CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA DESCARBO-NETAÇÃO EM TRILHOS (1)

Mário Manghi Zanella⁽²⁾

RESUMO

O Autor faz um estudo teórico da difusão do C; descreve a descarbonetação e seus inconvenientes. Numa II Parte descreve experiências de laboratório e formula algumas hipóteses. Estuda a influência do vapor d'água dentro do forno, fator que o Autor reputa de grande importância na descarbonetação.

1. INTRODUÇÃO

O presente trabalho, dedicado ao estudo da descarbonetação e da estrutura metalográfica resultante, visa trazer algum conhecimento que possa ajudar a atenuar o desgaste a que estão sujeitos os trilhos em serviço, nas diversas estradas de ferro e também dentro das usinas (pontes rolantes, etc.). Procurou-se, em primeiro lugar, verificar a profundidade da descarbonetação nos trilhos, onde o seu efeito é mais pernicioso. Receberam-se, para isto, inúmeras amostras enviadas pelo serviço de inspeção na laminação da C. S. N. e os dados apresentados correspondem ao estudo metalográfico de mais de 600 trilhos das diversas corridas e composições.

Cinco métodos são comumente empregados para determinar a descarbonetação de um aço: (1) metalográfico, (2) variação de dureza, (3) análise do carbono, (4) perda de pêso, (5) análise dos gases resultantes da descarbonetação. Sômente o último método não foi usado; em geral, deu-se preferência ao metalográfico e o de dureza. Cada um dos métodos possui sua peculiar vantagem ou desvantagem e sempre usaram-se dois ou mais para completar uma informação desejada ou testar uma com a outra.

Contribuição Técnica n.º 490. Apresentada ao XVII Congresso Anual da Associação Brasileira de Metais; Rio de Janeiro, GB, julho de 1962.
Membro da ABM; Engenheiro de Minas e Metalurgia; Chefe da Divisão de Pesquisas Metalúrgicas do Departamento de Pesquisas da Companhia Siderúrgica Nacional; Volta Redonda, RJ.

Confirmou-se que a descabornetação visível ao microscópio pode ser dividida em duas zonas: zona de descarbonetação completa e zona de descarbonetação intermediária. A primeira zona é assim chamada devido a estrutura apresentar uma ausência pràticamente completa de perlita. A segunda zona, caracteriza-se por ser a perlita intermediária entre a quantidade normal dêste constituinte no aço examinado e a zona completamente descarbonetada. Naturalmente, a camada seguinte à zona intermediária possui teor de carbono menor que a média, mas sua extensão só se pode medir, metalogràficamente, com dificuldade, uma vez que é ligado sòmente com a dispersão da perlita (descarbonetação invisível). A profundidade descarbonetada é a soma das duas primeiras zonas.

Amostragem — Para os ensaios mecânicos e para o estudo metalográfico, deu-se especial cuidado à questão de amostragem. Escolheu-se o lingote médio de cada corrida, por ser o mais representativo, e dêste os tarugos correspondentes ao tôpo, meio e base do lingote. Cortaram-se amostras da extremidade tôpo do trilho proveniente do tarugo de tôpo, da extremidade base dos trilhos provenientes do tarugo de centro e da extremidade base do trilho do tarugo de base do lingote (fig. 1).



Fig. 1 — Critério seguido na extração das amostras de aço.

Normas dos trilhos da C. S. N. — A Companhia Siderúrgica Nacional está produzindo trilhos de diversos tipos, os quais são de aço-carbono acalmado, provenientes de fornos Siemens-Martin básico de 200 t de capacidade. Os trilhos são fabricados segundo os requisitos das especificações ASTM-Al-58-T (Americn Society for Testing Materials):

TR		Componentes químicos							
C. S. N.	Especificação	С	Mn	P	Si	S			
25 32 e 37 45 50 e 57	ASTM-A1-58-T ASTM-A1-58-T ASTM-A1-58-T ASTM-A1-58-T	0,55-0,65 0,55-0,68 0,64-0,77 0,67-0,80	0,60-0,90 0,60-0,90 0,60-0,90 0,70-1,00	0,04 máx.	0,10 a 0,23	0,05 máx.			

A contribuição do Mn em teores elevados, é no sentido de melhorar a resistência ao desgaste e evitar a "fragilidade a quente" (devida ao FeS), visto que os trilhos são laminados a quente até à sua forma final.

Correspondeência entre os trilhos da C.S.N. e norte-americanos:

Tipo	Tipo	P É S O				
C. S. N.	Americano	kg/m	lb/jd			
TR-25	ASCE 5.040	24,65	49,7			
TR-32	ASCE 6.540	32,05	64,6			
TR-37	ASCE 7.540	37,11	74,8			
TR-45	ARA-A 9.020	44,65	90,0			
TR-50	AREA 10.025	50,35	101,5			
TR-57	AREA 11.525	56,90	114,7			

1. INTRODUÇÃO TEÓRICA

Como a descarbonetação está intimamente ligada com a migração do carbono, achou-se interessante uma prévia apresentação da teoria da difusão, principalmente a parte que serve de base ao presente trabalho.

1.1. DIFUSÃO

a) *Conceito* — Os átomos que constituem o metal possuem um movimento de vibração em tôrno de sua posição média, no reticulato cristalino; quanto mais alta a temperatura, maior o armazenamento de energia térmica sob forma de energia ciné-

tica. Com a elevação da temperatura, chega-se a uma agitação tal que permite os átomos romperem a barreira energética e mudar de posição, "saltando" para uma posição mais estável. Esta fôrça, que permite ao átomo vencer as barreiras, é chamada "energia de ativação". Dela depende a difusão. Pela difusão os sistemas procuram reaver uma estabilidade comensurável com o estado de cada sistema. O estado de máxima estabilidade é o ponto de equilíbrio. Uma vez êste estado tenha sido achado, a propensão para essa mudança desaparece.

Na descarbonetação, tem-se uma perda de carbono superficial e, portanto, uma perda de equilíbrio na sua distribuição. É procurando compensar esta diferença de potencial e restabelecer a uniformidade, que uma corrente de átomos de carbono se desloca das zonas de maior concentração para as de menor, da mesmo forma que o calor se transmite de uma região quente para outra mais fria.

b) Leis da difusão - Fick foi o criador da lei de difusão, admitindo uma analogia com a condutibilidade calorífica estudada por Fourier. Para seu estudo, êle considerou uma secção plana transversal de uma barra, normal a um eixo, ao longo do qual existe um gradiente de concentração. Por mais próximo que seja um plano do outro, existe sempre uma concentração maior de átomos dissolvidos em um que no outro. Em dado instante, a saída dos átomos de um plano de maior concentração no sentido do menor será maior que no sentido oposto, simplesmente porque o primeiro possui maior número de átomos Portanto, existirá uma migração no sentido da dissolvidos. menor concentração. A concentração no mesmo plano varia com o tempo, mas, entre dois instantes infinitamente vizinhos t + dt, ela conservar-se-á sensivelmente constante, durante esta duração dt.



Fig. 2 — Conceito esquemático da lei de difusão.

O número de moléculas do soluto, que atravessa a área da interfase neste dt, é dado pela primeira fórmula de Fick:

$$dn = -D \frac{\partial c}{\partial r} dt.$$

Nesta fórmula, a área é unitária; se a considerar com um valor qualquer A, tem-se:

$$dn = -DA \quad \frac{\partial c}{\partial x} \quad dt ,$$

na qual:

D = Coeficiente de difusão

A = Área da interfase

$$\frac{\partial c}{\partial x}$$
 = Gradiente de concentração

dn = Número de moléculas que atravessam a área A no tempo dt.

O sinal menos da fórmula acima vem do fato que as moléculas do soluto se movem no sentido da menor concentração. Uma derivação leva-nos à segunda lei de Fick:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D \frac{\partial c}{\partial x}$$
$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Estas equações estudam a difusão levando em consideração a concentração. Os últimos estudos apresentam o coeficiente de atividade, antes que diferença de concentração, como a fôrça promotora da difusão. Glasstone, Laidler e Eyring ¹⁶ apresentaram êste trabalho em 1941. A. G. Guy ¹⁷, em um artigo recente, equaciona perfeitamente a teoria. De qualquer forma, pode-se considerar a concentração ou energia de ativação, como promotores da difusão, pois a diferença de resultados parece pequena.

c) Variação de D com a Temperatura — Numa dada concentração, o coeficiente de difusão D varia com a temperatura, segundo a equação de Arrhenius:

$$D = A \cdot e^{-Q/RT}$$

A :=Constante (fator freqüência)

e = Base log. nep. = 2,718

Q = Energia de Ativação

R =Constante dos Gases Perfeitos

T = Temperatura Absoluta



Fig. 3 — Variação de D com a concentração. Resultado de C. Wells, W. Batz e R. F. Mehl¹⁸; Trans. AIME; 188, 553, 1950.

d) Energia de Ativação — Os sistemas apresentam-se em estado de equilíbrio estável ou meta-estável à temperatura ordinária. A tendência das reações é sempre no sentido estável, mas, para que se realize esta mudança, é necessário uma energia suplementar e esta energia é o que se chama de "ativação". Assim, o átomo para passar da posição meta-estável A para B, estável, terá de vencer uma fase instável, intermediária, C, de energia mais elevada. Na figura 4, vê-se que a energia mínima deve ser



Q, que é a energia de ativação. A letra H representa diminuição total da energia, é o "calor de reação". Resumindo, pode-se dizer que a intensidade de transformação de um sistema particular depende da amplitude da energia de ativação Q e, o que é importante, do número de átomos possuidores desta energia, em um dado instante.

