

Transformações de Fase

Cápitolo 10

Cinética das Transformações de Fase:

Nas transformações de fase aparece, em geral, pelo menos uma nova fase, com características diferentes (físicas, químicas, estrutura cristalina) daquela que a originou.

As transformações de fase envolvem, normalmente, dois estágios diferentes:

1- Nucleação: Surgimento de partículas ou núcleos pequenos da nova fase, capazes de crescer.

2- Crescimento: No estágio de crescimento os núcleos aumentam de tamanho, resultando no desaparecimento de parte ou toda a fase original.

Cinética das Transformações de Fase

1- Nucleação

Existem dois tipos de nucleação:

a- Homogênea: núcleos se formam de maneira uniforme ao longo de toda a fase original.

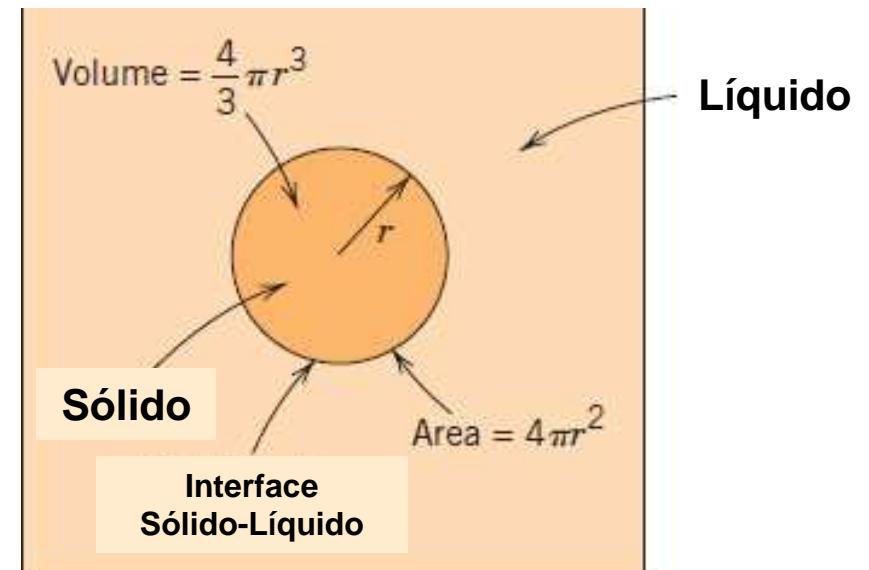
b- Heterogênea: núcleos se formam preferencialmente em heterogeneidades estruturais, como superfícies de moldes, impurezas, contornos de grão ou discordâncias.

a- Homogênea:

Termodinamicamente, uma transformação de fase irá ocorrer de forma espontânea se o ΔG for negativo.

Na solidificação, temos:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma$$

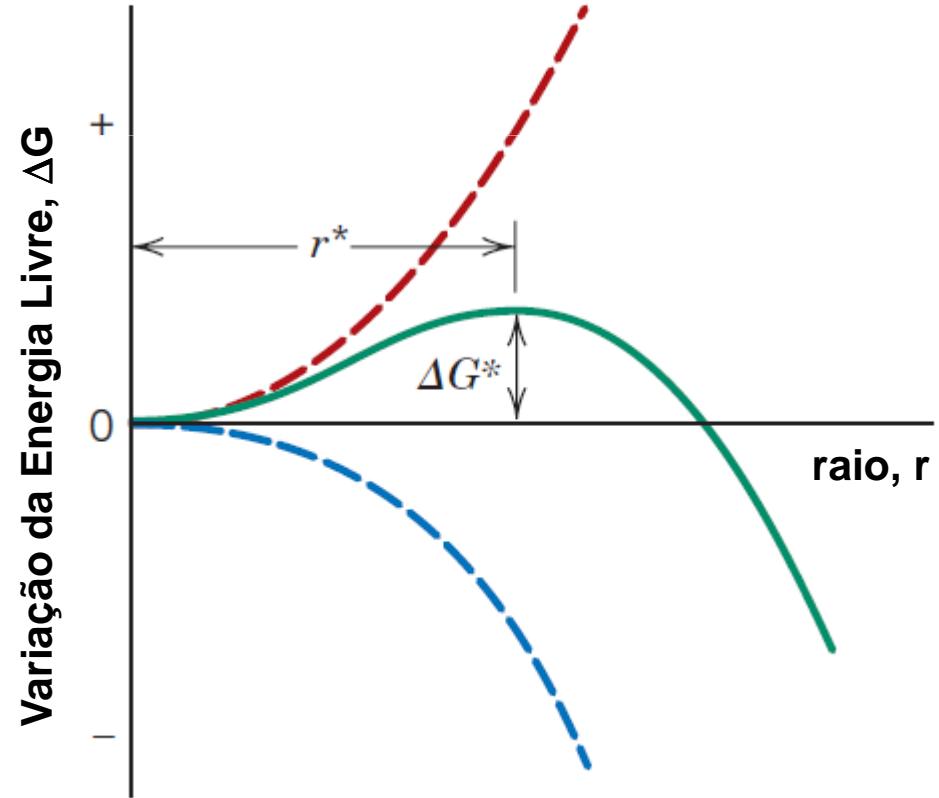
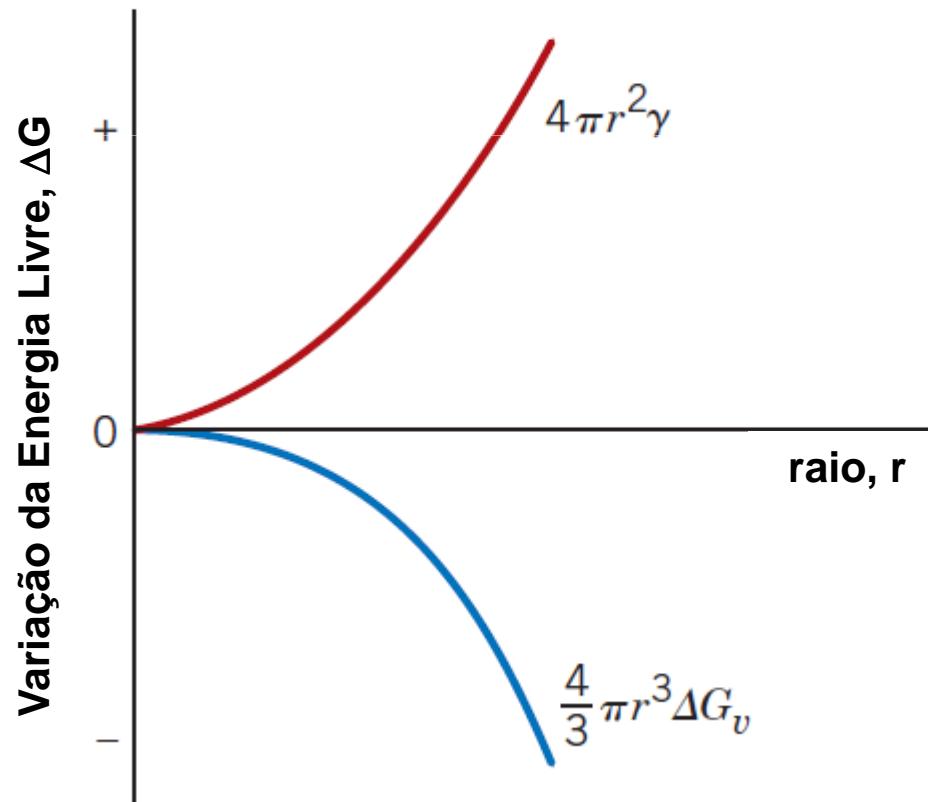


Cinética das Transformações de Fase

a- Nucleação Homogênea

Partículas de sólido com raio crítico menor que r^* são ditos embriões, enquanto partículas maiores que r^* são ditos núcleos.

A energia livre crítica ΔG^* que existe no raio crítico r^* , corresponde ao máximo da curva e é a energia livre de ativação necessária para a formação de um núcleo estável.



Cinética das Transformações de Fase

a- Nucleação Homogênea

Derivando em relação a r , temos:

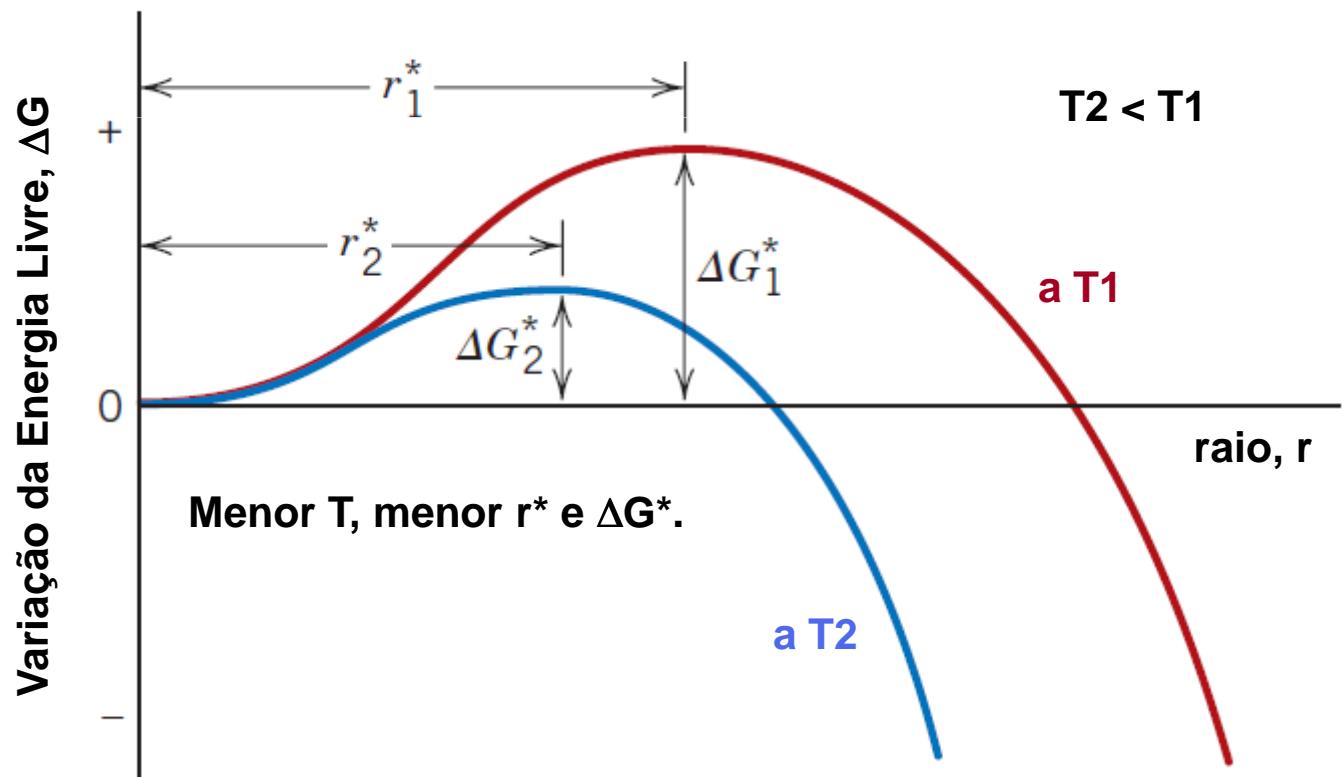
$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v}$$

Substituindo r^* em

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma$$

Temos:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2}$$

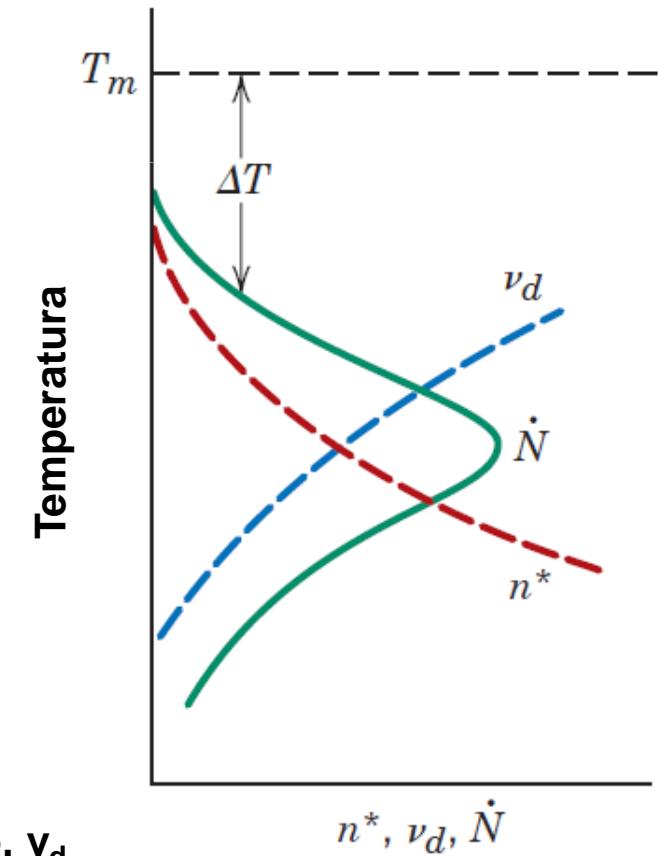
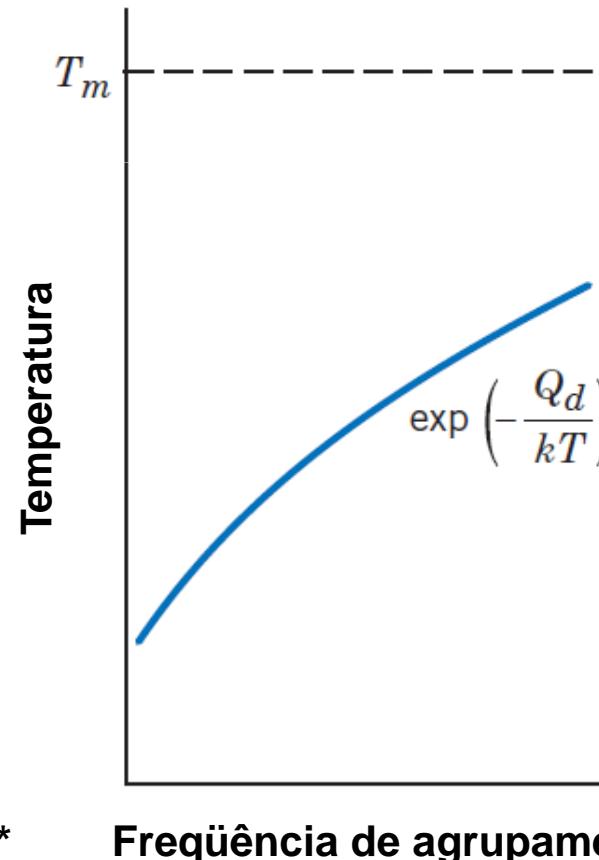
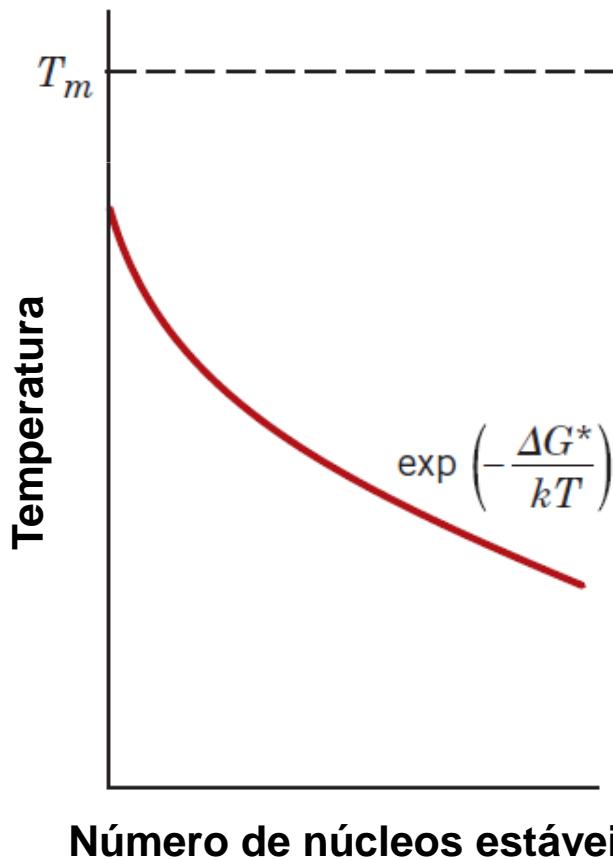


Cinética das Transformações de Fase

a- Nucleação Homogênea

O número de núcleos estáveis é dado por n^* e v_d corresponde à freqüência com que os átomos do líquido se prendem ao núcleo sólido (depende da difusão) e são expressos por:

$$n^* = K_1 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad v_d = K_2 \exp\left(-\frac{Q_d}{kT}\right)$$



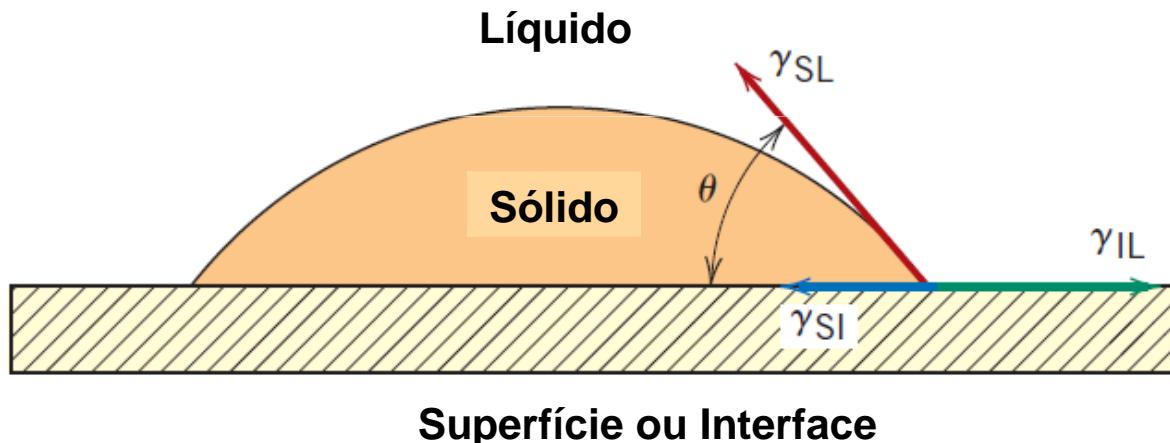
Cinética das Transformações de Fase

b- Nucleação Heterogênea

A nucleação Homogênea ocorre para largos super-resfriamentos.

