

MÉTODO DE DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE TRANSFORMAÇÃO DE FASES A PARTIR DE CURVAS DILATOMÉTRICAS¹

Antônio Adel dos Santos²
Kleiner Marques Marra³

Resumo

O método tradicionalmente usado para calcular a fração transformada a partir de curvas dilatométricas é a regra da alavanca, um método muito simples mas que tem diversas limitações. Metodologias mais complexas foram apresentadas recentemente na literatura, onde são consideradas as variações dos parâmetros de rede das fases e de suas composições químicas durante a transformação. Porém, ainda não foi feita uma comparação, ao longo de toda transformação, entre os resultados de tais métodos. Para elucidar esta questão foram realizados ensaios dilatométricos de resfriamento contínuo utilizando-se um aço de alta resistência microligado ao Nb-V-Ti. Determinações da fração volumétrica transformada foram realizadas após têmpera de corpos-de-prova em diversas temperaturas intermediárias na transformação. Tais frações volumétricas foram comparadas com as frações calculadas aplicando-se a regra da alavanca e um método baseado no enriquecimento da austenita em C. Mostrou-se que, durante a etapa da transformação para ferrita, a regra da alavanca fornece resultados mais próximos das medidas experimentais. Na etapa final da transformação, onde se forma perlita, o método que considera o enriquecimento é o mais adequado.

Palavras-chave: Transformação de fase; Resfriamento contínuo; Fração transformada.

METHOD OF DETERMINATION OF PHASE TRANSFORMATION KINETICS FROM DILATOMETRIC CURVES

Abstract

Traditionally, for extracting the transformed fraction from dilatometric curves it has been used the lever rule, which is a very simple method although with limitations. Recently, more complex methods have been presented in literature. These methods include variations of lattice parameters of the present phases with temperature and carbon content. However it has not been shown yet which method works better considering the whole course of transformation. Aiming at clarifying this question, dilatometric tests under low continuous cooling rate were carried out using a high strength steel microalloyed with Nb-V-Ti. Transformed fractions were determined from specimens quenched at several intermediate temperatures during transformation. Those transformed fractions were compared with calculated fractions using both the lever rule and a method that takes into account carbon enrichment of austenite during transformation. It was shown that the lever rule gives better approximation between calculated and measured transformed fractions while ferrite is being formed. On the other hand, the method that considers carbon enrichment works better in the final course of transformation, that is, when pearlite is being formed.

Key words: Phase transformation; Continuous cooling; Transformed fraction.

¹ Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

² Membro da ABM; Engenheiro Metalurgista, M.Sc., CQE/ASQ, Superintendência do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas; Ipatinga, MG.

³ Membro da ABM; Engenheiro Metalurgista, Dr., Superintendência do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas; Ipatinga, MG.

1 INTRODUÇÃO

O método mais simples e mais utilizado para determinar a fração transformada a partir de curvas dilatométricas é a regra da alavanca (RA),⁽¹⁻³⁾ ilustrada na Figura 1. Fazendo-se os prolongamentos dos trechos retos relativos à contração térmica da austenita e dos produtos de transformação, a fração transformada da austenita, X_A , para um determinado instante da transformação (ponto C), é dada pela proporção entre os segmentos de reta AC e AB. Também é mostrado nessa Figura o procedimento de determinação das temperaturas de início, A_{r3} , e final de transformação, A_{rf} , onde ocorre mudança de inclinação da curva.

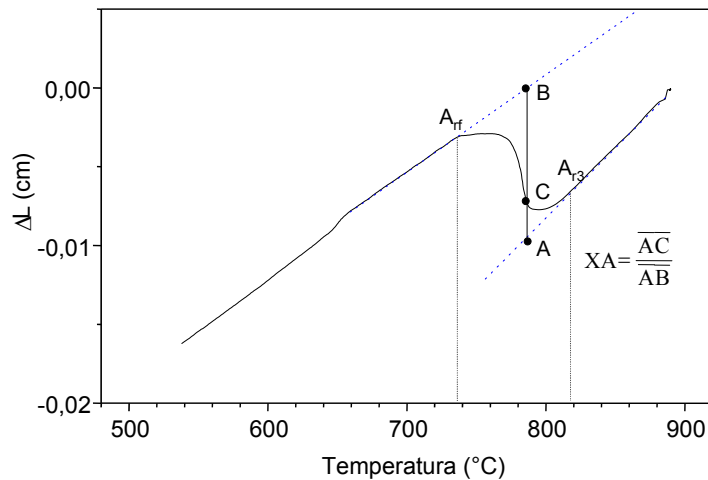


Figura 1. Regra da alavanca para cálculo da fração transformada a partir da curva dilatométrica.

