



**SMM 0193 – ENGENHARIA E
CIÊNCIA DOS MATERIAIS I**

**CURVAS TTT, TRC E MEIOS DE
RESFRIAMENTO**

**TRANSFORMAÇÃO DE FASES
TERMODINÂMICA E CINÉTICA**

TERMODINÂMICA: QUAIS AS FASES

ESTÁVEIS: DIAGRAMA DE FASES

(RESFRIAMENTO LENTO)

CINÉTICA: VELOCIDADE DA

TRANSFORMAÇÃO: CURVAS TEMPERATURA,

TEMPO E TRANSFORMAÇÃO (TTT) OU

TRANSFORMAÇÃO EM RESFRIAMENTO

CONTÍNUO (TRC)



EESC • USP

TRANSFORMAÇÕES MULTIFÁSICAS

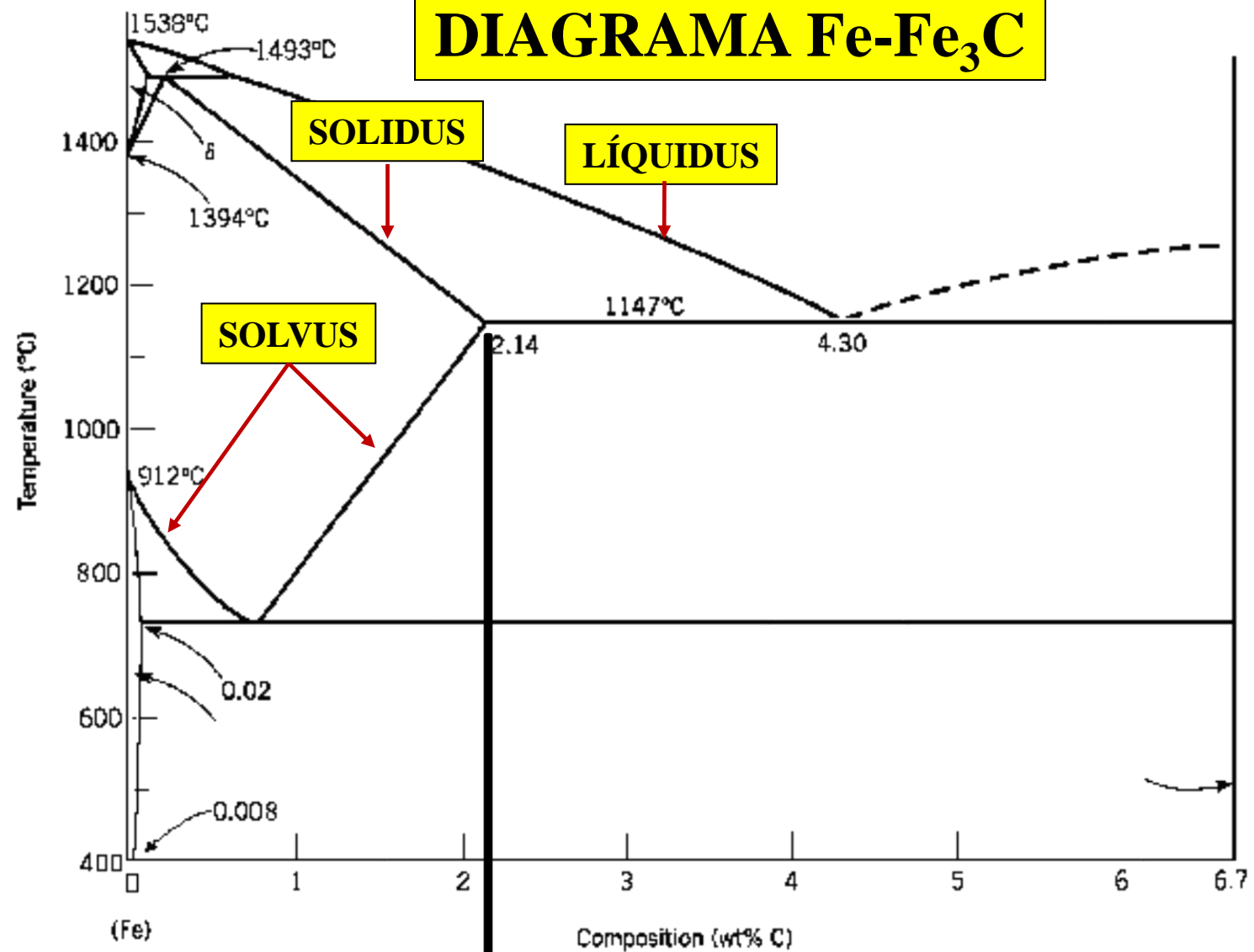


Diagrama de fases: condições de equilíbrio resfriamento muito lento. Nos processos reais, especialmente industriais é inviável ou mesmo indesejável.

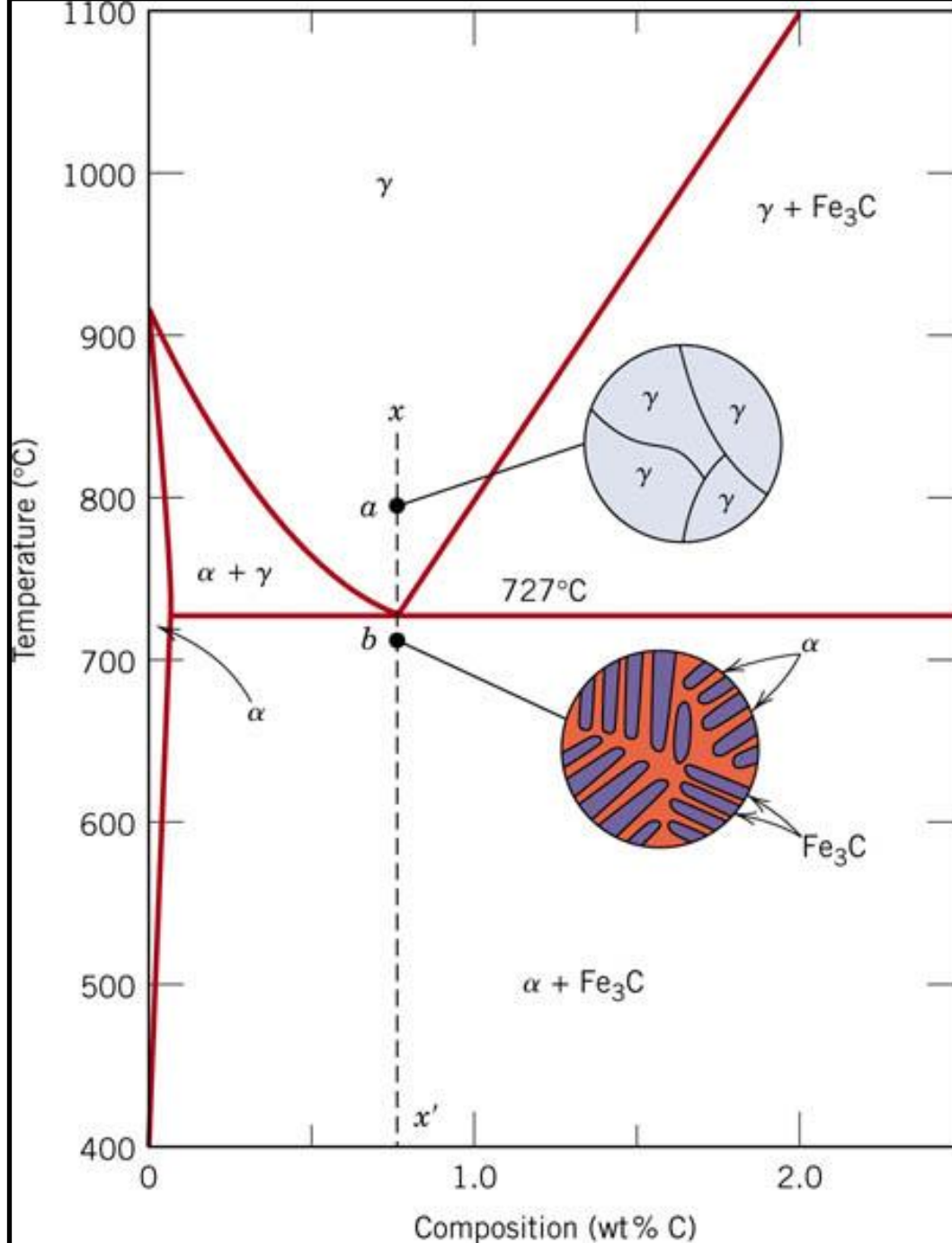
Resfriamento fora do equilíbrio (+rápido) pode ocasionar:

- **fases ou transformações** em temperaturas diferentes daquela prevista no **diagrama de fases**;
- **Existência**, à temperatura ambiente, de fases que **não** aparecem no diagrama.