Na heterogênea, a nucleação ocorre sobre superfícies ou interfaces preexistentes, reduzindo a energia livre superficial γ . O resultado é a necessidade de menores super-resfriamentos para este tipo de nucleação.

Considerando a nucleação de uma partícula sólida sobre uma superfície plana a partir de uma fase líquida.



γ_{SL} – Energia Interfacial Sólido-Líquido,

γ_{SI} – Energia Interfacial Sólido-Interface,

γ_{IL} – Energia Interfacial Interface-Líquido

θ é o ângulo entre as energias γ_{SL} e γ_{SI} .

Equilíbrio das forças de tensão superficial:

$$\gamma_{IL} = \gamma_{SI} + \gamma_{SL} \cos \theta$$

Cinética das Transformações de Fase

b- Nucleação Heterogênea

Novas expressões para r^* e ΔG^* :

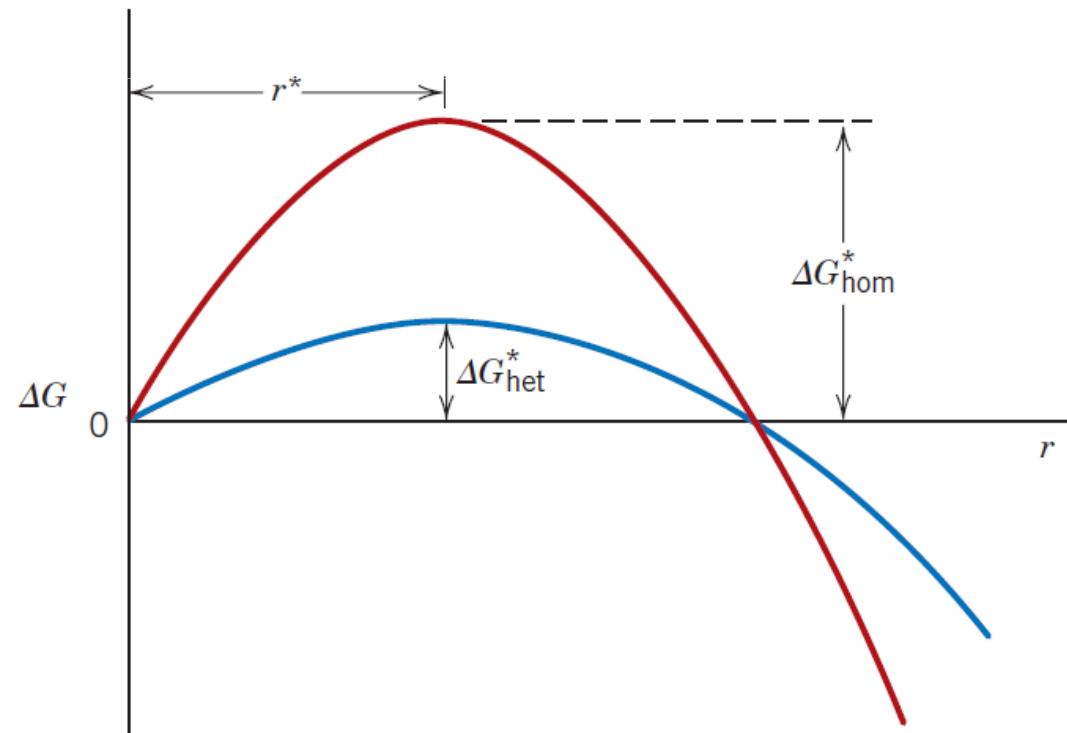
$$r^* = -\frac{2\gamma_{SL}}{\Delta G_v}$$

$$\Delta G^* = \left(\frac{16\pi\gamma_{SL}^3}{3\Delta G_v^2} \right) S(\theta)$$

Sendo a função $S(\theta)$ dependente apenas da forma do núcleo, apresentando valor entre zero e a unidade.

r^* é o mesmo para a Nucleação Homogênea e Heterogênea e dependente da energia interfacial Sólido-Líquido.

ΔG^* é menor para a nucleação heterogênea, por uma quantidade correspondente a $S(\theta)$.

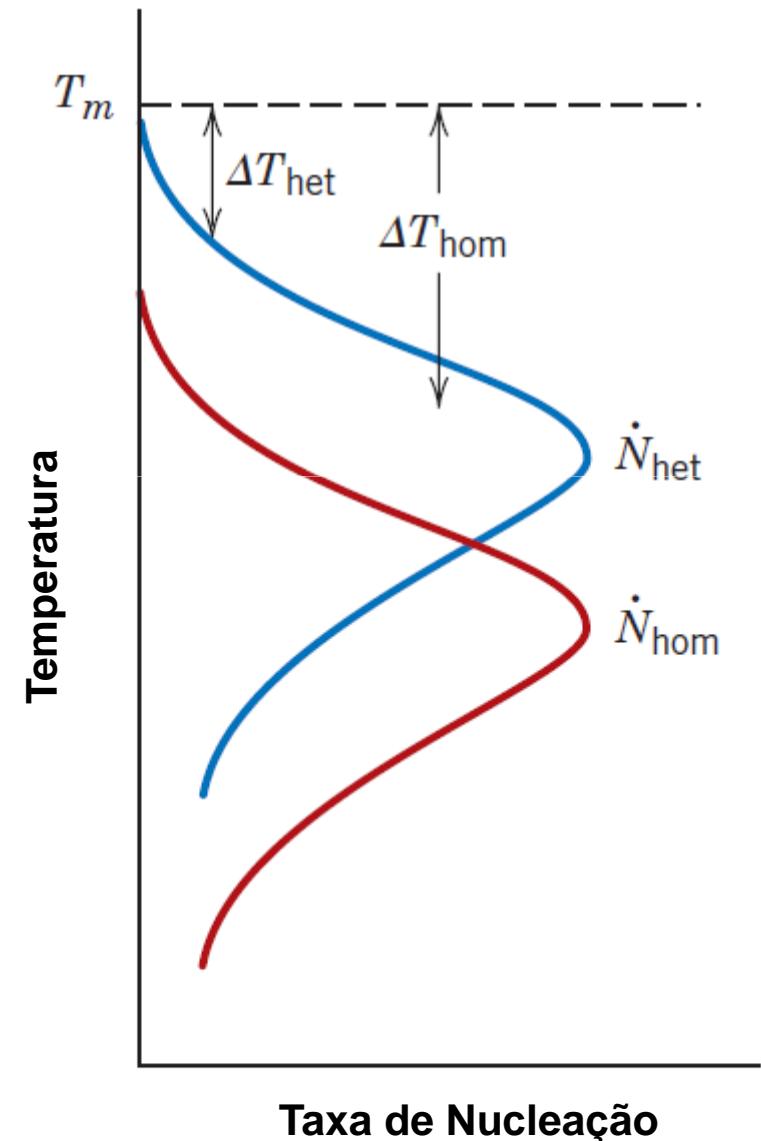


Cinética das Transformações de Fase

b- Nucleação Heterogênea

Na nucleação Heterogênea, a elevação da energia (barreira na nucleação) pela formação de uma interface é reduzida, uma vez que já havia uma interface (defeito).

O resultado é a nucleação heterogênea com menores super-resfriamentos



Cinética das Transformações de Fase

2- Crescimento

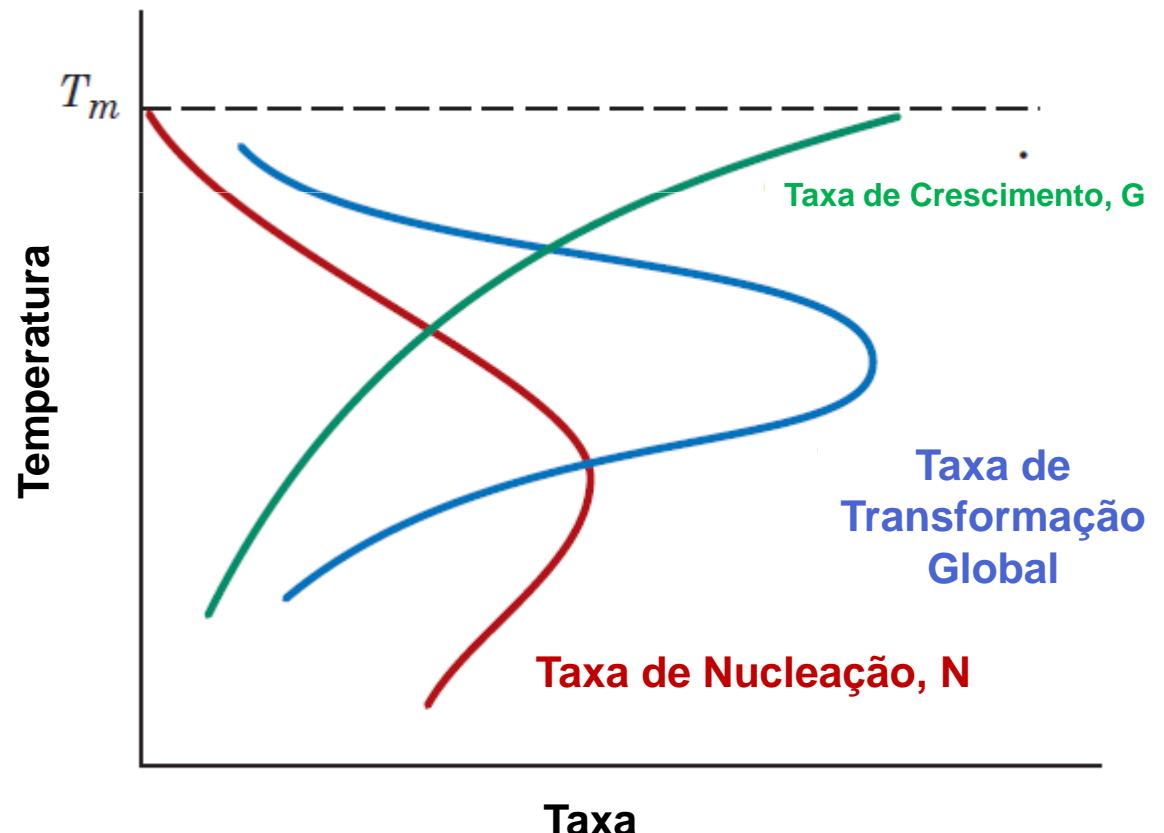
O crescimento inicia no momento que o núcleo se tornou estável.

A taxa de crescimento dos núcleos depende da difusão atômica e pode ser representada pela expressão:

$$\dot{G} = C \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)$$

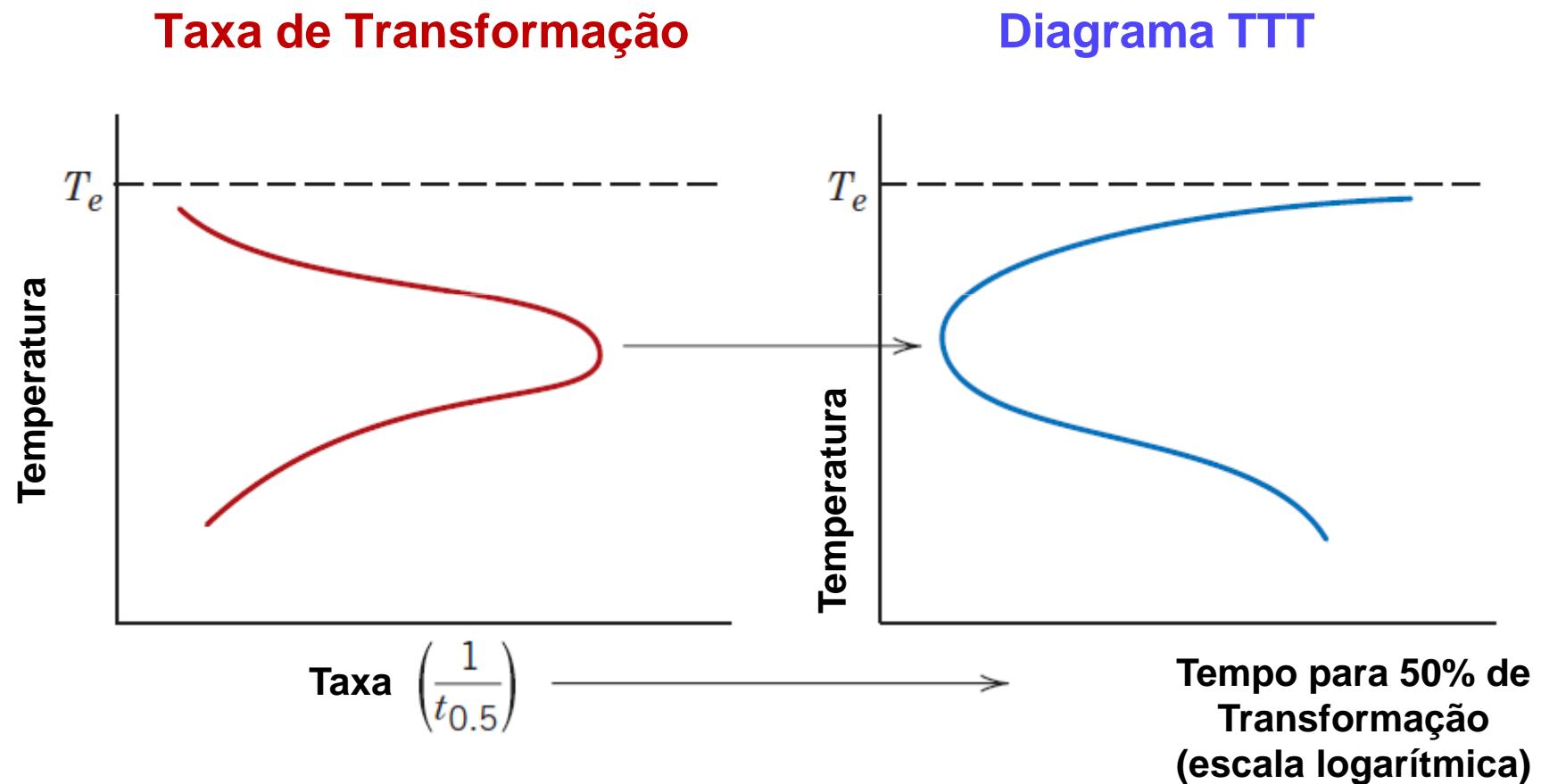
Onde:

Q é a energia de ativação e
C um termo independente da temperatura.



