

CARLA MARIA MAFFEI MIRANDA

**Estruturas Ferrita-Cementita Esferoidizadas
Durante Revenimento de Martensita, Bainita
e Perlita**

Trabalho de Formatura
apresentado à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo.

Área: Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Ivan Gilberto
Sandoval Falleiros

**São Paulo
2002**

Aos meus pais, que sempre me incentivaram nos trabalhos acadêmicos e na minha formação profissional. À minha avó Sarita que acompanhou todos os meus passos com muito carinho e atenção.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prf. Dr. Ivan Gilberto Sandoval Falleiros pelo permanente incentivo e disposição.

Aos colegas Wilson Paulino e Eduardo de Monlevarde pelo conhecimento técnico dividido , ajuda e incentivo para a realização deste trabalho.

Aos técnicos e amigos, Danilo, Lívio, Cláudio, Rubens e Francisco, pelo estímulo e ajuda direta na execução deste trabalho.

Ao meu amigo Carlos Eduardo Biteli, pela grande amizade e companhia e também pela ajuda constante na realização deste trabalho.

RESUMO:

A esferoidização (e coalescimento) é o mecanismo pelo qual partículas de uma fase dispersa em outra tendem a estar na sua forma de menor energia, ou seja com o mínimo de superfície por unidade de área. O processo é importante pois leva a estruturas de mínima dureza. Este trabalho vai estudar a nucleação, crescimento, esferoidização e coalescimento de carbonetos formados em perlitas, bainitas e martensita. As estruturas perlíticas(fina e grossa), bainíticas e martensíticas serão obtidas por meio de tratamentos térmicos de normalização, recozimento, austêmpera e têmpera, respectivamente. Então será feito o revenido a altas temperaturas durante diferentes tempos, quando haverá esferoidização e coalescimento. A análise dos resultados será voltada para a comparação entre o comportamento das duas estruturas e com resultados da literatura recente, especialmente Nam (1999), que fez trabalho na mesma linha.

ÍNDICE

1) INTRODUÇÃO:	4
1.1 OBJETIVOS:	4
1.2 JUSTIFICATIVA:	4
2) REVISÃO BIBLIOGRÁFICA:	5
3) MATERIAIS E MÉTODOS:	7
3.1 MATERIAL:	7
3.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA:	7
3.3 MÉTODOS:	7
3.4 TRATAMENTOS TÉRMICOS	8
3.5 PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA	10
3.6 METALOGRAFIA QUANTITATIVA	12
3.6.1 Medida Manual	12
3.6.2 Software Leica:	12
3.6.3 Microscópio Eletrônico de Varredura:	13
3.6.4 MATLAB:	13
3.6.5 Contagem em rede :	13
4) RESULTADOS:	14
4.1 ESTRUTURAS BRUTAS	15
4.2 TRATAMENTO DE REVENIDO:	16
4.3 ANÁLISE DO ATAQUE:	21
4.4 ANÁLISE QUANTITATIVA	22
4.4.1 Manual:	22
4.4.2 Software Leica:	22
4.4.3 MEV E MATLAB:	22
4.4.4 Contagem em rede:	23
4.4.4.1 Microscópio óptico:	23
4.4.4.2 MEV:	23
5) DISCUSSÃO:	30
6) CONCLUSÕES:	33
7) BIBLIOGRAFIA:	35

LISTA DE FIGURAS:

FIGURA I ESTRUTURA BRUTA DE LAMINAÇÃO.....	7
FIGURA II ESQUEMAS DOS CICLOS TÉRMICOS DESDE A ESTRUTURA DE PARTIDA ATÉ AS ESTRUTURAS ESFEROIDIZADAS.....	9
FIGURA III REDE.....	12
FIGURA IV MICROGRAFIAS DAS ESTRUTURAS DE PARTIDA.....	15
FIGURA V AMOSTRAS DE MARTENSITA ESFEROIDIZADAS.....	17
FIGURA VI AMOSTRAS DE BAINITA ESFEROIDIZADAS.....	18
FIGURA VII AMOSTRAS DE PERLITA FINA ESFEROIDIZADAS.....	19
FIGURA VIII AMOSTRAS DE PERLITA GROSSA ESFEROIDIZADAS.....	20
FIGURA IX ANÁLISE QUANTITATIVA DA MARTENSITA.....	25
FIGURA X ANÁLISE QUANTITATIVA DA BAINITA.....	26
FIGURA XI ANÁLISE QUANTITATIVA DA PERLITA FINA.....	26
FIGURA XII ANÁLISE QUANTITATIVA DA PERLITA GROSSA.....	27
FIGURA XIII CINÉTICA DE ESFEROIDIZAÇÃO PARA AS DIFERENTES ESTRUTURAS DE PARTIDA.....	28
FIGURA XIV AMOSTRAS DE MARTENSITA ESFEROIDIZADAS (1 E 2 HORAS DE ESFEROIDIZAÇÃO).....	30
FIGURA XV ILUSTRAÇÃO DE ESFEROIDIZAÇÃO EM CARBONETOS COM CROMO.....	31
FIGURA XVI AMOSTRAS DE BAINITA ESFEROIDIZADAS (24, 48 E 120 HORAS DE ESFEROIDIZAÇÃO).....	33

LISTA DE TABELAS:

TABELA 1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA (EM %MASSA).....	7
TABELA 2 REATIVOS USADOS NO ATAQUE DA FERRITA E CARBONETOS.	11
TABELA 3 VALORES OBTIDOS PELA CONTAGEM DOS CARBONETOS ESFEROIDIZADOS A PARTIR DA MARTENSITA....	23
TABELA 4 VALORES OBTIDOS PELA CONTAGEM DOS CARBONETOS ESFEROIDIZADOS A PARTIR DA BAINITA INFERIOR.....	24
TABELA 5 VALORES OBTIDOS PELA CONTAGEM DOS CARBONETOS ESFEROIDIZADOS A PARTIR DA PERLITA FINA...	24
TABELA 6 VALORES OBTIDOS PELA CONTAGEM DOS CARBONETOS ESFEROIDIZADOS A PARTIR DA PERLITA GROSSA.	25
TABELA 7 COMPARAÇÃO DOS VALORES DE N EXPERIMENTAIS E OBTIDOS POR NAM.	31

1) INTRODUÇÃO:

1.1 *Objetivos:*

Os objetivos do trabalho são estudar a formação de estruturas ferrita-cementita obtidas a partir de perlitas, bainitas inferiores e martensitas sob diferentes condições de tratamento térmico baseados em normalização, recozimento, austêmpera e têmpera e descrever as estruturas qualitativa e quantitativamente. O intuito é observar a nucleação de carbonetos a partir das estruturas de partida e comparar os comportamentos das partículas de cementita e as mudanças na matriz ferrítica durante o revenido. As conjecturas por trás destas questões são baseadas em que o potencial termodinâmico para esferoidização é exclusivamente energia de superfície e a natureza das superfícies varia quando o carboneto é nucleado a partir de estruturas iniciais diferentes.

1.2 *Justificativa:*

O projeto se ocupará de estruturas metalográficas importantes, que têm larga aplicação. O estudo de diferentes estruturas de partida, também de larga aplicação visa comparar o comportamento de carbonetos de naturezas diferentes, que devem ser produzidos em perlitas, bainitas inferiores e martensitas (Nam, 1999). Espera-se uma diferença de comportamento durante a esferoidização e coalescimento porque as interfaces dos carbonetos com a fase majoritária são diferentes conforme a reação que forma os carbonetos; é um meio indireto de estudo das estruturas das interfaces a eliminação do excesso de discordâncias da bainita por recuperação e recristalização

2) REVISÃO BIBLIOGRÁFICA:

Nas microestruturas constituídas de duas fases, por exemplo alfa e beta, podem ocorrer, no caso mais geral, três tipos de interfaces alfa/alfa, beta/beta (contornos de grão em alfa e beta, respectivamente) e alfa/beta (interface entre fases diferentes). Mesmo na ausência de diferenças de potencial químico causadas por diferenças de composição, a estrutura ainda pode evoluir espontaneamente, diminuir a sua energia livre, por meio de diminuição da quantidade de interfaces por unidade de volume. Isto leva a esferoidização da fase minoritária, quando a energia de superfície alfa/beta é aproximadamente isotrópica, a crescimento de grão e a coalescimento (Ostwald ripening). A instabilidade microestrutural devida a excesso de energia livre associado a interfaces é um assunto de larga aplicação; por isto, é motivo de muitas revisões bibliográficas gerais (por exemplo, Martin et al., 1997) ou parciais (por exemplo, Goldenstein e Falleiros, 1986). Do ponto de vista do potencial termodinâmico para transformação, esferoidização, crescimento de grão e coalescimento são análogos. Além disto há relações geométricas entre as fases, determinadas pelas frações em volume e pelas energias de superfície em jogo; assim, os três processos de evolução das microestruturas de duas fases não são independentes. Este trabalho vai se ocupar da evolução de microestruturas bifásicas formadas por ferrita e carbonetos obtidas por revenido de perlitas (fina e grossa), bainitas inferiores e martensitas. As estruturas ferrita-cementita esferoidizadas têm importância porque correspondem a maiores usinabilidade e forjabilidade a frio nos aços de médio e de alto carbono (Pickering, 1978). Nos aços hipereutetóides a estrutura esferoidizada é a estrutura de partida mais adequada para têmpera, em particular nos aços para rolamento e nos aços ferramenta. Os processos de fabricação mais comuns de aços semi-acabados produzem estruturas contendo perlita, ou seja, cementita na forma de lamelas. Tais estruturas são particularmente resistentes à esferoidização (Samuels, 1980), resultado de relações cristalográficas especiais e baixa energia de superfície entre ferrita e cementita na perlita. Um meio muito usado para acelerar o processo de esferoidização é a deformação plástica a frio, cujo efeito foi estudado, por exemplo, por Chojnowski e Teggart (1968); a deformação plástica a quente também é efetiva, mas só quando realizada após a transformação completa da austenita (Kaspar et al., 1988). Outro processo que tem a cinética mais favorável que a

esferoidização a partir de estruturas lamelares á a esferoidização a partir da estrutura de revenido (Bramfitt e Hingwe, 1991).