Êste último fator fêz crer, por muito tempo, que a difusão dependesse da concentração, uma vez que, quanto maior o número de átomos, em uma dada região, maior o número de choques e, portanto, flutuações rápidas de energia, excepcionalmente elevadas, que permitiriam aos átomos vencer as barreiras. Estas flutuações são chamadas "flutuações térmicas". Em um mesmo cristal, elas se acumulam em certos pontos e, durante um período de tempo muito pequeno, êstes átomos são dotados de vibrações superiores à média e muito violentas. Sob o ponto de vista termodinâmico, a difusão não é proporcional à concentração, mas sim a uma "atividade", que difere da primeira por um coeficiente numérico.

Vê-se, como razoável, a hipótese de ser a migração intergranular diferente e bem maior que a intragranular, pois um átomo no interior de um reticulado cristalino tem o máximo de átomos vizinhos e, portanto, maiores forças inter-atômicas a sujeitá-lo, mas, quando êle se localiza nos contôrnos de um grão, a desorganização da estrutura cristalina resulta em decréscimo no número de átomos vizinhos e nas forças inter-atômicas.

É aceito que os contornos dos grãos são locais de distorsão dos parâmetros, comparável àquelas distorsões produzidas dentro dos cristais pela deformação a frio. Conseqüentemente, um átomo neste local tem mais alta mobilidade que um similar no interior do cristal e sua movimentação requer uma menor energia de ativação. O mesmo raciocínio pode-se fazer de um átomo na superfície cristalina, em relação a um situado no contôrno do grão, pois a energia de ativação necessária para deslocar sôbre a superfície deve ser menor que nos contornos ou no interior do grão. Disso, deduz-se que a perda do C dá-se em grande escala na superfície e nos contornos dos grãos, o que é verificável pelas linhas de ferrita intergranulares da zona descarbonetada.

e) *Mecanismo da Difusão* — Vários são os mecanismos propostos para explicar a difusão; no presente caso, considera-se a simultaneidade de dois movimentos:

1 — Difusão dos átomos nos interstícios inter-atômicos do cristal (dif. intragranular).

2 — Movimento dos átomos nos espaços intergranulares (dif. intergranular). Estes deslocamentos são os que correspondem à migração de átomos de carbono através do reticulado cristalino do ferro. A figura 5, representa, esquemàticamente, êste movimento.

Esta mudança de posição, dentro do reticulado, só é possível para átomos bem menores que os parâmetros da rêde cristalina. Na difusão através do ferro, sòmente o C, O, H, N e B possuem raio atômico relativamente pequeno e, portanto, possibilidade de difundirem-se intersticialmente. Para comparação, citam-se os valores dos átomos de C, O e Fe, que são os que mais interessam neste trabalho.



Fig. 5 Difusão intra-granular (intersticial) e intergranular.

Característica	Fe	С	0
Número atômico	26	6	8
Raio atômico (Â)	1,28n	0,77	0,60
Densidade (g/cm ³)	7,87	2,22	_
Pêso atômico	55,85	12,011	16,000
Cristalização	ССС	CFC	С

O reticulado cristadino do ferro varia com a temperatura; acima de 910°C, para o ferro puro, têm-se a austenita (Fe γ) e abaixo a ferrita (Fe α). Além dessa mudança do reticulado, têm-se a variação dos parâmetros com a temperatura e com o teor de C.



Fig. 6 — Reticulado cristalino do ferro.

Característica	Fe a	Fe γ
Rêde cristalina	CCC	CFC 。
Parâmetro cristalino	2,85 — 2,90 A	3,65 — 3,70 A
Número de átomos	9	14
Prop. magnéticas	magnética	não-magnética
Solubilidade máx. do C:		
em pêso (%)	0,04] 723°C	1,7
em átomos (%)	0,17 ∫ 125 €	8,73 ∫ 1.150 €
densidade	7,8	2,7

As características dêstes dois tipos são:

No sistema cúbico de face centrada, a posição mais provável admite um átomo de 0,41 Å em seu reticulado. As posições de inserção do C neste sistema são os meios das arestas (ou o centro) da malha elementar. Nesta posição de inserção, dita octaédrica, tem, em efeito, para o empilhamento de esferas de raio R, um furo octaédrico que pode conter uma esfera de raio 0,41 R. O C possui um raio em tôrno de 0,77 Å. Isto indica que o Fe γ terá o seu reticulado ligeiramente deformado, limitando a solubilidade do C da austenita, a qual é máxima em tôrno de 2,06 a 1.150°C. Na ferrita (cúbico centrado), as posições de inserção do C são tetraédricas. O desenho (fig. 7)

mostra esta posição sôbre uma face de cubo elementar. O furo tetraédrico pode conter, em um empilhamento de esferas R em contacto, uma esfera de 0,29 R.



Fig. 7 — Na ferrita (cúbico centrado) as posições de inserção do C são tetraédricas.

Vê-se, então, que a inserção do C é mais fácil numa rêde CFC e, portanto, mais compacto, o que explica a solubilidade maior do carbono na austenita que na ferrita. Resumindo, na austenita (Fe γ) o C é solúvel e há difusão, na ferrita (Fe α) não sucede o mesmo, uma vez que as distâncias do seu reticulado poderão comportar sòmente um átomo de raio bem menor a não ser que haja uma enorme deformação em seu reticulado. Daí a difusão do C na ferrita ser de algumas centenas de vêzes mais rápida que na austenita, pois, segundo Luiz C. Corrêa da Silva¹⁹, os mesmos fatôres que impedem a solubilidade (acomodação) de um átomo de outro elemento, no seu reticulado, parecem favorecer a sua mobilidade.

2. RELATO DO TRABALHO

Para maior clareza na esplanação do trabalho, êle será dividido nas seguintes partes:

- PARTE I Estudo micrográfico dos trilhos descarbonetação, comentários, resumo e anotações.
- PARTE II Experiências Estudo da descarbonetação, grão, tempo, temperatura e ensaios mecânicos.
- PARTE III Influência do vapor d'água na atmosfera do forno.

PARTE I

1.1. ESTUDO MICROGRÁFICO DOS TRILHOS

No exame micrográfico visam-se examinar, segundo as nornormas ASTM, os constituintes e a estrutura de um aço. a) *Corpo de prova* — Retirou-se da superfície do boleto (fig. 8), por ser esta zona onde a descarbonetação tem maior influência sôbre a vida útil de um trilho.

b) *Microestrutura* — Geralmente, a microestrutura dos trilhos é constituída de grãos de perlita ou sorbita-perlita. É co-



Fig. 8 — Localização do corpo de prova (CP) citado.

mum a presença de rêde de ferrita completa ou interrompida, dependendo isto da quantidade de carbono e manganês e da velocidade de esfriamento. Para trilhos com teor de carbono baixo (0,45% a 0,60% C) a rêde é completa, porém fina. Para trilhos de teor mais elevado, esta se torna intermitente e na composição próxima ao eutetóide desaparece completamente, dando lugar sòmente à perlita ou sorbita. Muitas vêzes a rêde de ferrita se apresenta com tendência a Widmannstätten, devida em parte à alta temperatura final de laminação que se tem em prática na laminação de trilhos.

Na figura 9 pode-se observar as microestruturas de um aço para trilho de baixo e alto carbono, com sua rêde típica de ferrita para o primeiro caso, e as lamelas de perlita, dificilmente perceptíveis, no segundo (sorbita fina).



Fig. 9 — Microfotografias de estruturas de trilho de baixo e de alto teor de carbono. Ataque com nital; 100 \times .

c) Descarbonetação — É perfeitamente visível em um corpo de prova bem atacado. Dá-se no limite metal-ar, a altas temperaturas, pela oxidação do carbono. Quando esta perda é intensa, conforme se disse na introdução, a zona de descarbonetação visível apresenta uma faixa inteiramente ou quase inteiramente ferrítica e outra com rêde de ferrita envolvendo os grãos de perlita, mas que tende a desaparecer à medida que se afasta da superfície. Na primeira zona tem-se ausência total ou quase total de carbono e a presença freqüente dos óxidos. Na segunda, o teor dêste elemento é menor que no núcleo da peça e a ferrita mostra freqüente tendência a Widmannstätten.