Cinética das Transformações de Fase

2- Crescimento



Cinética das Transformações de Fase

Cinética das Transformações no Estado Sólido

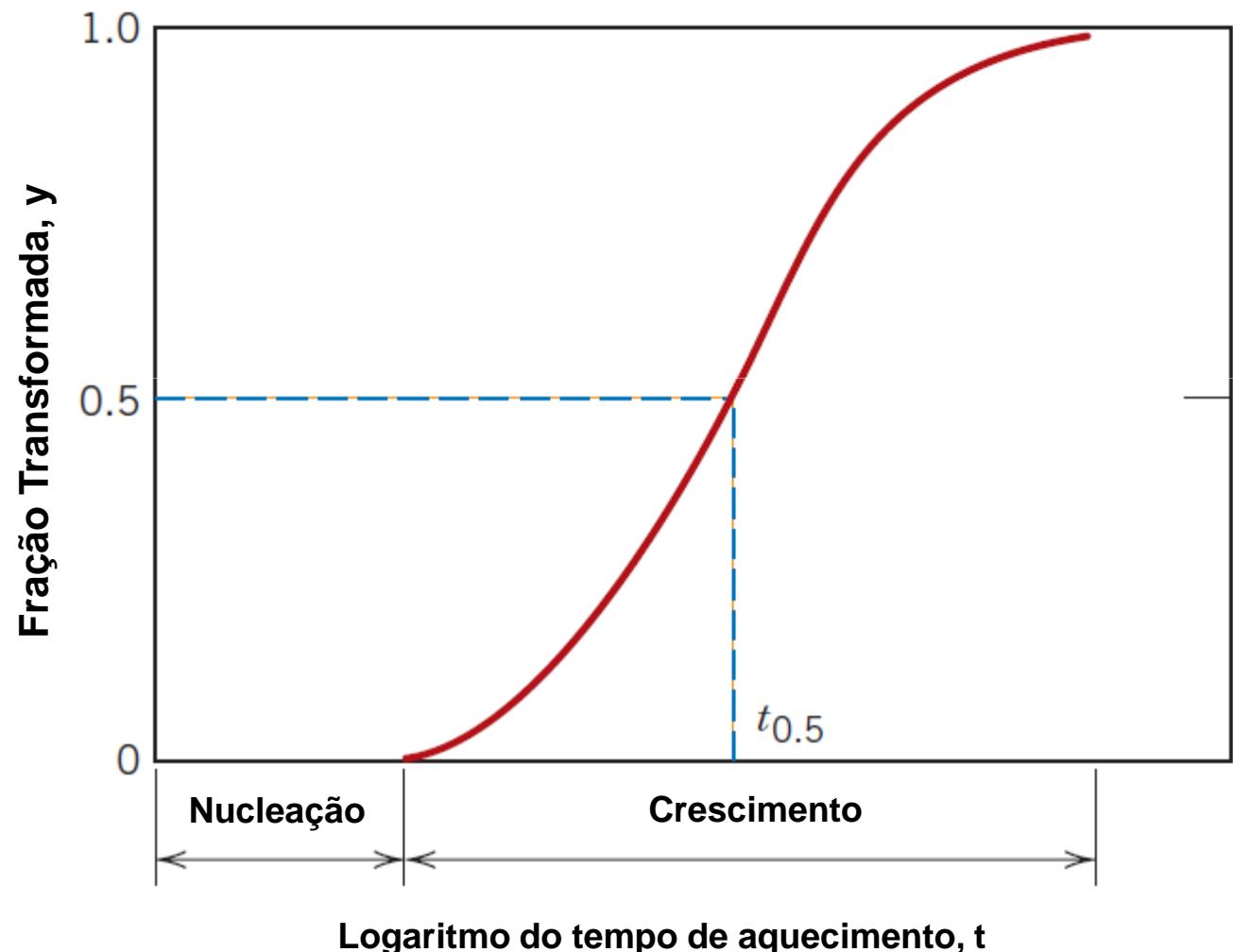
As transformações no estado sólido exibem comportamento cinético conforme a expressão:

$$y = 1 - \exp(-kt^n)$$

Equação de Avrami

Onde:

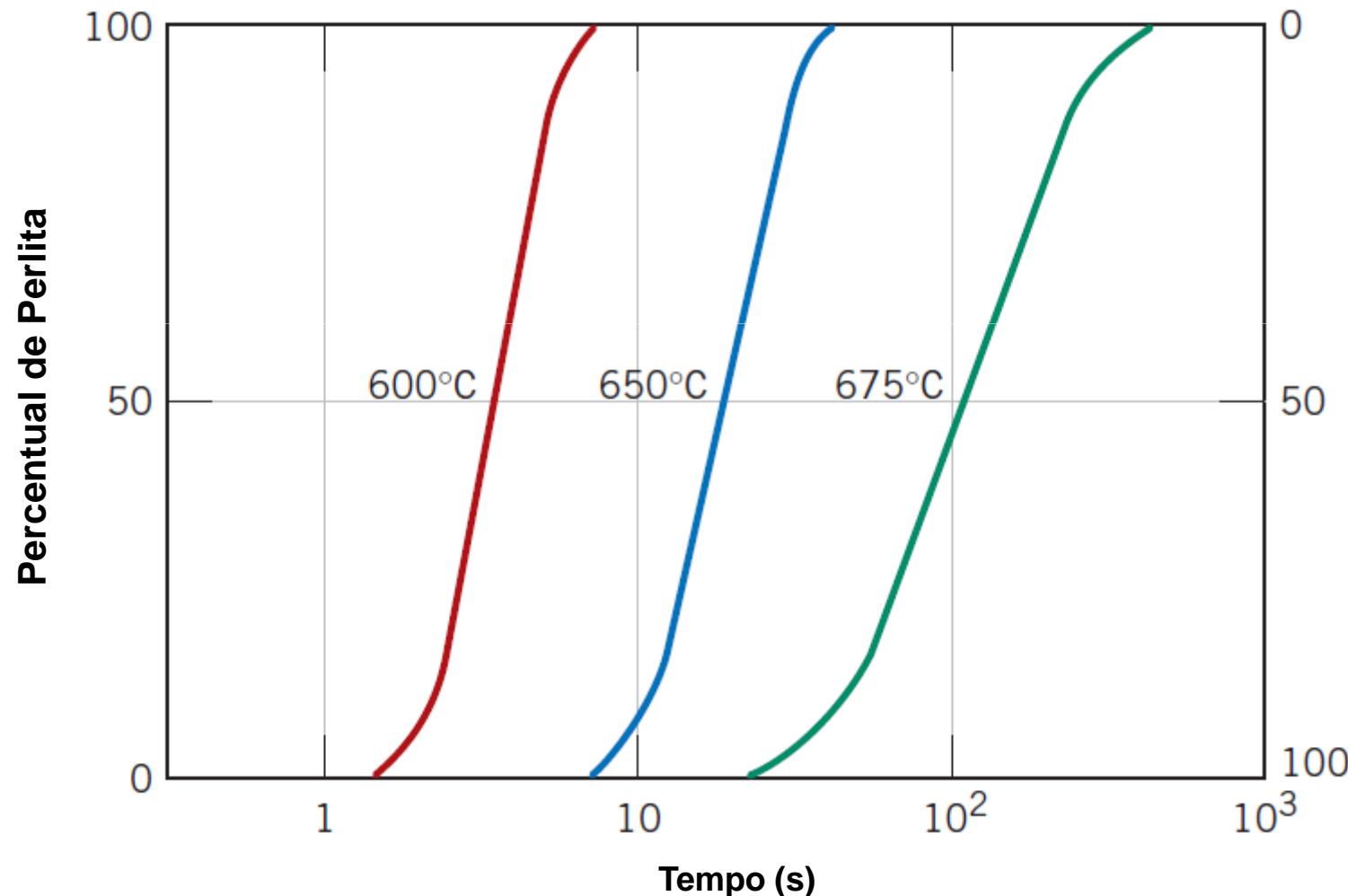
k e n são constantes independentes do tempo.



Cinética das Transformações de Fase

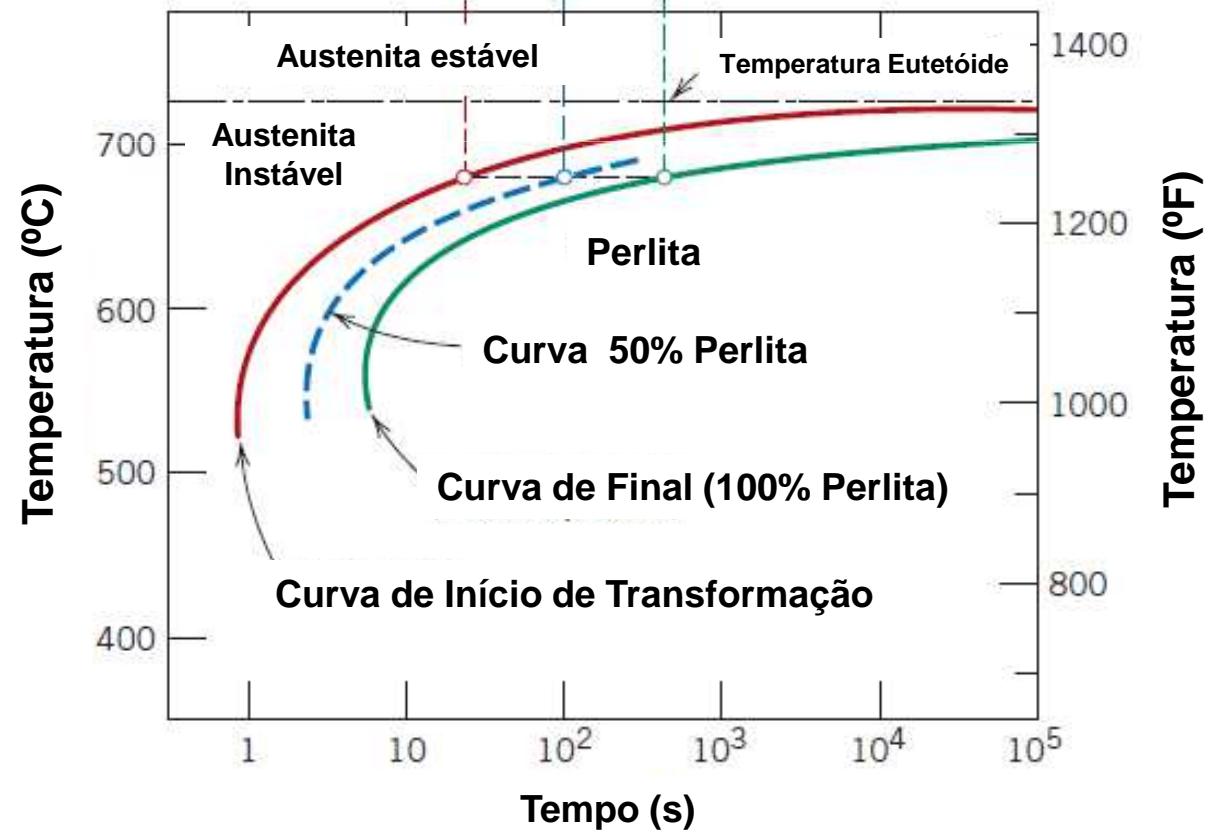
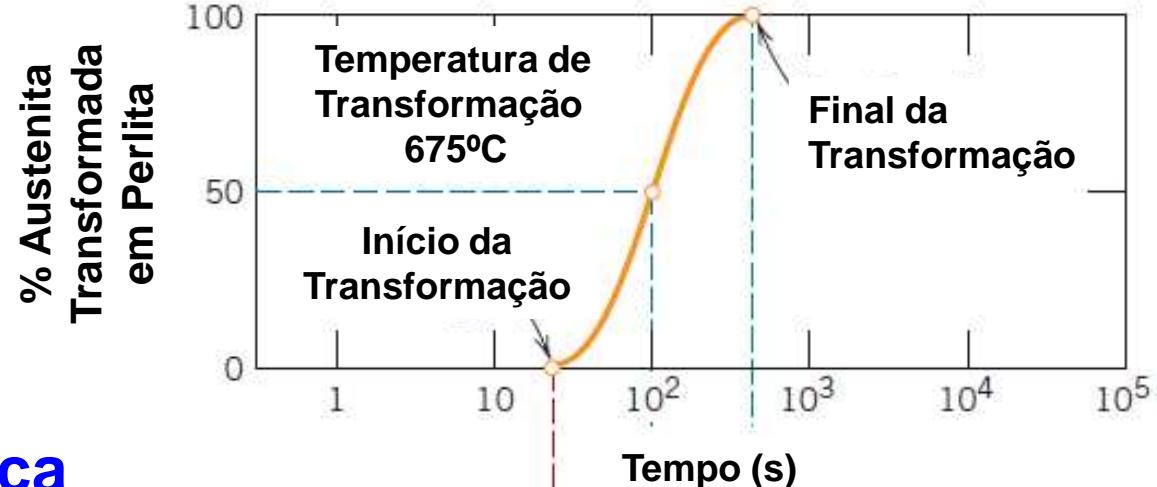
Cinética das Transformações no Estado Sólido

