elementos substitucionais pode diminuir a velocidade de migração da interface ao promover uma diminuição do coeficiente de difusão do carbono na austenita e por efeito de arraste de soluto coletado na interface (63).

COMPETIÇÃO ENTRE FORMAÇÃO DE PERLITA LAMELAR E ESFEROIDIZADA

Embora a velocidade de crescimento de colônias de perlita seja sensível à estrutura, sua variação é muito menor que a observada na taxa de nucleação. De fato, enquanto a velocidade de crescimento no material austenitizado a 750°C é cerca de 1,6 vezes a velocidade no material austenitizado a 890°C, a taxa de nucleação é cerca de 10 a 30 vezes maior. Assim, as variações da cinética global de transformação praticamente são determinadas pela variação da taxa de nucleação.

A nucleação da perlita nos aços hipereutetóides ocorre a partir da cementita proeutetóide precipitada nos contornos de grão da austenita com relações de orientação fixas que conferem baixa energia de interface. Em seguida, ocorre a nucleação de ferrita na interface cementita-austenita. A ferrita assim formada mantém, por sua vez, uma relação de orientação fixa com a cementita, que confere baixa energia de interface.

Esta é a relação de orientação de Bagarayatski (66).

Tanto a ferrita quanto o carboneto, e portanto o agregado em forma de colônia, não conservam relações de orientação fixas com a austenita sobre a qual está crescendo e a interface perlita-austenita é desordenada (67). Conseqüentemente, um dos requisitos para que haja crescimento de uma estrutura lamelar é a existência de um agregado de cristais de ferrita e carboneto, que mantenham determinada relação de orientação entre si e uma interface desordenada entre este agregado e o grão sobre o qual irá crescer.

Já a perlita esferoidal desenvolve-se a partir das partículas de carbonetos pré-existentes, que não guardam necessariamente relação de orientação definida com a austenita, devido ao crescimento de grãos (68). A ferrita nucleada na interface carboneto-austenita pode não ter a relação de orientação ferrita-carboneto necessária para a formação de uma interface com baixa energia, e estabelecimento de crescimento cooperativo.

Além disso, quando ocorre nucleação de carbonetos na interface ferrita-austenita em movimento, é provável que a austenita tenha um papel dominante na nucleação e se forme uma faceta carboneto-matriz de baixa energia de interface e baixa mobilidade. O carboneto nucleado também não guarda relação de orientação fixa com a ferrita, neste caso, de modo que a cooperação não pode se estabelecer.

Assim, a formação de perlita lamelar nos aços depende da formação de agregado com características tais que dificilmente são encontradas (tempo maior de incubação) quando o material é austenitizado incompletamente em baixas temperaturas. Nessas condições, entretanto, são encontrados inúmeros locais de nucleação para uma estrutura que não preencha os requisitos acima e torna-se esferoidal.

Pode-se pensar que o crescimento de perlita lamelar seja mais fácil que o de perlita globular, pois uma vez nucleada, a maior parte do crescimento ocorre por ramificação ⁽⁴⁶⁾, sendo dispensados novos eventos de nucleação. No caso da perlita esferoidal, em que não há contigüidade dos carbonetos, deve haver nucleação repetida, principalmente para superesfriamentos maiores, exceto nos locais em que já existam carbonetos esferoidizados não dissolvidos na matriz austenítica. Esta nucleação, entretanto, é facilitada:

- a) pela presença da interface alfa-gama em movimento;
- b) pela presença de microsegregação na austenita, resultante da dissolução dos carbonetos menores durante a austenitização.

Apesar de aumentar a variação de energia livre total, quanto maior o superesfriamento maior é a necessidade de nucleação de carbonetos para formação de estrutura mais refinada. O aumento da taxa de nucleação de carbonetos, neste caso, pode

vir a consumir grande parte da energia livre disponível para a migração da interface. Em outras palavras, pode-se atingir o espaçamento crítico entre carbonetos, abaixo do qual a interface não se movimenta.

A perlita lamelar torna-se, desta maneira, tanto mais competitiva quanto maior o superesfriamento, pois o número de núcleos (para a perlita) em condições de crescer cooperativamente aumenta, e os eventos de nucleação de novos carbonetos são dispensados.

O efeito dos elementos da liga formadores de carbonetos, tais como o Cr e o Mn, pode ser entendido da seguinte forma: ao serem adicionados aos aços, eles normalmente aumentam a sua temperabilidade; quando, porém, o material é austenitizado em baixa temperatura, esses elementos têm o efeito de:

- a) estabilizar os carbonetos - a temperatura de solubilização é aumentada;
- b) dificultar a solubilização - a solubilização dos carbonetos passa a depender da difusão de soluto substitucional;
- c) empobrecer a matriz em carbono e elementos substitucionais, o que aumenta a velocidade de nucleação e crescimento das estruturas esferoidizadas.