No estudo da variação de dureza em uma secção do trilho, notaram-se diferenças entre a superfície e a sub-superfície. Esta variação de dureza nas diferentes camadas é conseqüência, de uma parte, da descarbonetação e é tanto mais intensa quanto maior a perda de carbono e, de outra, da segregação natural em uma secção de trilho. Na figura 10, relaciona-se descarbonetação com a dureza na superfície e a 7, 15 e 25 mm de profundidade. Note-se que a segregação e a descarbonetação agem em um só sentido. Uma segrega o carbono para o interior e a outra retira-o para a atmosfera, mas ambas empobrecem a superfície. Vê-se na figura, que para as partes mais distantes da superfície, a dureza não varia muito, mas sempre existe uma diminuição, o que indica que não se pode medir a descarbonetação apenas pelas linhas de ferrita. Segundo o gráfico, para uma descarbonetação qualquer na superfície, a 25 mm de profundidade sua influência ainda se faz sentir.



Fig. 10 — Relação da dureza com a descarbonetação visível, em pontos situados a diferentes distâncias da superfície descarbonetada.

No presente estudo elaborou-se uma tabela de descarbonetação visível no aço. A foto correspondente ao número 0 refere-se a um aço considerado pràticamente livre de descarbonetação, apesar de uma leve perda superficial de car-

bono, a qual se aceita como natural em qualquer aço aquecido a alta temperatura. Progressivamente, a descarbonetação vai aumentando até a foto 5, onde atinge 1,2 mm a faixa de perda visível de carbono. Esta padronização é só para aço-carbono com teor acima de 0,50% de C.

1.2. Comentários — Os fatôres que mais influem nas propriedades de um trilho são dois: descarbonetação e segregação. Êstes dois fatôres atuam sôbre a vida útil de um trilho, alterando-a, e um dêles, a descarbonetação, além do amolecimento da superfície e alteração das propriedades mecânicas, propicia o aparecimento de outras microestruturas ou constituintes (Widmannstätten, grãos colunares, óxidos, etc.) que, em conjunto favorecem o desgaste do boleto. O outro fator, a segregação (natural do lingote) não só desuniformiza a composição química, como cria uma zona de propriedades físicas em desacôrdo com o resto da estrutura do trilho, propiciando o aparecimento de lugares frágeis. Citam-se, a seguir, os efeitos da:

- a) diminuição da dureza;
- b) perda de carbono.

Cita-se o aparecimento de:

- a) grãos colunares;
- b) textura Widmannstätten;
- c) óxidos;
- d) corrosão (acelerada).

a) Diminuição da dureza superficial — A dureza é proporcional ao teor de carbono. Quando a perda dêste elemento é elevada, a estrutura original pode desaparecer em função de uma nova. Considerando como sorbítica a estrutura original da peça, é a seguinte a relação entre as propriedades da sorbita e da ferrita resultante da descarbonetação.

_	Ferrita	Sorbita
Resistência à tração	28-32 kg/mm ²	88-140 kg/mm ²
Dureza Brinell	90	250-400
Alongamento	35%	10-20%

A ferrita sendo um material mole sofre amassamento, quando submetida a pressões, o que resulta em uma estrutura encruada e, portanto, frágil, permitindo um desgaste fácil do boleto. Antes de mais nada, deve-se levar em consideração que os trilhos são vigas apoiadas em vários pontos, sujeitos a uma carga móvel que, além do atrito, provoca uma flexão em ambos os sentidos e a conseqüente fissuração ou desprendimento de lascas da superfície.

Alguns testes, segundo diversos autores ^{1, 2, 3}, mostram uma redução do limite de resistência, devido à descabornetação, de 20% a 77% para aços de resistência à tração na faixa de 6 a 15 toneladas por cm².

Igualmente foi observado um fracasso⁴ nas mesmas proporções, no teste de dobramento e torsão, conseqüências dos efeitos combinados da descarbonetação e das irregularidades superficiais, tais como, fissuras, marcas, etc., surgidas durante o aquecimento. Mc Dowell⁵ observou os efeitos da descarbonetação quando comparou à resistência a fadiga de chapas feitas de aço acalmado, semi-acalmado e efervescente de mesma resistência à tração e composição. A chapa efervescente, após a descarbonetação, era 26% mais fraca que a acalmada. A semi-acalmada (menos descarbonetada) era 16% mais fraca do que o aço acalmado. Hankins e Ford⁸ investigaram a influência da descarbonetação na resistência à fadiga em aços para mola (Si-Mn e Cr-V) encontrando que o limite de endurecimento era consideràvelmente reduzido (o que sucede a qualquer aço).

Segundo E. P. Polushkin⁹, o aquecimento do aço manganês austenítico pode causar uma descarbonetação superficial e perda de manganês, o que resulta na estrutura, não ser uniforme martensítica e trincas podem ocorrer durante o processo de deformação do metal. Segundo o mesmo autor, a "pele de laranja", nas folhas para estampagem profunda é conseqüência também da descarbonetação. Num ponto, a maioria dos autores está de acôrdo: os aços mais resistentes apresentam uma maior redução de resistência devida à descarbonetação ^{6, 7}.

b) Diminuição do carbono total — A perda do carbono superficial provoca a difusão dêste elemento das zonas contínuas e de maior concentração para a superfície. Esta perda não pode ser medida apenas pela profundidade de penetração da ferrita (descarbonetação visível), pois há uma redução média de carbono, acentuadamente, nas camadas subseqüentes ao término das linhas de ferrita. Com um estudo minucioso da perda de pêso, determina-se a perda total do C em uma peça. Mas, para se chegar a um resultado verdadeiro, a perda de pêso deve ser devida únicamente à saída de carbono, isto é, a peça não pode apresentar vestígios de óxidos em sua superfície, após o tratamento.

Na presente experiência utilizou-se, além do tempo mínimo, uma atmosfera extremamente descarbonetada (H úmido) em um recipiente fechado e com pressão positiva. Os resultados (fig. 11) apresentam, para uma descarbonetação visível de 0,55 mm, uma perda de 10% de carbono em solução na amostra. Deve-se reconhecer que êstes dados só tem valor para uma amostra de mesma superfície e de mesma composição. Uma superfície maior significa maior área de contacto com a atmosfera e, portanto, de perda, assim como, maior volume ou percentagem de carbono significa maior disponibilidade dêste elemento. Com êste ensaio procurou-se apenas relacionar a descarbonetação metalográfica (descarbonetação visível) e a perda real de C para um corpo de prova de dimensões e composição química fixas. Mas, em vista do pequeno número de ensaios efetuados, os valores apresentados no gráfico deverão ser considerados apenas indicativos.



Fig. 11 — Relação entre a descarbonetação medida por método metalográfico e a perda percentual de C, medida pela perda de pêso da amostra.

Corpo de prova: Cilindro de 15 mm de diâmetro e 70 mm de altura.

Superficie especular.

Composição: 0,80% C (trilho 57).

Temperatura: 1.000°C.

Tempo: 20, 30, 50, 60, 70 e 90 minutos.

Atmosfera: H úmido.

c) *Grãos colunares* — Um interessante fenômeno, resultante da descarbonetação, é o aparecimento de grãos grandes e colunares de ferrita na faixa descarbonetada. Observou-se que, quanto maior a temperatura do forno e mais intensa a descarbonetação, maiores são os grãos e mais acentuado o seu contôr-

no colunar junto à superfície. Êstes grãos parecem crescer influenciados pela difusão contra-corrente de átomos em direção ao crescimento e do fluxo de temperatura 9, 13. Austin 10 atribuiu a pressão osmótica do metano formado durante a reação de descarbonetação. Éle supôs que êste hidrocarboneto gasoso se encontre em solução no ferro, no limite entre a camada descarbonetada e o centro da peca. Em acos ricos em carbono. esta pressão osmótica pode ser suficiente para agir sôbre as forcas normais de recristalização e favorecer uma disposição em coluna, correspondente às vias de difusão do metano em direcão ao exterior. Esta teoria não corresponde mais à concepção moderna do fenômeno. Robert F. Mehl 11 afirma: "a difusão de um metal em outro, quando sòmente acompanhado da formação de uma nova fase, conduz a formação de grãos colunares". Segundo Green¹², no estudo da descarbonetação da austenita, entre A₁ e A₂: "o primeiro núcleo da nova fase formada na superfície, cresce para o interior, pela absorção progressiva dos cristais subjacentes da fase original".

Esta disposição de grão dá origem a verdadeiros canais paralelos, partindo da superfície, que facilita a entrada de gases e conseqüentemente, reações químicas na sub-superfície, alterando profundamente as propriedades exigidas a uma superfície de um trilho. Para chapas sujeitas a um embutimento profundo, a perniciosidade dêsses grãos deve ser então muito maior, principalmente por ter-se notado, muitas vêzes, a presença de cementita livre envolvendo os grãos.

A mudança nos contornos dos grãos envolve precipitações de impurezas sólidas ou a deteriorização dos contactos intergranulares. Neste caso, uma penetração de oxigênio e a conseqüente formação de óxidos é sempre constatado e nenhum tratamento posterior a fará desaparecer. Também não se deve esquecer que as impurezas precipitadas podem dar origem a um acelerador (catalizador) da corrosão na temperatura ambiente.