DIAGRAMA Fe-Fe₃C



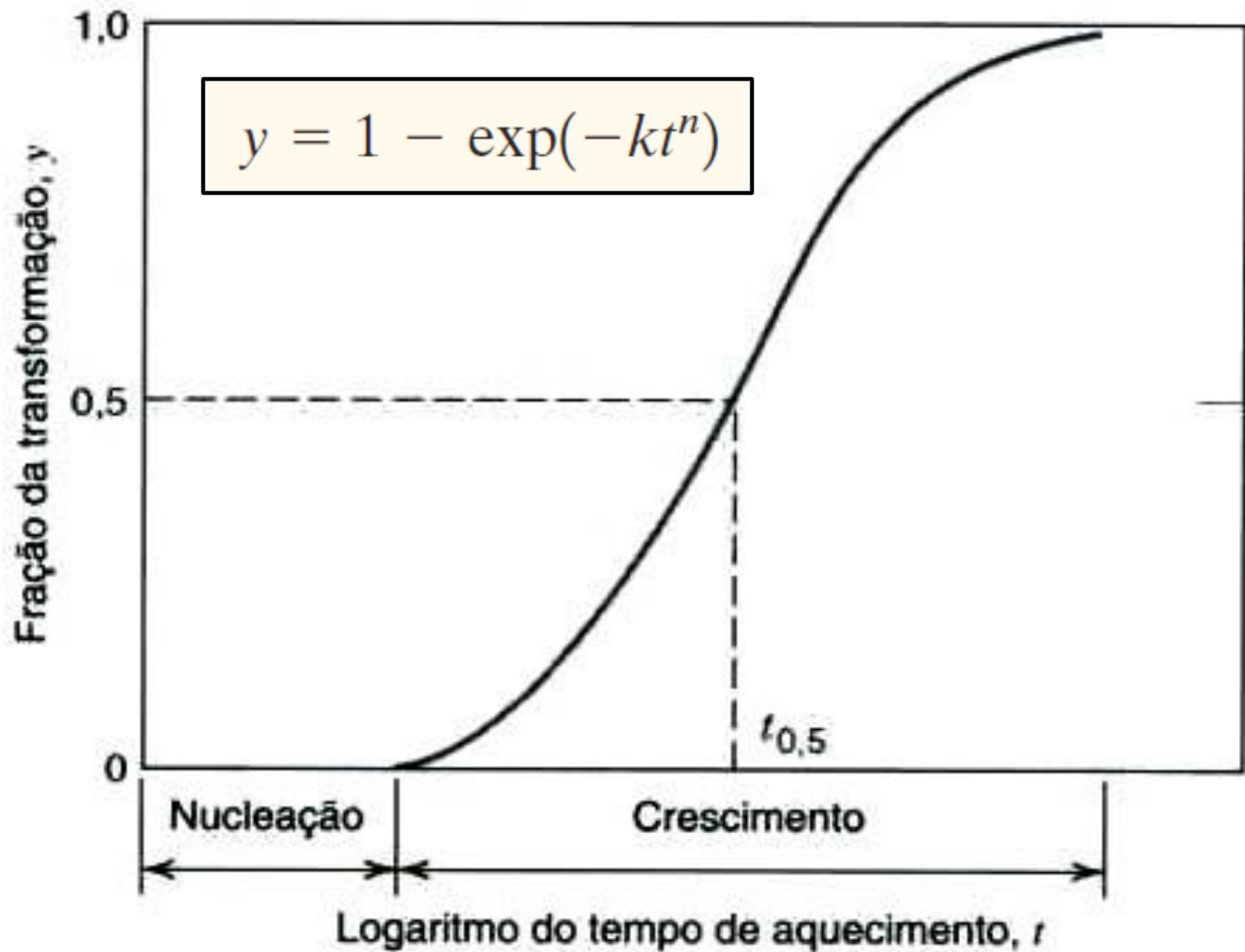
Aços ← → **Ferros fundidos**



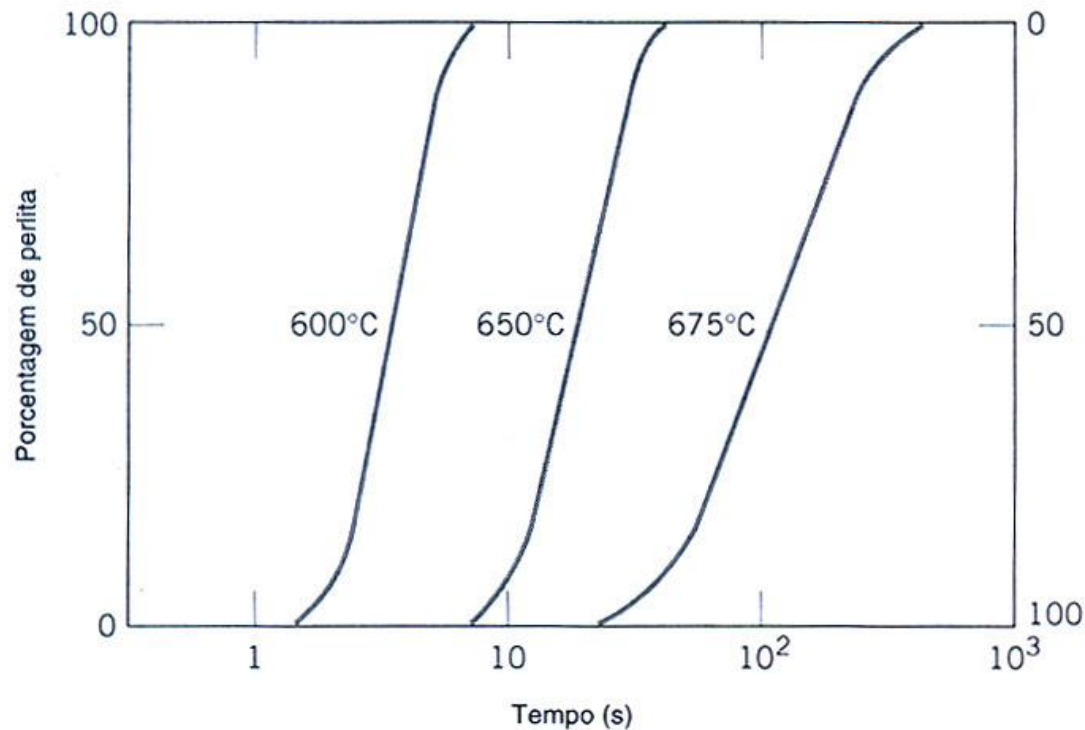
(Callister)

CURVAS TTT (Tempo-Temperatura-Transformação)

- As curvas **TTT** estabelecem relações entre a **temperatura** em que ocorre a transformação da austenita e a estrutura e propriedades das fases produzidas com o **tempo**;
- Existem ainda **transformações** que ocorrem à temperatura constante (**ISOTERMICAS**);
- Trabalho pioneiro de **Bain e Davenport** em **1930**:
“Transformation of Austenite at Constant Subcritical Temperatures” [E.S. Davenport and E.C. Bain, Trans. AIME, 1930, vol. 90, pp. 117-154].



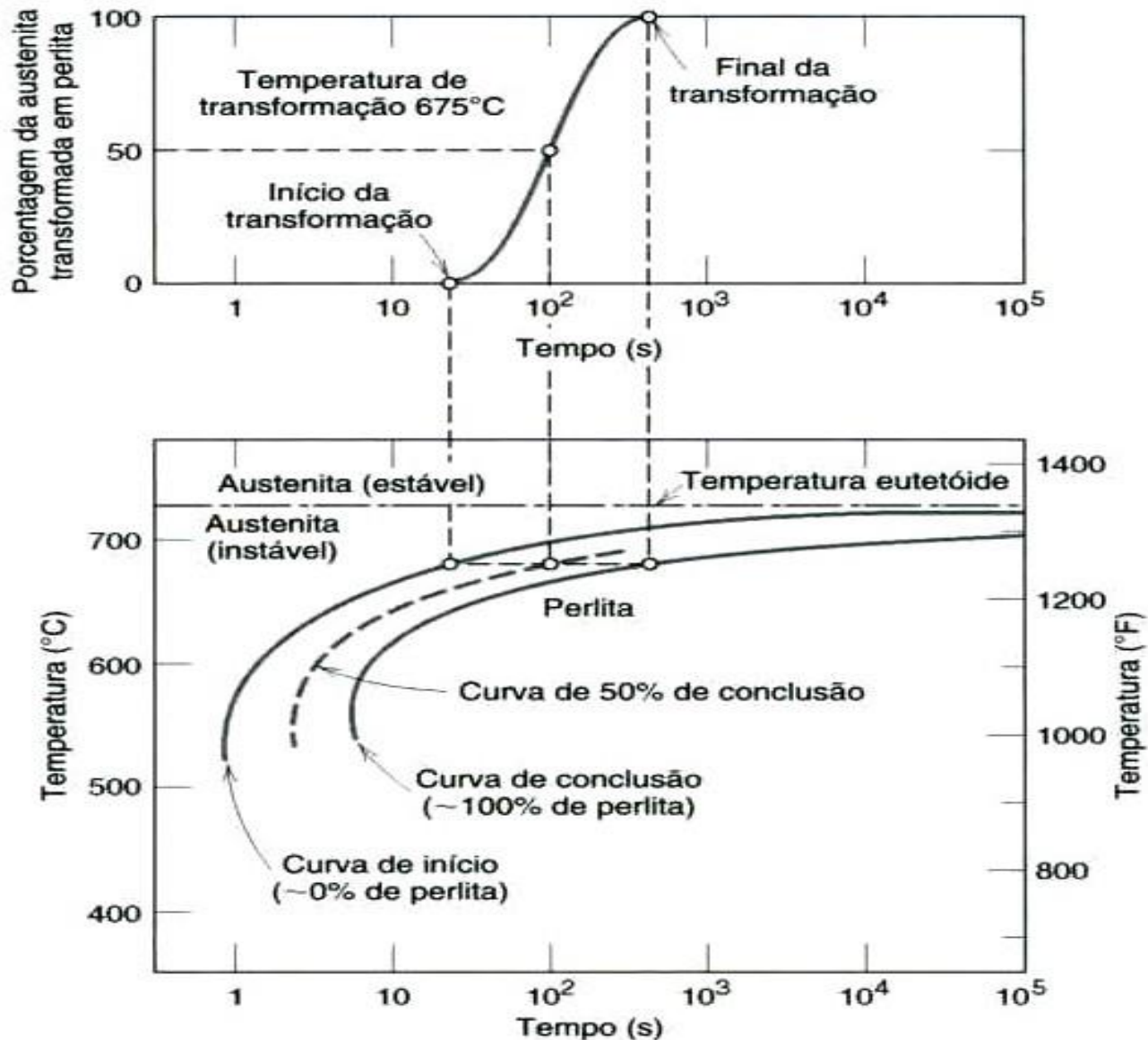
Dependência em relação com a temperatura para uma liga Fe-C (eutetóide/0,76%p C)