3) MATERIAIS E MÉTODOS:

3.1 *Material*

O aço estudado foi fornecido pela Villares na forma de fio cilíndrico com 8mm de diâmetro. Sua microestrutura é ilustrada na **Figura 1**.

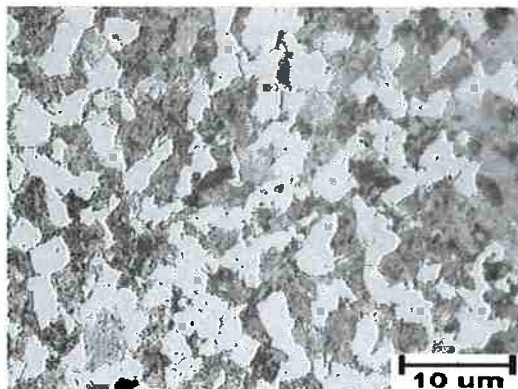


Figura 1 Estrutura bruta de laminação, contendo ferrita e perlita. Ataque: Nital1%.

3.2 *Composição química*

Tabela 1 Composição química (em %massa)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	B
0,36	0,22	0,39	0,016	0,023	0,14	1,00	0,04	0,23	0,0001

3.3 *Métodos*

O trabalho experimental foi realizado nos laboratórios do PMT, envolvendo principalmente tratamentos térmicos, metalografia óptica e de varredura e metalografia quantitativa. Os tratamentos térmicos foram feitos em banhos de óleo ou de sais ou em fornos de mufla e estufas, conforme a temperatura e duração do tratamento. Os tratamentos mais prolongados a altas temperaturas, exigem maiores cuidados com a descarbonetação. As

medidas para metalografia quantitativa foram feitas por métodos manuais e automatizados. Isto exige trabalho prévio de familiarização com as microestruturas para seleção dos parâmetros importantes a serem levantados e para análise crítica dos resultados obtidos (por exemplo, é importante saber se as partículas de cementita estão aglomeradas ou dispersas, ou se há alguma heterogeneidade na distribuição).

3.4 Tratamentos Térmicos

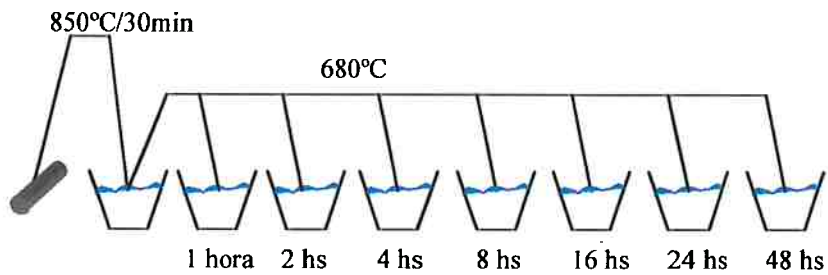
A **Têmpera** foi feita para se obter a estrutura martensítica para as esferoidizações. O aço foi austenitizado em forno de mufla a 850°C por 30 minutos e então temperado em água à temperatura ambiente. A **Austêmpera** foi feita para se obter as estruturas bainíticas, a partir de austenitização a 850°C durante 45 minutos e transformação isotérmica em banho contendo NaNO₃ e KNO₃ a 350°C ou em banho com BaCl₂, NaCl e CaCl₂ a 550°C. O tempo de tratamento foi cerca de 40 minutos. A **Normalização** foi feita a 850°C em forno de mufla por 45 minutos onde o aço foi resfriado ao ar livre para se obter a perlita inferior e o **Recozimento** foi feito a 850°C por 45 minutos e o aço foi resfriado no forno obtendo-se assim a perlita superior para as esferoidizações.

Os tratamentos de esferoidização foram feitos primeiramente a 700°C, por tempos de 1 a 120 horas, para se acompanhar a evolução da microestrutura com o tempo. A manutenção da temperatura do forno foi obtida ligando um aparelho que traça a curva de aquecimento e resfriamento do forno, indicando picos se a temperatura variar muito. Devido a oscilação imprecisa da temperatura dos fornos utilizados, que acarretou alguns resultados errôneos, foi feito um novo tratamento de esferoidização à 680°C intensamente supervisionado com vários termopares ligados a “flukes”.

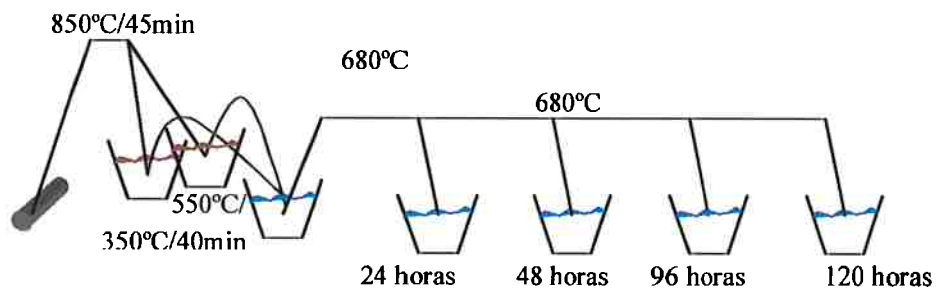
. As amostras retiradas do forno, foram diretamente introduzidas em um recipiente com água à temperatura ambiente. O resfriamento foi rápido, de modo a manter as estruturas formadas no decorrer do tempo a 680°C.

Abaixo se encontra o esquema ilustrativo dessas esferoidizações:

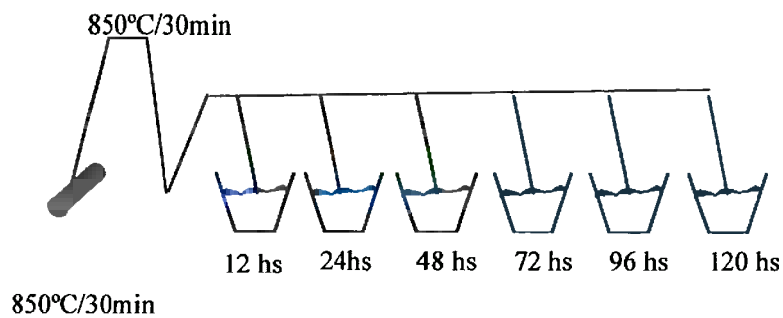
a.



b.



c.



d.

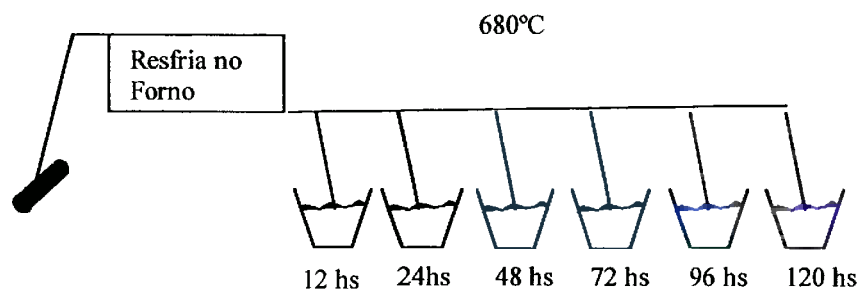


Figura II Esquema dos ciclos. térmicos, desde a estrutura de partida até as estruturas esferoidizadas. **a.** Para Martensita; **b.** Para Bainita; **c.** Para perlita fina; **d.** Para perlita grossa.

3.5 Preparação Metalográfica

Depois de realizados os tratamentos térmicos, as amostras foram cortadas com o cut-off para que ficassem num tamanho ideal para a visualização ao microscópio.

O material foi embutido em baquelite. Em seguida foi lixado em lixas 180, 220, 320, 400, 600. O polimento final foi com pasta de diamante de 6 μ m, 3 μ m e 1 μ m em politriz.

Foram testados diversos reagentes para visualizar diferentes imagens na observação das amostras, cada uma deixando um detalhe em evidência para a análise mais precisa da estrutura estudada.

Em particular, procura-se encontrar o reativo ideal para diferenciar os grãos ferríticos dos carbonetos de modo a poder usar equipamentos automáticos para análise metalográfica quantitativa. Isto implica obter bom contraste entre o que se quer medir e o restante, por exemplo, uma matriz branca em contraste com carbonetos pretos ou vice-versa .

Tabela 2 Reativos usados no ataque da ferrita e carbonetos.

REATIVOS	ATAQUE	OBJETIVO	OBSERVAÇÕES
Nital 1%	15 segundos	Atacar os carbonetos	
Nital 5%	10 segundos	Ataque profundo	
Picral 4%	1 minuto	Atacar os carbonetos deixando-os escuros numa matriz clara	
Ácido clorídrico, Ácido Nítrico e água destilada	3 minutos	Atacar os carbonetos colorindo-os	Dificuldade de reação
Ácido Pírico 2g, Hidróxido de sódio 25g em 100mg de água destilada	Usado em temperatura de pré-ebulição durante 8 minutos	Atacar os carbonetos deixando-os pretos numa matriz clara	O ataque é feito adicionando-se água aos poucos, pois o NaCl é muito reativo e pode formar um precipitado
3g de Metabissulfato de Potássio, 10g de Tiosulfato de Sódio anidrido em 100ml de água destilada	Pré-ataque com Picral 4% durante 2 minutos. O ataque leva mais 2 minutos.	Atacar a ferrita colorindo-a de acordo com a orientação cristalográfica. Os carbonetos permanecem brancos.	
Nital 10%	40 segundos	Ataque profundo da perlita	

Para a análise das estruturas obtidas foram usados microscópios ópticos e eletrônico de varredura.