Experiências provam que, principalmente para aços de alto e médio carbono, a ductilidade e a tenacidade são enormemente reduzidas pelo crescimento do grão e que, quanto maior a dureza do aço (devido à composição química) mais a mesma será afetada.

d) *Textura Widmannstätten* — Sempre associada à descarbonetação, tem-se a presença da textura Widmannstätten. Êste tipo de textura é caracterizado pelo arranjo da ferrita, segundo plano cristalográfico de cada grão. Da perda de carbono superficial, resulta uma faixa pobre dêste elemento e, conseqüentemente, predisposta ao desenvolvimento da textura Windmannstätten, que tem o seu campo "optimus" em tôrno de 0,25% de carbono. Três condições são requeridas para a presença desta textura no aço: uma velocidade de esfriamento nem excessivamente lenta nem excessivamente rápida, um teor de carbono relativamente baixo, e grãos grandes ³⁴.

Os efeitos desta textura podem ser resumidos em: baixa resistência ao impacto e à fadiga reduzida tenacidade e ductilidade. Resulta, portanto, que são as propriedades mais necessárias a um trilho, as que são mais afetadas.

Oxidação do ferro — Simultâneamente com a descare) bonetação, tem-se a formação da carepa. Esta oxidação dá-se tanto na superfície como nos contornos dos grãos superficiais e sub-superficiais e no interior dos mesmos. Pensa-se que o oxigênio é absorvido pela superfície metálica a altas temperaturas, penetrando a seguir pelo reticulado cristalino e, principalmente, por entre os contornos dos grãos. A absorção e difusão do oxigênio no estado molecular é difícil, senão impossível, devido à exiguidade dos espaços da rêde cristalina do ferro, em relação ao volume ocupado pela molécula de oxigênio. Penetrando intergranularmente, o oxigênio reage com o C e o Fe, descarbonetando e formando colares de óxidos nos espaços intergranulares, em quantidade que parece muito superior à dos óxidos provenientes da difusão, através do reticulado cristalino do ferro. Esta penetração dá-se, em maior escala, em temperaturas elevadas, enquanto que, através do reticulado cristalino de 600°C e 900°C, é máxima (0,03%, fig. 12).



Elevando-se ou abaixando-se a temperatura (diag. Fe-O), a solubilidade cessa e então o oxigênio precipita, formando pequenos núcleos de óxidos dentro do grão. Moreau ¹⁴ afirma em seu trabalho, que os dois fenômenos de precipitação dentro e entre os grãos ocorre ao mesmo tempo.



Fig. 13 — Colares de óxidos; ataque com nital; 100 \times .

Observando-se, com mais atenção os óxidos, no interior dos grãos ferríticos da foto (fig. 13), nota-se que estão mais ou menos alinhados como que indicando antigos contornos de grãos. Isto é fàcilmente explicado, pois com uma temperatura elevada e tempo prolongado, os grãos tendem a crescer e como os pontos de óxidos formados nos contornos não podem se difundir devido ao seu volume, são absorvidos e passam para o interior, conservando vestígios do contôrno primitivo. Para maiores esclarecimentos, a foto A é a repetição da foto B, sòmente que os óxidos estão unidos por uma linha para melhor destacar os primitivos contornos.

Êstes óxidos, quando observados ao microscópio, parecem ser de silício²³, o que é provável uma vez que o Si possui maior afinidade com o oxigênio que o Fe.

f) *Corrosão* — A corrosão tem seus efeitos acrescidos pela descarbonetação. Grãos grosseiros, diferenças locais na composição química, precipitações intra e intergranulares, superfície áspera, oxidação intergranular, pequenas trincas e fissuras facilitam o desenvolvimento da corrosão.

A figura 14, representa o desenvolvimento da corrosão em uma série de chapas, com diferentes graus de descarbonetação, expostas durante 61 dias à corrosão atmosférica na Estação Experimental do Departamento de Pesquisas da C. S. N., situada à margem do Rio Paraíba, em Volta Redonda.



Fig. 14 — Relação entre a corrosão e a descarbonetação.

1.3. Resumo — Resumindo, pode-se dizer, quando se fala de trilhos descarbonetados, que a camada de óxidos superficiais se apoia sôbre uma camada mole de ferrita (com esparsas incrustações de cementita) e esta se assenta sôbre uma frágil textura Widmannstätten, a qual por sua vez está em contacto com uma estrutura perlítica, pobre em carbono, cujo teor vai gradativamente aumentando, à medida que se afasta da superfície para o núcleo do trilho (fig. 15).



Fig. 15 — Diferentes camadas encontradas numa superfície descarbonetada.

PARTE II

Experiências e Estudo da Descarbonetação

Nas experiências em laboratório, procurou-se reproduzir a descarbonetação em condições controladas. O tempo, a temperatura e o tipo de aço são fatôres de máxima importância. A atmosfera, no que tange à umidade, é estudada em capítulo à parte e será a quarta variável a ser considerada. Procurou-se, de um modo geral, e tanto quanto possível, conhecer a perda de carbono, bem como estudar as suas leis e mecanismos. Para isso, dedicou-se especial atenção à difusão.

Experiências a baixa temperatura, até 900°C para tratamento térmico é muito comum, mas, para temperatura elevada são raras. Como o presente trabalho visa a descarbonetação em trilhos, é justamente a temperatura alta que mais interessa, razão pela qual escolheu-se a faixa de 900°C a 1.300°C para o estudo.

Nunca se deve esquecer que o trilho é considerado como produto acabado logo após a laminação, isto é, êle estará pronto para o uso logo após o esfriamento e não sofrerá, geralmente, nenhum tratamento posterior visando melhorar suas propriedades.

2.1. Descarbonetação — É a perda de carbono da superfície de uma liga Fe-C, resultante de um aquecimento em um meio que reage com o carbono, provocando, portanto, a saída dêste elemento e a conseqüente modificação da composição original. Jomíny ^{o2} estudou a influência de diversos gases, a diferentes temperaturas, sôbre um aço de 0,80% de C e encontrou, como reações de descarbonetação, as seguintes:

 $\begin{array}{cccc} C_{Fe} \ + \ CO_{2} \ \rightleftharpoons \ 2CO \\ \\ C_{Fe} \ + \ 2H_{2} \ \rightleftharpoons \ CH_{4} \\ \\ C_{e} \ + \ H_{2}O \ \rightleftharpoons \ H_{2} \ + \ CO \end{array}$

Dois são os caminhos seguidos pelos átomos de carbono ao difundirem-se: um diretamente para a superfície, terminando por combinar-se, e outro indo ter aos limites dos grãos e daí, intergranularmente, atingir a superfície.

Como ilustração mostra-se a descarbonetação em um mesmo material, vista numa secção transversal, e em uma longitudinal ao sentido de laminação (fig. 16). Na amostra descarbonetada, segundo uma secção longitudinal de laminação, vê-se

que a saída de C dá-se intersticialmente para os contornos dos grãos e daí intergranularmente para a superfície. Já na descarbonetação transversal, há, por assim dizer, "corredores" de saída de C. Isto porque o material laminado ou forjado, apesar de recozido, conserva certo alinhamento dos grãos, e é através dêstes espaços alinhados que o C escapa com maior facilidade. Daí, a descarbonetação em uma secção transversal ser mais profunda, porém, menos compacta.



Fig. 16 — Esquema de superfícies descarbonetadas, segundo superfícies longitudinal e transversal.

a) Difusão nos contornos dos grãos — Na descarbonetação não se tem dúvida que a perda de carbono começa nos contornos intergranulares, principalmente, por serem locais de distorsão e, portanto, com um mais alto coeficiente de difusão. É verificável que, quando a perda de C é intensa em um espaço de tempo curto (atmosfera extremamente ativa), além da descarbonetação intergranular, há uma migração do carbono segundo planos cristalográficos do grão para a periferia.

Pode-se pensar que o coeficiente de difusão é maior em certas direções cristalográficas que em outras. Segundo A. H. Cottrell³³, o bismuto é o exemplo de um metal para o qual a difusão tem uma propriedade anisotrópica: o coeficiente perpendicular ao eixo rombohédrico é 10⁶ vêzes superior àquele paralelo ao eixo. Uma observação atenta de uma superfície descarbonetada em uma atmosfera de H úmido (fig. 17) nos mostra, da superfície para o interior da peça, primeiramente os grãos completamente desprovidos de carbono, a seguir, os grãos com cunhas de ferrita, segundo plano cristalográfico e, por fim, a rêde de ferrita.



Fig. 17 — Superficie descarbonetada em uma atmosfera de H úmido; ataque com nital; 200 \times .

Diversos autores, estudando a influência do grão na difusão, chegaram a resultados, algumas vêzes opostos. É interessante citá-los: Dushman, Koller e Clausing²¹ demonstraram que o índice de difusão do Th em W depende do tamanho do grão. Van Liempt²² observou que a difusão do Mo em W é 10 vêzes mais rápido em um agregado de cristais de 20 μ de diâmetro que em um simples grão. Zwuikker encontrou para o C no W uma velocidade 4 vêzes maior de difusão nos grãos finos que em um simples grão.