A regra da alavanca é absolutamente correta quando a austenita se transforma em uma única fase, sem haver variação da sua composição química, ou seja, sem repartição de soluto. Esse seria o caso da transformação da austenita em martensita. Se a transformação ocorre com partição gerando apenas uma fase, como por exemplo a ferrita, o enriquecimento da austenita em C durante a transformação causa pequeno erro no cálculo por essa regra, de forma que ela ainda pode ser aplicada satisfatoriamente. Quando são formadas várias fases/constituintes, como ferrita, perlita e bainita, por exemplo, a regra da alavanca torna-se menos precisa.⁽⁴⁾

Mais recentemente, surgiram novas metodologias de cálculo da fração dos constituintes formados a partir das curvas dilatométricas.⁽⁴⁻⁶⁾ Todas elas, entretanto, envolvem uma formulação matemática complexa, levando à necessidade de utilização de métodos numéricos associados à rotinas computacionais. Kop et al.⁴ desenvolveram um método que permite determinar a evolução das frações formadas de ferrita e perlita, considerando-se as variações dos parâmetros de rede da ferrita e da cementita com a temperatura, e da austenita com a temperatura e com o teor de C. Gómez et al.⁽⁷⁾ aplicaram esse método para a análise de transformação de aços baixo C microligados ao Nb, durante resfriamento contínuo. Comparando-se as frações finais calculadas de ferrita e de perlita com os valores medidos, os autores concluíram que o método de Kop seria mais preciso que a regra da alavanca, a qual subestimou a fração final de perlita. No entanto, a conclusão dos autores foi baseada somente na fração final de ferrita, não tendo sido feitas comparações ao longo da transformação.

O objetivo deste trabalho, portanto, foi realizar uma análise comparativa da aplicação da regra da alavanca e do método de Kop para o cálculo da fração transformada, considerando-se toda a transformação.

2 MÉTODO DE KOP (ENRIQUECIMENTO EM CARBONO)

A formulação básica do método apresentado por Kop et al.⁽⁴⁾ é dada a seguir. Em qualquer momento da transformação, o volume atômico total é dado pela equação (1), considerando-se a possibilidade de presença de austenita, ferrita e perlita, simultaneamente.

$$V(T) = \sum_i f_i V_i(T) \quad (1)$$

Onde, $V(T)$: volume atômico do corpo-de-prova (CP) na temperatura T ; f_i : fração volumétrica da fase i ; $V_i(T)$: volume atômico da fase i na temperatura T .

Os volumes atômicos da ferrita, α , da austenita, γ , e da perlita, p , são dados pelas equações de (2) a (4).

$$V_\alpha = \frac{1}{2} a_\alpha^3 \quad (2)$$

$$V_\gamma = \frac{1}{4} a_\gamma^3 \quad (3)$$

$$V_p = (1-\rho)V_\alpha + \rho V_\theta; \quad V_\theta = \frac{1}{12} a_\theta b_\theta c_\theta \quad (4)$$

Onde, a , b e c : parâmetros de rede; θ : designa a cementita; ρ : fração de cementita na perlita.