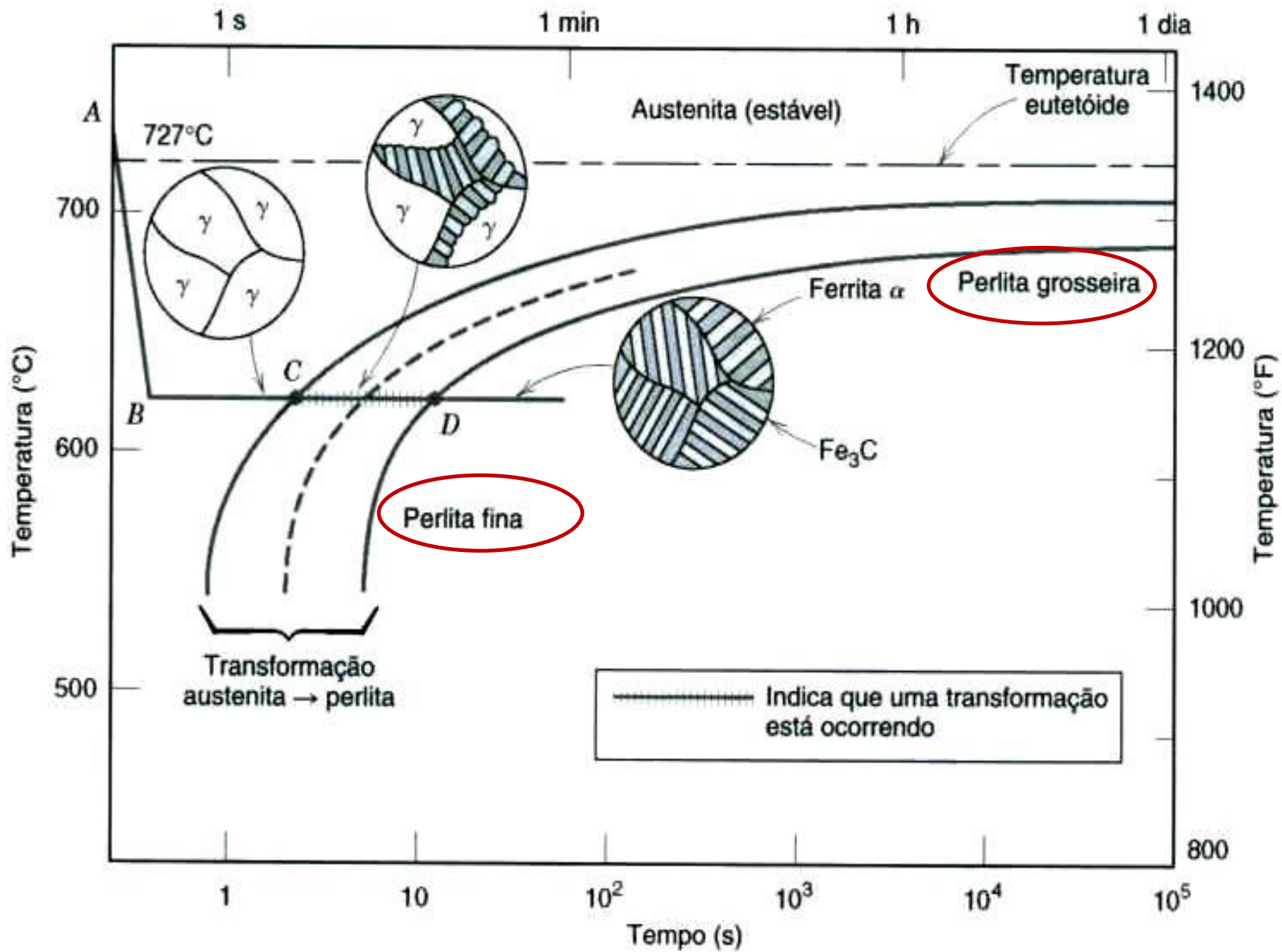


A temperatura desempenha um papel importante na velocidade de transformação da austenita em perlita.

Para uma liga ferro-carbono com composição eutetóide (0,76%p C). Fração que reagiu isotermicamente em função do logaritmo do tempo para a transformação da austenita em perlita.

Técnica de Construção da Curva TTT.







- Micrografias:
(a) perlita grosseira
(b) perlita fina

- Em torno de 540°C ocorre a formação da **perlita mais fina**, pois com a **diminuição da temperatura**, a taxa de **difusão do carbono diminui**, e o **espaçamento interlamelar fica menor**. As lamelas tornam-se progressivamente mais finas

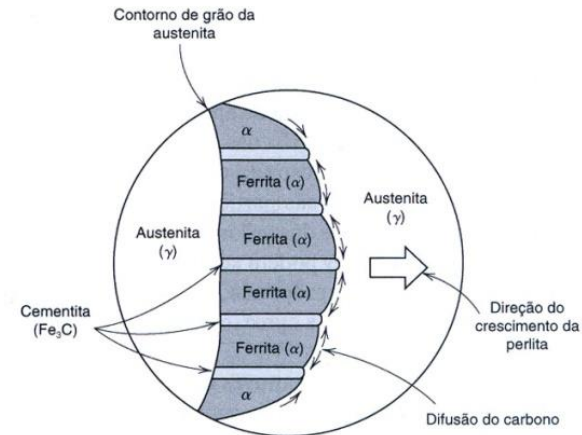
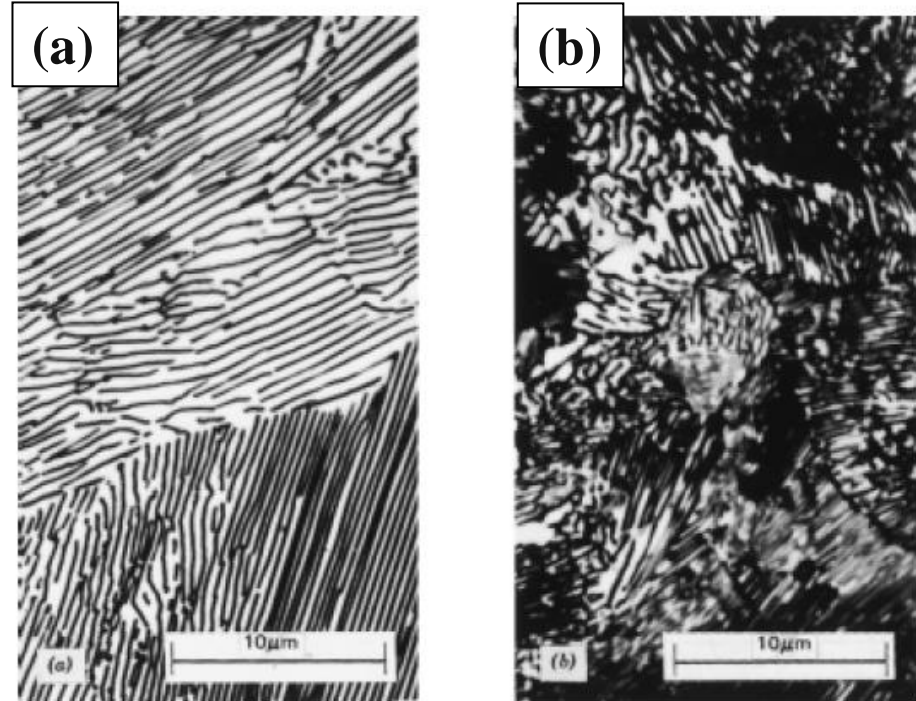
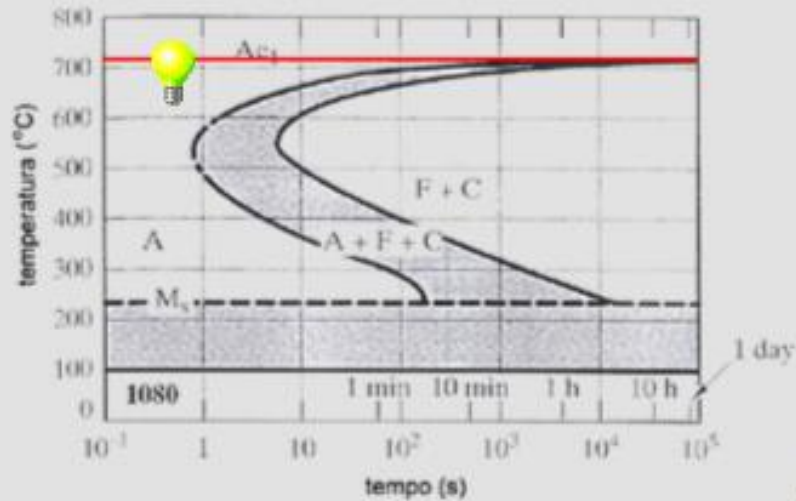


Figura 10.30 Representação esquemática da formação da perlita a partir da austenita; a direção da difusão do carbono está indicada pelas setas.

TRANSFORMAÇÃO ISOTÉRMICA (CURVAS ITT)

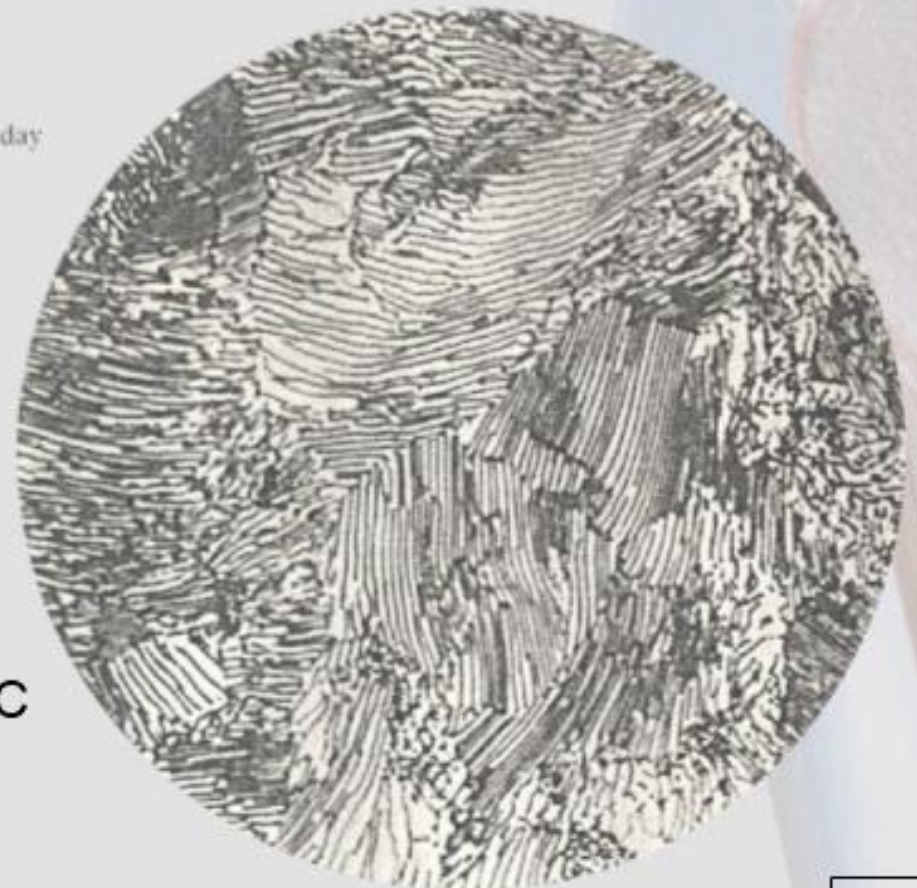
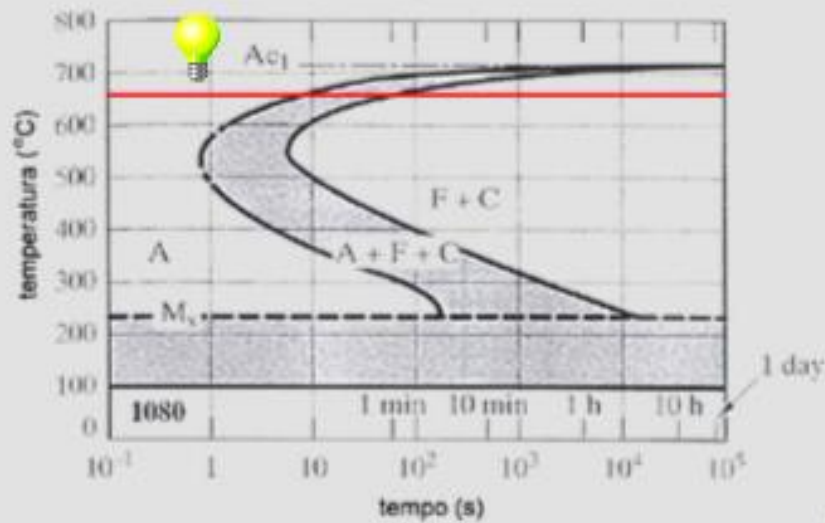