Todavia, há um limite para que esse fenômeno ocorra; se os elementos adicionados, bem como seus teores, forem tais

que possam se formar carbonetos não dissolvidos na austenita , outros que não o carboneto precipitado durante a decomposição eutetóide, os mecanismos acima discutidos não funcionam.

Nakano et alii ⁽²²⁾ mostraram, por exemplo, que a adição de 1% de V ou 2% de Mo a um aço contendo 0,8% C levou à formação de carbonetos Mo_2C ou VC, respectivamente diferentes dos carbonetos $M_{23}C_6$ e M_3C que precipitam durante a transformação eutetóide, o que não favorece a esferoidização.

CAPÍTULO V - CONCLUSÕES

Os resultados experimentais obtidos na primeira série de experiências com aço ABNT 1070 permitiram concluir que:

1. a ciclagem térmica em torno da temperatura eutetóide de um aço cuja estrutura prévia é de perlita promove a destruição do caráter lamelar da estrutura, já no primeiro ciclo de tratamento.

As experiências subseqüentes realizadas com aço ABNT 1090 permitiram concluir que:

2. a formação de estruturas perlíticas esferoidizadas, a partir de austenita contendo carbonetos não dissolvidos, ocorre com velocidades de resfriamento de até $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em tratamentos térmicos com resfriamento contínuo;

3. a formação de estruturas perlíticas esferoidizadas, a partir de austenita contendo carbonetos não dissolvidos, ocorre em tratamentos isotérmicos em temperaturas maiores ou iguais a 660°C ;

4. quanto menor é a temperatura de transformação ou quanto maior a velocidade de resfriamento, menor é a distância interpartículas observada na estrutura esferoidizada.

Quanto à nucleação, concluiu-se que:

5. o aumento da temperatura de austenitização, quando ainda há carbonetos não dissolvidos na austenita, promove deslocamento das curvas TTT para a direita. O deslocamento é maior pa

ra pequenos superesfriamentos e menor nas temperaturas próximas do cotovelo;

6. o efeito da temperatura de austenitização sobre a posição das curvas TTT, quando ainda há carbonetos não dissolvidos na austenita, pode ser explicada pelo efeito nucleante das partículas de carboneto não dissolvidas na austenita sobre a perlita esferoidizada;

7. o aumento da temperatura de austenitização, quando não há mais carbonetos não dissolvidos na austenita, promove deslocamento das curvas TTT para a direita. O deslocamento é menor para pequenos superesfriamentos e maior nas temperaturas próximas do cotovelo;

8. o efeito da temperatura de austenitização sobre a posição das curvas TTT, quando não há mais carbonetos não dissolvidos na austenita, pode ser explicada pelo efeito nucleante dos filmes de carbonetos proeutetóides sobre a perlita lamelar.

Quanto ao crescimento, concluiu-se que:

9. a transformação $\gamma + M_3C$ (não dissolvidos) \rightarrow
 $(\alpha + M_3C)$ esferoidizado tem as características de uma reação eutetóide descontínua, cuja frente de reação é a interface ferrita-austenita;

10. o crescimento dos carbonetos esferoidizados ocorre principalmente em contato com a interface ferrita-austenita;

11. observou-se nucleação de carbonetos na interface ferrita-austenita. A observação foi mais freqüente nas amostras transformadas em temperaturas mais baixas;

12. a passagem da interface ferrita-austenita não le

va ao equilíbrio, pois foi observado crescimento dos carbonetos esferoidizados na ferrita;

13. a velocidade de crescimento de colônias de perlita esferoidizada é constante até o momento em que começa a ocorrer o encontro de colônias;

14. a velocidade de crescimento de colônias de perlita é sensível à estrutura, sendo maior nas colônias de perlita esferoidizada resultantes da transformação da austenita, contendo carbonetos não dissolvidos, que nas de perlita lamelar resultantes da transformação da austenita homogênea;

15. a maior velocidade de crescimento de colônias de perlita esferoidizada em relação à lamelar, pode ser explicada pelos menores teores de carbono e de elementos substitucionais formadores de carbonetos na austenita contendo carbonetos não dissolvidos;

16. a cinética de crescimento de colônias de perlita esferoidizada pode ser explicada por modelo de difusão com gradiente de concentração constante. Os coeficientes de difusão aparentes calculados são iguais a: $D_{AP}^V = 0,75 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{seg}$, para difusão volumétrica, e: $D_{AP}^I = 5,5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{seg}$, para difusão na interface. Estes são compatíveis, respectivamente, com difusão do carbono na austenita e difusão de elementos substitucionais ao longo da interface ferrita-austenita.