Os parâmetros de rede da ferrita e cementita são função da temperatura, e o da austenita, da temperatura e do teor de carbono.⁽⁷⁾

Durante a transformação da austenita para a ferrita, a aplicação da equação (1) fornece a fração de ferrita em função do volume atômico total, equação (5). Para simplificação, foi usada a nomenclatura V , ao invés de $V(T)$.

$$f_\alpha + f_\gamma = 1 \quad \text{e} \quad f_\alpha = \frac{V - V_\gamma}{V_\alpha - V_\gamma} \quad (5)$$

Durante a transformação para perlita, coexistem austenita, a fração final de ferrita proeutetóide e a perlita sendo formada. A manipulação da equação (1) permite obter a equação (6), que fornece a fração de perlita a cada ponto da transformação (cada temperatura). Deve-se frisar que, nesta equação, a fração de ferrita continua a aumentar com a transformação devido à sua participação na perlita.

$$f_p = \frac{V - V_\gamma + f_\alpha(V_\gamma - V_\alpha)}{V_p - V_\gamma} \quad (6)$$

Para aplicação das equações (5) e (6) e determinação da fração transformada, duas questões precisam ser resolvidas: (a) obter o volume total $V(T)$ para cada ponto da curva dilatométrica; (b) calcular a variação do teor de C da

austenita durante a transformação, para que possa ser calculado o parâmetro de rede da austenita. O item (b) é tratado na seção 2.1.

Com relação ao item (a), deve ser observado que a dilatação volumétrica relativa é aproximadamente três vezes a dilatação linear relativa, de forma que a equação (7) pode ser escrita.

$$V = kV_0 \left(\frac{3\Delta\ell}{\ell_0} + 1 \right) \quad (7)$$

Onde V_0 e ℓ_0 são, respectivamente, o volume atômico total e a dimensão do CP medida pelo extensômetro, numa temperatura de referência qualquer na região austenítica. No presente trabalho, esta foi em torno de 880°C.

O coeficiente k foi introduzido a fim de ajustar algum desvio devido, por exemplo, a efeitos de dilatação anisotrópica no material. Não havendo nenhum desvio entre a curva dilatométrica obtida e essa previsão, o valor de k é unitário. Nas condições reais, esse valor é ligeiramente diferente, acima ou abaixo, de 1.

Seguindo a sugestão de Gómez et al.,⁽⁷⁾ foram determinados dois valores de k , um no início, k_s , e outro no final da transformação, k_f . O valor de k_s foi determinado na temperatura Ar_3 diretamente pela equação (7). Para o cálculo de k_f , é necessária a fração de ferrita proeutetóide formada para o cálculo de V na equação (7). Gómez et al.⁽⁷⁾ utilizaram o valor calculado de equilíbrio na temperatura Ar_{pi} , início de formação da perlita, a qual foi obtida pela curva dilatométrica. No presente trabalho, foi implementado um processo iterativo no programa de computador desenvolvido, visando, ao final da transformação, a obtenção da fração transformada total mais próxima da unidade. Em praticamente todas as curvas de transformação, a diferença entre a fração final calculada e a unidade foi abaixo de 0,03. Para os pontos da curva entre Ar_3 e Ar_f , os valores de k foram determinados por interpolação linear entre k_s e k_f .

O conjunto de equações de (1) a (7) fornece a base para o cálculo das frações de ferrita e perlita a partir da curva dilatométrica.

2.1 Transformação para Ferrita

Durante a transformação para a ferrita, pode-se escrever:

$$f_\alpha (V_\alpha - V_\gamma) = kV_0 \left(\frac{3\Delta\ell}{\ell_0} + 1 \right) - V_\gamma \quad (8)$$

Na equação (8), V_γ depende da fração atômica de C na austenita (ξ), que por sua vez depende da fração transformada. Por um simples balanço de massa, a concentração C_γ é calculada pela equação (9), o que permite, por uma transformação de unidade de concentração, a determinação de ξ .

$$C_\gamma = \frac{C_0 - f_\alpha C_\alpha}{1 - f_\alpha} \quad (9)$$

Onde: C_0 : concentração de C inicial no aço, em % em massa; C_α : concentração de C na ferrita correspondente a cada temperatura na curva dilatométrica.

O valor de C_α é obtido por cálculos termodinâmicos, mas sua variação com a temperatura é muito pequena. A adoção do valor de 0,02%, correspondente à

temperatura eutetóide, fornece boa precisão. Dessa forma, a equação (8) foi resolvida pelo procedimento iterativo de Newton-Raphson, para cálculo da fração de ferrita.