Transformação Perlítica

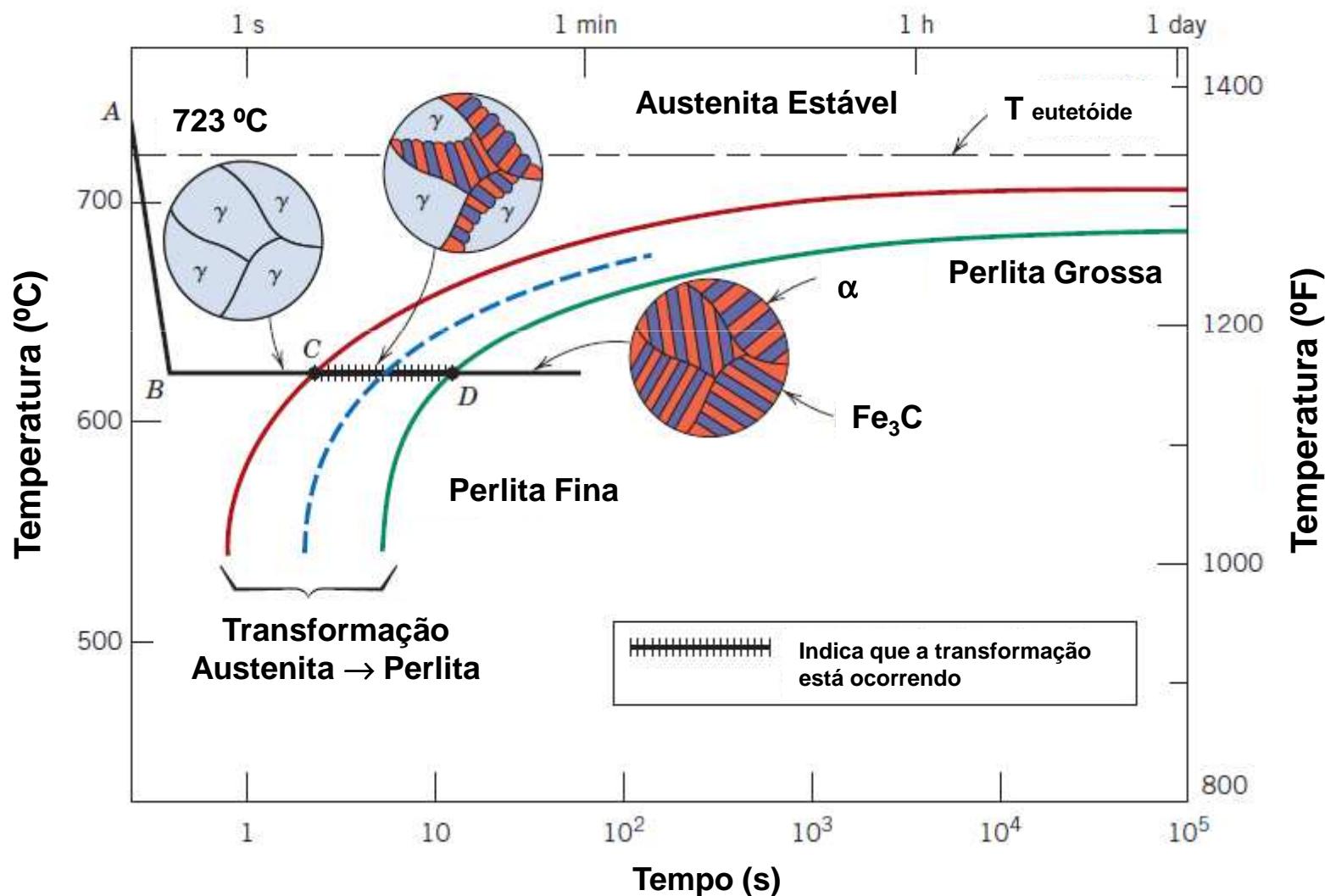


Cinética

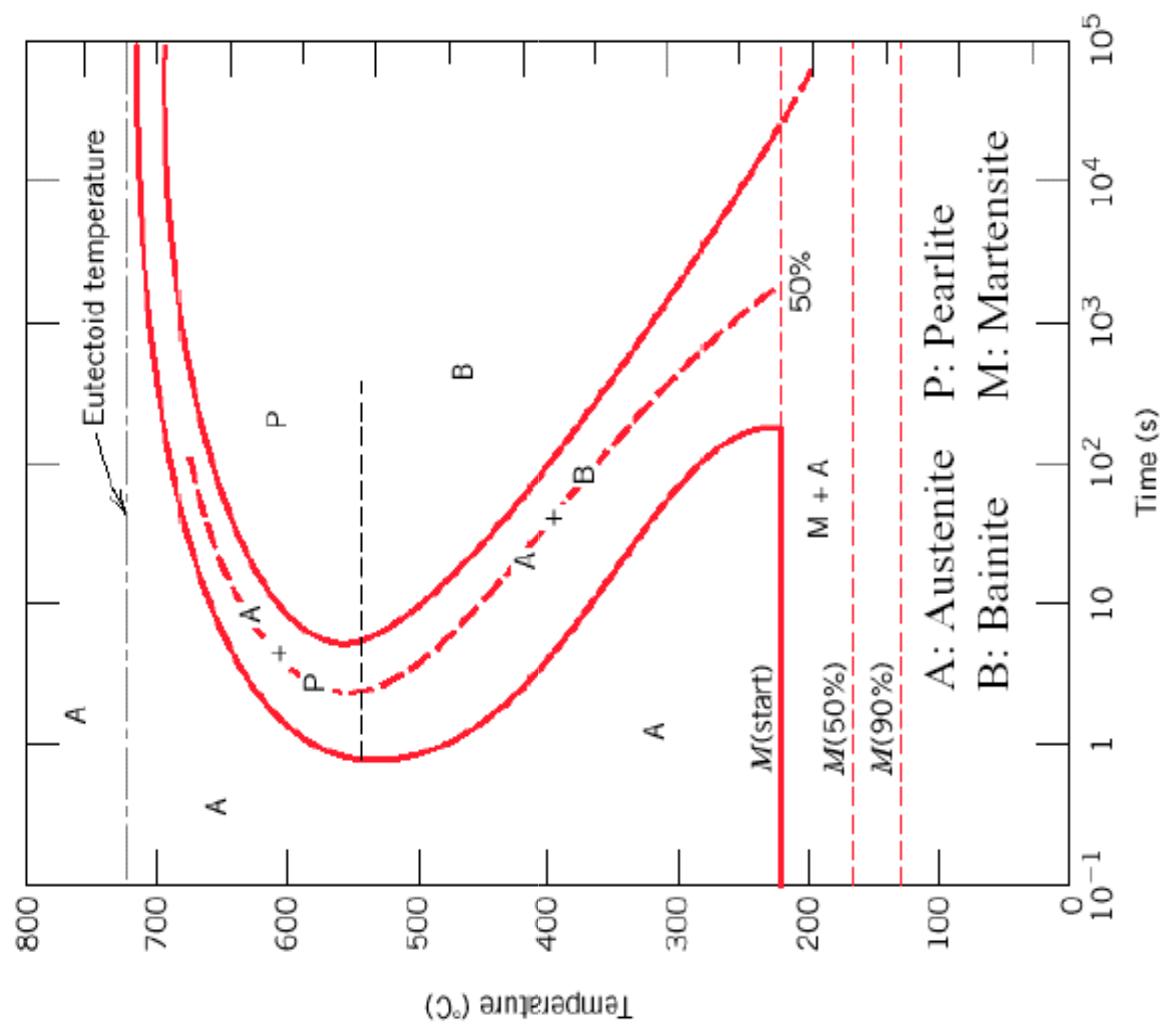
Transformação Perlítica Aço Eutetóide



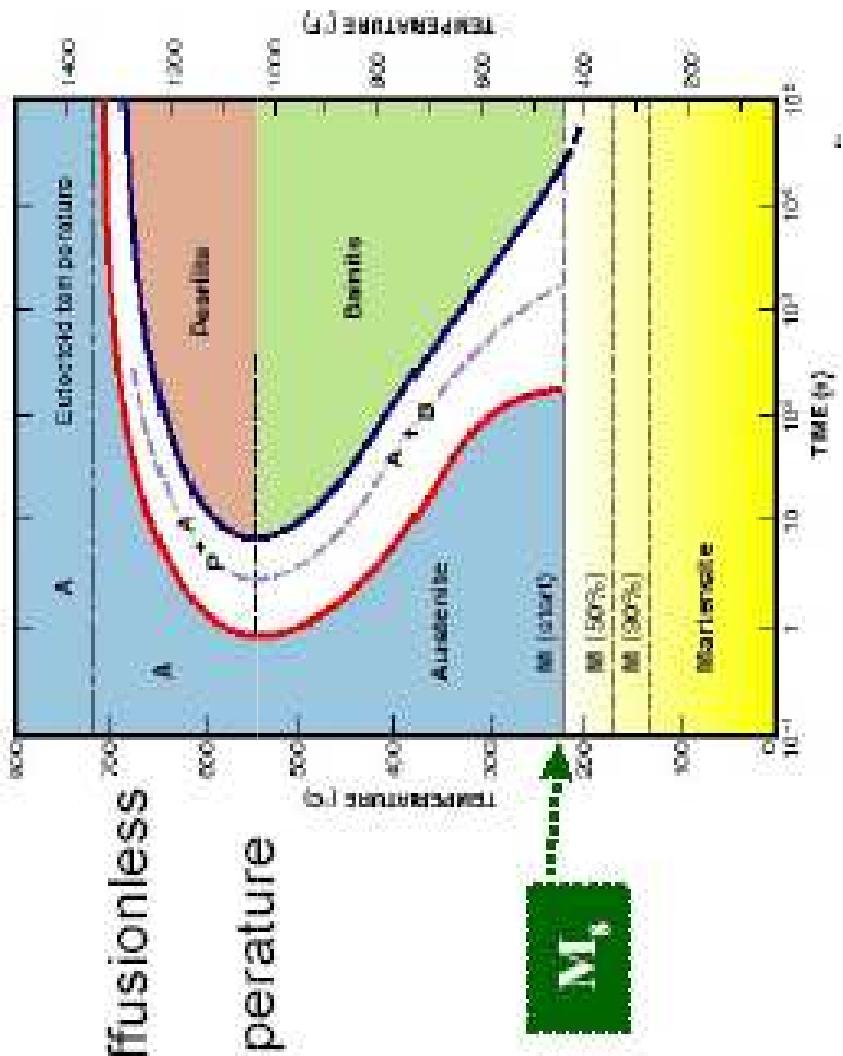
Transformação Perlítica - Aço Eutetóide



TTT Diagram including Martensite



TTT Diagram

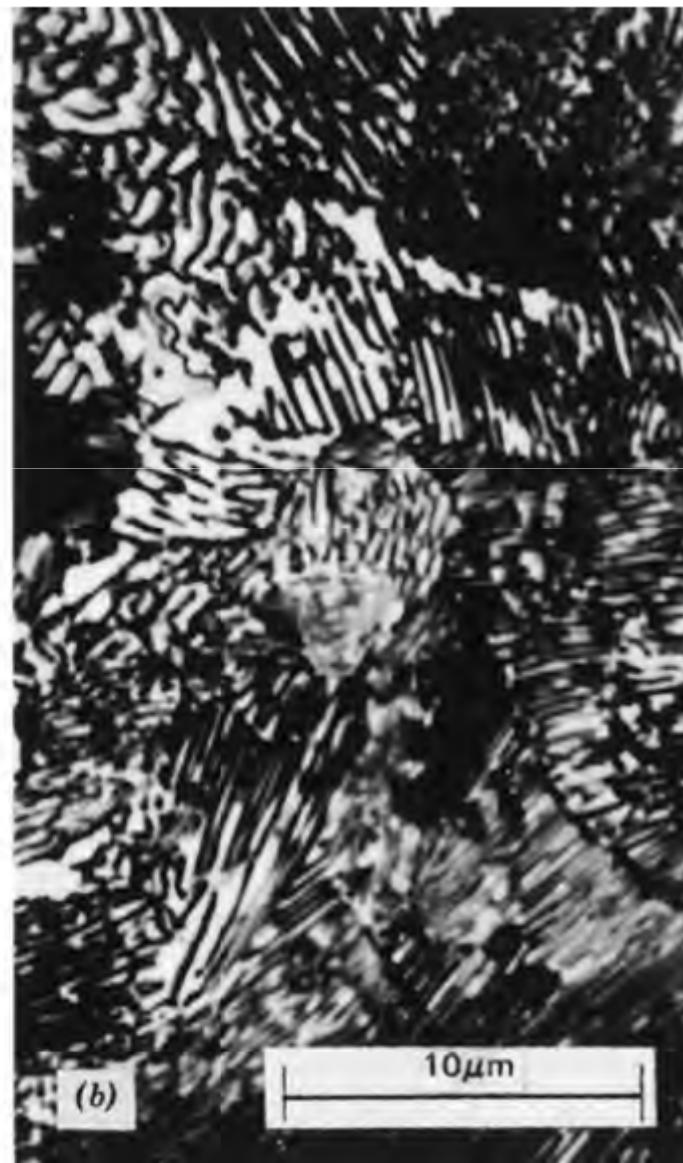


- Martensite reaction diffusionless
- Independent of time
- Only a function of temperature

Perlita Grossa



Perlita Fina

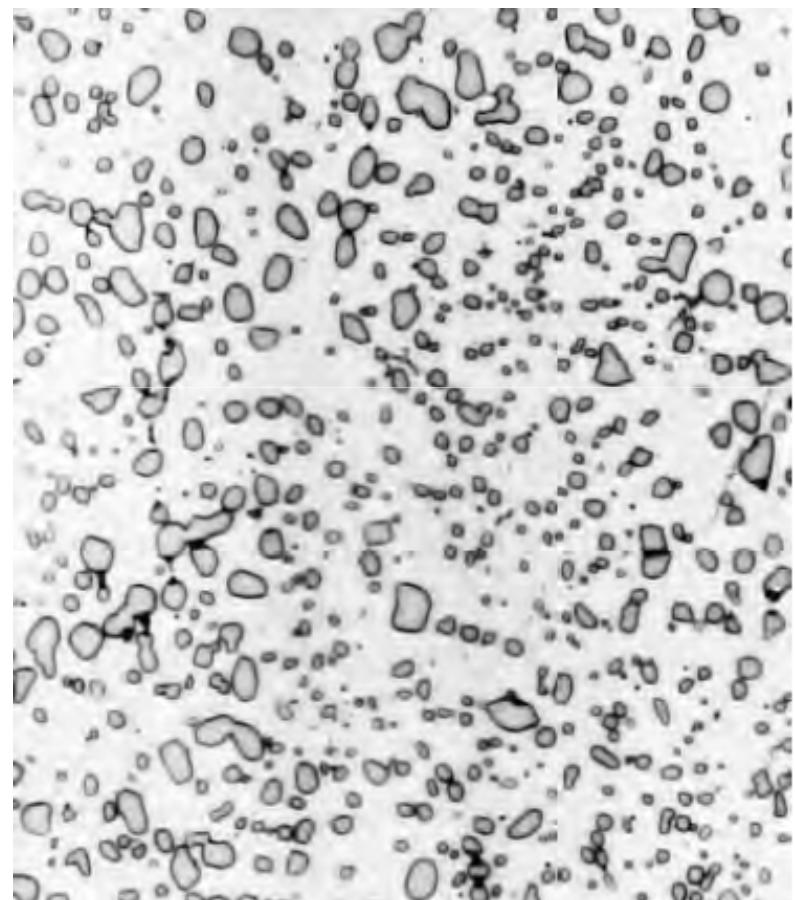


Esferoidização da Cementita

Quando o aço é aquecido em temperatura logo abaixo de 723°C e mantido por longo tempo (várias horas), a cementita da perlita é coalescida.

A força motriz deste processo é a redução da área de contorno de fases ferrita e cementita (originalmente lamelares).

É um tratamento usado para permitir a usinagem de aços alto carbono e alta liga (ex. aços ferramenta).



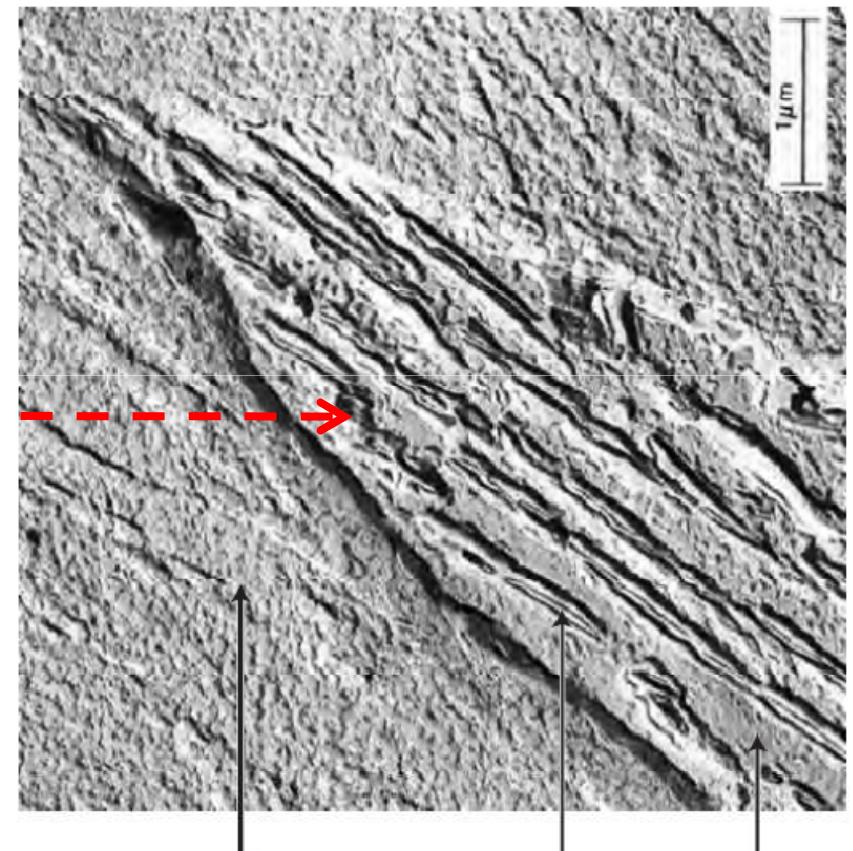
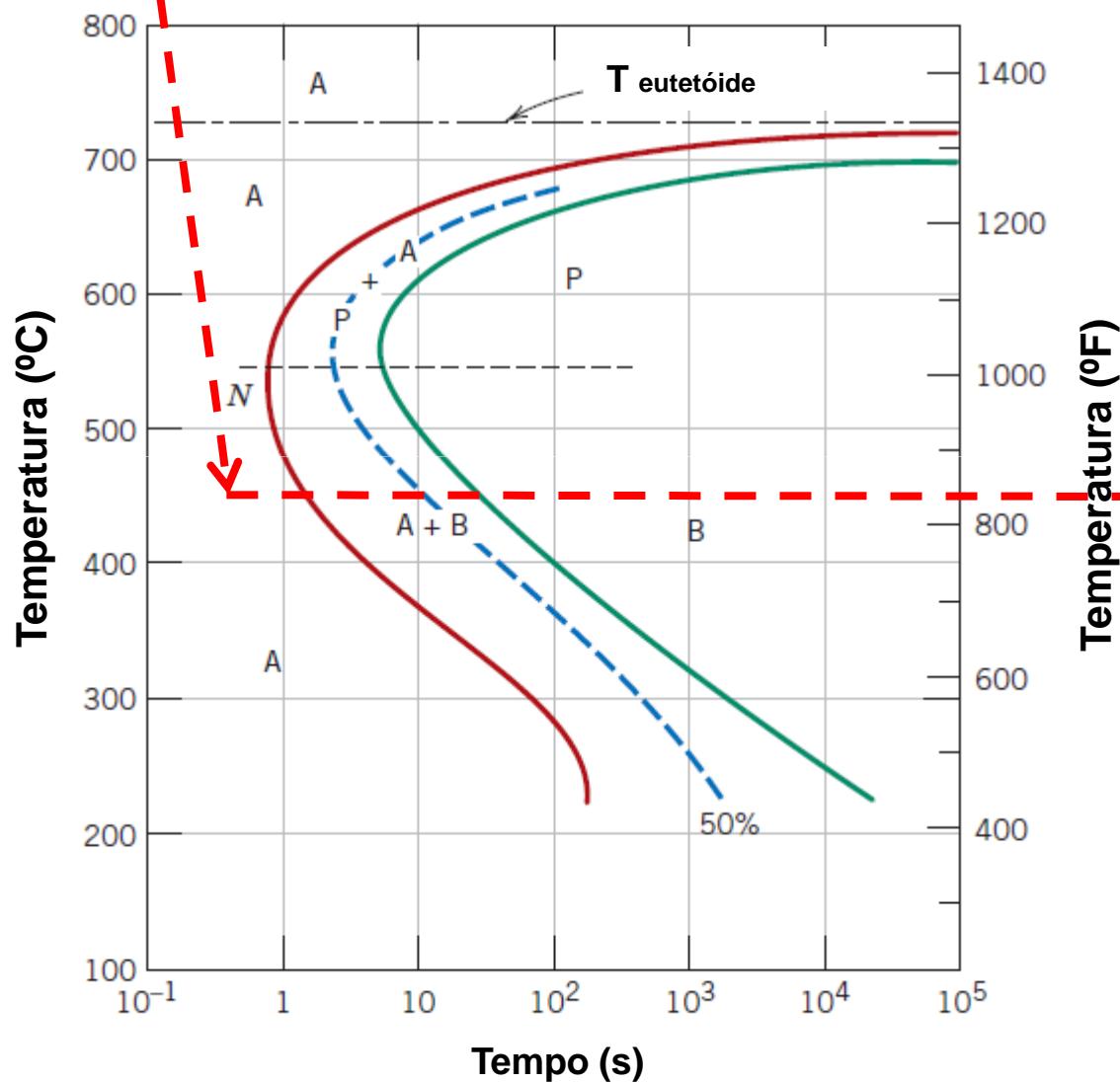
Transformação Bainítica

Bainita: Microestrutura formada na faixa de 250 a 450°C e consiste de Agulhas ou Placas de ferrita com carbonetos incrustados.

- 450°C - Bainita Superior: Formada por placas irregulares com carbonetos grosseiros e alinhados com a direção preferencial da placa. O Carboneto de Ferro (Fe_3C) é formado.
- 250°C - Bainita Inferior: Placas regulares com carbonetos finamente dispersos, formando um ângulo com a direção de orientação da placa de ferrita. O carboneto de ferro épsilon é formado, com estrutura hexagonal e 8,4% em peso de Carbono.

A transformação bainítica está associada a temperaturas mais baixas (em relação à transformação perlítica), o que resulta em elevada taxa de nucleação e crescimento da nova fase limitado pela difusão atômica.