Em contraposição, outros autores (Elam²⁵, Rhines e Wells²⁴) apresentaram trabalho em que a penetração do Zn no Cu, C no Fe γ e N no Fe α não apresentam nenhuma preferência pela penetração nos contornos dos grãos. C. Wells e R. Mehl²⁶, mostram em seus trabalhos que uma mudança no tamanho do grão de menos de um grão por mm² para mais de 2.000 grãos por mm² não tem nenhum apreciável efeito sôbre o índice de difusão do carbono no Fe γ ; Rowland e Upthegrove²⁸ encontraram que nos aços de grão grosseiro, aquecido entre A₁ e A₃, descarbonetam mais ràpidamente que em aços de grãos finos. Interessante raciocínio fêz Langmuir²⁷ no estudo da difusão do Th no W, no qual achou que o Th ao atingir o contôrno do grão sofre uma aceleração de 100 vêzes, que finaliza quando o átomo atinge a superfície.

b) Influência do tempo e da temperatura no processo de descarbonetação — Para esta parte experimental, foram preparados corpos de prova retirados de diversas corridas para trilhos, sempre de mesmas dimensões e composição química bem definidas, para cada tipo de amostra (fig. 18). Usaram-se fornos de laboratório, aquecidos por resistência elétrica e controlados por reostatos. Termopares Cromel-Alumel ou Platina-Platina Rhodium, colocados logo acima do CP, indicavam a temperatura.



Fig. 18 — Corpo de prova do boleto de trilho.

b.1. *Temperatura* — Na figura 19, resultado de inúmeras experiências, é demonstrado o efeito de diversas temperaturas sôbre duas amostras de teores diferentes de carbono, mas aquecidas durante o tempo constante de uma hora e mesma atmosfera.



Fig. 19 — Variação da descarbonetação com a temperatura.

Como se pode ver (fig. 19, tabela I), a descarbonetação é proporcional à variação de temperatura e mais ainda a amostra de menor teor de carbono apresenta descarbonetação visível

mais profunda (aproximadamente o dôbro, para os presentes teores). Acredita-se que esta diferença reside na menos intensa reposição do elemento que se perde, em razão do menor teor dêste elemento presente num tipo de amostra (0,45% de C).

Temperatura		Teor de Carbono							
°C		0,7	5%	0,45%					
900	0,20	0,17	0,19	0,18	0,50	0,45	0,40		
950	0,43	0,46	0,40	0,30	0,85	0,79	0,80		
1.000	0,63	0,53	0,56	0,57	1,40	1,24	1,20		
1.050	0,93	0,81	0,86	0,75	1,60	1,47	1,43		
1.100	1,10	0,90	0,95	1,15	2,00	2,07	1,90		
1.150	1,10	1,10	1,20	1,10	2,50	2,50	2,37		
1.200	1,40	1,20	1,43	1,50	2,60	2,80	2,80		
1.250	1,80	1,60	1,90	1,70	3,20	2,60	3,00		
1.300	1,97	2,17	2,20	2,00	4,40	4,07	4,27		

TABELA I

b.2. *Tempo* — A descarbonetação aumenta com o tempo de permanência da amostra dentro do forno. Éste aumento, gràficamente falando, não chega a ser uma reta, devido a outro fator que surge, além do percurso cada vez maior que o átomo de carbono ter de percorrer até atingir a superfície, ou seja, a compacta formação de óxidos, que em parte protege a superfície de contacto direto com a atmosfera. Se a reação de descarbonetação se dá na superfície do óxido com a atmosfera, o carbono em solução no aço deve atravessar essa camada de óxido e esta difusão será bem menos lenta que a difusão através do ferro. Se a descarbonetação se produz no limite metal-óxidos, pela reação entre óxido e o carbono em solução no ferro, a difusão do óxido de carbono formado só se dará, devido ao seu volume, através de fissuras da camada de óxidos, o que igualmente reduz a intensidade da reação de descarbonetação ¹³.

O gráfico, variação da descarbonetação com o tempo, é o resulatdo de 150 ensaios efetuados a 950°C, 1.100°C e 1.250°C, durante tempo variado (1 a 9 horas) (tabelas II e III, fig. 20). Como se pode notar, também neste caso, o aço pobre em car-

bono apresenta descarbonetação visível mais intensa. W. A. Pennington³¹ obteve, também, maior descarbonetação para aços de menor teor, para o qual êle indicou a temperatura de 790°C como a temperatura de mais intensa perda de corbono.



Fig. 20 — Variação da descarbonetação com o tempo.

As curvas apresentadas, absolutamente não são tão simples como parecem. Dificilmente serão perfeitamente idênticas com uma curva obtida em uma atmosfera mais ou menos ativa ou em aços de composição um pouco diferente. Bramley ²⁹, quando estudou a cementação e a descarbonetação, obteve diferentes curvas para aços tratados com CO, H úmido, N úmido, misturas de CO e CO₂. Segundo Wells e Mehl ²⁶, a intensidade de difusão aumenta de 80% com o aumento do teor de C de 0,1% a 1,0%; êste acréscimo é aproximadamente independente da temperatura. As reações na superfície podem em muitos casos, segundo os mesmos autores, ser as controladoras do fenômeno, antes que a própria difusão. Além disso, outros elementos formam compostos (SiO₂, Al₂O₃, etc.) que devem também alterar o ritmo das reações, principalmente na descarbonetação.

Quer-se dizer que, além das reações do C na superfície, deve-se levar em consideração os efeitos dos elementos pertencentes ao aço e mais ainda, os que aparecem durante o processo

	Trilho 0,75% C — Temperatura										
Tempo		1.25	50°C			1.1	00°C			950°C	
1 hora	1,47	1,70	1,80	1,60	0,78	0,84	0,80	1,10	0,34	0,20	0,20
2 horas	1,90	2,33	2,22	2,00	1,13	1,33	1,40	1,40	0,52	0,50	0,42
3 horas	2,50	3,33	3,13	2,70	1,58	1,60	1,60	1,76	0,80	0,60	. 0,60
5 horas	3,30	4,33	3,70	3,27	2,03	2,13	2,00	1,90	1,00	0,90	0,70
7 horas	5,00	4,60	4,30	3,80	2,23	2,40	2,30	2,50	1,26	1,00	0,86
9 horas	5,30	5,70	5,10	4,87	2,60	3,00	2,70	2,40	1,40	1,20	1,03

TABELAS	II E	III
---------	------	-----

			TR	пгно 0,55	% C —	- Темре	RATURA				
Tempo		1.25	0°C			1.10)0°C			950°C	
1 hora	3,00	2,20	2,20	2,20	1,39	1,50	1,50	1,50	0,45	0,50	0,50
2 horas	3,90	2,60	2,90	3,20	1,80	2,20	1,80	1,70	0,70	0,80	0,85
3 horas	4,70	3,30	3,60	3,60	2,60	2,60	2,08	2,30	0,90	1,30	1,20
5 horas	5,30	4,00	4,40	4,20	3,20	3,30	2,80	2,60	1,20	1,40	1,40
7 horas	5,40	4,30	5,00	5,40	3,30	3,60	3,40	2,80	1,50	1,70	1,70
9 horas	6,00	5,00	5,40	6,00	3,30	4,00	3,60	3,40	1,70	1,90	1,80

NOTA: Cada dado representa a média de 3 leituras.

de descarbonetação, principalmente pela ação do O e N. Mas, em contraposição, Wells e Mehl²⁶ afirmam que as impurezas em geral, em um aço, não influem ou influem muito pouco na difusão. Segundo êstes mesmos autores, o Mn e o Ni, acima de 20%, aumentam o índice de difusão, mas êste acréscimo é inapreciável para quantidades dêstes elementos ordinàriamente presentes na operação de descarbonetação. Segundo Bramley 29, 0,2% de S abaixa o índice de difusão apreciàvelmente, o P e o O atuam levemente e o N pràticamente não tem efeito. Tammann e Schonert afirmam que as impurezas afetam o índice de difusão do C acentuadamente. Êles também afirmam que o Mn e o Ni até 10% aumentam levemente e, de 10% a 20% decresce levemente a profundidade de penetração do carbono na cementação. Houdremont e Schrader apresentam o Cr, Mo e W como diminuidores do índice de difusão do C, o Al e Si de efeito incerto e o Ni. Co e Cu ativando a difusão. Por outro lado alguns elementos inibidores da difusão do C, como o Mo, podem ser agentes aceleradores da oxidação do Fe a altas temperaturas, segundo Brasumas e Grant³¹.

Nenhuma relação foi encontrada entre a descarbonetação e os elementos Ni, Cr, Mn, Si, W, Mo, V, Sn e Cu, entre 700°C e 1.000°C, afirma E. P. Polushkin ⁹. Aços Mo-V, Ti-Co, Mo-Co, alto carbono e alto cromo, tem considerável tendência para descarbonetar e devem, ao ser aquecidos, protegidos (ASM, Metals Handbook, 1948). Segundo Pennington ³⁰, os aços com agentes desoxidantes, tais como o Si e o Al, quando dissolvidos no metal, aumentam a descarbonetação; efeito contrário apresentam o Ti, V e Bi.