2.2 Transformação para Perlita

Para aplicação da equação de cálculo da fração de perlita, os parâmetros ξ e ρ precisam ser determinados na temperatura de início de sua formação, Ar_{pi} . Como toda a perlita formada é proveniente da austenita de mesma composição, tais parâmetros se mantêm constantes durante toda a formação da perlita, e iguais aos valores obtidos em Ar_{pi} . Por um simples balanço de massa na perlita, obtém-se a equação (9).

$$\rho = \frac{C_{\gamma}(T = Ar_1) - C_{\alpha}(T = Ar_1)}{6,67 - C_{\alpha}(T = Ar_1)} \quad (9)$$

Com essas considerações, o cálculo da fração da perlita pela equação (6) é diretamente uma função do ponto na curva dilatométrica, não resultando em procedimento numérico.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram realizados ensaios dilatométricos utilizando-se CPs de 3 mm de diâmetro por 10 mm de comprimento, com controle de temperatura por um termopar soldado em seu interior. Estes CPs foram confeccionados a partir de uma amostra de esboço de um aço de alta resistência microligado ao Nb-V-Ti (0,11%C-1,51%Mn-0,047%Nb-0,042%V-0,011%Ti) e processado na Linha de Laminação de Tiras a Quente da Usiminas.

O ciclo térmico imposto foi o aquecimento a 900°C, encharque durante 4 min, seguido do resfriamento a 0,5°C/s até determinada temperatura. Em um dos ensaios, essa temperatura foi a ambiente, de modo que toda a curva dilatométrica foi obtida. Em ensaios subseqüentes, o resfriamento lento foi interrompido em temperaturas intermediárias da transformação da austenita (710°C, 678°C, 656°C, 627°C, 610°C, 590°C e 580°C), injetando-se gás He sob pressão de 5 kgf/cm². Com isso, foi interrompida a transformação difusional em curso. Os CPs foram seccionados longitudinalmente no meio do diâmetro, observando-se uma seção perpendicular à superfície do esboço, para determinação da fração transformada. Após ataque com solução de ácido nítrico (nital), foram determinadas as frações volumétricas de ferrita e perlita formadas até cada temperatura da transformação, através de metalografia ótica quantitativa padrão.

4 RESULTADOS

A Figura 2-a mostra a curva dilatométrica do ensaio com taxa constante de resfriamento até a temperatura ambiente. A faixa de transformação foi de 741°C (Ar_3) a 570°C (Ar_f). Sobreposta a esta, foi plotada a curva da derivada primeira da variação dimensional. Antes do início e após o final da transformação, a curva dilatométrica é uma reta (derivada constante). Durante a transformação, a taxa de transformação, indiretamente fornecida pela derivada, aumenta (em módulo) atingindo um valor máximo, e diminui com o seu progresso. Nota-se que em torno de

660°C, ocorre uma mudança de comportamento da curva dilatométrica, assinalada pela inflexão da curva da derivada. Na Figura 2-b é mostrada a microestrutura, constituída de ferrita poligonal e perlita, obtida na seção longitudinal do CP.