3.6 Metalografia quantitativa

3.6.1 Medida Manual

Primeiramente tentou-se contar os carbonetos verificando também seu crescimento. Para isso foi utilizado um microscópio óptico com aumento de 1000 vezes e algumas lentes de contagem. A primeira lente é composta por círculos com uma escala, o método consiste em contar o intercepto dos grãos com os círculos.

A segunda lente tem o formato de uma rede como a esquematizada abaixo. O método consiste em contar os carbonetos que interceptam os cruzamentos. Como são 25 cruzamentos, a razão volumétrica dos carbonetos é obtida pela fórmula:

$$\frac{N^0 \text{ de esferas interceptadas}}{25}$$

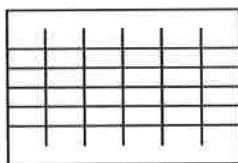


Figura III Rede

3.6.2 Software Leica:

Esse software instalado como analisador de imagens no Departamento de Engenharia Mecânica da USP, é usado para contagem de grãos, verificação de seu crescimento e forma, fração volumétrica entre outros. Ele funciona diferenciando as cores de cada fase e contando os pixels de uma delas.

Devido a isso é necessária a pesquisa de um ataque ideal que torna os carbonetos pretos em contraste com a matriz ferrítica clara.

3.6.3 Microscópio Eletrônico de Varredura:

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) foi usado para a melhor visualização dos carbonetos para tornar sua contagem mais precisa.

3.6.4 MATLAB:

Com fotos tiradas no MEV e tratadas digitalmente com os instrumentos do Corel Draw 7 e Adobe Photo Shop 5.0, utilizou-se um programa feito no MATLAB para a análise de fração volumétrica baseado nos mesmos princípios de diferenciação do Leica.

3.6.5 Contagem em rede :

Para fazer a análise quantitativa, foi utilizada uma transparência com um círculo de 3cm de raio desenhado e a partir da impressão de fotos tiradas no MEV, com aumento de 5400X, foram feitas contagens do número de carbonetos por área do círculo e de intersecções com o perímetro do mesmo. Foram tiradas 5 fotos de cada amostra e foram feitas 5 contagens de cada foto, para se abranger bem toda a superfície atacada.

Para se estudar o tamanho do diâmetro dos carbonetos esferoidizados e com isso o seu crescimento com o tempo, foi utilizada a fórmula:

$$d = \left(\frac{4}{\pi} \right) \left(\frac{NI}{Na} \right)$$

Onde NI é o número de intersecções das partículas por unidade de linha teste; e Na é o número de partículas por unidade de área teste.

4) RESULTADOS:

O tratamento de têmpera para a obtenção da martensita se dá aquecendo a estrutura de partida a uma temperatura na qual o aço se austenitiza. Então ao resfriar bruscamente essa austenita, ocorre uma mudança de sistema cristalino por um processo em que não ocorre difusão, apenas uma mudança de forma ou volume do grão com um cisalhamento. Os átomos se movimentam ordenadamente e a interface entre dois grãos forma um plano invariante. Assim se forma a martensita, que é frágil, mas após o revenido torna-se tenaz.

A bainita é a decomposição da austenita envolvendo difusão, mas apresenta caráter martensítico. É constituída por ferrita e carbonetos. Na bainita superior, no caso obtida após o resfriamento da austenita à uma temperatura de 550°C, a difusão é maior, ocorrendo uma nucleação heterogênea, precipitando carbonetos incoerentes nos contornos. Já na inferior, obtida a 350°C, pelos carbonetos serem coerentes, eles precipitam mais rapidamente, ocorrendo uma nucleação homogênea, não tendo preferência em nuclear nos contornos de grão.

A perlita é formada no resfriamento da austenita por lamelas de ferrita e cementita. Na normalização esse resfriamento foi mais rápido do que no recozimento, gerando assim perlitas mais finas pois o tempo de crescimento das lamelas perlíticas foi menor, e a difusão do carbono criando novas lamelas foi maior que no recozimento onde foi obtida perlita grossa.

A seguir estão as fotos obtidas pelas têmpera, austêmperas, normalização e recozimento.

4.1 Estruturas brutas

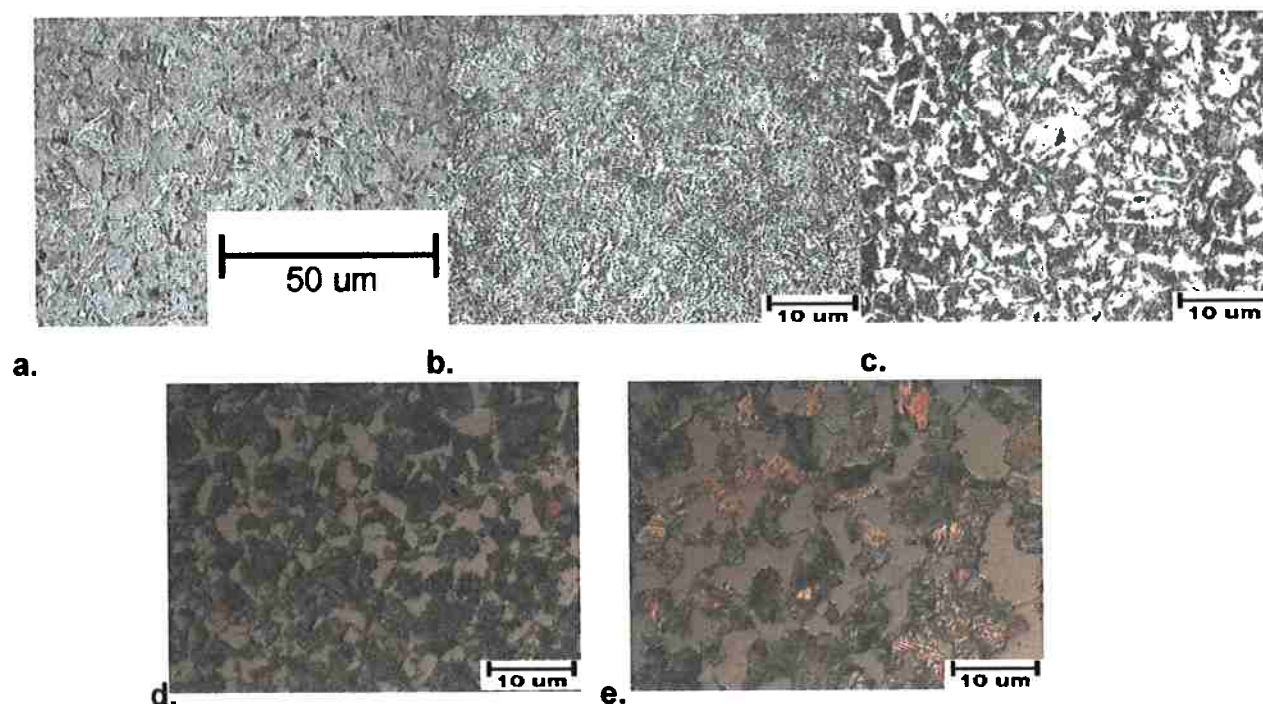


Figura IV a) Martensita formada pelo tratamento de têmpera, observada ao microscópio óptico com aumento de 500X; **b) e c)** Amostras que passaram pelo tratamento de austêmpera, **b)** a 350°C, **c)** a 550°C). **d)** Perlita fina após a normalização; **e)** Perlita grossa após o recozimento. Aumento: 1000X. Ataque: Nital 1%.

A análise da figura IVa mostra uma estrutura martensítica com agulhas contrastando com as estruturas diferentes das bainitas que apresentam carbonetos já nucleados (Figuras IV b e c) e as estruturas perlíticas lamelares observadas nas figuras IVd (lamelas mais finas) e IVe (lamelas mais grossas).

4.2 Tratamento de revenido

O tratamento de revenido consiste em elevar a temperatura das estruturas de partida até um ponto em que o carbono precipite e comece a coalescer que é a esferoidização. A matriz torna-se ferrítica e os carbonetos aumentam de tamanho distanciando-se uns dos outros.

Para a martensita, o carbono dissolvido começa a nuclear nas agulhas com pouco tempo de permanência no forno. Observe na foto de 1 hora da figura V que se seque, que os carbonetos nucleados são pequenos e têm ainda uma forma um pouco alongada que segue as agulhas de martensita de que procedem.

Com o passar do tempo, os carbonetos das estruturas esferoidizadas ficam bem definidos em forma de esferas de vários tamanhos. Observa-se nitidamente o crescimento dos grãos de cementita e a diminuição de seu número, em alguns casos, a partir de 48 horas pode-se observar a matriz ferrítica e então constatar que os carbonetos tendem a situar-se preferencialmente nos contornos de grãos.

Nos maiores tempos, como o de 96 e 120 horas, observa-se que as áreas ferríticas vazias, isto é sem carbonetos aumentam.