As opiniões acima expostas são muito divergentes, devido, em parte, ao grande número de fatôres que influem na difusão e, principalmente na descarbonetação, serem ainda ignorados ou não bem aquilatados pelos pesquisadores. Com cuidado evitou-se generalizar as curvas acima expostas, para outros tipos de aço ou outras condições de aquecimento. Um novo estudo deve ser feito para cada caso, mas para a fabricação de trilhos, em que a composição dos aços não é extremamente variável e a atmosfera do forno de aquecimento não sofre modificações, acredita-se que os gráficos possam ser usados.

Como ilustração apresentam-se, na figura 21, as diversas profundidades atingidas pelas linhas de ferrita, para um aço de 0,75% de C, aquecido durante 1, 3 e 7 horas a 1.100° C. Nota-se que a descarbonetação visível é de 0,8, 1,6 e 2,4 mm respectivamente.

Na figura 22, com fim comparativo, colocaram-se as microfotografias dos corpos de prova com maior e menor teor de C (0,45% e 0,75% de C), aquecidos de 1 a 9 horas, na temperatura de 1.250°C.



Fig. 21 — Profundidades visiveis atingidas pela descarbonetação em aço aquecido a 1.100°C durante 1, 3 e 7 horas; ataque com nital; original de 100 \times deruzido para 50 \times .

c) *Equilíbrio difusão-descarbonetação* — A difusão é regida por leis fixas, porém a descarbonetação, apesar de estar intimamente ligada com a migração do C em um aço, é de inten-



Fig. 22 — Variação da descarbonetação com o tempo e o teor de C da amostra; ataque; ataque com nital; original reduzido para $70 \times$. Em cima: aço 0,45% C, descarbonetado a 1.250°C durante 9, 7, 5, 3 e 1 hora. Em baixo: aço de 0,75% C, descarbonetado a 1.250°C durante 9, 7, 5, 3 e 1 hora.

sidade variável, mesmo quando se mantém, tanto quanto possível a composição do aço e os fatôres externos constantes. Em um estudo efetuado entre 700°C e 1.100°C, notou-se uma faixa de

temperatura em que a superfície do aço não apresentava vestígios de perda, mas, pelo contrário, um acúmulo de carbono (figs. 23 e 24). Êste fenômeno também foi anteriormente notado por W. A. Pennington ³⁰, que escreveu: "em nenhum aço testado houve descarbonetação a 845°C, mas a 790°C ou 980°C", e mais adiante, "nenhum aço cujo diagrama seja 10°C (pela adição de ligas) mais abaixo que o diagrama clássico, descarbonetará na região Fe α ". Stout e Aho ³² assinalaram um aumento de concentração de C em um aço-carbono aquecido em uma atmosfera oxidante. Segundo êsses autores, o C não poderia escapar devido à elevada oxidação do ferro e então retornaria em solução à austenita. Se a velocidade de oxidação diminuisse, a velocidade de difusão do C se aproximaria e terminaria por ultrapassar aquela de eliminação do ferro, haveria então descarbonetação.



peça, de amostras descarbonetadas entre 700°C e 860°C.

Eis os ensaios por nós efetuados: Prepararam-se discos de aço de 0,55%, 0,75% e 0,81% de carbono com cêrca de 20 cm de diâmetro por 3 cm de altura. Êstes discos foram aquecidos durante uma hora em forno elétrico, em uma temperatura 700°C, 720°C, 750°C, 800°C, 860°C, 900°C, 925°C, 950°C, 1.000°C e 1.100°C. Findo êste período de tempo, desligou-se o forno com o corpo de prova esfriando lentamente, durante 16 horas em seu interior. Após esta operação, removeram-se, cuidadosamente, os óxidos da superfície e, em seguida, retiraram-se 20 camadas superficiais sucessivas, na seguinte ordem: as 7 primeiras de 0,04 mm de espessura e as outras com 0,05, 0,10, 0,20 e 0,30 mm, até completarem uma profundidade de 3 mm de aço removido. Com esta limalha analisou-se o C, a fim de verificar a sua variação da superfície para o interior. Os resultados são apresentados com curvas (figs. 23 e 24).

Uma análise rápida dos dados, faz supor que a perda de C sofre alternâncias com a temperatura, mas isso só se sucederia se algo como uma barreira impedisse a saída dêsse elemento,



Fig. 24 — Variação do teor de C, da superfície para o centro da peça, em amostras descarbonetadas entre 900°C e 1.100°C.

pois não parece possível que a reação de descarbonetação diminuisse com a elevação da temperatura, para, em seguida, tornar a aumentar subitamente em temperaturas um pouco mais elevadas (acima de 900°C). Qualquer que seja a intensidade de difusão do interior para as camadas superficiais, sempre será inferior a destas para a atmosfera, ainda mais que a perda de C dá-se na superfície e nos contornos dos grãos, visto que a área de contacto metal-atmosfera se estende até a sub-superfície da peça através dos espaços intergranulares.

A única barreira viável, que impedisse a saída do C, seria devida à transformação da estrutura do aço com o aparecimento de uma fase, na qual a difusão do C seria diferente do resto da estrutura e esta só poderia ser formada de ferrita. Para visualizar melhor, traçou-se o diagrama de Fe-C e localizou-se a posição de 2 corpos de prova, um acima e outro abaixo de 900°C (figs. 25 e 26).

c.1. Descarbonetação acima de $910^{\circ}C$ — O corpo de prova, a esta temperatura, está inteiramente no estado austenítico, qualquer que seja a concentração do carbono. A difusão não sofre solução de continuidade, devido a presença de estruturas diferentes, e a perda de C é constante. Por hipótese, pode-se apresentar a sua localização, em relação ao diagrama Fe-C para um aço de 0,75% de C (fig. 25).

c.2. Descarbonetação entre 720°C e 900°C — A amostra (0,75% C), aquecida nesta faixa de temperatura, possui estrutura formada de 2 componentes: austenita e ferrita. Esta última é conseqüência do gradiente de concentração do carbono, que parte, pràticamente, de quase 0 (zero) da superfície, forçando assim, o lacolização da camada superfícial do CP, abaixo da linha A₃, enquanto que o resto permanece acima. A ferrita surge, então, como uma película ou envelope superfícial.

Para frisar idéia, indica-se na figura 26 a localização do CP estudado na faixa de temperatura considerada.





Fig. 25 — Amostra em relação ao diagrama Fe — C. «A», teor de C na superfície do corpo de prova; «B», idem do núcleo do corpo de prova.

Fig. 26 — Localização do corpo de prova em relação ao diagrama Fe — C.

b) Considerações — A complexidade do problema, a escassa literatura a respeito e a controvérsia nos resultados entre os diversos autores, a respeito da difusividade do C no Fe α e Fe γ à mesma temperatura, indicam que êste probrema ainda é objeto de estudo. De qualquer forma, julga-se, segundo os autores consultados, que a difusividade do C na ferrita varia de 100 a 130 vêzes à da austenita no ponto de eutetóide, mas isto não significa que o C seja transportado por difusão mais intensa na ferrita que na austenita.

A quantidade difundida é igual ao produto da difusividade pelo gradiente de concentração (1.ª lei de Fick) e no eutetóide êste gradiente é cêrca de 40 vêzes maior na austenita que na ferrita, logo, o volume de C transportado por difusão seria sòmente austenita.

Mas, se a superfície está descarbonetada, esta camada superficial, é sòmente esta, permanece abaixo de A_3 , conservando-se ferrítica e com um gradiente de concentração que tende a

diminuir com a elevação da temperatura (é máxima a 720°C), enquanto que a da austenita tende a crescer. Chega-se então, a uma temperatura em que o fluxo de carbono na ferrita, que antes era maior, igualará e por fim, ficará menor que na austenita; isto até 910°C. A partir desta temperatura, a ferrita deixará de existir. Resumindo, pode-se dizer:

- a) De 720°C a 850°C, para o aço de 0,75% C, a intensidade de transferência do C é maior na ferrita que na autenita e tem-se, então, a perda livre dêste elemento, Velocidade difusão < veloc. descarbonetação.
- b) Entre 850°C e 910°C, a massa de C transportada na ferrita tornou-se menor que na austenita. Neste caso, o C acumula-se na interfase ferrita-austenita, resultando em um aumento do C superficial e não havenlo conseqüentemente descarbonetação visível. Velocidade difusão > veloc. descarbonetação.
- c) Acima de 910°C não existe mais ferrita; o C pode novamente atingir livremente a superfície e perder-se. Velocidade difusão < veloc. desbarbonetação.