Transformação isotérmica a 720 °C
Estrutura: perlita grossa
Dureza: 170 HB



EESC • USP

TRANSFORMAÇÃO ISOTÉRMICA



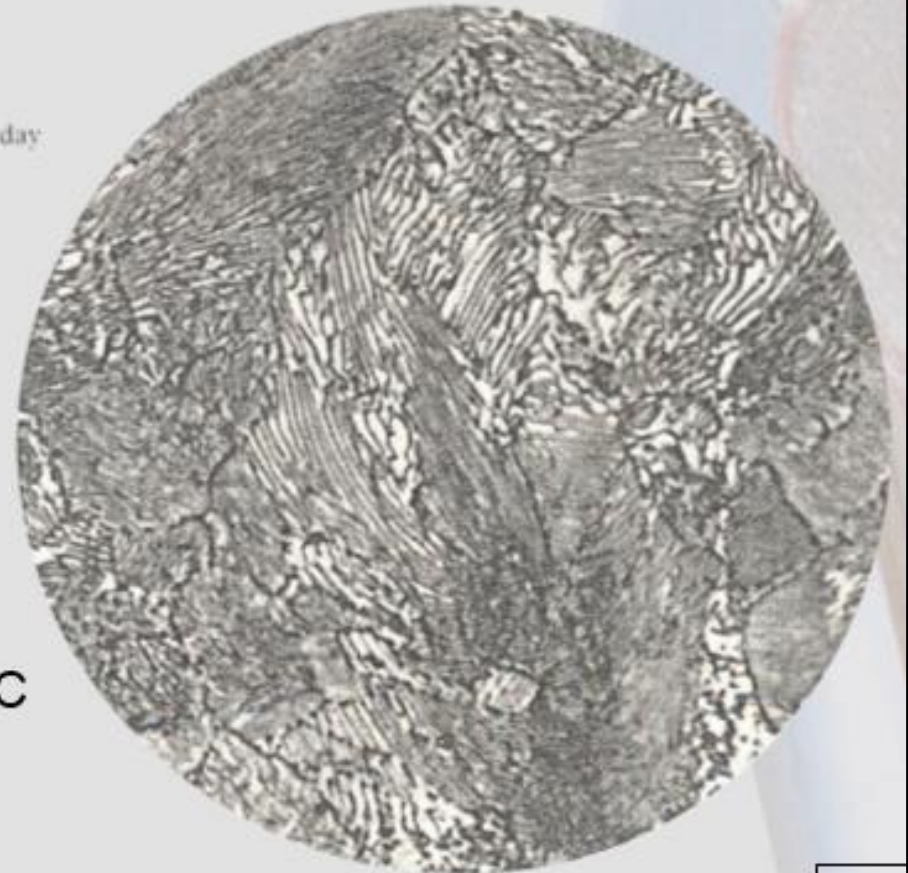
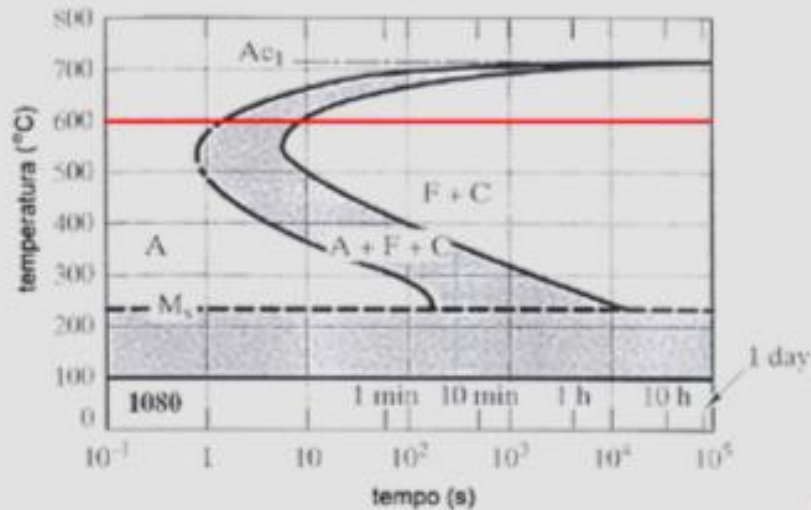
Transformação isotérmica a 660 °C
Estrutura: perlita média
Dureza: 296 HB



EESC • USP



TRANSFORMAÇÃO ISOTÉRMICA



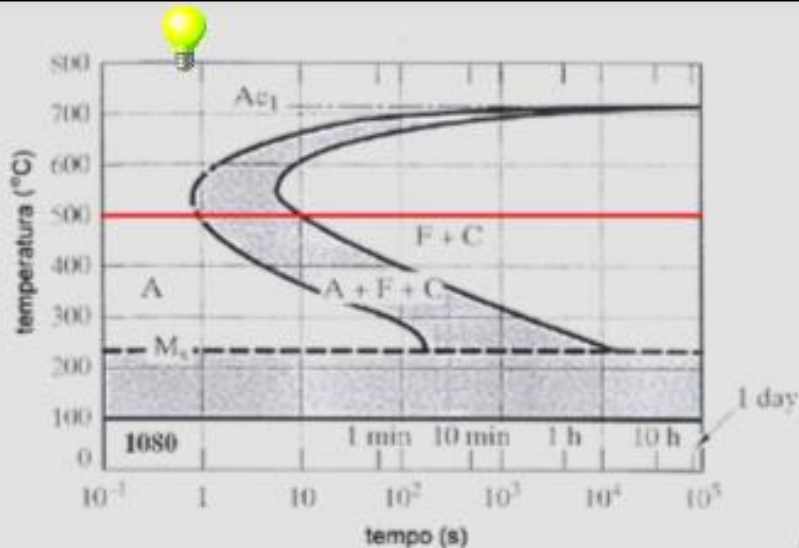
Transformação isotérmica a 600 °C
Estrutura: perlita fina
Dureza: 377 HB