Microestrutura da Bainita



Martensita

Fe₃C Ferrita



Edgar C. Bain

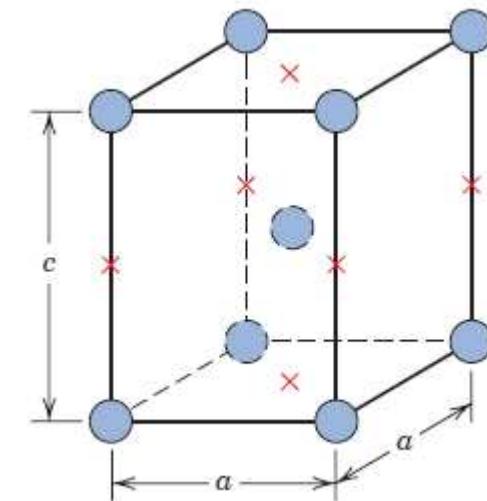


Transformação Martensítica

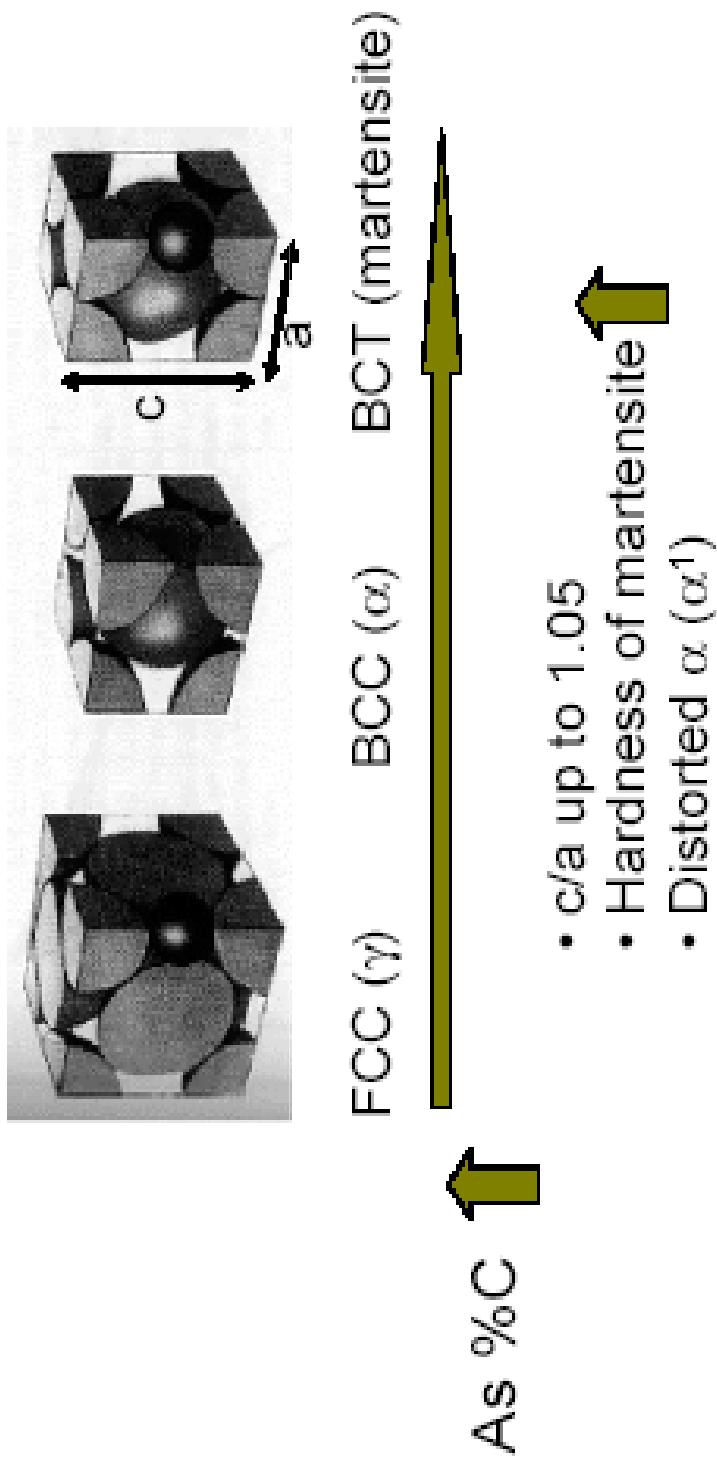
Martensita: Solução sólida supersaturada em Carbono em Ferro com estrutura cristalina Tetragonal de Corpo Centrado (TCC), formada pelo resfriamento em taxa maior que a tangente ao “nariz” da curva de início de transformação em “C” (para Perlita e Bainita).

É uma microestrutura metaestável, resultante da transformação não-difusional da Austenita. O Carbono, mantido em solução sólida intersticial, promove o cisalhamento da estrutura cristalina, o que leva ao surgimento da estrutura TCC.

A nova fase Martensita nucleia e cresce rapidamente (velocidade do som), uma vez que não há difusão atômica envolvida. A taxa de transformação é independente do tempo!!!



Crystal structure

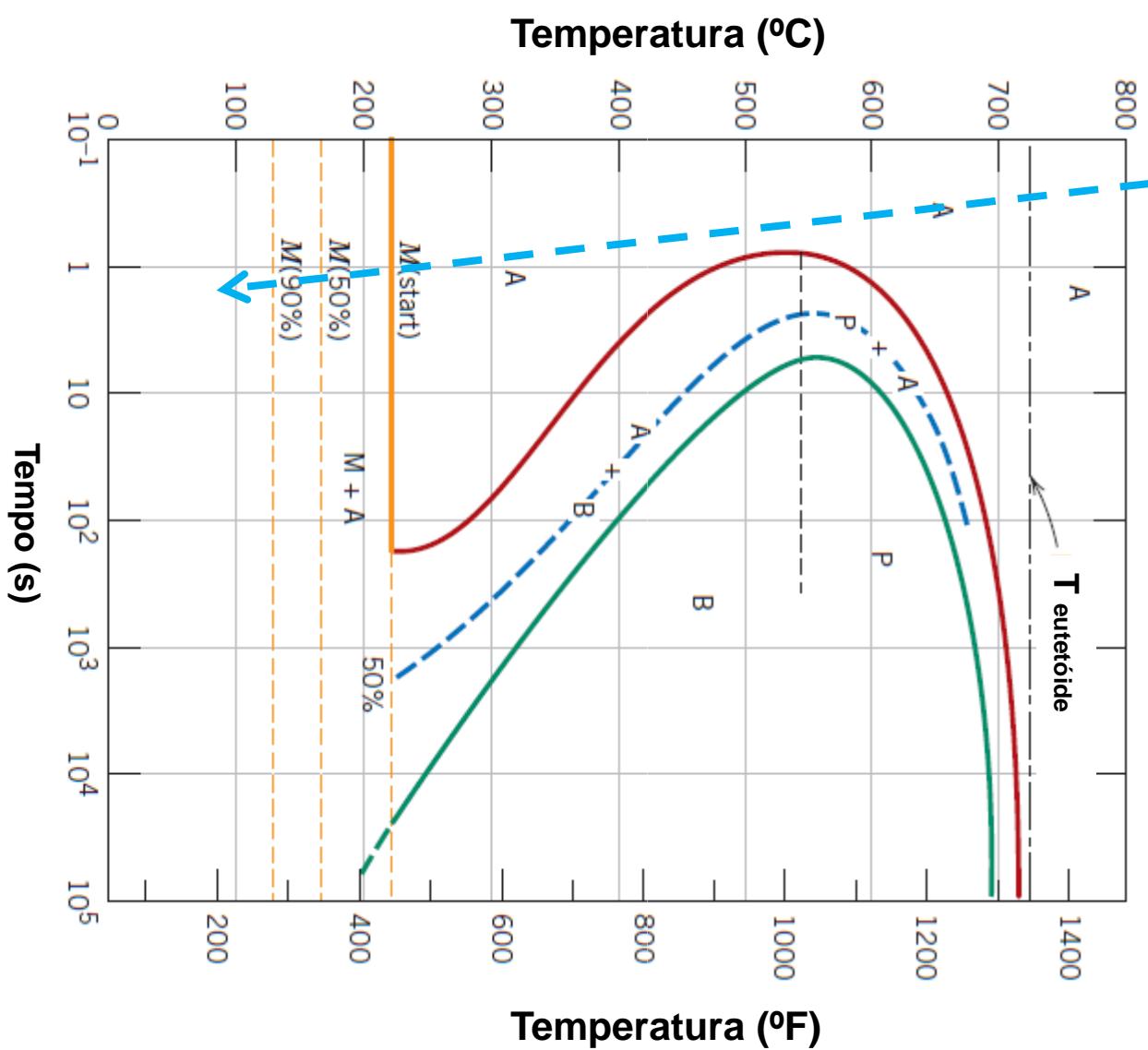




Adolf Martens



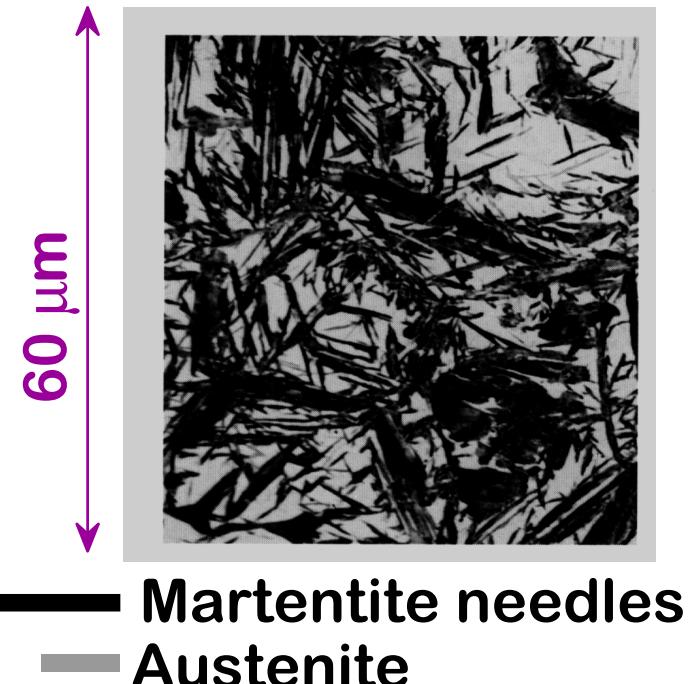
Martensita



Martensite structure



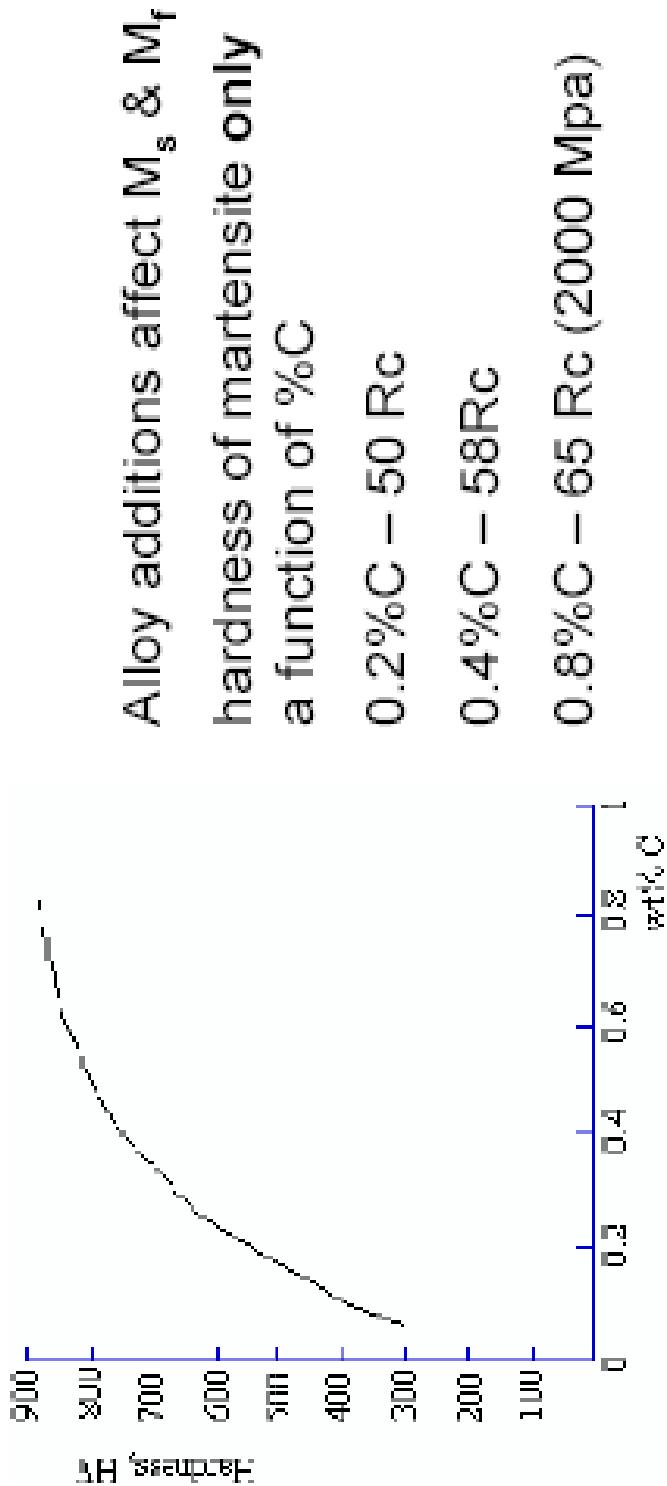
- Low C < 0.6% lath structure
- High C > 1.0% plate or needle (acicular) martensite