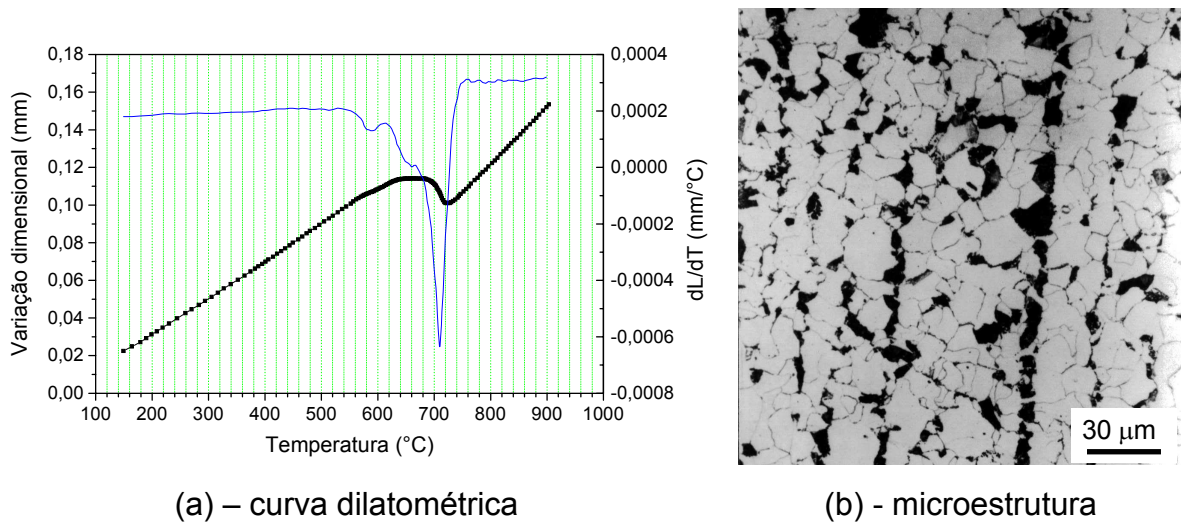


Figura 2. Curva dilatométrica e microestrutura correspondente obtida no ensaio com taxa de resfriamento constante até o final da transformação.

As Figuras 3-a e 3-b mostram a curva dilatométrica, juntamente com sua derivada primeira, e a microestrutura obtida no caso da transformação interrompida a 678°C. A microestrutura foi ferrita poligonal, transformada até 678°C, e martensita, transformada a partir de cerca de 360°C. Considerando-se os resultados dos demais ensaios, observa-se que a quantidade de martensita obtida na microestrutura diminuiu e sua temperatura de formação abaixou, à medida que foi reduzida a temperatura de interrupção da transformação. Isso é explicado pelo enriquecimento da austenita em C ao longo da transformação para ferrita.

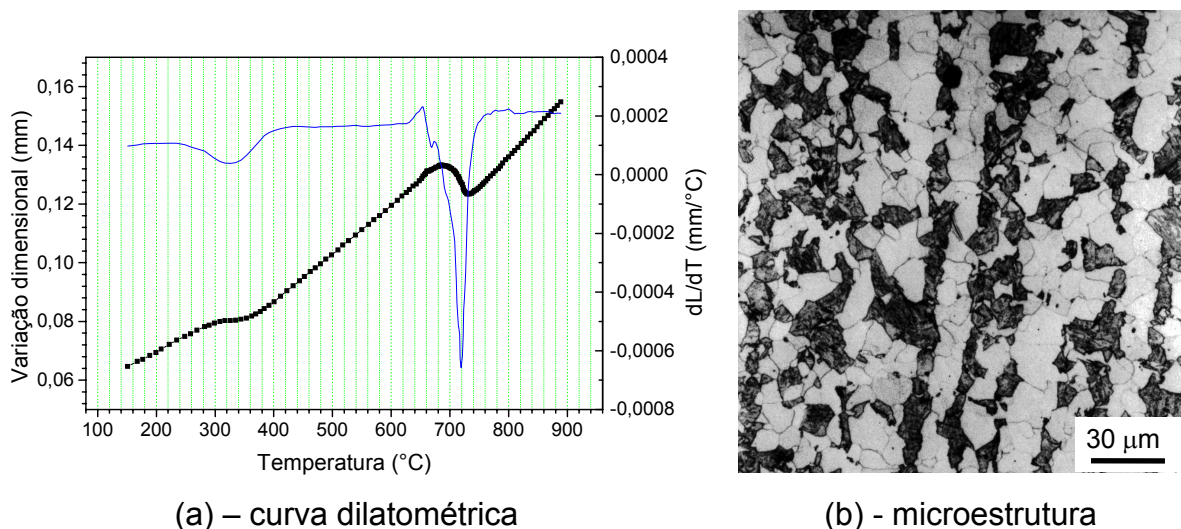


Figura 3. Curva dilatométrica e microestrutura correspondente obtida no ensaio com interrupção do resfriamento lento a 678°C.