EESC • USP



TRANSFORMAÇÃO ISOTÉRMICA



Transformação isotérmica a 480 °C

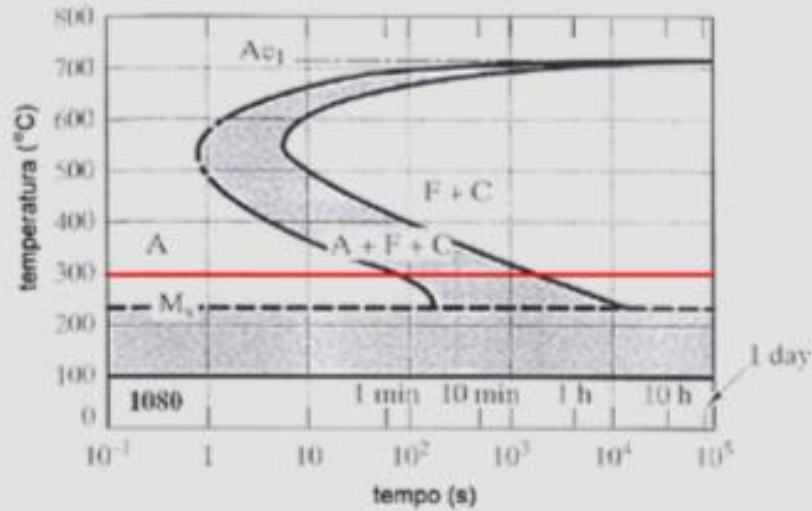
Estrutura: **Bainita superior**



EESC • IISD



TRANSFORMAÇÃO ISOTÉRMICA

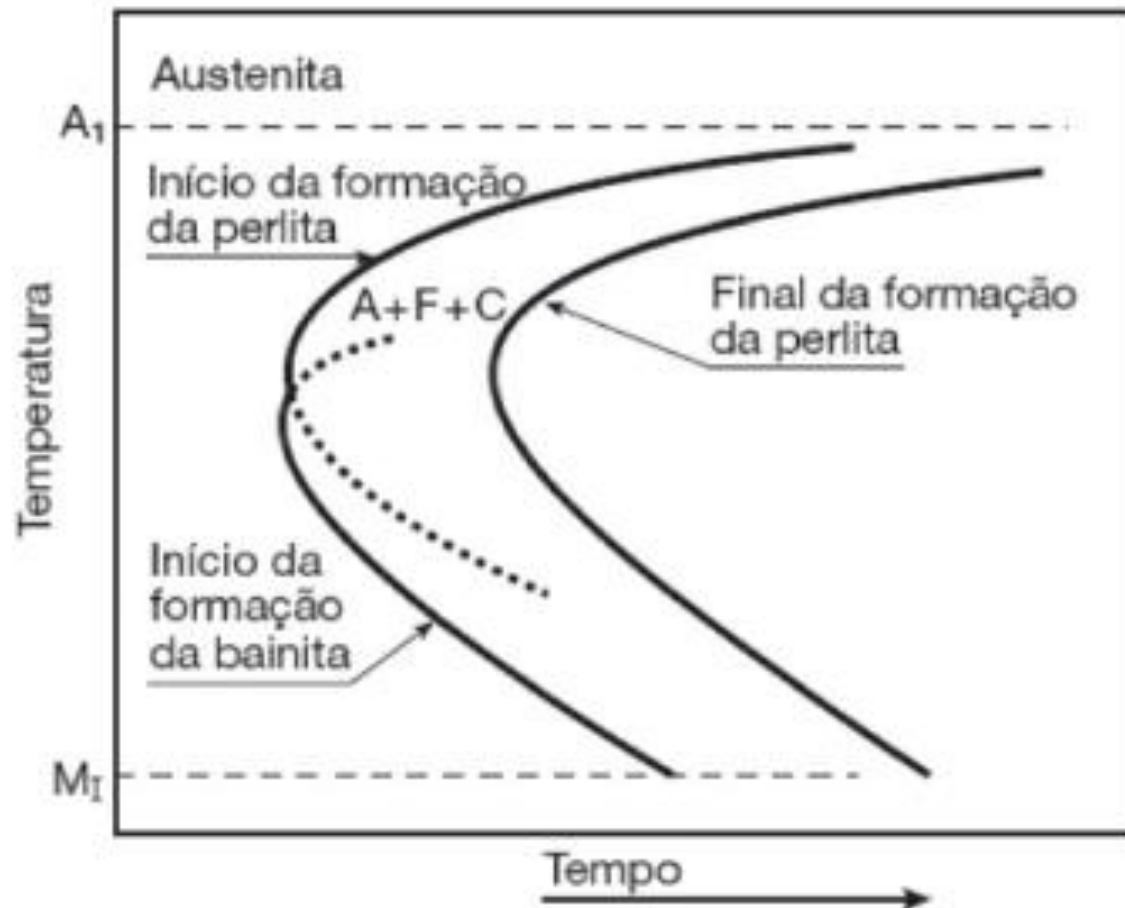


Transformação isotérmica a 300 °C

Estrutura: **Bainita inferior**

BAINITA

- Em temperaturas **abaixo** da faixa de formação de **perlita fina**, um novo microconstituente é formado: a **bainita**;
- A microestrutura da bainita consiste nas fases **ferrita e cementita**, em forma de agulhas ou **placas (não em lamelas como a perlita)**;
- No diagrama de transformação isotérmica a bainita se forma abaixo do “**joelho**”.





BAINITA

- Para temperaturas entre **300 °C e 540 °C** a bainita se forma como uma série de agulhas de ferrita separadas por partículas alongadas de cementita (**bainita superior**);
- Para temperaturas entre **200 °C e 300 °C** a ferrita encontra-se em placas e partículas finas de cementita se formam no interior dessas placas (**bainita inferior**).

BAINITA: AGREGADO NÃO LAMELAR DE FERRITA E CARBONETOS

BAINITA INFERIOR E BAINITA SUPERIOR

CURIOSIDADE

MECANISMO DE FORMAÇÃO: CONTROVERSO AINDA HOJE

Duas correntes principais :

- **Harry Bhadeshia (Cambridge-UK):** nucleação por difusão e crescimento por cisalhamento (displaciva como a martensita) por causa da velocidade de crescimento, formada por subunidades e formação de relevo (Zener, 1946);
- **Mats Hillert (Royal Institute of Technology –Suécia-96 anos):**
Difusão

Bainita inferior: difusão de curto alcance do carbono - carbonetos em 60°.

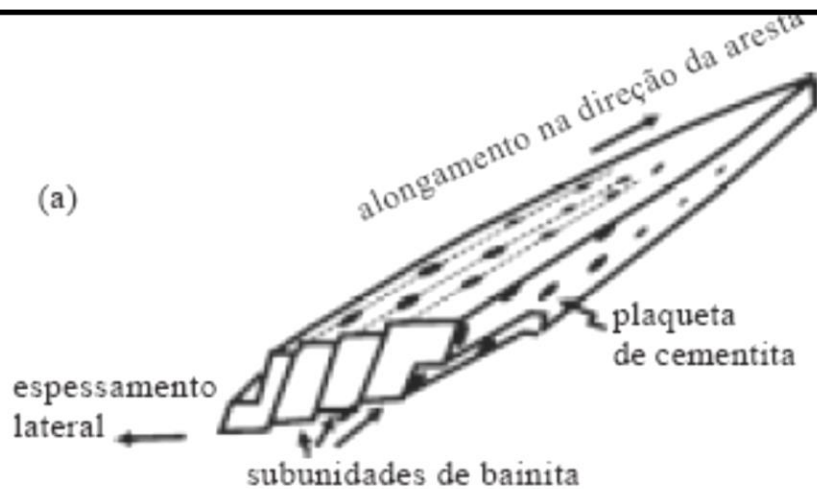
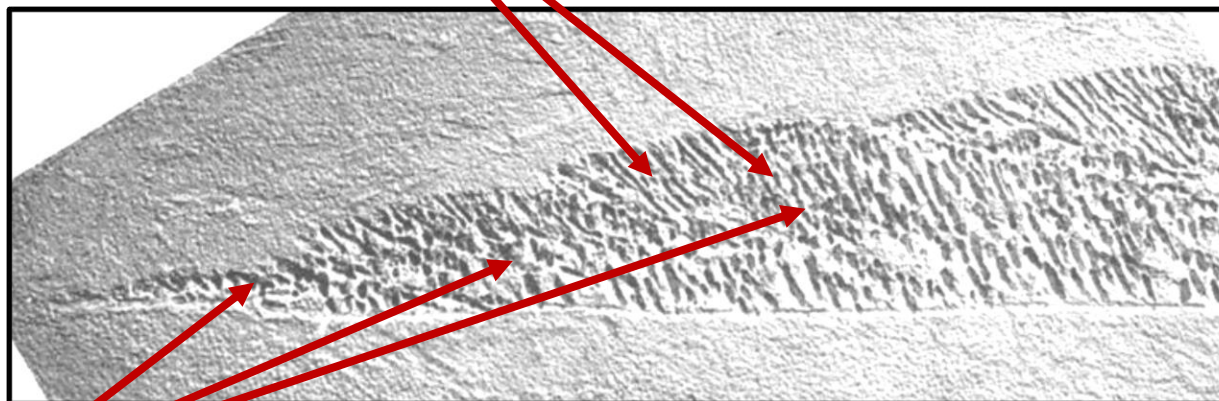


Figura 2 Esquema da precipitação de carbonetos na interface ferrita/austenita na bainita inferior, segundo Ohmori [56]

(Goldenstein,2002)

BAINITA INFERIOR: IMAGEM DE MET

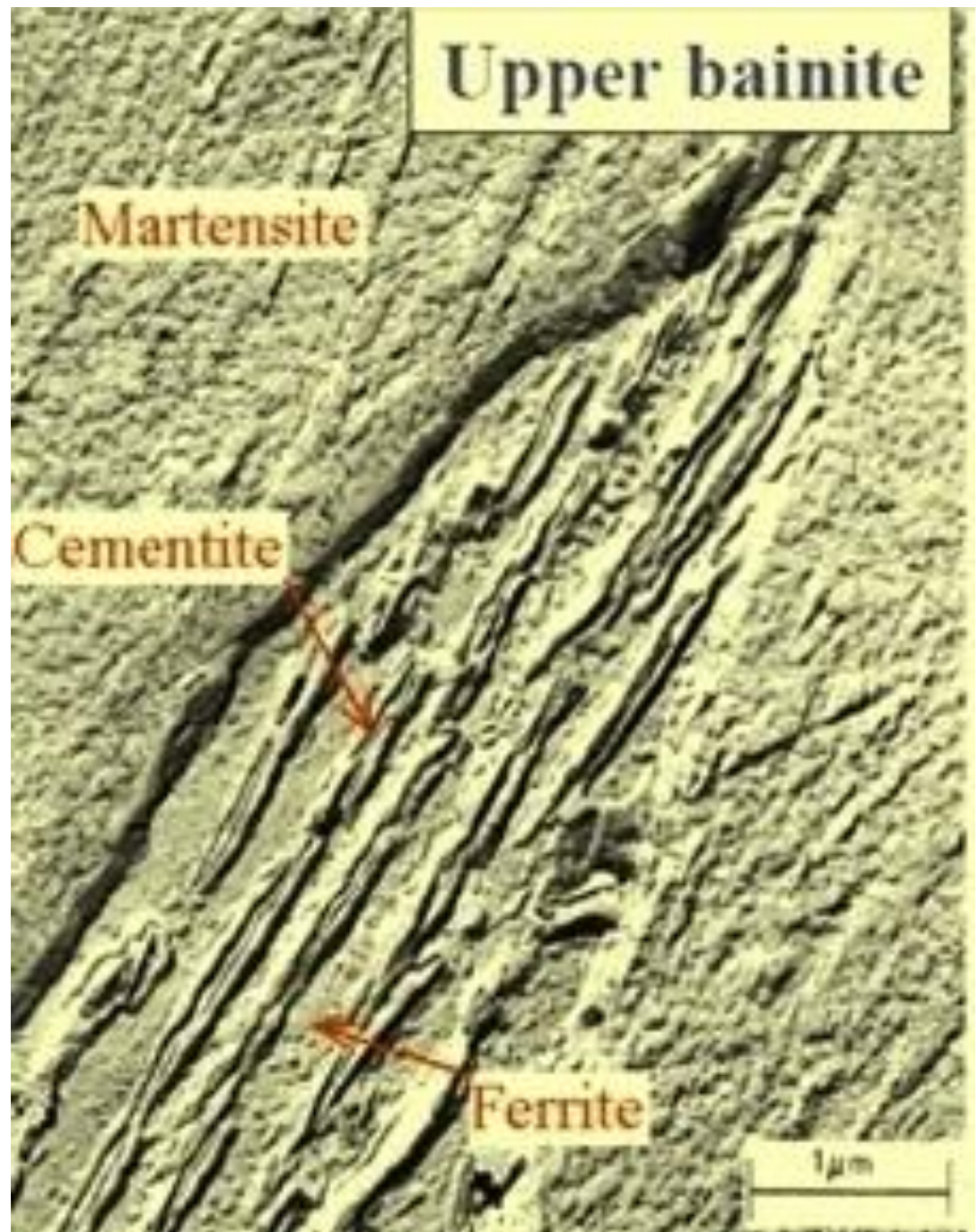
Carbonetos em 60° .



Subunidades

Bainita inferior: difusão de curto alcance do carbono - carbonetos em 60° (MET).