A seguir estão as micrografias das estruturas esferoidizadas a partir da martensita:

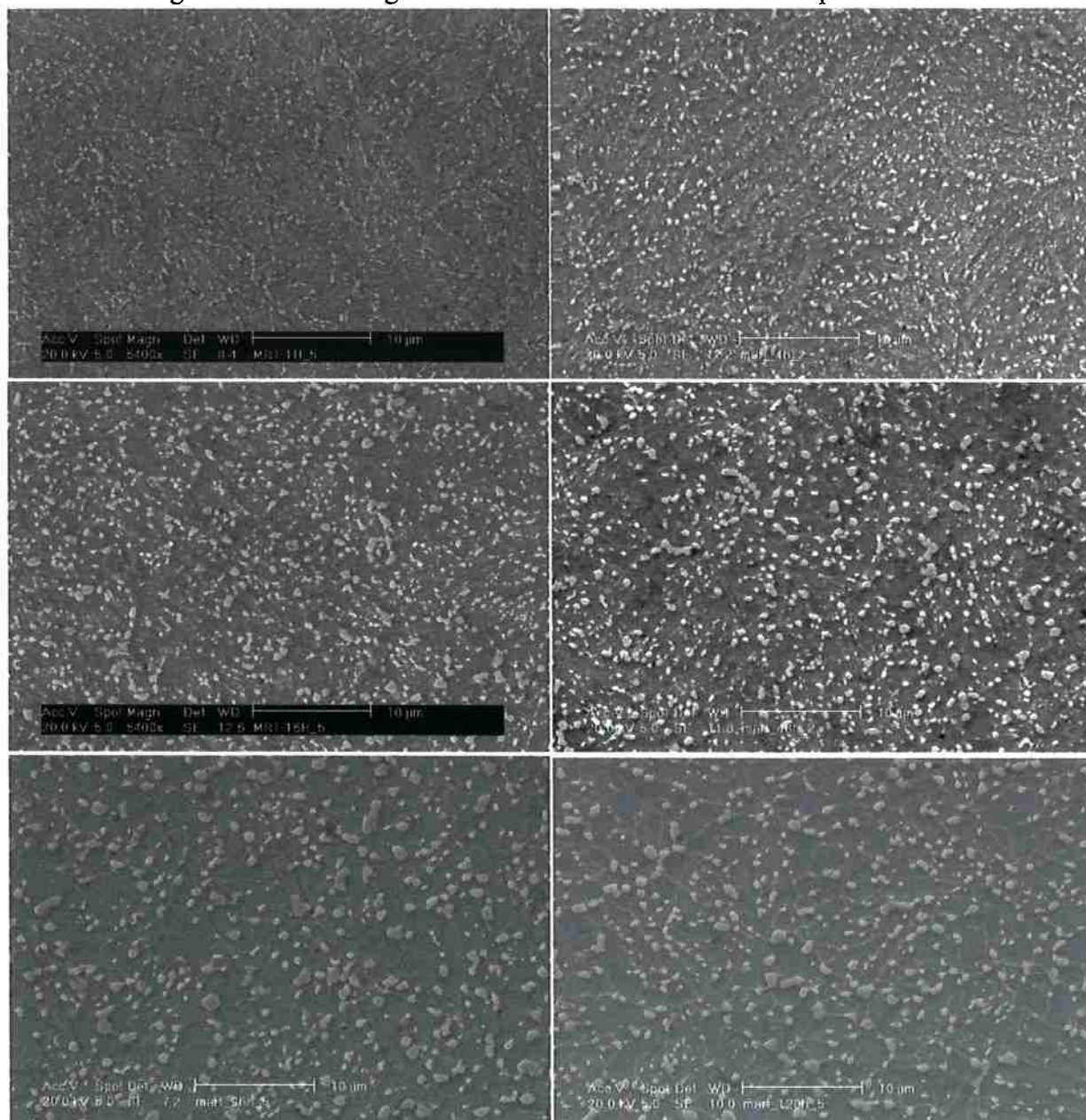


Figura V Amostras de martensita esferoidizadas a 680°C, atacadas com Nital 1% e observadas ao microscópio eletrônico com um aumento de 5400X: 1, 4 16, 48, 96 e 120 horas de esferoidização.

O comportamento de esferoidização da bainita é diferente do da martensita, pois como a formação da bainita ocorre a altas temperaturas, as partículas de cementita já estão um pouco nucleadas sendo termicamente mais estável que a martensita. Devido a isso, há maior número de carbonetos nos primeiros tempos na bainita como observa-se nas seqüências de fotos da

figura VI. Assim o tamanho final dos carbonetos precipitados na martensita são maiores que o da bainita como pode ser observado nas figuras V e VI e será provado na análise quantitativa.

Abaixo seguem as micrografias das estruturas esferoidizadas a partir da bainita inferior .



Figura VI Amostras de bainita inferior esferoidizadas a 680°C, atacadas com Nital 1% e observadas ao microscópio eletrônico com um aumento de 5400X: 1, 4, 16, 48, 96 e 120 horas de esferoidização.

Nota-se que a distribuição dos carbonetos é mais heterogênea do que com a martensita como estrutura de partida. A variação da distribuição dos carbonetos é praticamente a mesma

do começo ao fim, a não ser a partir de 96 horas que nota-se bem a ocorrência de maior espaçamento entre os grãos ferríticos e entre os carbonetos.

A forma da cementita começa segregada acompanhando os grãos bainíticos até tornar-se esférica, concentrando as de maiores tamanho nos contornos de grão e as de menores tamanho na matriz ferrítica.

Abaixo seguem as micrografias das estruturas esferoidizadas a partir da perlita fina :

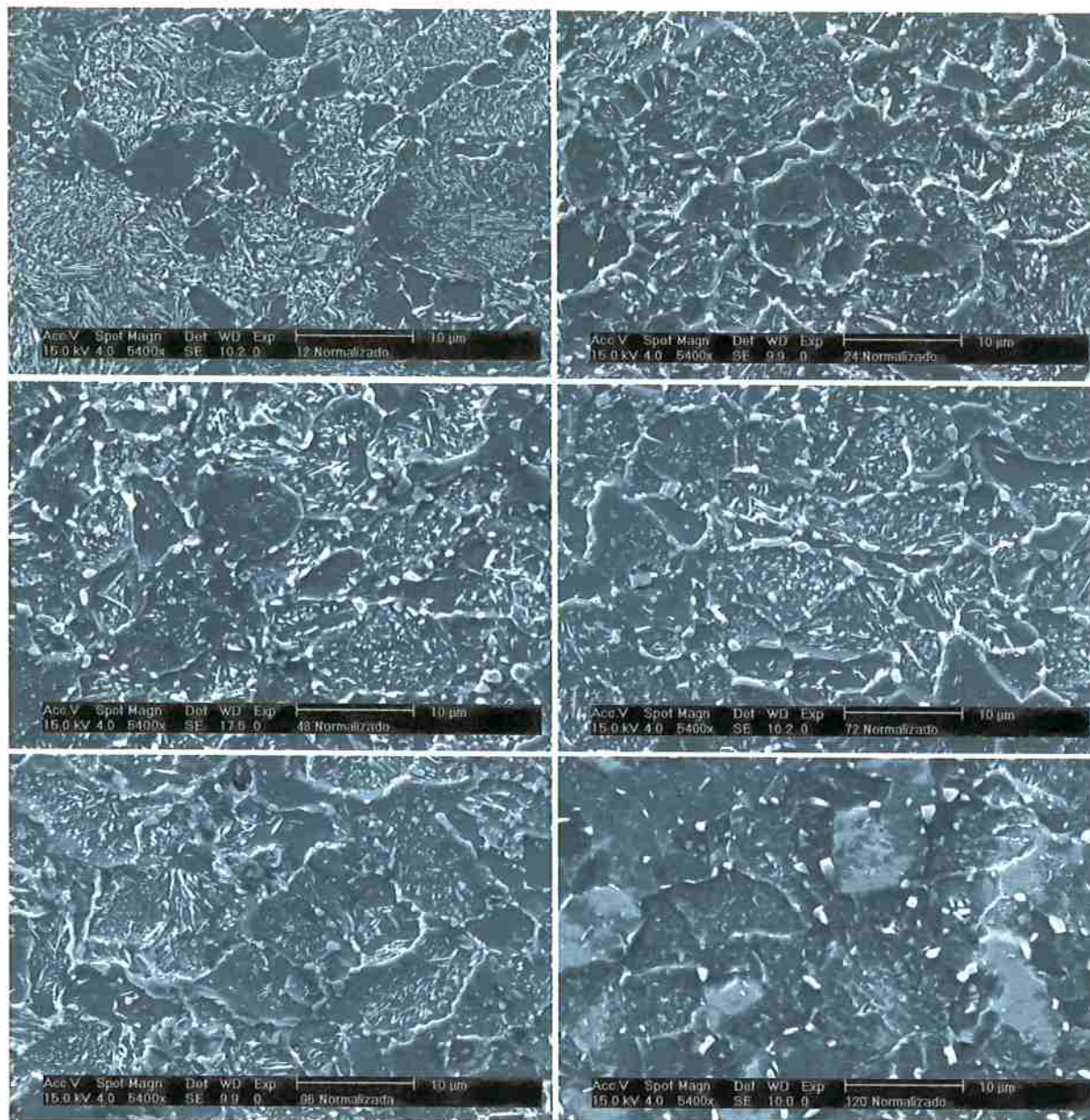


Figura VII Amostras de perlita fina esferoidizadas a 680°C, atacadas com Nital 10% e observadas ao MEV com um aumento de 5400X: 12, 24, 48, 72, 96 e 120 horas de esferoidização.

Devido a estabilidade termodinâmica da perlita, o início de esferoidização é atrasado em relação ao da bainita e da martensita, como podemos observar nas micrografias da figura VII. Para tratamento de 12 horas no forno, quase não houve modificação da estrutura lamelar perlítica. Somente para tratamentos a partir de 24 horas no forno pode-se observar a presença significativa de carbonetos esferoidizados.