— Martensite needles
— Austenite

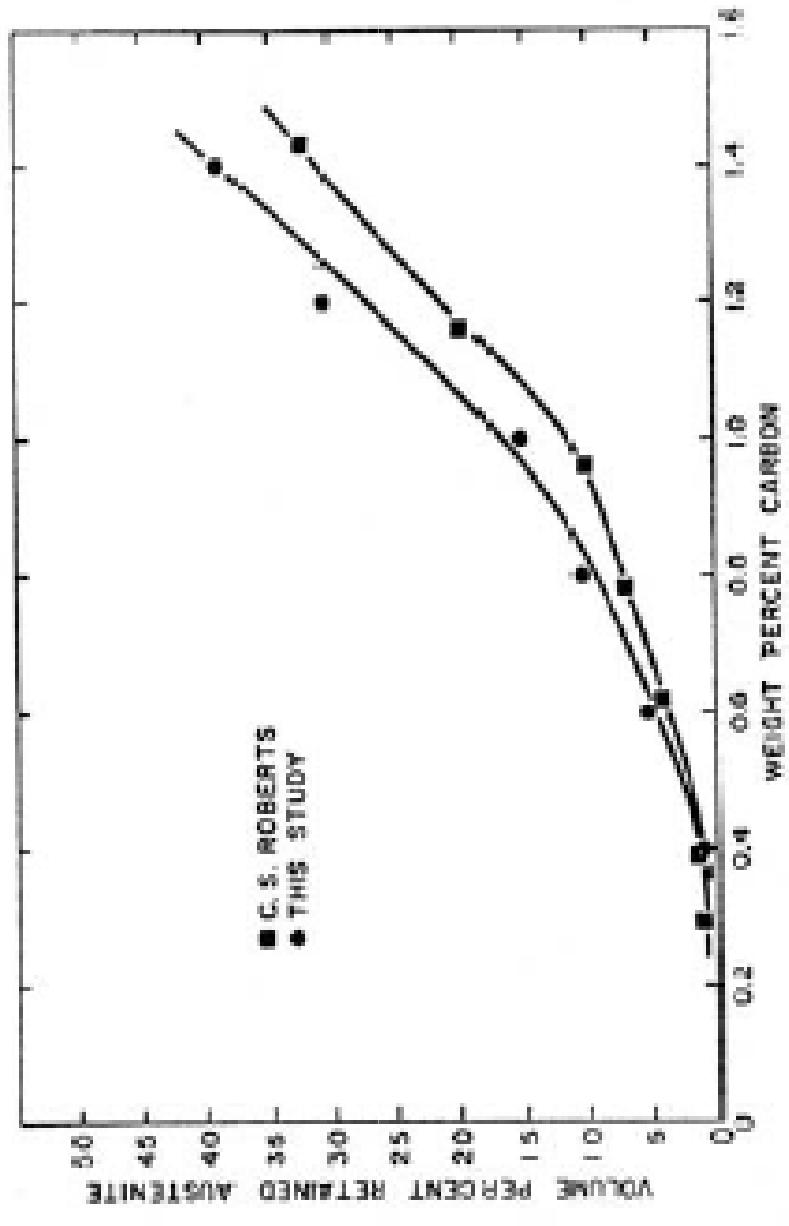
Photos from Cashen Blades website

Hardness of martensite

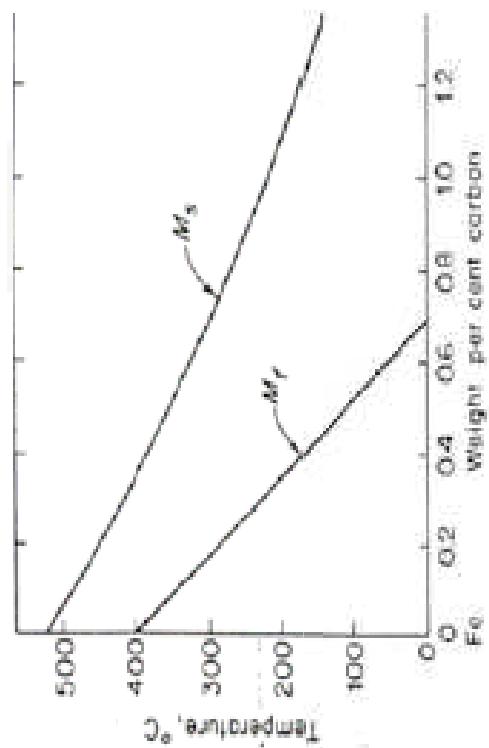


https://www.mater.org.uk/steelmaking/manufacturing/surface_hardness/7_2.htm

% Retained austenite



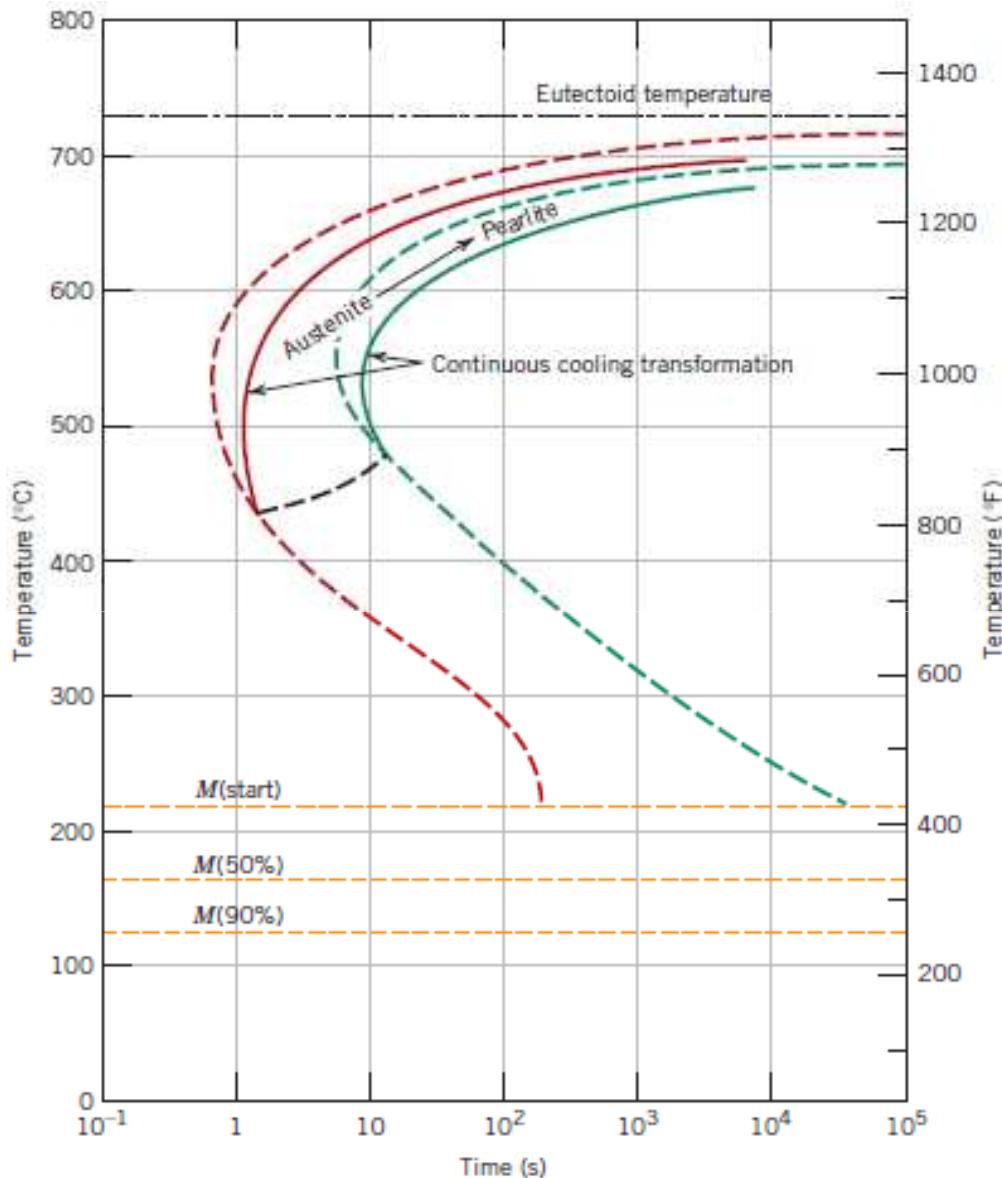
M_s and M_f



- If both well below room Temperature:
get γ stainless steel (i.e. 316)
- When C > 0.4% start to get some **retained austenite**
- Must know how **alloy additions** affect M_s and M_f
- Generally alloy additions decrease M_s and M_f

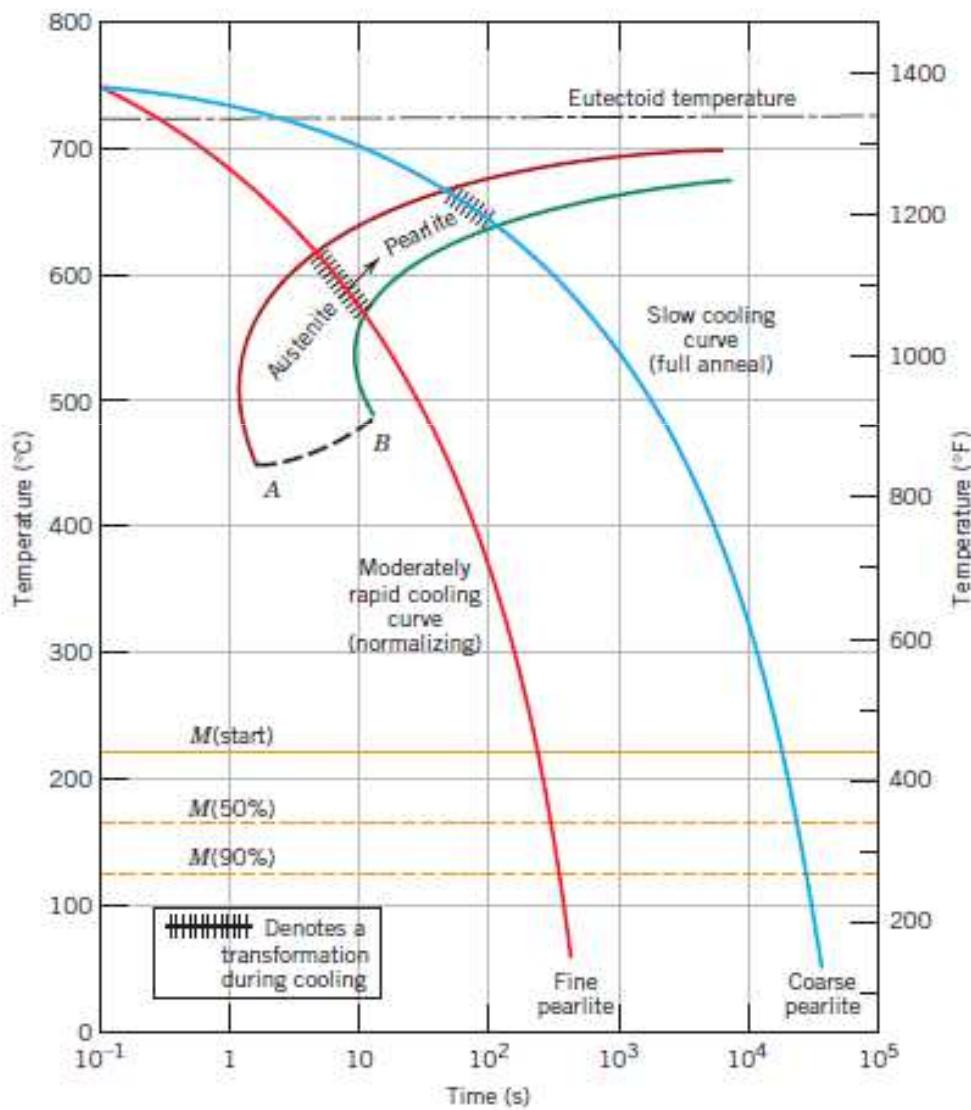
Resfriamento Contínuo

Representam as transformações estudadas em condições próximas às da realidade do resfriamento dos aços a partir da austenita (tratamentos térmicos).



Resfriamento Contínuo

Figure 10.26
Moderately rapid
and slow cooling
curves superimposed
on a continuous
cooling
transformation
diagram for a
eutectoid
iron–carbon alloy.



Resfriamento Contínuo

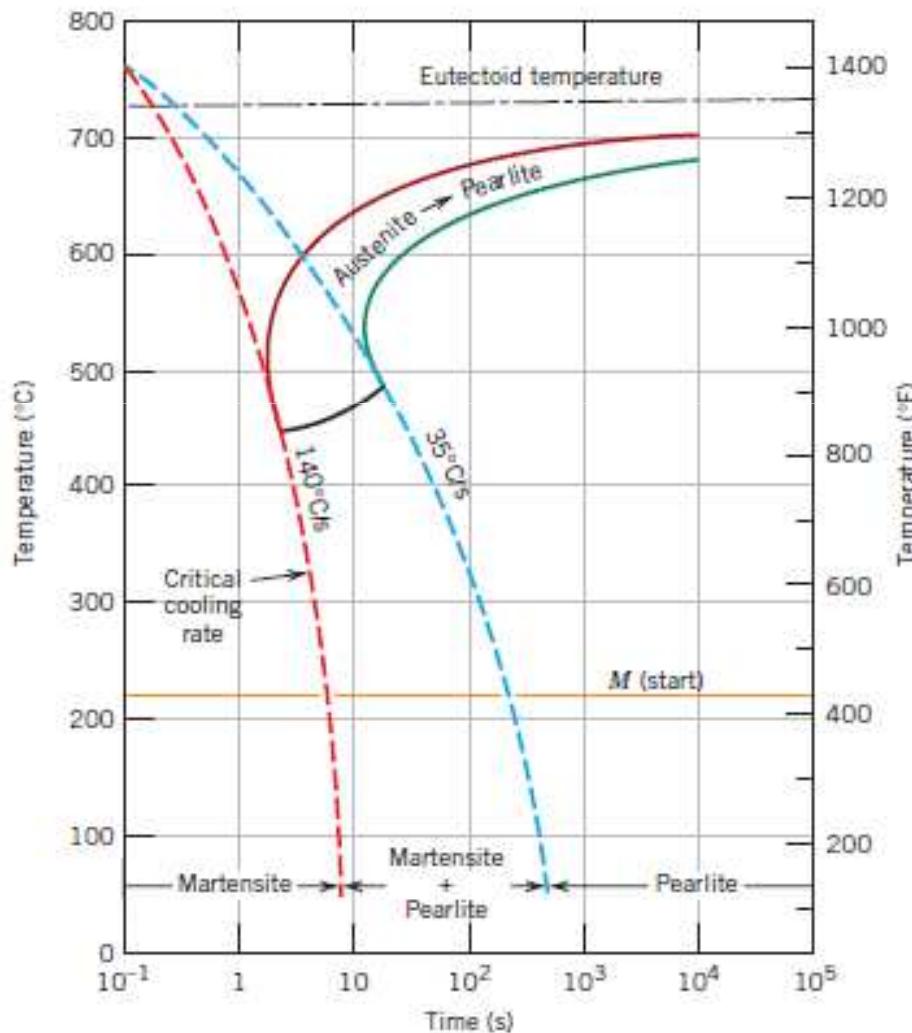
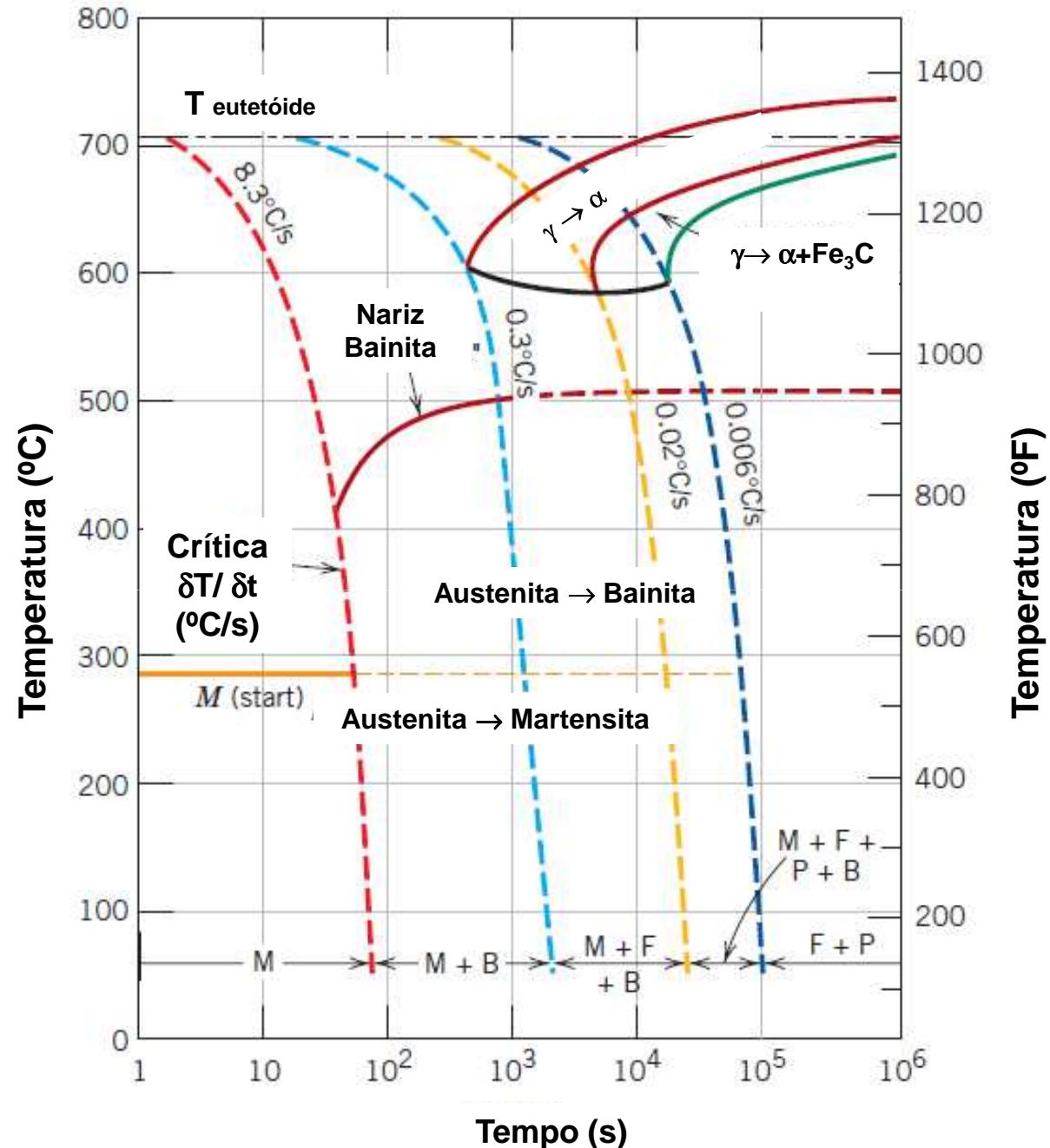


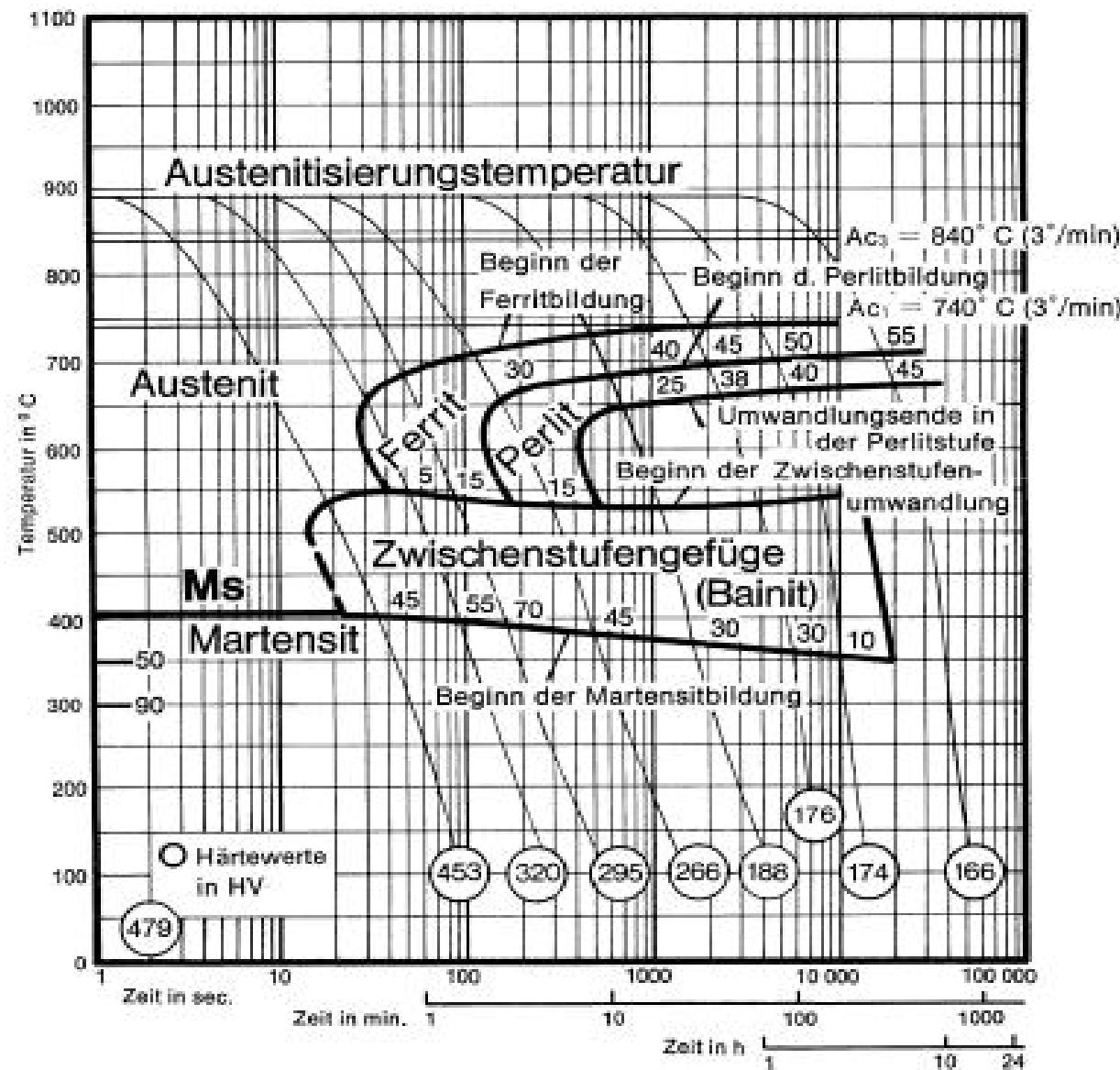
Figure 10.27
Continuous cooling transformation diagram for a eutectoid iron–carbon alloy and superimposed cooling curves, demonstrating the dependence of the final microstructure on the transformations that occur during cooling.