5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A Figura 4-a mostra as curvas de fração transformada total calculadas empregando-se a regra da alavanca e o método de Kop, e os valores da fração total determinados por metalografia. A curva calculada pelo método de Kop situa-se, a partir de cerca de 0,20 de fração transformada, abaixo daquela pela regra da alavanca. Nota-se que os pontos experimentais se aproximam bem da curva calculada pela regra da alavanca até a temperatura de 656°C. Neste ponto a fração transformada atinge o valor de 0,818, próximo da fração final de ferrita medida no CP transformado até temperatura ambiente, de 0,825. No trecho final da transformação, os valores medidos se aproximam mais da curva calculada por Kop, embora tenham sido ainda superestimados. Gómez et al.⁽⁷⁾ avaliaram a aplicabilidade dos dois métodos no cálculo da fração final de ferrita e perlita em aços C-Mn-Nb resfriados lentamente. Os autores concluíram que o método de Kop é o mais apropriado, uma vez que pela regra da alavanca, a fração final de ferrita ficaria superestimada. No entanto, estes autores não determinaram a fração transformada durante a transformação, através de têmpera do CP, como feito neste trabalho. Os resultados do gráfico da Figura 4 sugerem que existe uma transição entre os métodos. Durante a etapa de formação da ferrita, a regra da alavanca forneceria uma melhor estimativa da fração transformada, ao passo que ao final da transformação, o método de Kop seria o mais adequado.

Uma outra forma de interpretar os resultados obtidos é através do gráfico da fração medida apenas de ferrita nos CPs ensaiados, conforme Figura 4-b. Para temperaturas de têmpera abaixo de 656°C, a fração de ferrita se estabilizou em torno do valor medido no ensaio completo, que foi de 0,825.

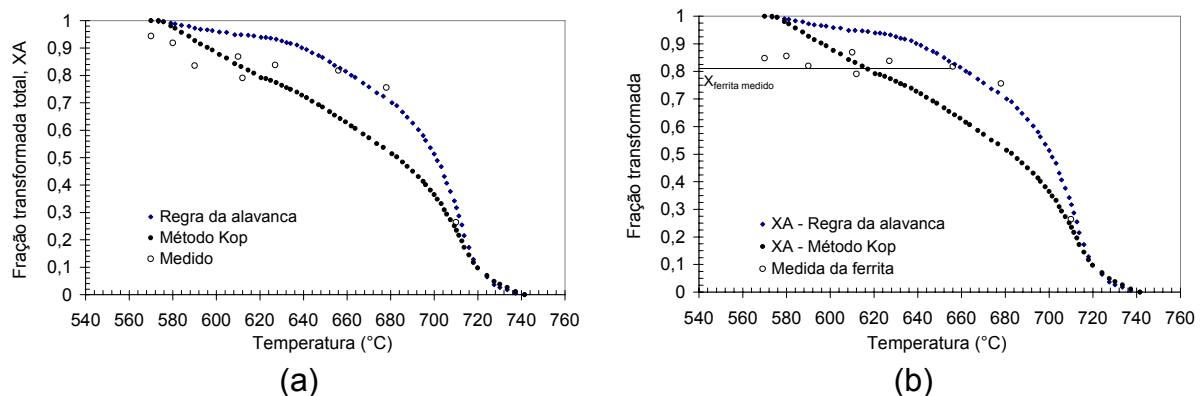


Figura 4. Evolução da fração volumétrica transformada da austenita, 4-a, e comparação com a fração medida de ferrita, 4-b.

Uma forma adicional de interpretar os resultados obtidos é através do gráfico da Figura 5-a, que foi construído com a fração normalizada de ferrita. Para as duas curvas calculadas foi empregada a regra da alavanca, uma vez que essa se mostrou mais adequada para o cálculo da transformação para ferrita. Em uma das curvas, XF/XF_{total} , a fração transformada de ferrita foi dividida por 0,825, até que XF atingisse esse valor; daí para frente foi tomado o valor unitário. Na curva XF/XFE , a fração XF foi dividida pela fração de ferrita em equilíbrio, em cada temperatura. A fração de equilíbrio XFE foi determinada por cálculos termodinâmicos.^(8,9) A fração medida de ferrita também foi normalizada pelo valor de 0,825. As oscilações em forno desse valor medido são perfeitamente aceitáveis, considerando-se o erro admissível na análise metalográfica quantitativa e as variações intrínsecas entre os CPs. O gráfico

indica que existe uma boa concordância entre os resultados experimentais e os calculados pela regra da alavanca, em toda faixa de transformação. Não existe diferença significativa entre as curvas calculadas da fração normalizada de ferrita. Isso se explica pela variação muito pequena da fração de equilíbrio, XFE, na faixa de temperatura de formação da ferrita, Figura 5-b.