Abaixo seguem as micrografias das estruturas esferoidizadas a partir da perlita grossa:

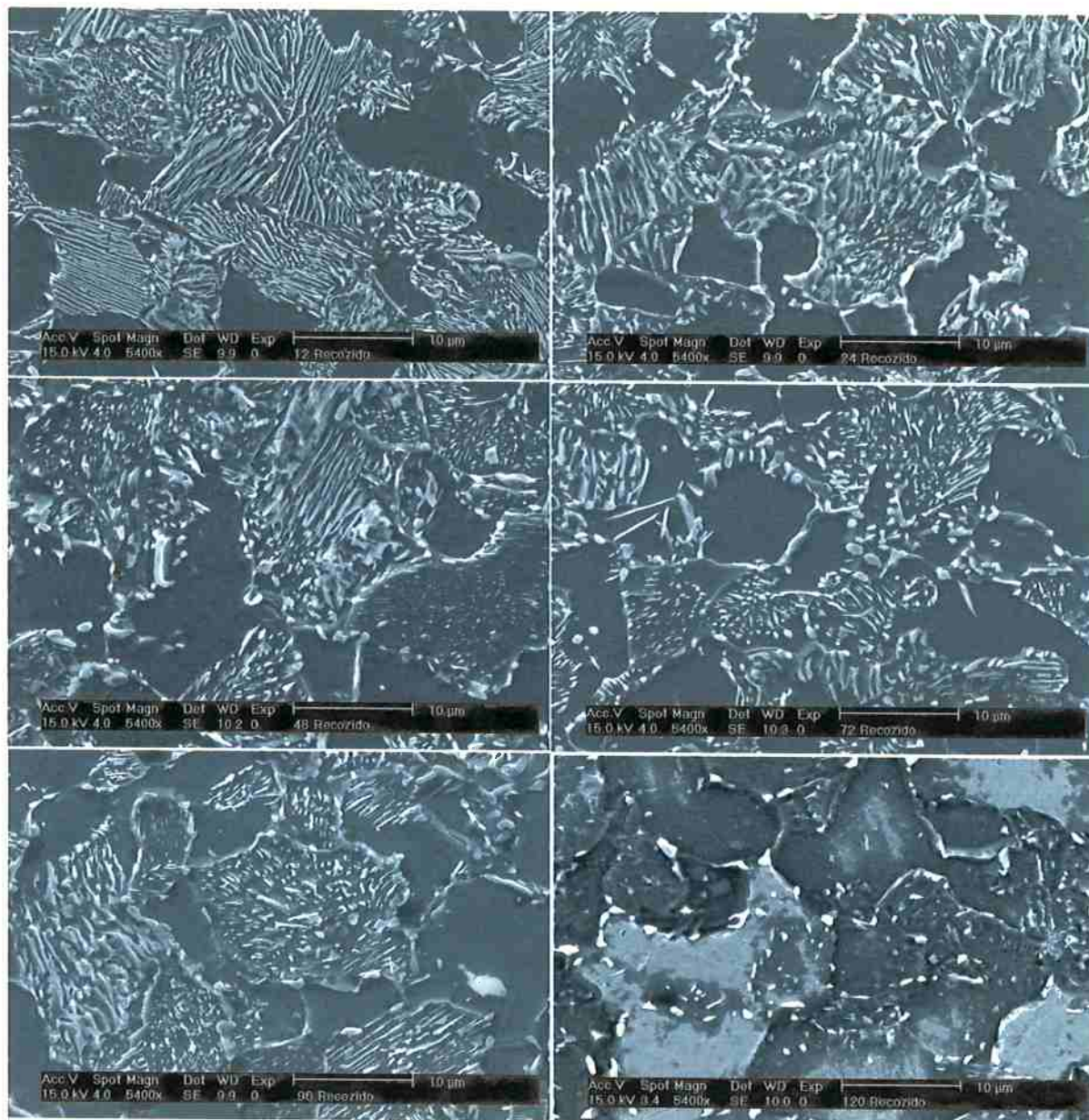


Figura VIII Amostras de perlita grossa esferoidizadas a 680°C, atacadas com Nital 10% e observadas ao MEV com um aumento de 5400X: 12, 24, 48, 72, 96 e 120 horas de esferoidização.

Pela perlita grossa ser ainda mais estável termodinamicamente que a perlita fina, o início da esferoidização é ainda mais atrasado, sendo possível observar carbonetos esferoidizados somente a partir de 48 horas de tratamento térmico.

Nota-se que os carbonetos se esferoidizam na perlita, tal comportamento pode ser observado nas micrografias da figura VIII.

Os carbonetos esferoidizados concentram-se principalmente nos contornos de grão, assim como para as outras estruturas de partida estudadas.

4.3 Análise do Ataque:

O primeiro reagente testado foi o **Nital 1%**, que é o mais usado em ataques metalográficos em aços. Obteve-se boa definição em todos os casos, podendo-se visualizar as estruturas estudadas com clareza e diferenciação de fases.

Com o **Nital 5%**, obteve-se melhor definição, porém a característica de circundar os carbonetos permaneceu, não exercendo a função desejada de diferenciação matriz clara - carbonetos escuros.

O **Picral 4%** proporcionou a definição ideal para a contagem de grãos ao microscópio, mas o computador do analisador de imagens ainda não diferenciou os grãos totalmente preenchidos pelo ataque.

A mistura de **ácido clorídrico, ácido nítrico e água destilada** proporcionou boa definição dos carbonetos, porém não ficou com o melhor contraste (preto e branco), porque deixou os carbonetos coloridos impossibilitando a sua definição precisa pelo analisador de imagens.

Outros reagentes foram testados, mas sem maiores sucessos até que a mistura de **Ácido Pícrico com Hidróxido de sódio e água destilada** diferenciou os carbonetos deixando-os pretos na matriz ferrítica clara.

O **Nital 10%** foi utilizado para atacar as amostras esferoidizadas a partir da perlita, pois seu ataque com menores concentrações de Nital demandava maior tempo de exposição. O resultado obtido foi uma boa definição com menor tempo de ataque.

4.4 Análise quantitativa

4.4.1 Manual:

A tentativa de contagem de fração volumétrica com a primeira lente composta por círculos não deu certo porque os carbonetos esferoidizados eram tão pequenos que se tornava impossível verificar quantos carbonetos estavam sendo interceptados.

Com a segunda lente foi possível fazer uma contagem mas as amostras de menor tempo de esferoidização não puderam ser observadas devido ao seu tamanho ser muito pequeno e ter muitas esferas por cruzamento.

4.4.2 Software Leica:

No Analisador de Imagens foram feitas 50 medidas de fração volumétrica de cada amostra para obter maior precisão.

Os dados de fração volumétrica ficaram muito acima do esperado. O que justifica essa discrepância é o tamanho das esferas que continuam sendo pequenas demais para a identificação precisa.

Também foi observada a redução da área ou mesmo da fração volumétrica conforme o maior tempo de esferoidização, esse erro se deve ao aumento no tamanho dos carbonetos facilitando sua identificação e aumentando a precisão da contagem.

4.4.3 MEV E MATLAB:

A fração volumétrica continuou acima do esperado, na faixa de 12% a 22%, porém está mais próxima, sendo o erro menor, devido a maior facilidade de identificar a fronteira dos carbonetos.

4.4.4 Contagem em rede:

4.4.4.1 *Microscópio óptico:*

As contagens realizadas através de fotos obtidas pelo microscópio óptico ficaram muito imprecisas devido ao tamanho pequeno dos carbonetos que necessitava de um grande aumento e bom ajuste no computador, alterando a microestrutura de modo que alguns carbonetos se omitiam ou pareciam ser maiores do que realmente eram.

Os números obtidos foram absurdos, por isso não serão citados.

4.4.4.2 *MEV:*

As contagens de carbonetos realizadas a partir de fotos tiradas no MEV, já foram mais precisas, pois os as esferas de cementita estavam maiores e melhores definidas.

A seguir estão as tabelas das contagem de partículas por linha e área; os erros foram obtidos fazendo-se as médias de todas as contagens de todas as fotos (25 contagens cada tempo) e propagados para o diâmetro seguindo as fórmulas de propagação de erros.

Tabela 3 Valores obtidos pela contagem dos carbonetos esferoidizados a partir da martensita.

Tempo (horas)	Média das Áreas	Média das Intersecções	Diâmetro
1	461,3 ± 53,1	29 ± 4,1	0,312 ± 0,0568
2	641,9 ± 43,2	41,6 ± 5,8	0,321 ± 0,050
4	477,6 ± 40,2	40,1 ± 7	0,416 ± 0,081
8	400,4 ± 45,8	26,2 ± 4,6	0,324 ± 0,068
16	369,5 ± 50,9	26 ± 4,9	0,349 ± 0,081
24	263 ± 24,9	25,4 ± 3,9	0,479 ± 0,0864
48	310,7 ± 25,1	26,2 ± 4,4	0,418 ± 0,078
72	174,6 ± 29	15,7 ± 2,5	0,744 ± 0,103
96	129,8 ± 21,4	15,4 ± 3,6	1,001 ± 0,168
120	141,4 ± 17	15,6 ± 2,9	0,919 ± 0,121

Tabela 4 Valores obtidos pela contagem dos carbonetos esferoidizados a partir da bainita inferior.

Tempo (horas)	Média das Áreas	Média das Intersecções	Diâmetro
1	—	—	—
2	712,48 ± 30,42	38,4 ± 6,9	0,266 ± 0,049
4	529,45 ± 61,01	41,3 ± 6,5	0,386 ± 0,075
8	452,92 ± 41,19	29,2 ± 4,9	0,319 ± 0,061
16	414,64 ± 34,85	33,3 ± 5,1	0,397 ± 0,069
24	471,96 ± 33,91	38 ± 5	0,550 ± 0,090
48	348,6 ± 39,04	38,8 ± 4,68	0,399 ± 0,0599
72	283,6 ± 34,6	22,1 ± 5,1	0,385 ± 0,100
96	215,8 ± 26	20 ± 3,8	0,458 ± 0,103
120	215 ± 24,7	20,1 ± 5,3	0,462 ± 0,133

Na tabela 4, não foram colocados os valores de 1 hora, pois conforme observado na foto da figura VI, em uma hora de tratamento, os carbonetos esferoidizados estavam muito juntos impossibilitando sua identificação individual e com isso sua contagem.