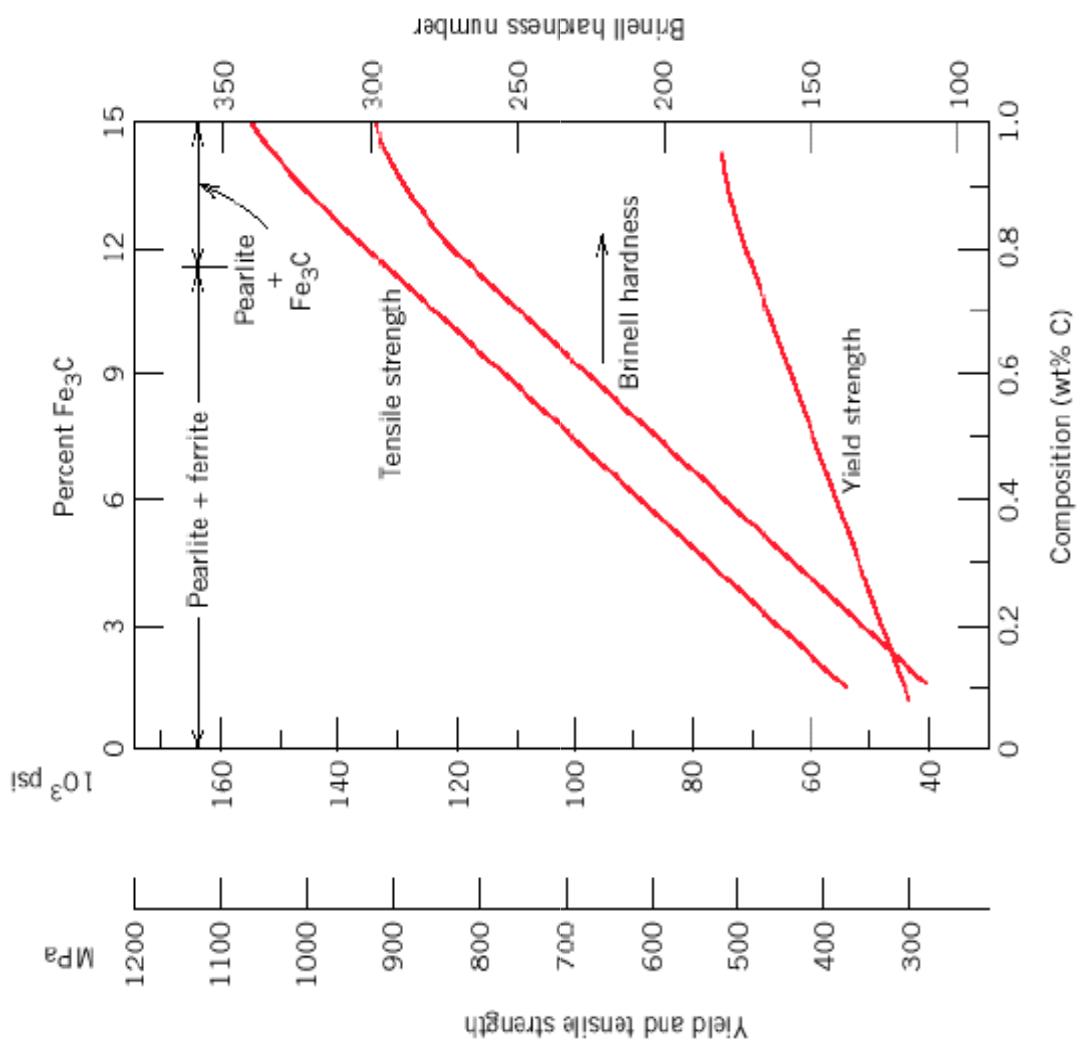
Resfriamento Contínuo

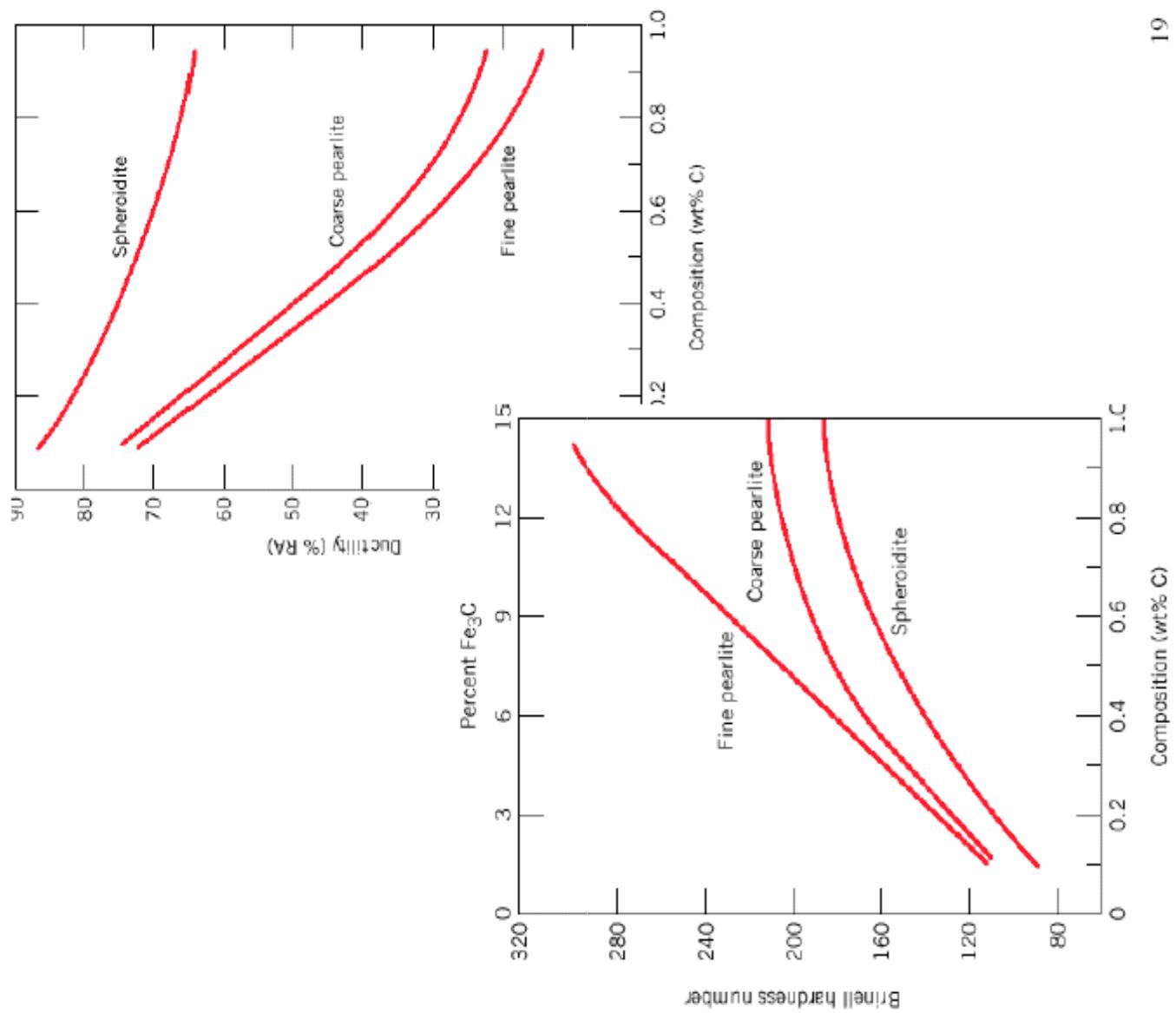
Representam as transformações estudadas em condições próximas às da realidade do resfriamento dos aços a partir da austenita (tratamentos térmicos).



• Resfriamento Contínuo







- Revenido

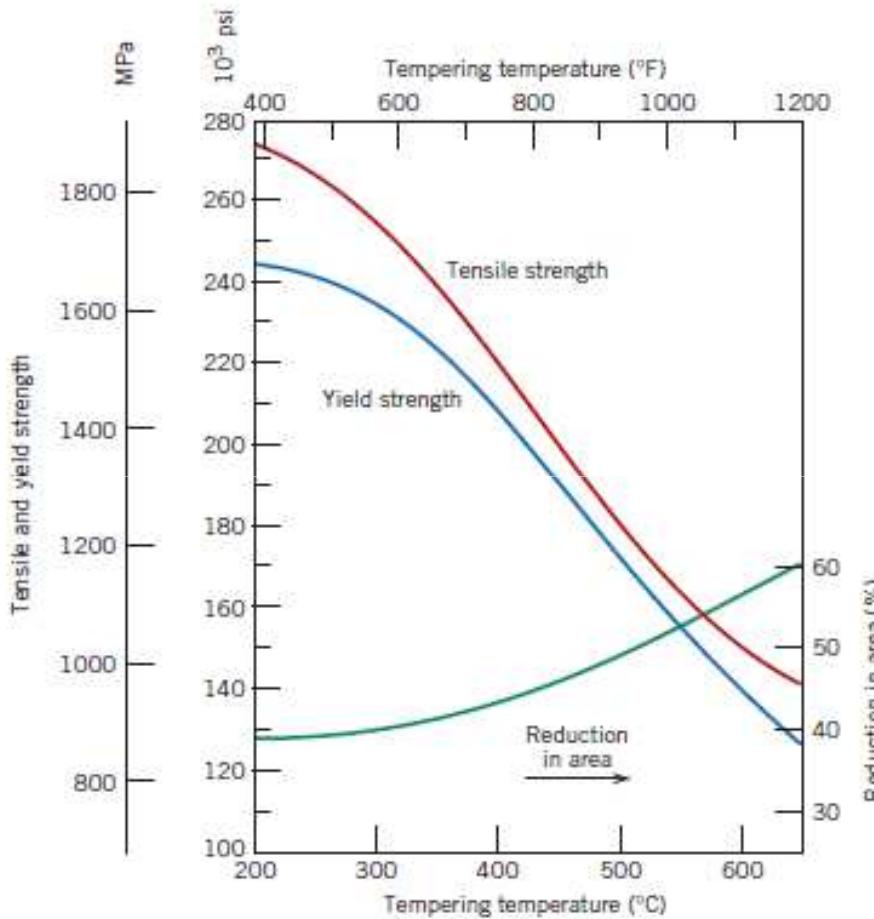
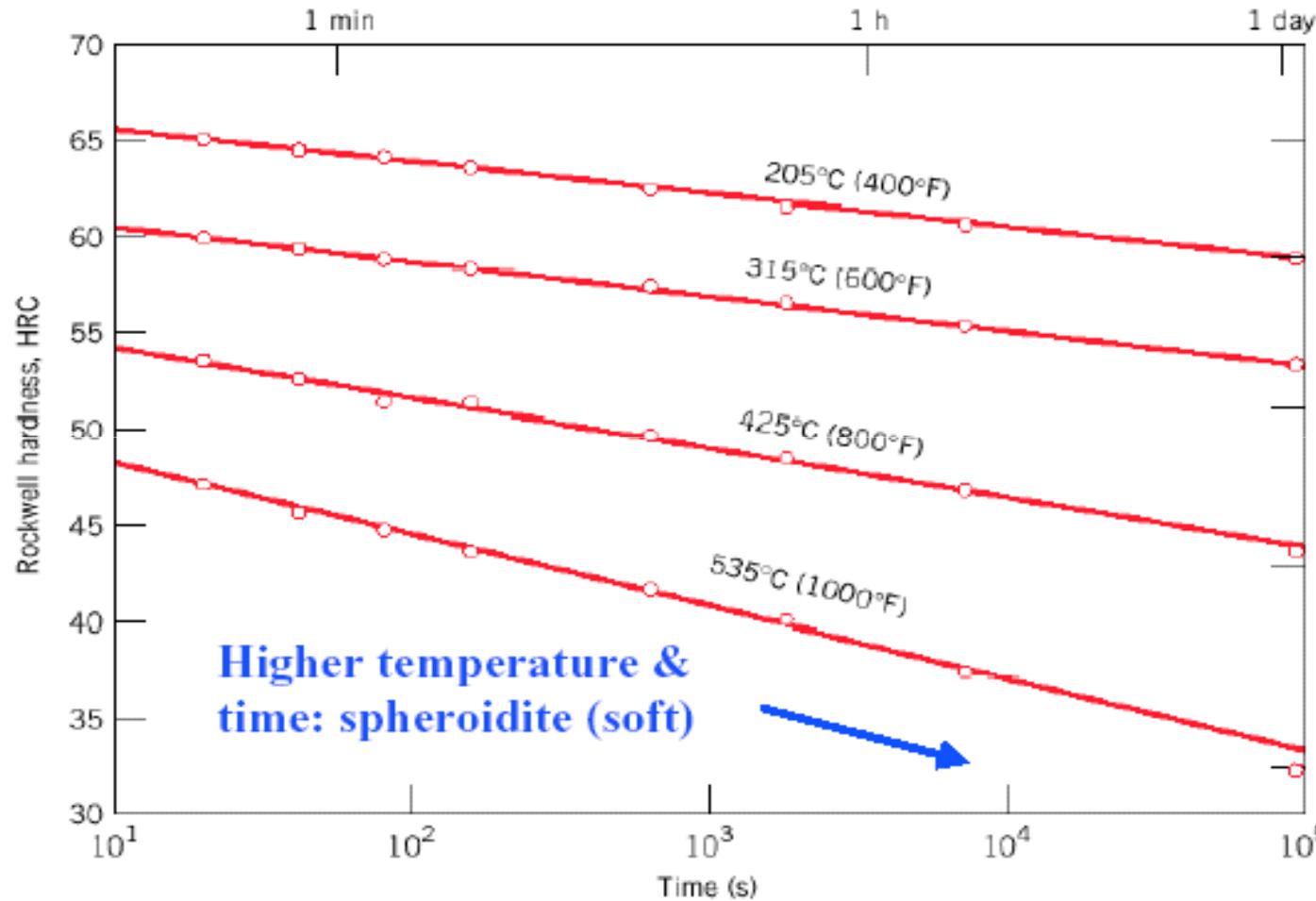
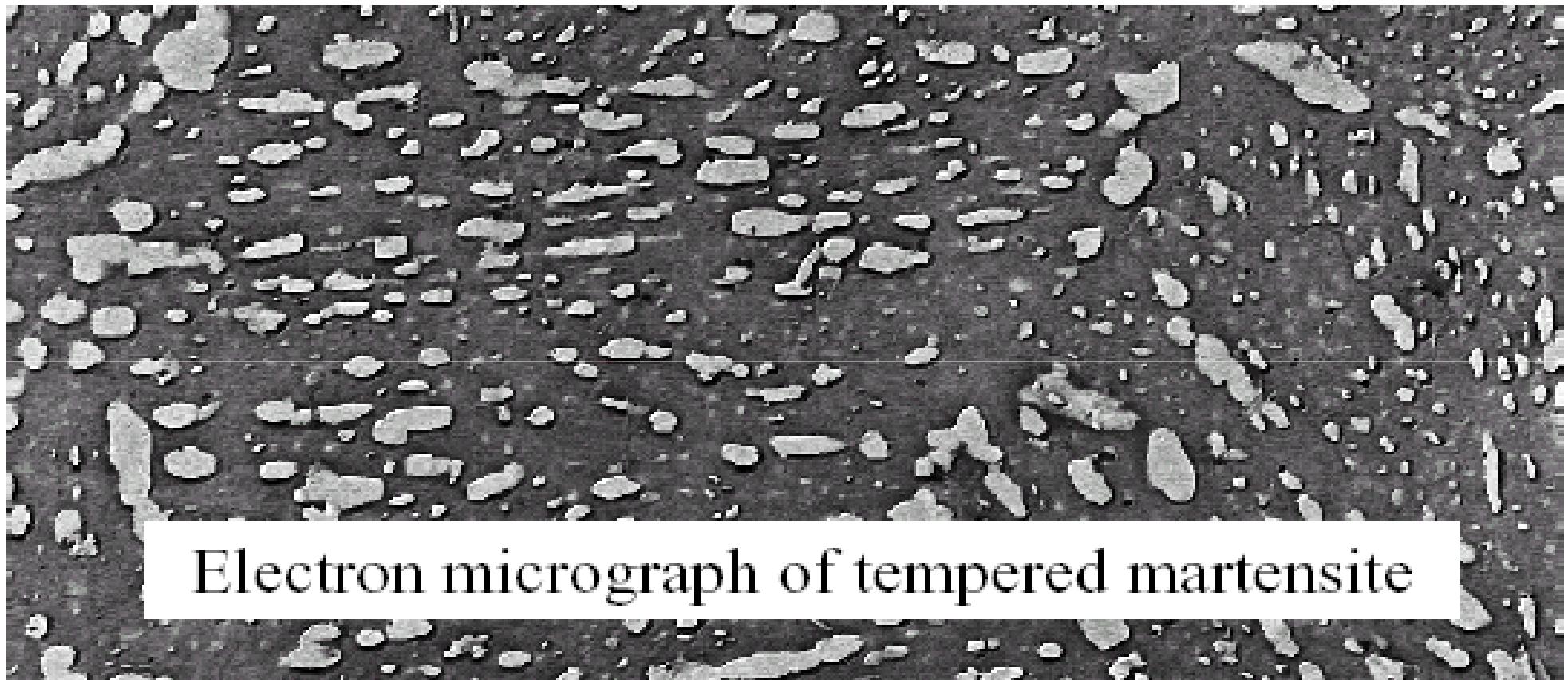