CAPÍTULO VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) DAVENPORT, E.S.; BAIN, E.C. - "Transformation of Austenite at Constant Subcritical Temperatures", Transactions of the AIMME, vol. 90, pag. 117, 1930.
- (2) VILELLA, J.R.; GUELLICH, G.E.; BAIN, E.C. - "On naming the aggregate constituents in steel", Transactions of the ASM, vol. 24, pag. 225, 1936.
- (3) GROSSMANN, M.A. - "Principles of Heat Treatment", American Society for Metals", pag. 110, 1935.
- (4) HULL, F.C.; COLTON, R.A.; MEHL, R.F. - "Rate of Nucleation and Rate of Growth of Pearlite", Transactions of the AIMME, vol. 150, pag. 185, 1942.
- (5) ROBERTS, G.A.; MEHL, R.F. - "Effect of Inhomogeneity in Austenite on the Rate of the Austenite-Pearlite Reaction in Plain Carbon Steels", Transactions of the AIMME, vol. 154, pag. 318, 1943.
- (6) PAYSON, P.; HODAPP, W.L.; LEEDER, J. - "The spheroidizing of Steel by Isothermal Transformation", Transactions of the ASM, vol. 28, pag. 306, 1940.
- (7) WHITELEY, J.H. - "The Formation of Globular Pearlite", Journal of the Iron and Steel Institute, vol. 105, pag. 339, 1922.

- (8) HOWE, H.M.; LEVY, A.G.; - "Notes on Divorcing Annealing and other Features of Structural Coalescence in Iron and Steel", Proceedings of Cleveland Institution of Engineers, pag. 381, 1914.
- (9) HONDA, K; SAITO, S. - "On the Formation of Spheroidal Cementite", Journal of the Iron and Steel Institute, vol.102, pag. 261, 1920.
- (10) HONDA, K. - "Austenite to Martensite to Pearlite - The Classical View", Metal Progress, vol. 27, pag. 34, 1935.
- (11) PORTEVIN, A.; BERNARD, V. - "Contribution to Study of Coalescence in Steels and its Commercial Results", Journal of the Iron and Steel Institute, vol. 104, pag. 145, 1921.
- (12) MONYPENNY, J. - "The Structure of some Chromium Steels" , Journal of the Iron and Steel Institute, vol. 101, pag. 493, 1920.
- (13) DESCH, C.H.; ROBERTS, A.T. - "Some Properties of Steels Containing Globular Cementite", Journal of the Iron and Steel Institute, vol. 107, pag. 249, 1923.
- (14) CARPENTER, H.C.H.; ROBERTSON, J.M. - "Structural Changes in Hypo-Eutectoid Steels on Heating", Journal of the Iron and Steel Institute, vol. 127, pag. 259, 1933.

- (15) RUTHERFORD, J.B. - Discussão de "Spheroidizing of Steel by Isothermal Transformation", Transactions of the ASM, vol. 28, pag. 329, 1940.
- (16) PAYSON, P. - "The Annealing of Steel", The Iron Age, 25 de junho, pag. 32; 01 de julho, pag. 48; 8 de julho, pag. 72; 15 de julho, pag. 70; 22 de julho, pag. 60, 1943.
- (17) CAHN, J.W. - "On the Kinetics of the Pearlite Reaction", Transactions of the AIME, vol. 209, pag. 140, 1957.
- (18) DAVENPORT, E.S.; GRANGE, R.A.; HAFSTEN, R.J. - "Influence of Austenite Grain Size on Isothermal Transformation", Transactions of the AIME, vol. 145, pag. 301, 1941.
- (19) JOHNSON, W.A.; MEHL, R.F. - "Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth", Transactions of the AIME, vol. 135, pag. 416, 1939.
- (20) NAKANO, T.; KAWATANI, H. - "Growth Behaviour of High Carbon Low Alloy Steel during Spheroidizing Treatment" Transactions of the ISIJ, vol. 13, pag. 85, 1973.
- (21) NEMOTO, M. - "A-HVEM Study of the Formation of Mixtures of Ferrite and Cementite from Austenite in Steel", Scandinavian Journal of Metallurgy, vol. 3, pag. 81, 1974.