Tabela 5 Valores obtidos pela contagem dos carbonetos esferoidizados a partir da perlita fina.

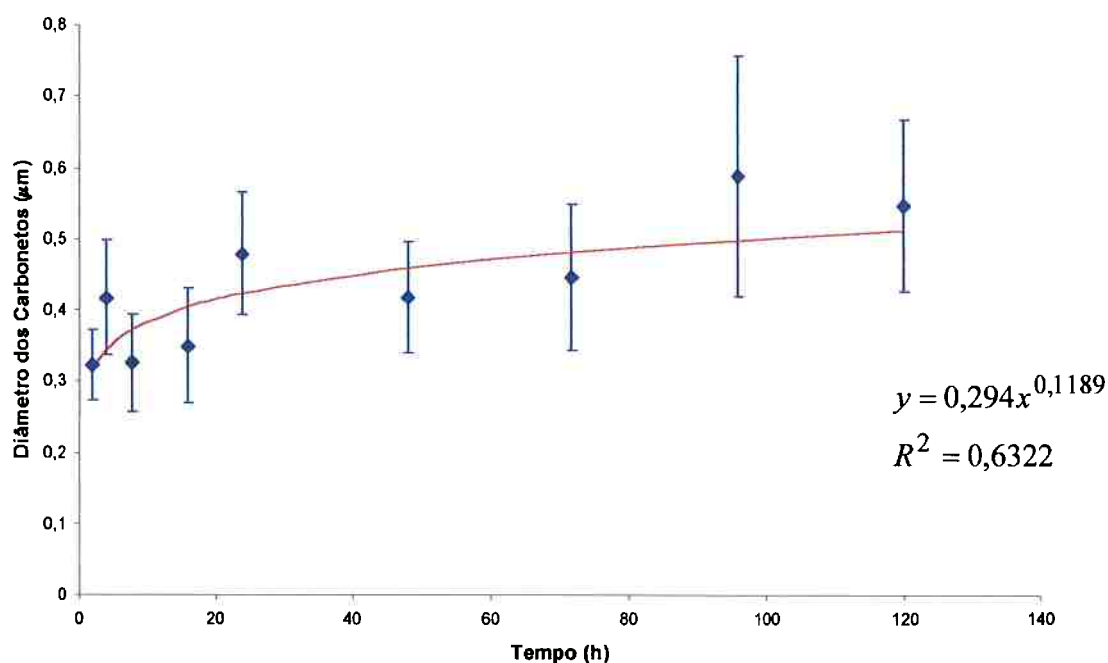
Tempo (horas)	Média das Áreas	Média das Intersecções	Diâmetro
12	661,24 ± 102,7	39,3 ± 5,5	0,29483 ± 0,062
24	398,4 ± 49,5	27 ± 3,5	0,336188 ± 0,061
48	301,56 ± 42,4	24,5 ± 7,5	0,403023 ± 0,113
72	363,84 ± 58,0	29,5 ± 5,3	0,402207 ± 0,096
96	391 ± 69,5	24,5 ± 3,5	0,310833 ± 0,071
120	174,48 ± 33,4	17,9 ± 5,5	0,508915 ± 0,185

Tabela 6 Valores obtidos pela contagem dos carbonetos esferoidizados a partir da perlita grossa.

Tempo (horas)	Média das Áreas	Média das Intersecções	Diâmetro
12	—	—	—
24	—	—	—
48	$300 \pm 47,9$	$23,8 \pm 6,6$	$0,393544 \pm 0,126$
72	$273,36 \pm 51,4$	$22,9 \pm 8,2$	$0,415564 \pm 0,142$
96	$263,48 \pm 50,6$	$23 \pm 5,6$	$0,43303 \pm 0,134$
120	$205,8 \pm 66,2$	$18,4 \pm 3,4$	$0,443517 \pm 0,165$

Na tabela 6, não foram colocados os valores de 12 e 24 horas, pois conforme observado na foto da figura VIII, para esses tempos de tratamento, a microestrutura ainda estava mais perlítica do que esferoidizada, impossibilitando assim a contagem de carbonetos.

A seguir, estão os gráficos ilustrativos de crescimento do diâmetro dos carbonetos em função do tempo.

Gráfico I - Diâmetro X Tempo com erro - Martensita**Figura IX** Análise quantitativa da martensita