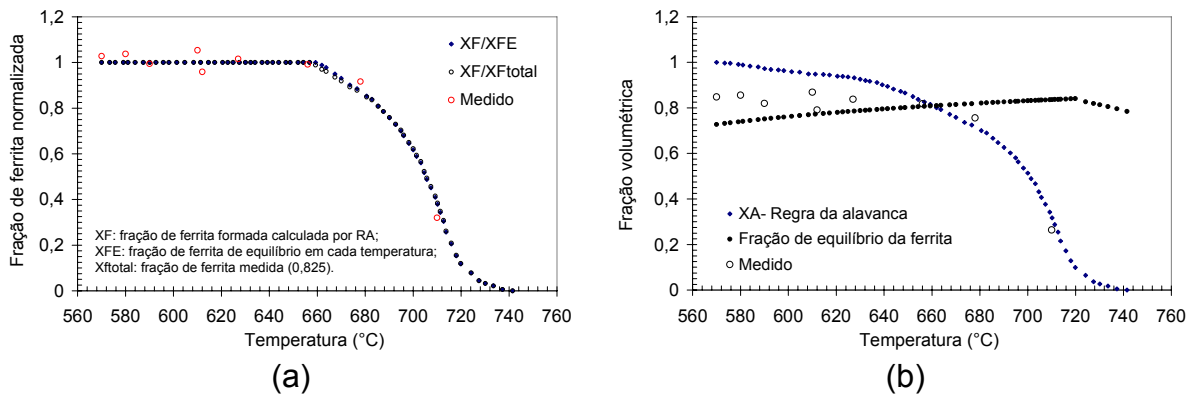


Figura 5. Fração normalizada de ferrita, calculada e medida, em função da temperatura.

Adicionalmente, nota-se que as curvas de fração transformada, calculada pela regra da alavanca, e a de fração de equilíbrio da ferrita se cruzam em torno de 660°C , Figura 5-b. Neste ponto a fração transformada, XA, é de 0,81, que é próximo do valor de 0,825 experimental. Vale ainda lembrar que o ponto de inflexão da curva dilatométrica foi em torno de 660°C . Ou seja, existe forte evidência de que esta seja realmente a temperatura de início de formação de perlita.

Em trabalhos anteriores,^(8,9) foi mostrado que tal temperatura pode ser estimada através de um procedimento de cálculo que leva em consideração o enriquecimento da austenita e a linha A_{cm} . Para verificar este ponto, foi construído o gráfico da Figura 6 para o ensaio com resfriamento lento. A temperatura no ponto de interseção entre A_{cm} e a curva de enriquecimento foi de 663°C , portanto próxima dos valores admitidos para Ar_{pi} . Nesta temperatura, a fração transformada foi de 0,805 e o teor de C na austenita de 0,5583%.