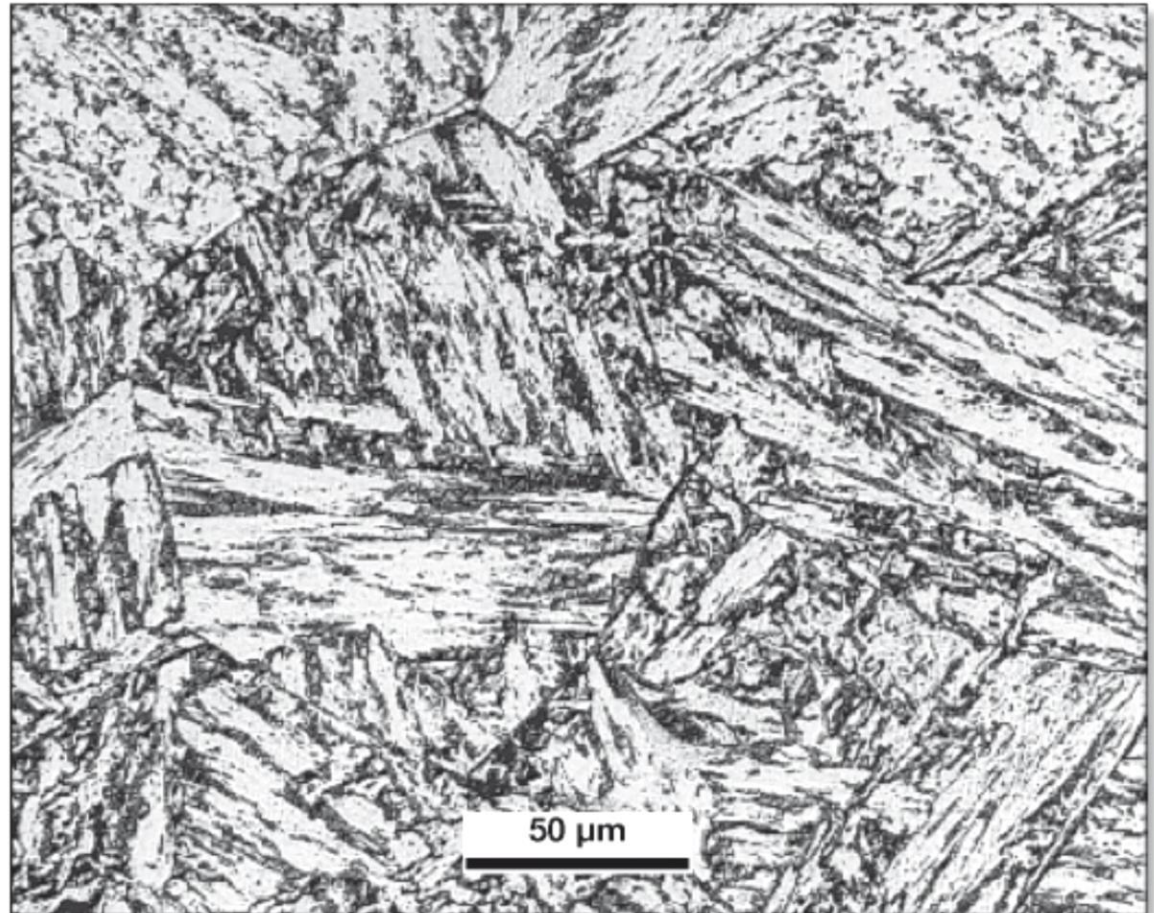
**BAINITA
SUPERIOR:
IMAGEM DE MET**



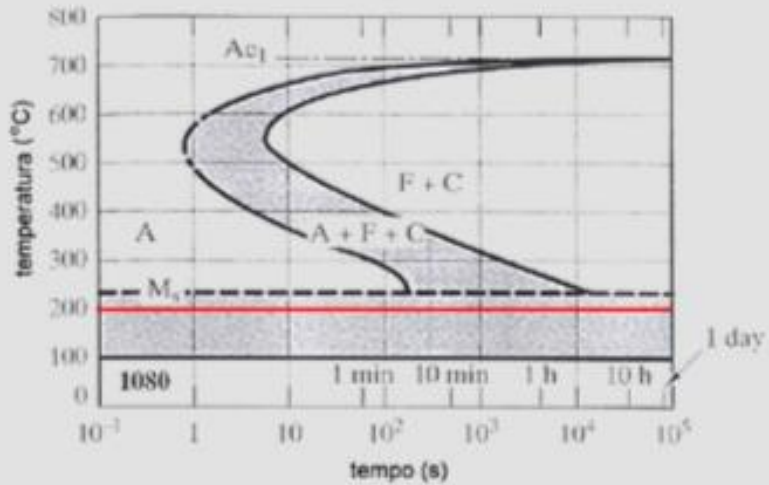
BAINITA EM MO - MUITO PARECIDA COM A MARTENSITA. Não é possível saber se é superior ou inferior, sem saber qual o tratamento, temperatura, tempo, composição do aço, etc.

Figura 9.26

Bainita em aço baixa liga ASTM A 533 Cl.1 com C = 0,2%, Mn = 1,38%, Si = 0,25%, Ni = 0,83%, Mo = 0,49% (mesmo aço da Figura 9.15) resfriado continuamente a $0,1^{\circ}\text{C/s}$. Início da transformação: 590°C . Ataque: Nital 2%. Os contornos de grão austeníticos anteriores são visíveis. Cortesia B. Marini, CEA, França [19].



TRANSFORMAÇÃO ISOTÉRMICA DA MARTENSITA

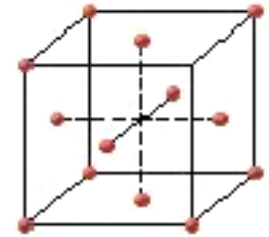


Transformação isotérmica a 200 °C
Estrutura: martensítica

MARTENSITA



AUSTENITA

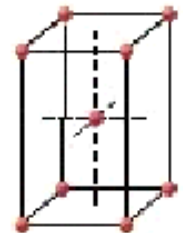


Cúbico
de face centrada

**TRANSFORMAÇÃO
ALOTRÓPICA COM
AUMENTO DE
VOLUME,**



*que leva à concentração
de tensões*



tetragonal

de corpo
centrado

MARTENSITA

- A martensita se forma quando o **resfriamento** for **rápido** o suficiente de forma a **evitar a difusão do carbono**, ficando o mesmo **retido em solução (interstícios)**;
- Na transformação **martensítica não ocorre difusão**. Ocorre instantaneamente (independente do tempo), por **cisalhamento (deformação plástica)**.



EESC • USP

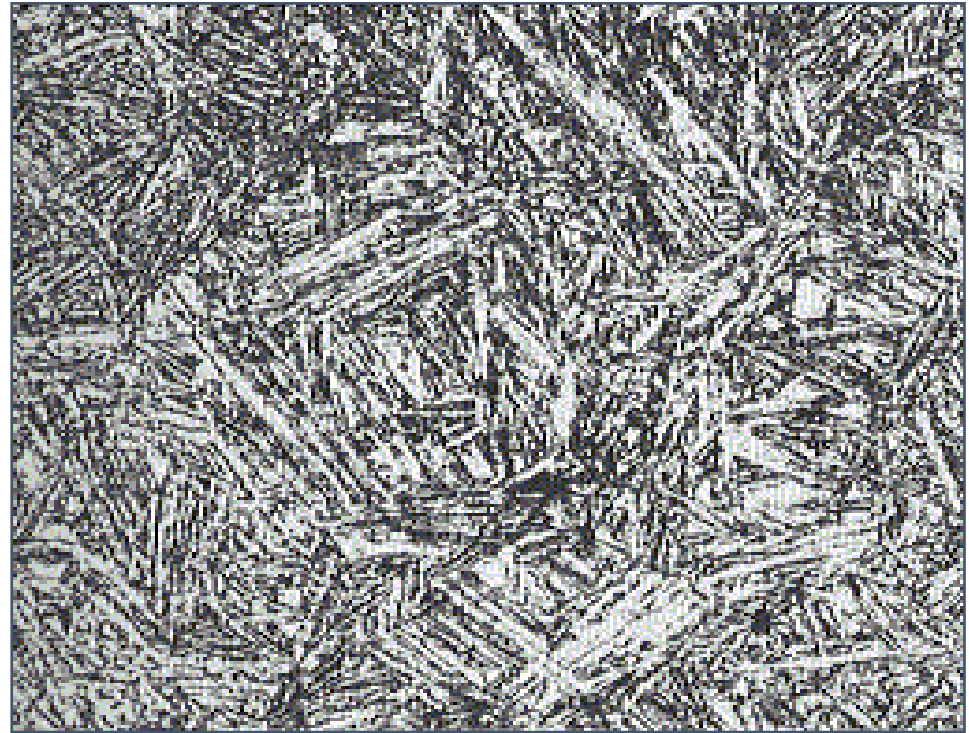
MARTENSITA



- Sendo uma fase **fora de equilíbrio**, a martensita **não aparece** no diagrama de fases **Fe-Fe₃C**;
- É uma **solução sólida supersaturada de carbono** (não se forma por difusão), todo o carbono permanece **intersticial**, podendo transformar-se em outras estruturas por difusão quando aquecida;
- É **dura e frágil**, por isso é sempre **necessário** um tratamento de **revenimento** após a formação de martensita (**Têmpera**);
- Pode ocorrer com diferentes formas: em **ripas** e **lenticular** (placas).

MARTENSITA EM FORMA DE RIPAS

- Para ligas que contêm menos do que cerca de **0,6% de C**, a **martensita** se forma como **pacote de ripas**.
- São placas longas e finas, tais como as lâminas de uma folha.
- Técnicas de **microscopia eletrônica** e difração de **raios-x** devem ser aplicadas para a análise mais detalhada da microestrutura.