Diâmetro dos Carbonetos X Tempo com erro - Bainita

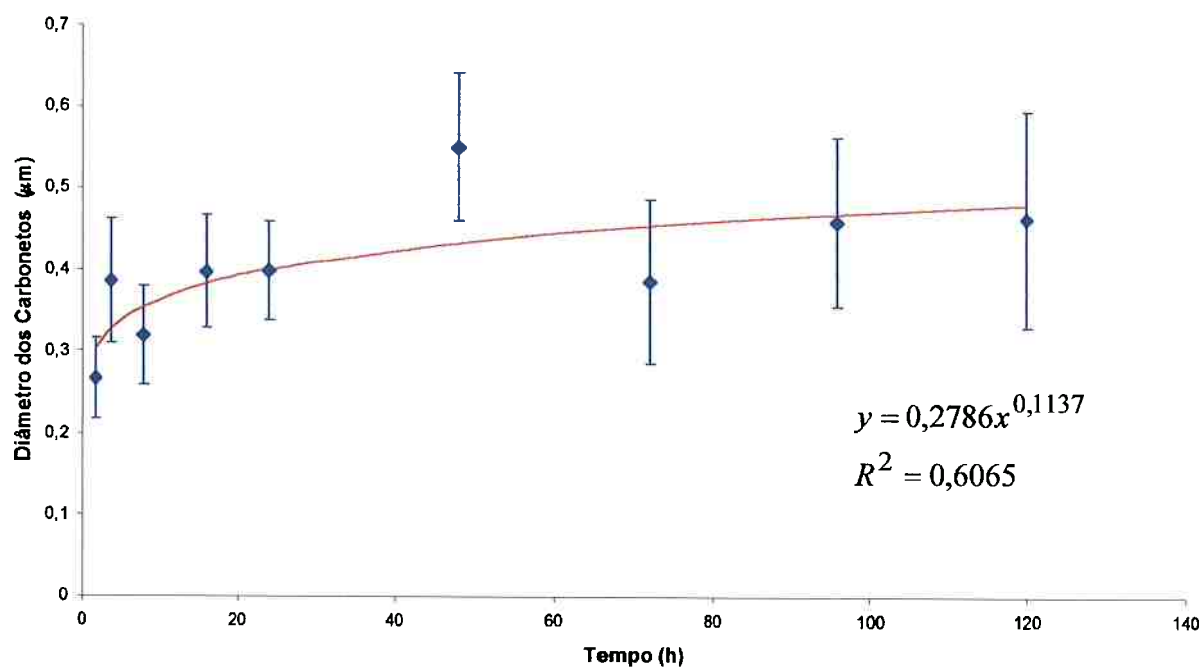


Figura X Análise quantitativa da bainita

Diâmetro dos carbonetos X tempo para a perlita fina

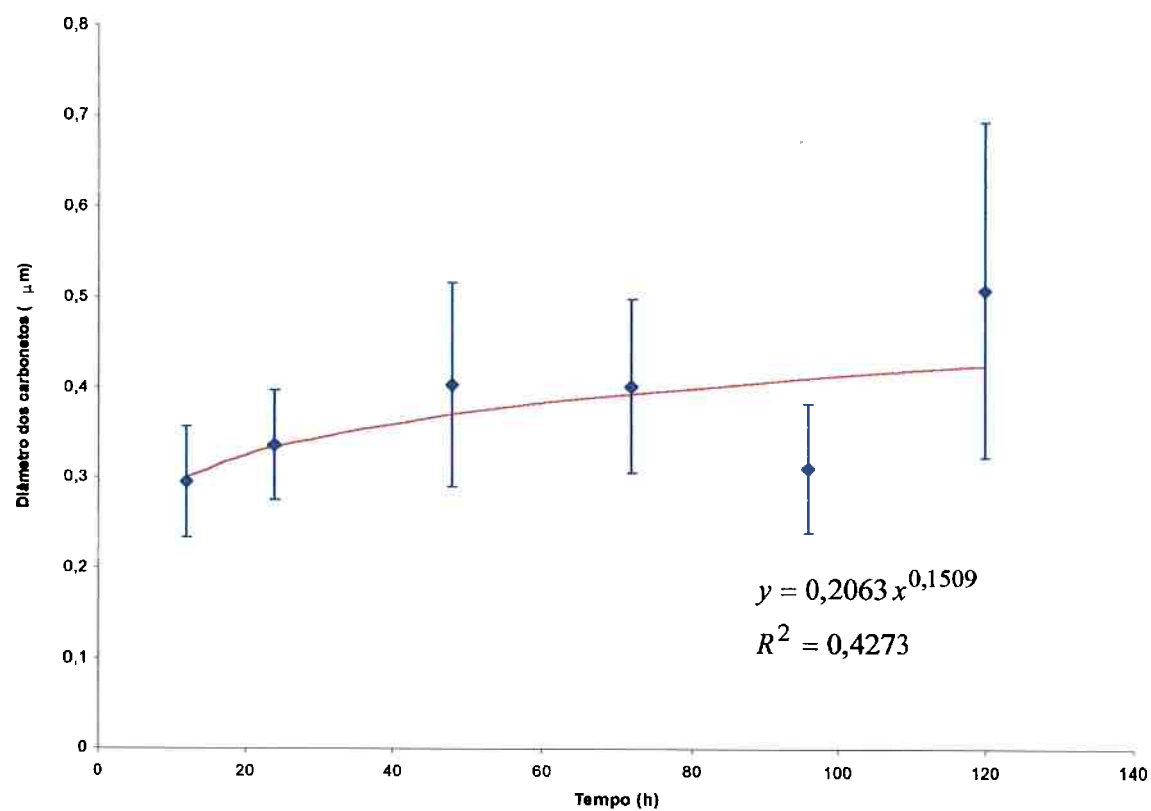


Figura XI Análise quantitativa da Perlita fina

Diâmetro dos carbonetos X tempo para a perlita grossa

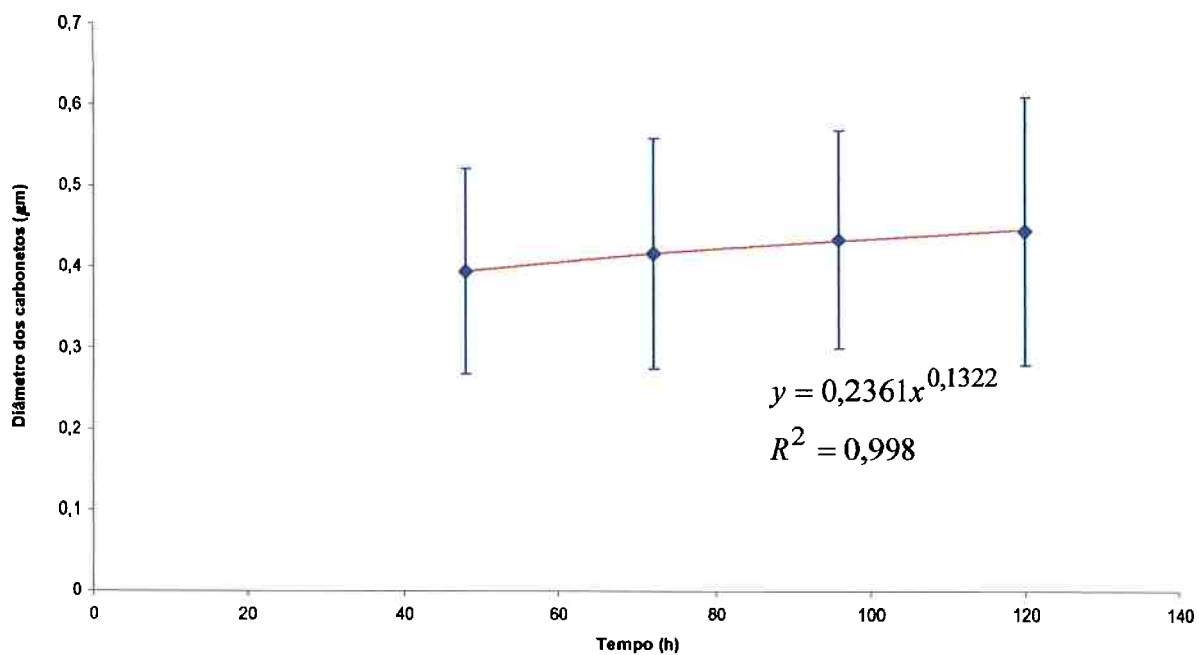


Figura XII Análise quantitativa da perlita grossa

Os valores de diâmetro obtidos com seus respectivos erros estão em azul, ao passo que a curva vermelha é a aproximação média por uma potência para aproximar-se da fórmula do diâmetro.

O próximo gráfico é de comparação dos diâmetros da bainita inferior, da martensita, da perlita fina e da perlita grossa e suas retas médias.

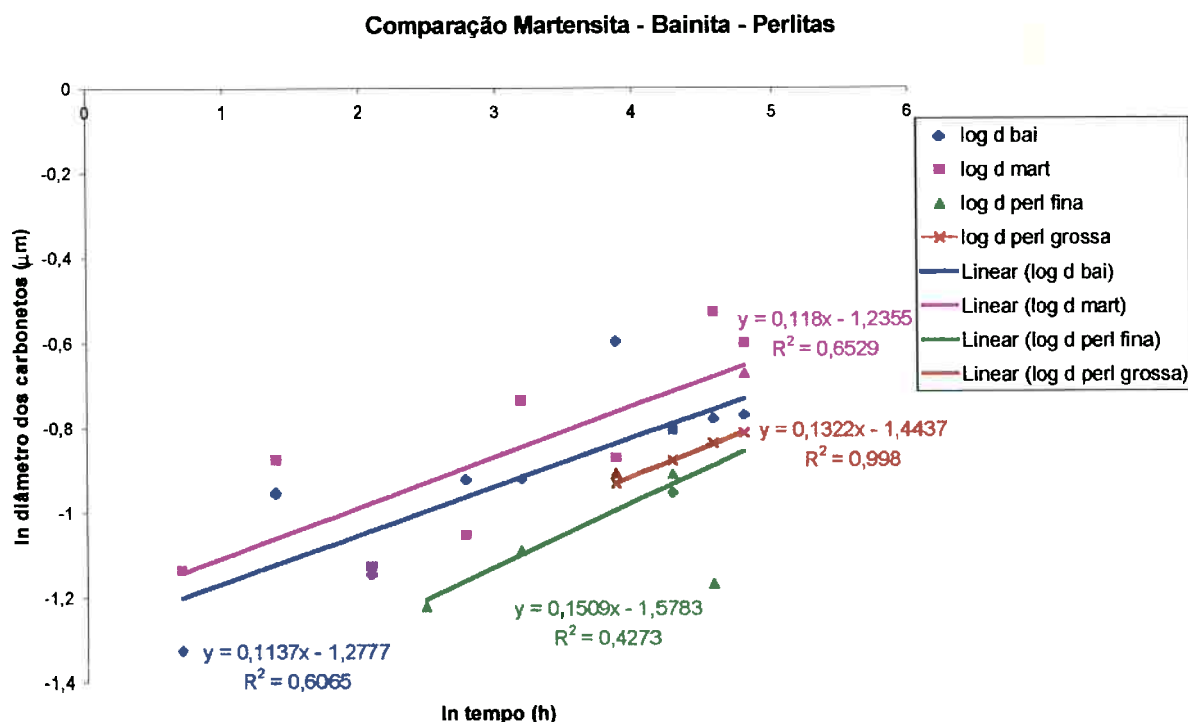


Figura XIII Cinética de esferoidização para as diferentes estruturas de partida.

Esses valores de diâmetros oscilantes podem ser justificados observando as micrografias das figuras V, VI, VII e VIII que mostram a evolução das estruturas esferoidizadas com o tempo. Como se observa, até quatro horas no forno, os carbonetos estão muito pequenos e aglomerados, dificultando sua contagem e ocasionando erros. A partir de então os erros ocorreram pois como os números de carbonetos diminuíram, seus desvios tornaram-se maiores de acordo com a parte da amostra analisada. Mas como observa-se nas figuras IX, X, XI e XII, as retas médias que aproximam os valores de crescimento dos diâmetros dos carbonetos esferoidizados encontram-se dentro do erro previsto.

Como a aproximação foi por uma potência para chegar à fórmula: obteve-se então os coeficientes n para a martensita, para a bainita inferior, para a perlita fina e para a perlita grossa, respectivamente iguais a $n = 0,1189$, $n = 0,1137$, $n = 0,1509$ e $n = 0,1322$.

A figura XIII contrapõe as quatro curvas logarítmicas do crescimento dos diâmetros na esferoidização da martensita, bainita inferior, perlita fina e perlita grossa. As retas médias da

martensita, da bainita e das perlitas são praticamente paralelas e bem próximas, o que indica que mesmo com estruturas diferentes, suas cinéticas de crescimento foram parecidas. A diferença está no tamanho dos carbonetos esferoidizados; sendo maiores para a martensita, seguidos dos da bainita, perlita grossa e perlita fina.

5) DISCUSSÃO:

A martensita parece apresentar um início de reação mais rápido, isto é, seu número de carbonetos a duas horas já é bem menor do que o da bainita inferior (ver figuras V e VI) e como mostra o gráfico XIII o diâmetro de suas partículas é maior que o da bainita, talvez pela sua organização microestrutural, além disso tem-se que considerar o fato de que a bainita é termicamente mais estável que a martensita. O mesmo raciocínio pode ser usado quando se compara a martensita e perlitas ou mesmo a bainita e perlitas.

Não foram colocados nos gráficos os diâmetros a 1 hora de permanência no forno para a martensita e bainita, pois esse valor para a martensita foi maior que o de duas horas, como mostra a figura XIV, o que experimentalmente é errado, pois a 1 hora a nucleação já é máxima e os diâmetros tendem apenas a crescer pelo coalescimento da cementita. Acredita-se que isso ocorreu pois como esses carbonetos eram muito pequenos e frágeis, com o ataque de nital, eles foram varridos da amostra, provocando um erro nas contagens e com isso na obtenção do valor de seu diâmetro. Para a bainita, já foi comentado anteriormente que devido a grande concentração de carbonetos aglomerados provenientes da própria bainita, não foi possível quantificá-los.