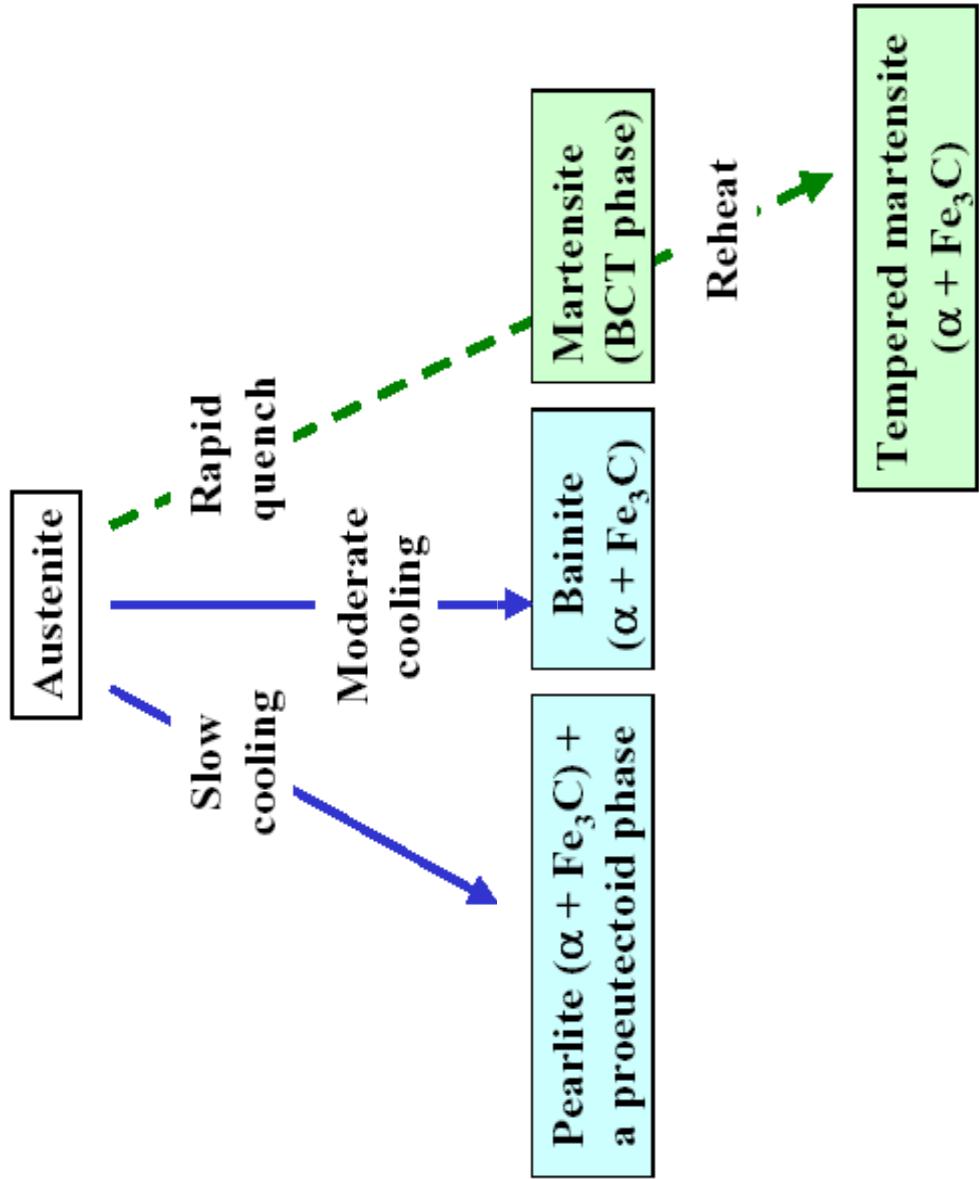
Figure 10.34 Tensile and yield strengths and ductility (% RA) (at room temperature) versus tempering temperature for an oil-quenched alloy steel (type 4340). (Adapted from figure furnished courtesy Republic Steel Corporation.)

- Martensita Revenida (Tempered Martensite)



- Martensita Revenida (ferrita + partículas de Fe₃C)

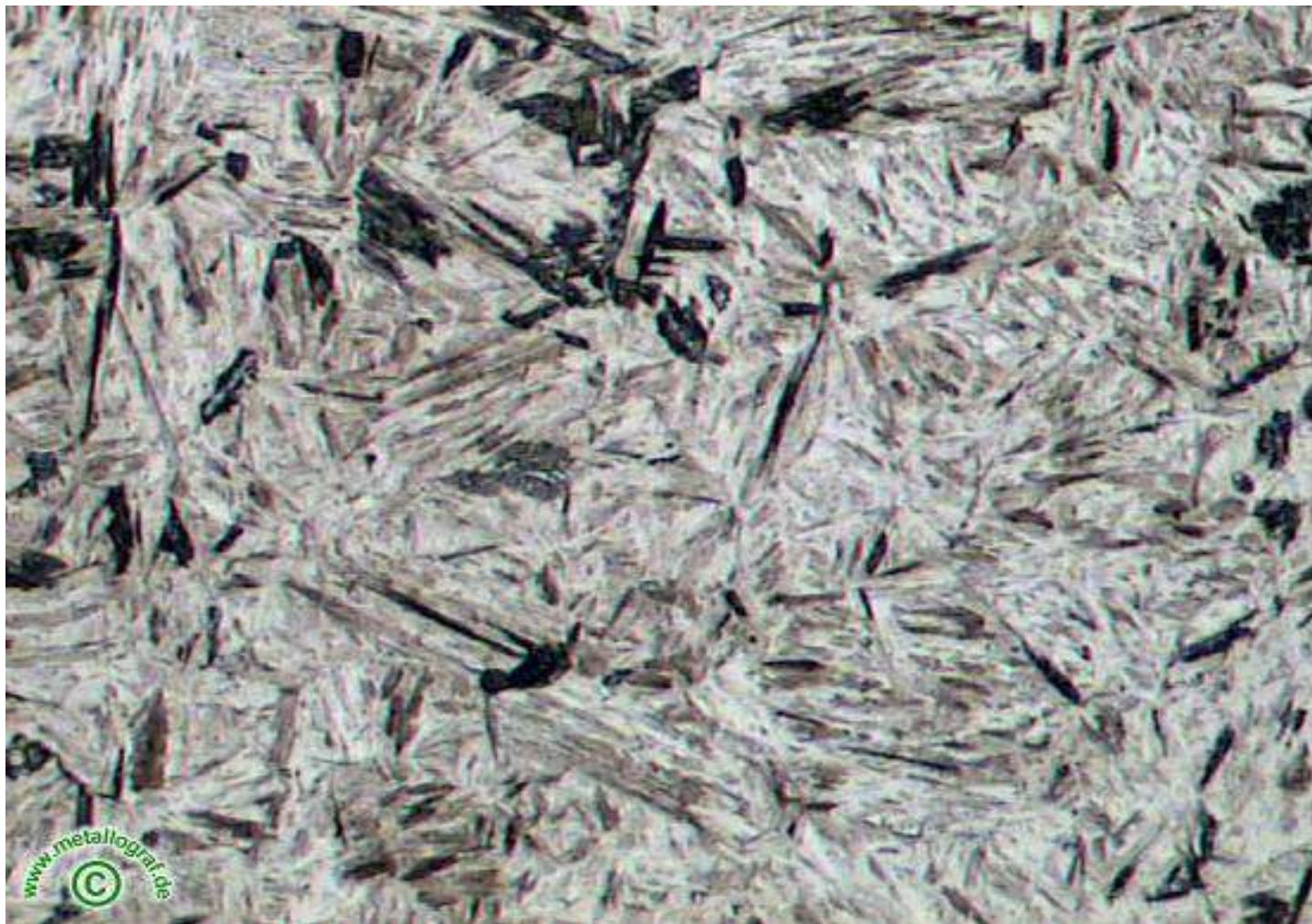




hardness : 675 HV 10
martensitic microstructure

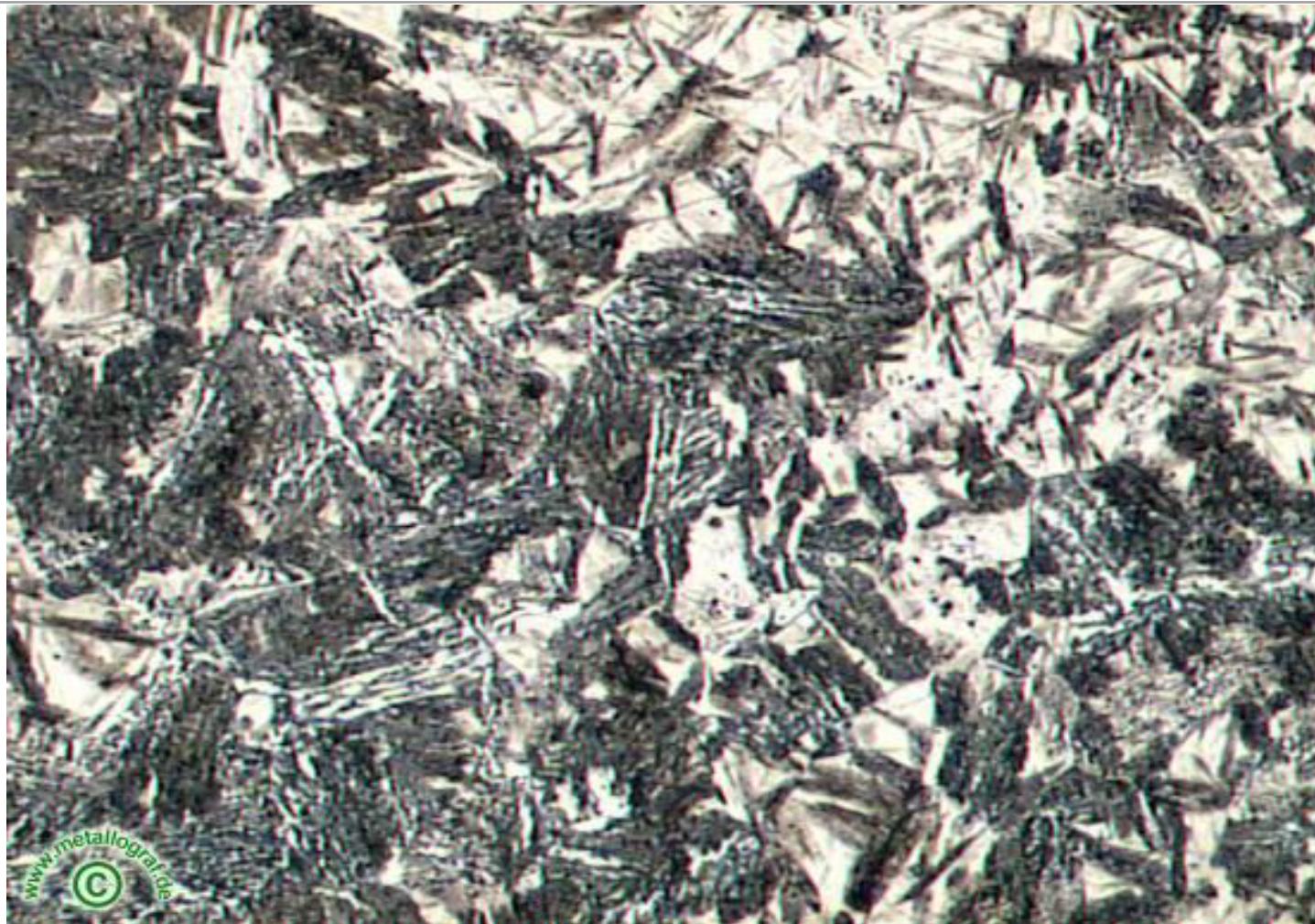


hardness : 620 HV 10
ca. 90 % martensita ; 10 bainita inferior



hardness : 505 HV 10

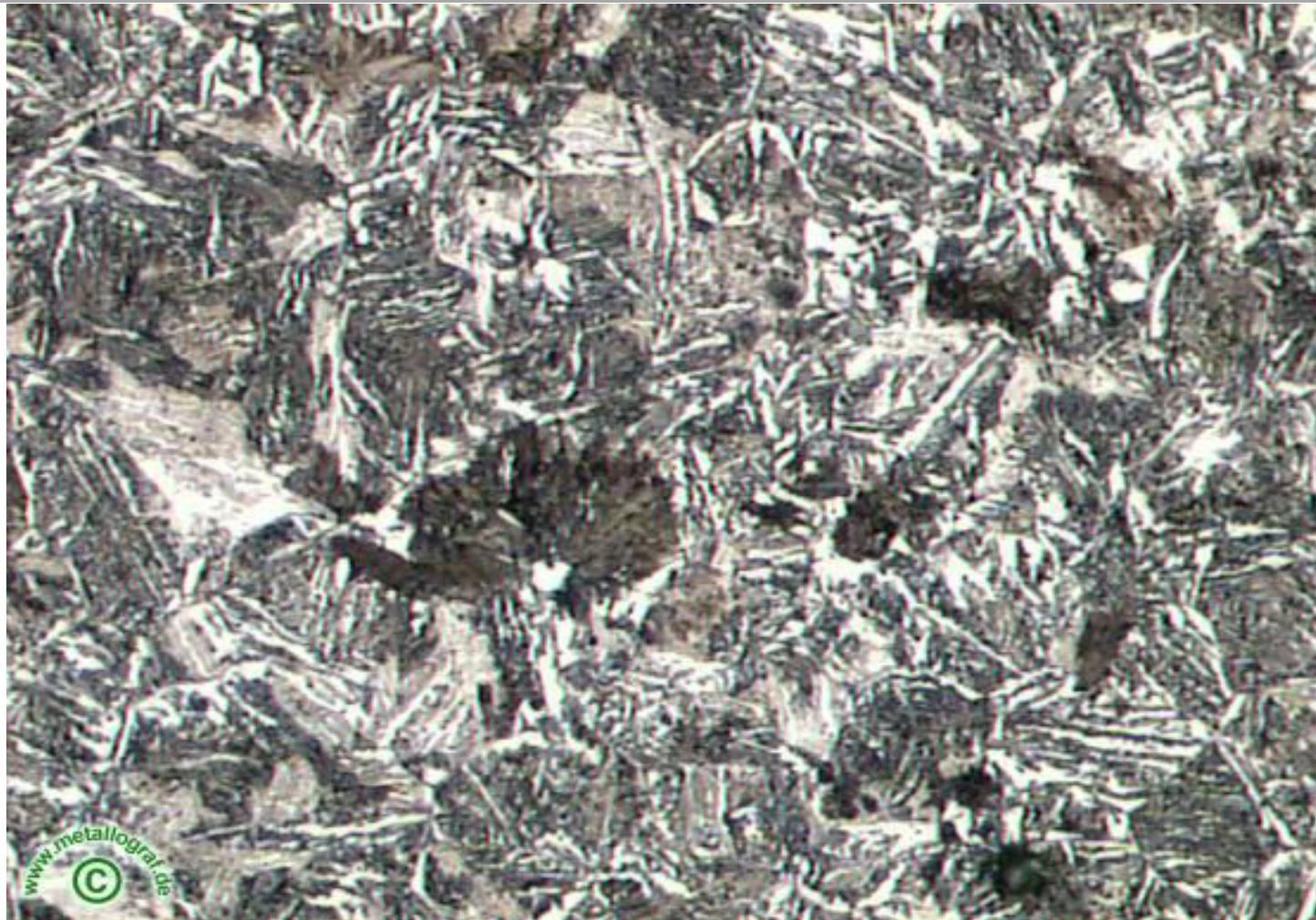
**ca. 40 % martensita ; 30 % bainita inferior
30 % bainita superior**



hardness : 410 HV 10

10 % martensita e bainita

inferior 80 % bainita superior ; 10 % perlita fina



hardness : 320 HV 10

ca. 95 % perlita fina ; 3 % perlita grossa ; 2 % ferrita