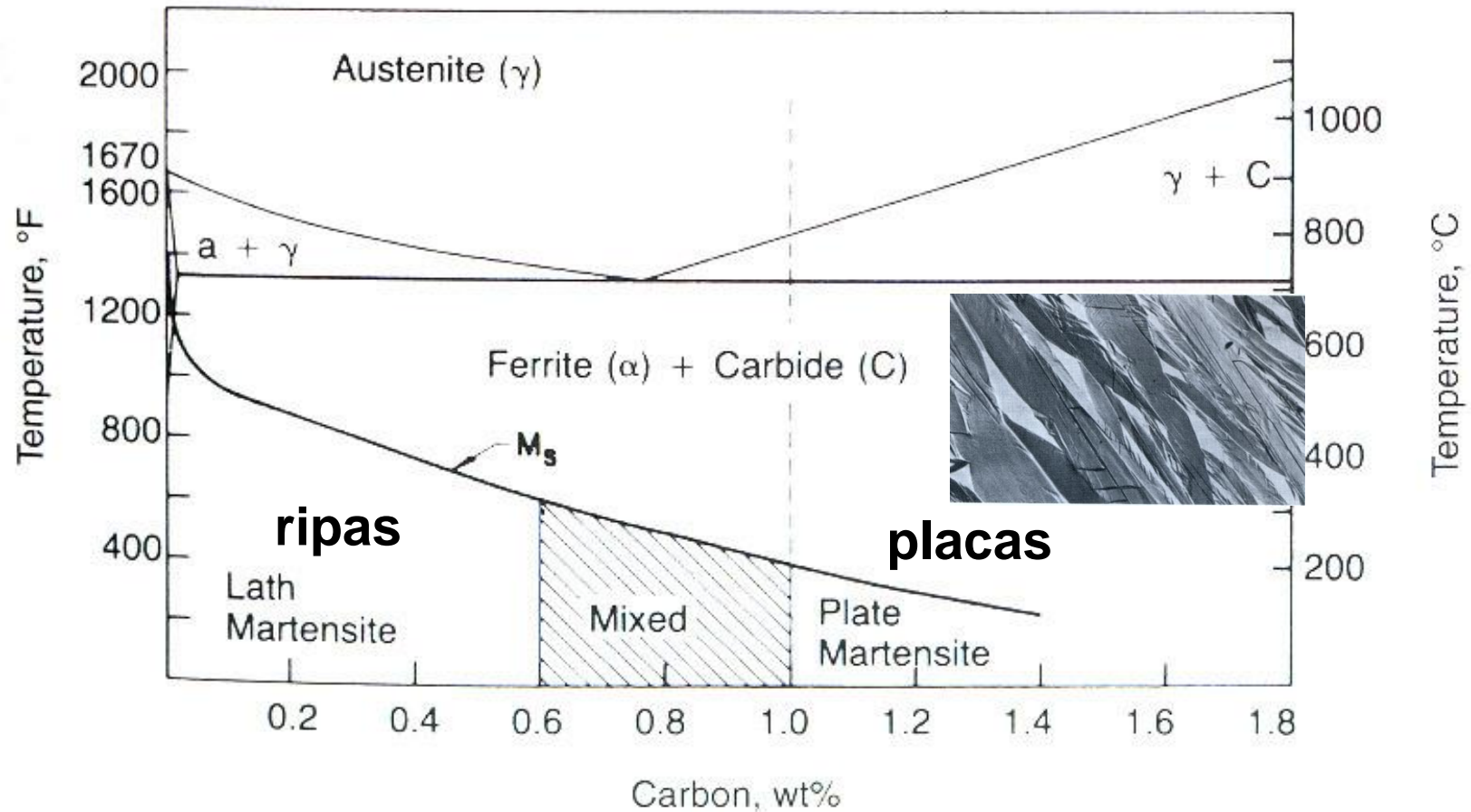


MARTENSITA EM FORMA LENTICULAR (PLACAS)

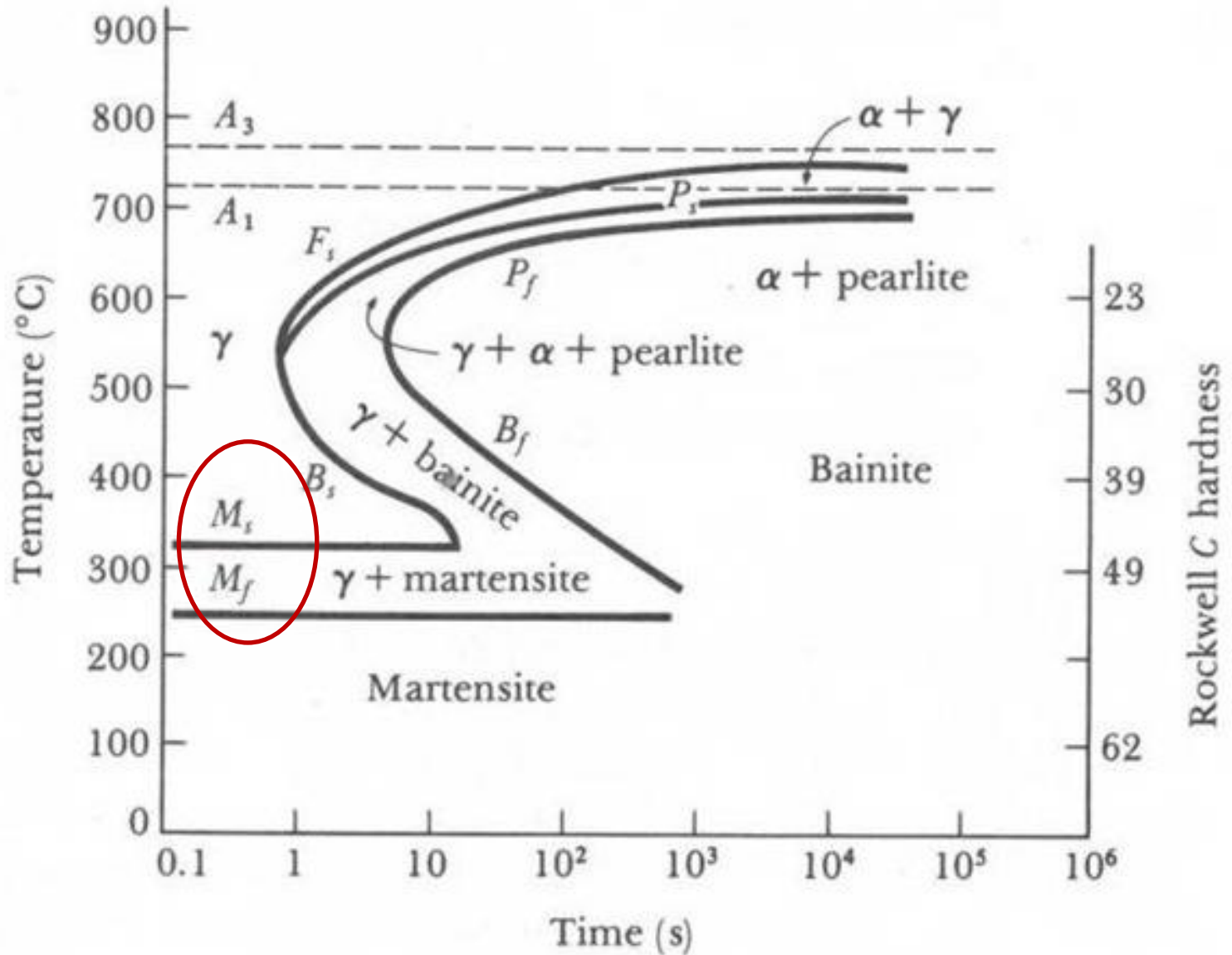
- A **martensita** lenticular (ou em placas) é encontrada em ligas ferro-carbono com concentrações **maiores que 0,6% de C**
- Na fotomicrografia pode-se observar a martensita em forma de agulhas (**regiões escuras**) e austenita que não se transformou durante o resfriamento (**regiões claras**) denominada **austenita retida**, pois esta presente a temp. ambiente.



Temperatura de Transformação Martensítica



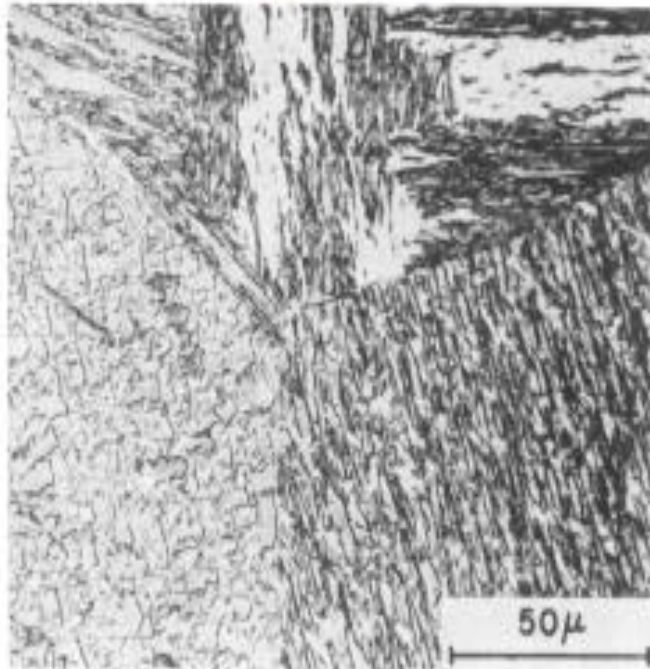
Formas de martensita (ripas e placas) em função do teor de carbono.



TTT curve for carbon steel AISI 1050

Microestrutura da Transformação Martensítica em Aços Carbono

~0.6%C



(a)

~0.2%C



(b)

~1.2%C



(c)