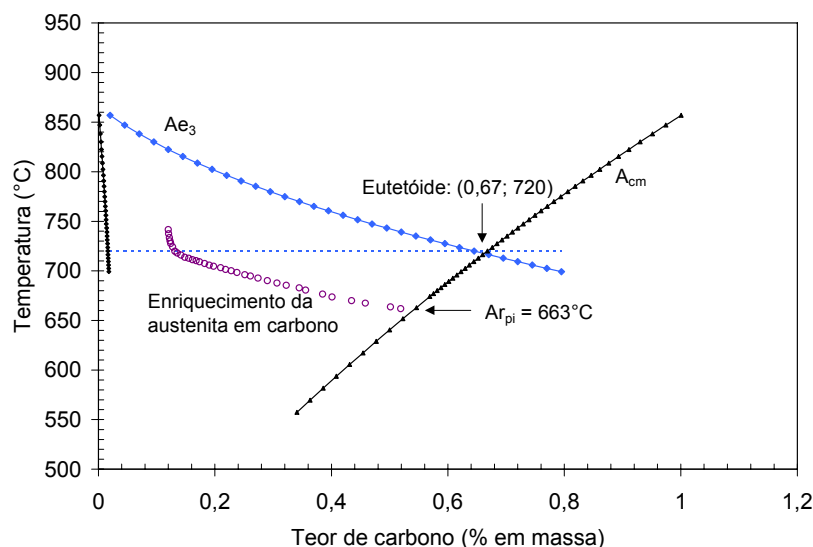


Figura 6. Diagrama de equilíbrio e curva de enriquecimento em C da austenita durante transformação do aço em estudo.

A maneira natural de comprovar a temperatura $A_{r_{pi}}$ é a observação da microestrutura, conforme realizado. No entanto, de forma surpreendente, a perlita somente começou a ser detetada nas análises metalográficas para temperaturas da ordem de 600°C. Esse ponto precisa ser ainda esclarecido.

5 CONCLUSÕES

Para cálculo da fração transformada a partir da curva dilatométrica, mostrou-se que maior precisão é obtida quando a regra da alavanca é utilizada no início da transformação, quando se forma ferrita, e o método de Kop é aplicado ao final, durante a formação da perlita.

As análises da curva dilatométrica e da cinética de transformação evidenciaram que a temperatura de início de formação da perlita foi prevista satisfatoriamente pelo método do enriquecimento da austenita em C, porém as medidas da fração transformada indicaram uma temperatura mais baixa.

REFERÊNCIAS

- 1 ELDIS, G. T. A Critical Review of Data Sources for Isothermal and Continuous Cooling Transformation Diagrams. In: Hardenability Concepts with Applications to Steel, eds. D. V. Doane & J. S. Kirkaldy, p. 126-150, Chicago, 1977, **Proceedings...**
- 2 MILITZER, M.; HAWBOLT, E. B.; MEADOWCROFT, T. R. Microstructural Model for Hot Strip Rolling of High-Strength Low-Alloy Steels. *Met. Trans. A.* v. 31A, p. 1247-1259, April, 2000.
- 3 HANLON, D.; SIETSMA, J.; Van Der ZWAAG, S. An Investigation of the Kinetics of the Austenite to Ferrite Transformation from Deformed Austenite, In: Modelling of Metal Rolling Process, 3rd Conf. Papers, London, p. 431-441, Dec./1999, **Proceedings...**
- 4 KOP, T. A.; SIETSMA, J.; Van Der ZWAAG, S. Dilatometric Analysis of Phase Transformations in Hypo-eutectoid Steels. *Journal of Mat. Science*, v. 36, p. 519-526, 2001.
- 5 CHOI, S. Model for Estimation Transformation Kinetics from the Dilatation Data during a Cooling of Hypoeutectoid Steels, *Journal of Mat. Proc. Technology*, v. A363, p. 72-80, 2003.
- 6 ZHAO, J. Z.; MESPLONT, C.; De COOMAN, B. C. - Kinetics of Phase Transformations in Steels: A New Method for Analysing Dilatometric Results. *ISIJ Int.* v. 41, n° 5, p. 492-497, 2001.
- 7 GÓMEZ, M.; MEDINA, S. F.; CARUANA, G. Modelling of Phase Transformation by Correction Dilatometry Results for a Ferritic Nb-microalloyed Steel. *ISIJ Int.* v. 43. n. 8, p. 1228-1237, 2003.
- 8 SANTOS, A. A. Previsão das Temperaturas Críticas de Decomposição da Austenita em Ferrita e Perlita durante Resfriamento Contínuo. In: 41º Seminário de Laminação da ABM, v. 41, p. 293-302, 2004, Joinville, SC, **Anais....**
- 9 SANTOS, A. A.; MELO, T. M. F. Modelamento da Cinética de Transformação de Aços CMn durante Resfriamento Contínuo através de Equações Semi-Empíricas. In: 60º Congresso Anual da ABM, v. 60, 2005, Belo Horizonte, MG, **Anais...**