- (22) NAKANO, T.; KAWATANI, H.; KINOSHITA, S. - "Effects of Chromium, Molybdenum and Vanadium of Spheroidization of Carbides in 0,8% Carbon Steel", Transactions of the ISIJ, vol. 17, pag. 110, 1977.
- (23) DAVENPORT, A.T.; BERRY, F.G.; HONEYCOMBE, R.W.K. - "Interphase precipitation in iron alloys", Metal Science Journal, vol. 2, pag. 104, 1968.
- (24) DAVENPORT, A.T.; HONEYCOMBE, R.W.K. - "Precipitation of Carbides at $\gamma - \alpha$ Boundaries in Alloy Steels", Proceedings of the Royal Society of London, vol. 322, pag. 191, 1971.
- (25) CAMPBELL, K.; HONEYCOMBE, R.W.K. - "The Isothermal Decomposition of Austenite in Simple Chromium Steels", Metal Science, vol. 8, pag. 197, 1974.
- (26) HONEYCOMBE, R.W.K. - "Transformation from Austenite in Alloy Steels", Metallurgical Transactions, vol. 7A, pag. 915, 1976.
- (27) RICKS, R.A.; HOWELL, P.R.; HONEYCOMBE, R.W.K. - "The effect of Ni on the Decomposition of Austenite in Fe-Cu Alloys", Metallurgical Transactions, vol. 108, pag. 1049, 1979.

- (28) RICKS, R.A.; HOWELL, P.R. - "Bowling Mechanism for Interphase Boundary Migration in Alloy Steels", Metal Science, vol. 16, pag. 317, 1982.
- (29) AARONSON, H.I.; PLICHTA, M.R.; FRANTI, G.W.; RUSSEL, K.C. - "Precipitation at Interphase Boundaries", Metallurgical Transactions, vol. 9A, pag. 363, 1978.
- (30) HORNBOGEN, E. - "Combined Reactions", Metallurgical Transactions, vol. 10A, pag. 947, 1979.
- (31) HOWELL, P.R.; BEE, J.V. - "The Interaction of Recrystallizing Interfaces with a Dispersion of λ' in Low Carbon Astrology", Recrystallization and Grain Growth of Multiphase and Particle Containing Materials, RISØ National Laboratory, Roskilde, Denmark, pag. 171, 1980.
- (32) SMIDODA, K.; GOTTSCHALK, C.; GLEITER, H. - "Grain Boundary Diffusion in Migrating Boundaries", Metal Science, vol. 13, pag. 146, 1979.
- (33) JANZ, G. J. - "Physical Properties Data Compilation Relevant to Energy Storage. Molten Salts: Data on Single and Multi-Component Salt Systems", vol. 2. National Bureau of Standart n° 61, pag. 343, 1975.

- (34) SMITH, H.A. - "Reactions in the Solid State I. Initial Course of Subcritical Isothermal Diffusion Reactions in Austenite in an Alloy Steel", American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, Technical Publication nº 602, 1935.
- (35) MODIN, S.; MODIN, H. - "Metallurgical Microscopy", John Wiley & Sons, pag. 377, 1973.
- (36) GENSAMER, M.; PEARSALL, E.B.; PELLINI, W.S.; LOW, J.R. - "The Tensile Properties of Pearlite, Bainite and Spheroidite", Transactions of the ASM, vol. 30, pag. 983, 1942.
- (37) ASM - "Metals Handbook". Heat Treating, Cleaning and Finishing, vol. 2, pag. 2, 1964.
- (38) BULLENS, D.K. - "Steel and its Heat Treatment" - John Wiley & Sons, vol. 1, pag. 124, 1938.
- (39) SHEWMON, P.G. - "Transformation in Metals", McGraw Hill, pag. 299, 1969.
- (40) MAZERON, P.R.F.; TARGA, C.A. - "Coalescimento de Aços de Médio Carbono", Metalurgica ABM, vol. 33, pag. 69, 1977.
- (41) BARRACLOUGH, D.R. - "Etching of Prior Austenite Grain Boundaries in Martensite Metallography, vol. 6, pag. 465, 1973.