As suposições, que se vêm formulando até aqui, são exemplificadas nas duas curvas de variação do teor de C, que foram selecionadas das apresentadas nas figuras 23 e 24 por parecerem mais significativas. Estas curvas são de duas amostras de aço de mesmo teor (0,81% C), aquecidas a 800°C e 900°C, respectivamente, durante o mesmo tempo e nas mesmas condições (figs. 28 e 29). Correspondentes a estas curvas, tem-se as microfotografias batidas com 500 aumentos, a profundidades determinadas a partir da superfície. Nestas fotos, observa-se a variação da dispersão das lamelas de perlita da zona descarbonetada para o interior. No aço descarbonetado a 800°C, nota-se

o aparecimento da faixa ferrítica superficial (descarbonetação visível) e o aumento gradativo do teor de C para o centro da peça. Já no aço aquecido a 900°C, as fotos, confirmando a curva, apresentam o oposto: o C parece acumular-se de encontro a uma fina linha ferrítica.



Fig. 28 — Variação da dispersão das lamelas de perlita; 800°C.



Fig. 29 — Como na figura 28, para descarbonetação a 900°C.

e) Ensaios complementares — Procurando-se ampliar os conhecimentos do estado físico e químico de uma zona descarbonetada, foram feitos diversos exames, não descritos neste tra-

balho, tais como: dureza superficial (a); microdureza (b); microfotografias (c); e análise química (d). Os resultados obtidos com os diferentes exames foram todos, aproximadamente, correspondentes e podem ser representados em uma única figura (fig. 30). Deve-se reconhecer que nenhum dos valores achados pode ser considerado conclusivo.

A dispersão das lamelas de perlita variam dentro de um mesmo grão, acumulando-se ou escasseando-se em pontos, não mais distantes que alguns micros. Qualquer microdureza ou microfotografia nestes locais daria falsos resultados. Por sua vez, a análise química quantitativa apresenta sempre uma margem de erros, não suficientes para alterar os resultados, mas sim, para impedir uma observação precisa.

Em resumo, pode-se dizer, quanto à variação das características de um aço, da superfície para o interior, segundo os exames citados acima: (*)

- 1. Análise química do C: a) parte de zero e aumenta acentuadamente (desc. visível); b) atinge o máximo, para, a seguir, decair; c) continua a crescer levemente para o centro da peça.
- Microdureza: a) inicia com uma dureza baixa e aumen-2. ta acentuadamente; b) atinge um máximo, para, a seguir, decair; c) segue paar o interior, em forma de ondas.
- 3. Microfotografias: As amostras descarbonetadas apresentam a perlita com uma dispersão que, de um modo geral, diminuem para o interior, mas, tem-se a impressão que, após a zona intermediária, as lamelas apresentam-se um pouco mais dispersas, para, a seguir, diminuirem a dispersão em direção ao centro da peça, tornando-se mais compacta.
- 4. Dureza superficial: Apresenta uma curva idêntica à dos ensaios anteriores.



Fig. 30 — Variação da dureza, do teor de C e dispersão da perlita. «a», zona de valores ascendentes; «b», zona intermediária (corcunda); «c», zona de valores crescentes.

[&]quot;Rockwell" Hardness Tester - Model JS of "Superficial" Type. (*) (a) Leitz — Durimet. Microscópio Bausch & Lomb — 500 a $1.000 \times$. ASTM — E — 30-45. (b)

⁽c)

⁽d)

f) Ensaios mecânicos — Procurou-se relacionar o grau de descarbonetação e o limite de resistência à tração e ao choque. Para isso utilizou-se atmosfera de hidrogênio com traços de umidade, a fim de obter-se uma descarbonetação intensa em um tempo mínimo, evitando-se assim, a formação de óxidos. Devido a êstes cuidados, os corpos de prova, ao sairem do forno, apresentaram sempre uma superfície limpa e sem marcas que viessem, posteriormente, influir nos ensaios a serem efetuados.



Fig. 31 — Influência da descarbonetação sôbre o limite de resistência a tração.

Os resultados, apresentados na figura 31, indicam uma acentuada diminuição do limite de resistência à tração, proporcional à perda visível de carbono. Vê-se, que, para um simples aumen-



to na profundidade da descarbonetação de 0,3 mm, o limite de resistência à tração sofre uma queda de 10%. Revendo o gráfico da figura 20, verifica-se que bastam 30 minutos a mais dentro do forno (1.250°C, 0,75% de C), para obter-se êste aumento de 0,3 mm na descarbonetação.

A dispersão dos resultados em relação à redução de área e alongamento, não permitiu traçar uma linha, mas, pelos valores colhidos (figs. 32 e 33), nota-se um claro sentido descendente no conjunto de pontos, tanto para a redução de área quanto para o alongamento.

Igualmente para o ensaio de choque, notou-se uma grande influência do grau de descarbonetação. A figura 34, apesar da dispersão, pode dar um idéia da diminuição da resistência ao choque em relação à perda de carbono.



Fig. 34 — Descarbonetação; resistencia ao choque.

Os corpos de prova usados, apresentavam, como já se disse, uma superfície perfeitamente lisa; sem marcas e de côr azulada, conseqüência de uma leve oxidação superficial. Os resultados são extremamente severos para as qualidades exigidas em um aço, principalmente as plásticas. Mas neste tratamento só houve descarbonetação, e considera-se, agora, que em qualquer forno de uma usina em operação, os tarugos apresentam, após o reaquecimento, uma superfície crivada de óxidos, marcas, etc., como se viu no início dêste trabalho (fig. 15), então, não se tem dúvidas, as propriedades mecânicas seriam muitíssimo mais baixas. Isto, para uma superfície de trilho é importante.

PARTE III

Influência do vapor d'água na atmosfera do forno

A umidade na atmosfera de um forno é sempre uma constante, e sua intensidade variável com os dias e estações do ano. Acredita-se que antes de se estudarem os outros fatôres atuantes, deve-se conhecer a influência do vapor d'água no tratamento térmico de um aço, no que tange principalmente à descarbonetação e à formação de carepa.

$$C_{F_0} + H_2O \implies H_2 + CO$$

ou então:

$$H_2O \rightleftharpoons H_2 + O$$

conseqüentemente:

$$C_{Fe} + 4H \rightleftharpoons CH_{*} e C_{Fe} + O \rightleftharpoons CO$$

Outrossim, sabe-se que o CO, existente em um forno e tido como carburante pode reagir com o vapor d'água, mesmo quando êste existe em pequena quantidade

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

e torna-se descarbonetante, pois seus dois produtos o são, principalmente o H_2 que, em presença da umidade, vem a ser um dos agentes mais ativos.

$$C_{Fe} + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$$

 $C_e + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$

mas o CH4 também com o vapor d'água pode dar

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$$

o que resulta na formação de 3 volumes de H para 1 de vapor de água.

Estas equações, expostas com simplicidade, são suficientes para dar uma idéia da importância da presença da umidade em uma atmosfera de forno, principalmente quando se consideram as reações em cadeia, que resultam de sua presença, mesmo em traços. Também é bom lembrar que um filme de óxidos, sôbre uma peça a ser aquecida, pode ser reduzido na temperatura de tratamento, dando origem a vapor d'água e gás carbônico, que poderiam não existir antes, na atmosfera. Para qualquer gás, o vapor d'água é muito descarbonetante, especialmente quando presente em pequena quantidade. Vapor saturado sòmente (nosso caso), não é um tão ativo descarbonetante como em pequena quantidade com H ou N, afirma W. E. Jominy²⁰.

Para o presente estudo escolheu-se, após inúmeras tentativas na determinação do teor de umidade, o método gravimétrico, que consiste em fazer passar um volume dado de gás através de um desidratante apropriado, no nosso caso, o perclorato de magnésia. O aumento de pêso do tubo, contendo o absorvente, permite determinar a quantidade de vapor d'água contida no produto gasoso tratado. A seguir, procurou-se variar a umidade dentro do forno e relacioná-la com o grau de descarbonetação e oxidação do ferro obtido.

A temperatura, o tempo, o pêso, a composição e a forma da amostra foram mantidas constantes.



Fig. 35 — Relação entre o teor de umidade dentro de um forno e o grau de descarbonetação resultante.

Os resultados, representados no gráfico (fig. 35), são verdadeiros sòmente até 0,05 g de vapor. Acima dêste limite, não foi possível estabelecer qualquer correlação com a descarbonetação. Supõe-se que se tenha atingido o limite, para o presente teor de carbono na amostra. Isto é, a velocidade máxima, a qual a concentração de vapor de água na superfície do aço pode retirar o carbono está limitada pela concentração superficial do C em solução no aço.