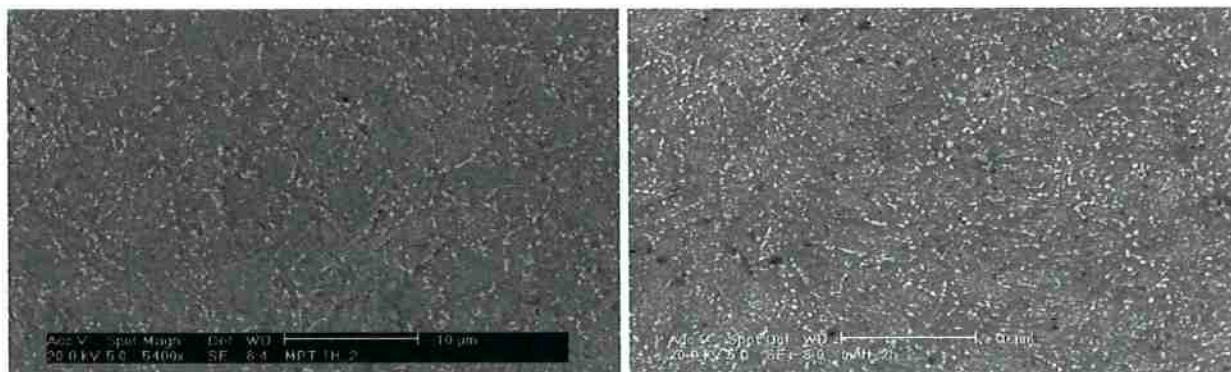


Figura XIV Amostras de martensita esferoidizadas a 680°C, atacadas com Nital 1% e observadas ao microscópio eletrônico com um aumento de 5400X: 1 e 2 horas de esferoidização.

Para as perlitas só foi conseguido quantificar o número dos carbonetos para a obtenção do tamanho de seu diâmetro a partir de 24 horas de permanência no forno (para a perlita fina) e 48 horas (para a perlita grossa), pois antes desses tempos, a microestrutura ainda era perlítica

e a pequena quantidade de carbonetos esferoidizados não permitia a quantificação precisa. Ver figuras VII foto de tempo 12 horas e VIII fotos de 12 e 24 horas.

Analisando o gráfico XIII, nota-se que as cinéticas de crescimento das partículas de cementita esferoidizadas tanto a partir da martensita, como a partir da bainita e perlitas foram similares, isso se deve ao coeficiente n dos quatro casos serem muito parecidos. Comparando com os coeficientes obtidos pelo coreano *Won Jong NAM* no artigo base dessa pesquisa eles foram muito baixos, como é observado na tabela abaixo:

Tabela 7 Comparação dos valores de n experimentais e obtidos por Nam.

	n obtido por NAM	Resultado de n obtido
Martensita	0,220 ou 0,270	0,1189
Bainita	0,239 ou 0,200	0,1137

Quando esse coeficiente é em torno de 0,33, a difusão de carbono ocorre na matriz, quando é 0,25, essa difusão ocorre nos contornos e se for em torno de 0,20, é difusão ao longo das discordâncias.

Na experiência de NAM com os valores obtidos foi possível identificar o mecanismo de coalescimento por um desses meios de difusão, ao passo em que esta não, os coeficientes “ n ” obtidos foram bem menores que os até então citados, implicando em uma cinética mais lenta que a obtida por NAM. A diferença está no aço utilizado, pois enquanto o da experiência de NAM foi aço-carbono(0,45%C), o aço utilizado aqui era ligado e continha 1% de cromo, além de um pouco de boro, manganês entre outros.

Assim provavelmente o que atrasou a cinética de esferoidização nessa experiência foram os demais elementos que bloquearam a difusão na interface, não sendo possível determinar o percurso de difusão, pois a interface dos carbonetos ficou provavelmente cercada por cromo, dificultando a saída da cementita dos menores grãos para ir aos maiores tanto na martensita, quanto nas bainitas e perlitas, isto está ilustrado no esquema abaixo:

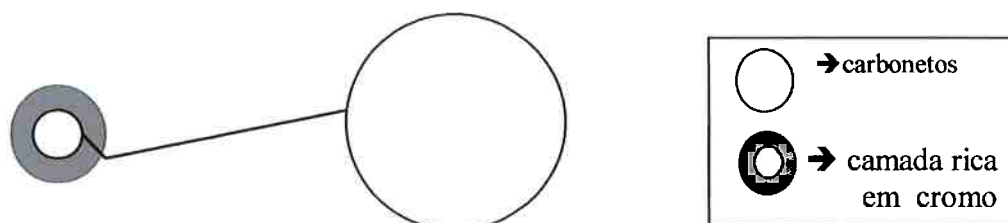


Figura XV Ilustração da esferoidização em carbonetos com cromo.

A linha indica a difusão de um grão menor para um maior, observa-se que, o cromo atua como uma barreira, atrasando a difusão.

A ferrita da matriz também apresenta um crescimento tanto no revenido a partir da martensita, quanto no da bainita e perlitas podendo ser notado pelo aumento dos espaços vazios entre as ferritas nos maiores tempos de permanência no forno (ver figuras V a VIII).

Pode-se observar também a mudança de formato da cementita coalescida . Na martensita essa cementita começa a nuclear disforme, alongada, passa para um formato oval e termina num formato próximo ao esférico a 120 horas de revenido. Na bainita a cementita inicial formada não apresenta distribuição tão homogênea devido a sua solubilidade na bainita e conforme aumenta-se a permanência no forno, suas partículas tendem a se tornar maiores nos contornos de grão ferríticos e menores na matriz. Nas perlitas, a cementita começa a esferoidizar acompanhando as lamelas em formatos alongados, conforme o tempo de esferoidização ela passa a se concentrar coalescendo-se principalmente nos contornos de grão.

6) CONCLUSÕES

Nota-se que a cinética de esferoidização a partir das bainitas é mais lenta do que a partir da martensita. De acordo com as figuras V e VI, nota-se uma distribuição mais uniforme dos carbonetos na estrutura esferoidizada a partir da martensita em relação as das bainitas. Estas últimas são menos sensíveis ao revenido, devido a estabilidade térmica das suas partículas de cementita, a menor quantidade de carbono em solução e a menor energia para a difusão do soluto devido a distribuição uniforme de tamanho das partículas de cementita na bainita tendo assim uma cinética mais lenta que a da martensita.

A esferoidização da perlita é atrasada em relação a da bainita e da martensita, mas sua cinética é ligeiramente mais rápida, provavelmente devido às distâncias de difusão do carbono serem menores nas lamelas de perlita facilitando o crescimento dos carbonetos esferoidizados.

A cinética de esferoidização começa com a nucleação de pequenos carbonetos em grande número e com o passar do tempo de permanência no forno, estes vão coalescendo-se e aumentando de tamanho às custas do desaparecimento dos menores, como mostra a seqüência a seguir da bainita inferior (OBS: Para a martensita e perlitas ocorre o mesmo, porém com diferentes velocidades devido as diferenças das estruturas de partida)

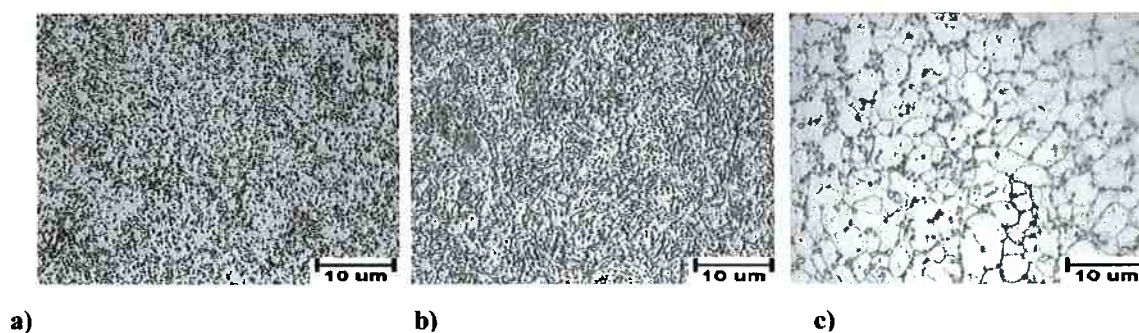


Figura XVI Amostras de bainita inferior esferoidizadas a 680°C, atacadas com Nital 1% e observadas ao microscópio óptico com um aumento de 1000X: a) 24 horas de esferoidização; b) Idem 48 horas; c) Idem 120 horas;

De acordo com o gráfico XIII, as quatro cinéticas foram similares.

A lei cinética obtida para a esferoidização da martensita foi $d = 0,284 x^{0,1189}$, para a esferoidização da bainita foi $d = 0,2786 x^{0,1137}$, para a esferoidização da perlita fina foi $d = 0,2063 x^{0,1509}$, para a esferoidização da perlita grossa foi $d = 0,2361 x^{0,1322}$.

Em comparação com o trabalho de *Nam*, os coeficientes foram menores, mas ocorreu a relação de maior velocidade de esferoidização da martensita em relação a bainita, assim como no artigo em questão.

7) **BIBLIOGRAFIA:**

Bramfltt, B. L. e Hingwe, A. K., Annealing of Steel, in "ASM Handbook", Vol.4 (Heat Treating), pp. 42-55, ASM International, Materials Park, Ohio, U. S. A., 1991.

Chojnowski, E. A., Teggart, W. J. McG., Metal Sci. v.2, p. 14, 1968.

Goldenstein, H. e Falleiros, I. G. S., Crescimento Competitivo (Maturação de Ostwald): uma Revisão, in "Anais do Seminário de Tratamentos Térmicos - ABM", pp.63-86, Associação Brasileira de Metais, São Paulo, 1986.

Kaspar, R., Kapeliner, W. e Lang, C., Steel Res. v. 59, p. 492, 1988.

Krauss, O., Steels: Heat Treating and Processing Principles, pp.205-261, ASM International, Metals Park, Ohio, U.S. A., 1989.

Lindsley, B. A., Marder, A. R., Acta Mater. v. 46, p. 341, 1998.

Martin, J. W., Doherty, R. D. e Cantor, B., Stability of Microstructure in Metallic Systems, 2a. ed., pp. 239-366, Cambridge University Press, 1997.

Nam, W. J., ISIJ International, v. 39, p. 1181, 1999.

Pickering, F.B., Physical Metallurgy and the Design of Steels, pp. 89-100, Applied Science Publishers, Londres, 1978.

Samuels, L. E.: Optical Microscopy of Carbon Steels, pp.225-226, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, U.S.A., 1980.