- (42) DUBÉ, C.A. - "The Decomposition of Austenite in Hypoeutectoid Steels", Doctor's Thesis, Institute of Technology, pag. 121, 1948.
- (43) UNDERWOOD, E.E. - "Quantitative Steorology", Adison Wesley Publishing Company, pag. 86, 1970.
- (44) SMITH, C.S. - "Grains Phases and Interfaces: An Interpretation of Microstructure", Transactions of the AIME, vol. 175, pag. 151, 1948.
- (45) CAHN, R.W. - "Physical Metallurgy", Editado por Cahn, R. W., North Holand Publishing Company, pag. 1179, 1970.
- (46) HILLERT, M. - "Decomposition of Austenite by Diffusional Processes" - Editado por Zackay, V.F. e Aaronson, Z.H.I., Pag. 214, 1962.
- (47) NEMOTO, M. - "The Formation of Austenite from Mixtures of Ferrite and Cementite as observed by HVEM", Metallurgical Transactions, vol. 8A, pag. 431, 1977.
- (48) CHRISTIAN, J.W. - "The theory of Transformation in Metals and Alloys", Pergamon Press, pag. 436, 1965.
- (49) AARONSON, H.I.; DOMIAN, H.A.; POUND, G.M. - "Thermodynamics of the Austenite - Proeutectoid Ferrite Transformation, I Fe-C-Alloys", Transactions of the AIME, vol. 236 pag.753, 1966.

- (50) CAHN, J.W.; HAGEL, W.C. - "Decomposition of Austenite by Diffusional Processes", Editado por Zackay, U.F. e Aaronson, H.I., Interscience Publishers, pag. 186, 1962.
- (51) MEHL, R.F.; HAGEL, W.C. - "The Austenite Pearlite Reaction", Progress in Metal Physics nº 6, Editado por Chalmers, B. Pergamon Press, pag. 111, 1956.
- (52) AARONSON, H.I. - "The mechanism of Phase Transformation in Crystalline Solids", Institute of Metals Monograph nº 33, pag. 270, 1969.
- (53) CLEMM, P.J.; FISHER, J.C. - "The Influence of Grain Boundaries on the Nucleation of Secondary Phases", Acta Metallurgica, vol. 3, pag. 70, 1955.
- (54) AARONSON, H.I. - "Thermodynamics of the Austenite - Proeutectoid Ferrite Transformation II - F_e -C-X Alloys", Transactions of the AIME, vol. 236, pag. 768, 1966.
- (55) BRANDT, W.H. - "Solution of the Diffusion Equation Applicable to the Edgewise Growth of Pearlite", Journal of Applied Physics", vol. 16, pag. 139, 1945.
- (56) ZENER, C. - "Kinetics of the Decomposition of Austenite", Transactions of the AIME, vol. 167, pag. 550, 1946.

- (57) TURNBULL, D. - "Theory of Cellular Precipitation", Acta Metallurgica, vol. 3, pag. 55, 1955.
- (58) SUNDQUIST, B.E. - "Cellular Precipitation", Metallurgical Transactions, vol. 4, pag. 1919, 1973.
- (59) CHRISTIAN, J.W. - "The Theory of Transformation in Metals and Alloys", Pergamon Press, pag. 461, 1965.
- (60) ASM - "Metals Handbook" - Metallography, Structures and Phase Diagrams, vol. 8, pag. 275, 1973.
- (61) SMITHELLS, C.J. - "Metals Reference Book", vol. 2, pag. 637, 1967.
- (62) HILLERT, M. - "Some Applications of Isoactivity Lines", Acta Metallurgica, vol. 3, pag. 34, 1955.
- (63) COATES, D.E. - "Diffusional Growth Limitation and Hardenability" - Metallurgical Transactions, vol. 4, pag. 2313, 1973.
- (64) HILLERT, M.; PURDY, G.R. - "Chemically Induced Grain Boundary Migration", Acta Metallurgica, vol. 26, pag. 333, 1978.

- (65) RUSSELL, K.C.; HALL, M.G.; KINSMAN, K.R.; AARONSON, H.I.,
- "The Nature of the Barrier to Growth at Partially Coherent. FCC: BCC Boundaries", Metallurgical Transactions ,
vol. 5, pag. 1503, 1074.
- (66) DIPENAAR, R.J.; HONEYCOMBE, R.W.K. - "The Crystallography
and Nucleation of Pearlite". Proceedings of the Royal Society of London, vol. A333, pag. 455, 1973.
- (67) SMITH, C.S. - "Microstructure", Transactions of the ASM,
vol. 45, pag. 533, 1953.
- (68) SHEARD, G.; NUTTING, J. - "Influence of Iron Carbide Morphology on Nucleation and Grain Growth of Austenite", Metals Technology, vol. 7, pag. 192, 1980.
- (69) CAHN, J.W. - "The Kinetics of Cellular Segregation Reactions"; Acta Metallurgica, vol. 7, pag. 18, 1959.
- (70) SHARMA, R.C.; PURDY, G.R.; KIRKALDY, J.S. - "Kinetics of the Pearlite Reaction in F_e-C-C_r ", pag. 1129, 1979.
- (71) THELNING, K.E. - "Steel and its Heat Treatment - Bofors Handbook", Butterworths, pag. 86, 1967.