CONCLUSÕES

a) Conforme resumo inicial, procurou-se apresentar a descarbonetação no que se refere a seus efeitos e causas. Também é interessante lembrar que, no caso dos trilhos, as principais consegüências das condições de serviço são o desgaste da superfície de trabalho e o amassamento das extremidades, devido ao golpe das rodas, ao passarem de um trilho para outro. O meio de evitar êstes inconvenientes será eliminar a descarbonetação e endurecer a superfície e as extremidades. O endurecimento poderá ser obtido pela têmpera da superfície de trabalho, logo após a operação de laminação. Mas, se a superfície já estiver descarbonetada (vide fig. 15), muito limitada será a ação da têmpera. Um meio satisfatório de obtê-lo, será pela adição de elementos ligas, inibidores da difusão do carbono pela formação de carbonetos estáveis, que impeçam a perda de C. Elementos tais como o cromo e manganês formam êstes carbonetos complexos. Um dêles, os de cromo, são estáveis e não são ràpidamente solúveis no ferro em temperaturas superiores a 900°C, o que limita a ação de uma atmosfera descarbonetante. Mas, o que é o principal, ambos aumentam a temperabilidade do aço facilitando o endurecimento pelo simples esfriamento ao ar livre, após a laminação.

b) Acredita-se que com a proteção da face do tarugo que dará origem à superfície de trabalho do trilho, ou seja, o boleto, conseguir-se-ia melhores propriedades mecânicas, acentuadamente, a dureza. Esta proteção deve começar no lingote. Notou-se que a face do lingote, ainda dentro da lingoteira, voltada para fora da carrêta que a transporta da aciaria para o pátio de estripamento apresenta-se menos descarbonetada. Notou-se que nos fornos-pocos a face do lingote menos exposta ao fôgo dos queimadores está menos sujeita a perda de carbono. Notou-se que nos fornos de reaquecimento a face superior e inferior dos tarugos são as mais descarbonetadas. Somando a todos êstes detalhes de posição de lingote e tarugos um contrôle sistemático de temperatura, tenpo e atmosfera, conseguir-se-ia o procurado: diminuir a descarbonetação e atenuar o desgaste do boleto dos trilhos.

c) Os resultados expostos através dêste trabalho mostram a complexidade do fenômeno descarbonetação, ainda pouco estudado e, portanto, pouco conhecido, principalmente a altas temperaturas. Podem ser resumidos em:

> 1. O tempo (t), de aquecimento age sôbre: a descarbonetação (aumenta com t); sôbre a oxidação do ferro (cresce com t); sôbre os grãos superficiais (apresentam-se grandes e colunares com t).

- A temperatura (T) de aquecimento age sôbre: a descarbonetação (aumenta com T); sôbre a oxidação do ferro (cresce com T); sôbre os grãos superficiais (apresentam-se grandes e colunares com T).
- Vapor d'água (V) age sôbre: a descarbonetação (aumenta com V); sôbre a oxidação do ferro (cresce com com V).
- Éstes três fatôres provocam: perda de carbono e ferro; aparecimento de textura Widmannstätten; aparecimento nos intergrãos de óxidos, precipitações e cementita livre.
- 5. Causando: transformação da estrutura original; perda de dureza; diminuição do limite de resistência à tração; menor alongamento; menor redução de área; menor resistência ao choque; marcas superficiais; predisposição à fratura e aceleração da corrosão.
- 6. A qualidade do aço determina: a espessura da camada de óxidos e a intensidade da descarbonetação.
- A posição da face em relação à descarbonetação: a) perpendicular ao sentido de laminação: penetração da descarbonetação em forma de cunhas; b) paralelo no sentido da laminação: descarbonetação em forma de camada compacta superficial.
- 8. A difusão do carbono depende da temperatura e da concentração. Dá-se da maior para a menor concentração, por deslocamento intersticial e intergranular.
- A axidação do ferro se produz a uma velocidade menor, igual ou superior à reação de descarbonetação. Depende da atmosfera, da temperatura e da composição do aço.
- 10. O grau de descarbonetação é função das velocidades relativas de perda e da reposição do carbono.
- 11. É possível determinar-se, para cada tipo de aço, uma faixa de temperatura em que a reposição é igual ou maior que a perda de carbono.
- Quebrando o gradiente de concentração do carbono da superfície (descarbonetada) ao centro da peça, encontra-se uma zona, quase imperceptível, mais rica dêste elemento. Situa-se na faixa perlítica abaixo da camada superficial.

AGRADECIMENTO

O Autor agradece à Companhia Siderúrgica Nacional por permitir a publicação dêste trabalho, e, em particular, à Chefia do Departamento de Pesquisas pelos ensinamento recebidos. Agradece ainda a todos os auxiliares pela colaboração recebida.

*

BIBLIOGRAFIA

1.	LOVE, R. J. — Properties of Metallic Surfaces — 1953, 174.
2 .	HANKINS, G. A. and BECKER, M. L. — Iron Steel Inst. — 1931.
3.	AUSTIN, C. R. — Metals and Alloys — 1931; Trans. ASM — 1934
4.	JACKSON, L. R. POCHAPSKY — Trans. ASM — 1947, 39, 45.
5.	Mc DOWELL, J. F. — Metals and Alloys — 1940, 11, 27.
6.	GILL, GOODACRE — J. Iron Steel Inst. — 1934, 130, 293 p.
7.	INGLIS and LAKE — J. Iron Steel Inst. — 1934, 130, 318 p.
8.	HAMKINS, G. A. and FORD, G. W. — J. Iron Steel Inst. — 1929.
9.	POLUSKIN, E. P. — Defects and Failures of Metals — 1956.
10.	AUSTIN, C. R. — J. Iron Steel Inst. — 1922.
11.	MEHL, R. F. — Diffusion in Solid Metals. Metals Technology, August 1936, 726, 31.
12.	GREEN, G. W. — Discussão. J. Iron Steel Inst. — 1922, 105.
13.	JENKINS, I. — Les Atmosphères Contrôlées dans le Traitement Ther- mique des Métaux — 1953 — DUNOD.
14.	MOREAU, J. — Study of Effect of Furnace Atmosphere on Billet Scaling. The Iron and Steel Inst.
15	MAUHINNEY, M. H. — Pratical Industrial Furnace Design.
16.	GLASSTONE, LAIDLER, EYRING — The Theory of Rate Processes — 1941.
17.	GUY, A. G. — Interstitial Diffusion. Trans. ASM — 1944 — vol. 44.
18.	WELLS, C.; BATZ, W. and MEHL, R. F. — Trans. AIME — 1950, 188.
19.	CORRÊA DA SILVA, L. C. — ABM, Princípios Básicos da Metalurgia — 1959 — Ponto 20.
20.	JOMINY, W. E. — Univ. of Michigan; Eng. Res. Bull n. 18 — 1931.
21.	CLAUSING, P. — Physica — 1927.
22.	Van LIEMPT, J. A. M. — Rec. Trav. Chim., 1932, 51, 114.
23.	MOREAU, J. and CAGNET, M. — Étude du Calaminage de Billettes. IRSID.
24	RHINES, F. N. — Metals Research Laboratory — C. I. T.
25.	ELAM, C. F. — J. Inst. Metals — 1930, 43, 217.
2 6.	WELLS, C. and MEHL, R. — Rate of Diffusion of Carbon in Austenite in Plain Carbon, in Nickel and in Manganese Steels. Metals Technology — 1940, 1180.
27.	LANGMUIR, I. — J. Franklin Inst. — 1934, 217, 543.
28.	ROWLAND, D. H. and UPTHEGROVE, C. — Grain Size and Its In- fluence on Surface Decaburization of Steel. Trans. ASM, vol. 24, 26,

1936.

- 29. BRAMLEY Iron and Steel Inst., 1926, 27, 28, 29
- 30. PENNINGTON, W. A. Trans. ASM 1949.
- BRASUMAS and GRANT Oxidation at High Temperatures. Trans. ASM, vol. 44 -- 1952.
- 32. STOUT, R. D. and AHO, T. Controlled Atmospheres. A. S. Metals, 1941.
- 33. CONTTREEL, A. H. Metallurgie Structurale Theorique 1955.
- KRYWICKYJ, W. e FRANÇA, M. C. Relação entre estrutura de Widmannstatten e tamanho de grão austenítico em aços semi-acalmados. ABM, vol. 18, 1962.

OUTRAS OBRAS CONSULTADAS

HOTCHKISS and WEBBER - Protective Atmospheres - 1953, Wiley.

DINSDALE, C. - The Iron and Cool Trades Review Steel Rails - 1946.

- CORREA DA SILVA, L. C. e MEHL, R. F. Interface and Marker Movements in Diffusion in Solid Solutions of Metals. Trans. AIME, vol. 191.
- DARKEN, L. S. Diffusion, Mobility and Their Interrelation through Free Energy in Binary Metallic Systems. AIME — Technical Publication n.º 2311.
- A Handbook of Lattice spacings and structures of metals and alloys.
- FAST, J.; Van BUEREN, H. G.; PHILLIBERT, J. La diffusion dans les metaux — 1956, DUNOD.

Properties of Metallic Surfaces by The Institute of Metals — 1953; LONDON.

CORREA DA SILVA, L. C. — Generalidades sôbre o fenômeno de difusão. ABM — julho de 1952.

BIRCHENALL, C. E. — Physical Metallurgy, 1959.

DARKEN, L. S. — Discussão de The Diffusion and Solubility of Carbon in Alpha Iron, by Stanley. Trans. AIME, 188, 1023.

GAZAUD, R. — La fatigue des metaux, 1959, DUNOD.