Diferença Microestrutural – Martensita Placa (Lenticular) X Ripa

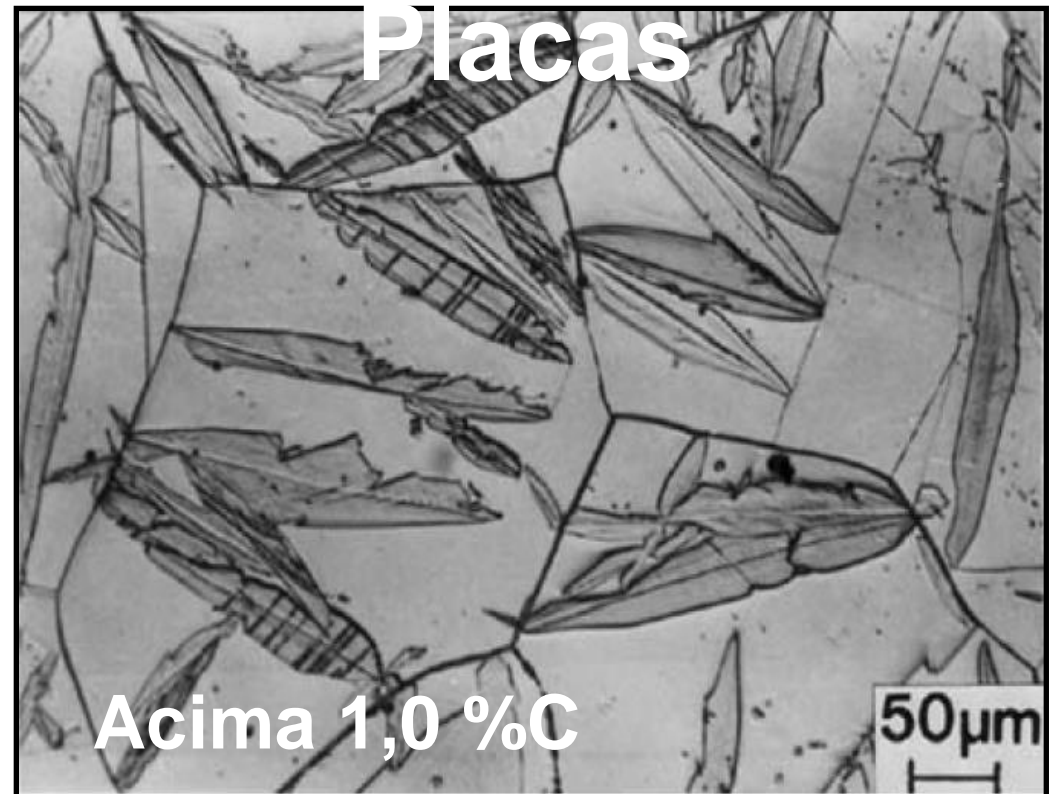
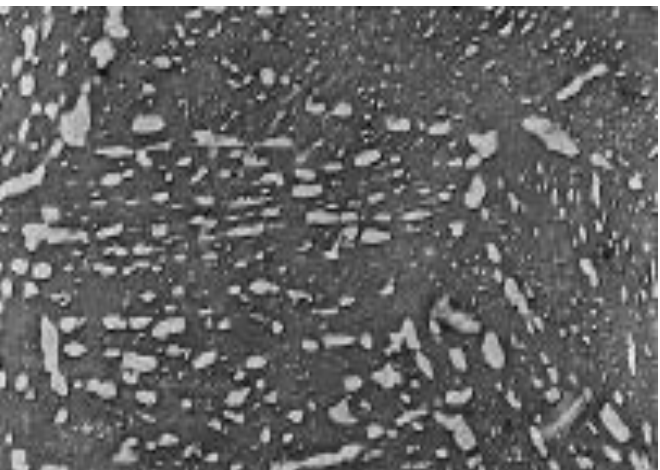
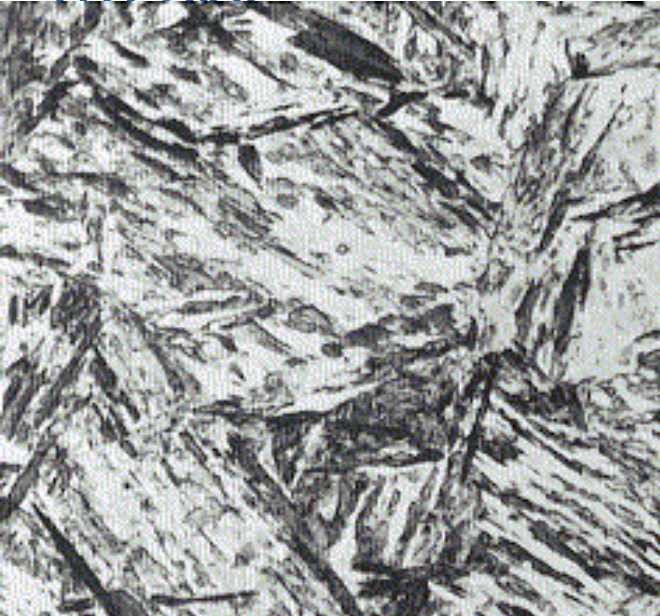


Fig. 5.25 Lath martensite in an Fe-0.2C alloy. Two packets, each with two variants of laths, are shown. Transmission electron micrograph.
Source: Ref 5.49

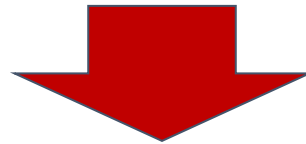


- No estado **temperado**, a martensita, além de ser mais dura, é **tão frágil** que **não** pode ser utilizada para a maioria das aplicações;
- Excesso de **tensões internas** (**deformação da rede + carbono nos interstícios**);
- A **ductilidade** e a **tenacidade** podem ser **aprimoradas** e as **tensões internas aliviadas** por meio de um tratamento de **revenimento**;
- **Revenimento**: aquecimento de um aço martensítico (**Temperado**) até uma **temperatura abaixo da linha solvus**, durante um **intervalo de tempo** específico.



Revenimento: o **carbono difunde** para fora dos interstícios da rede do ferro e de combina com ele para formar **carbonetos**.

Martensita (TCC, monofásica)



Martensita Revenida (Fases: Ferrita + Fe_3C)

A **dureza e a resistência** da MR pode ser explicada pela grande **área de contornos** entre as fases por unidade de volume para as numerosas **partículas de Fe_3C**

CURVAS TTT, TRC E TRATAMENTO TÉRMICOS

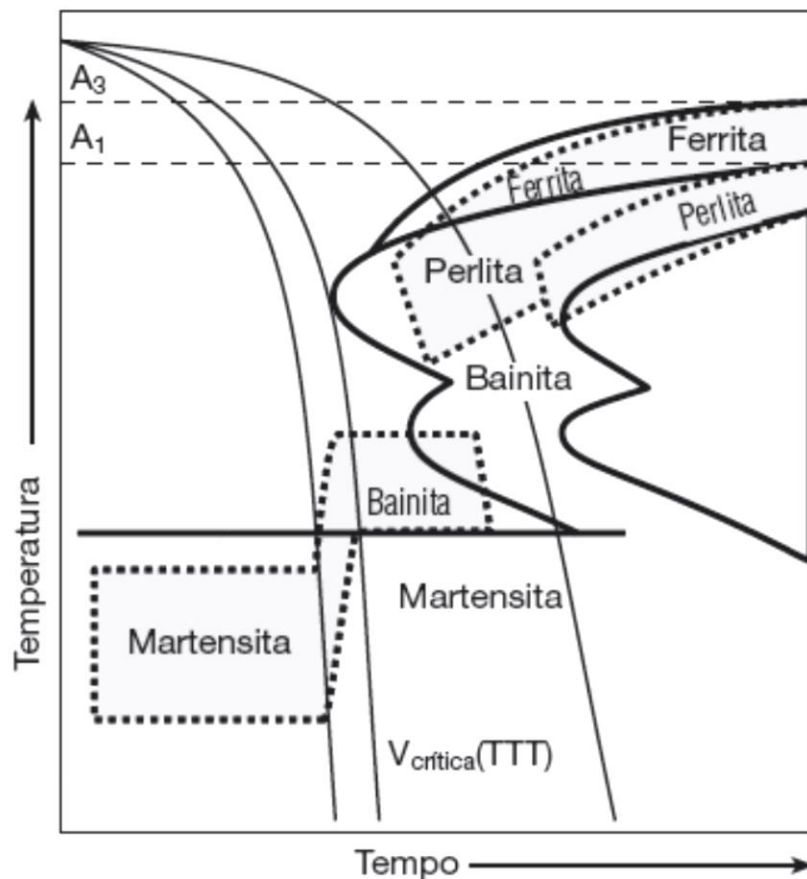


Figura 9.36

Apresentação esquemática de uma curva CCT (tracejado) superposta à curva TTT do mesmo aço (linhas sólidas). A velocidade necessária para evitar o “nariz” da curva TTT não é, exatamente, a velocidade crítica para garantir a formação de martensita. Alguns pontos do diagrama TTT seriam inacessíveis através de resfriamento contínuo. Adaptado de [12].

(Colpaert)

EM RESFRIAMENTO CONTÍNUO: CURVAS TTT \neq TRC – CINÉTICA É DIFERENTE!

CURVAS TTT, TRC E TRATAMENTO TÉRMICO

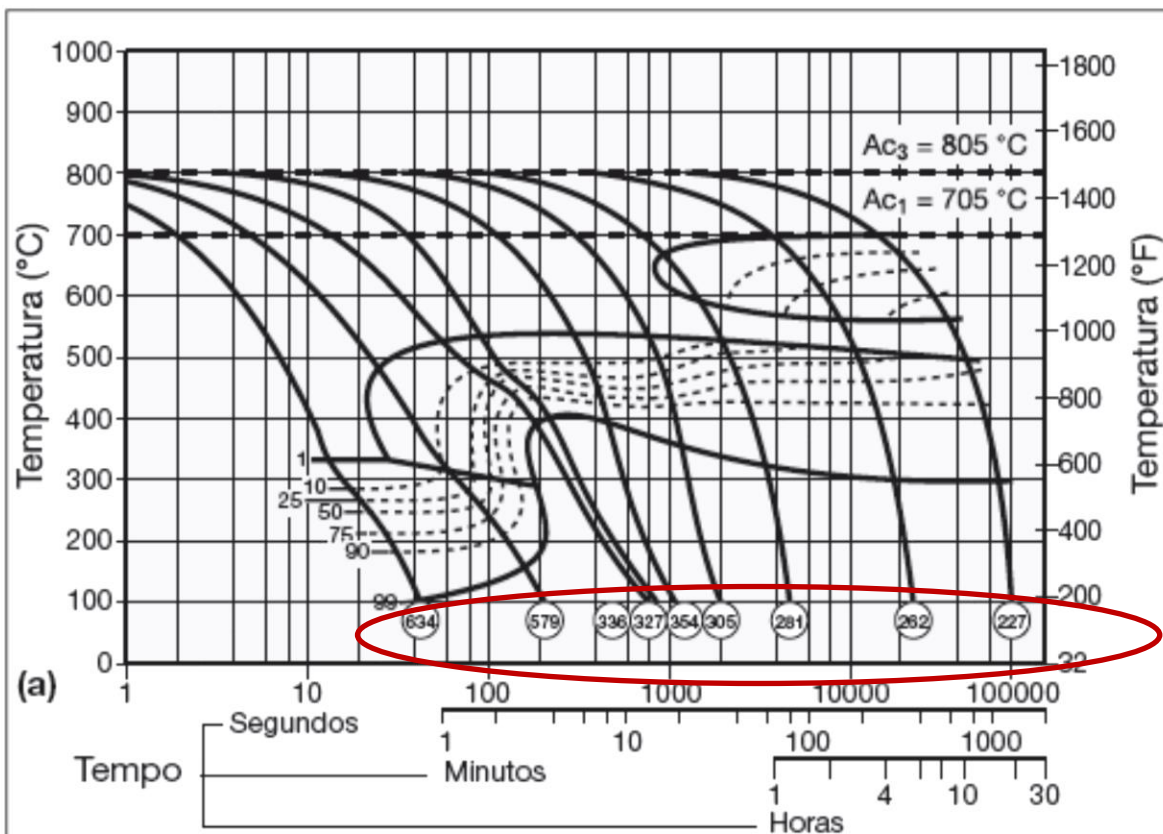


Figura 9.35

(a) Diagrama CCT tempo versus temperatura para um aço com C = 0,39%, Mn = 1,45% e Mo = 0,49% (adaptado de [36]). Cada velocidade de resfriamento é representada por uma curva sobre o gráfico T vs t. Os valores de dureza final obtidos são, freqüentemente, indicados para cada taxa de resfriamento.

(Colpaert)

EIXO HORIZONTAL :TEMPO

CURVAS TTT, TRC E TRATAMENTO TÉRMICOS

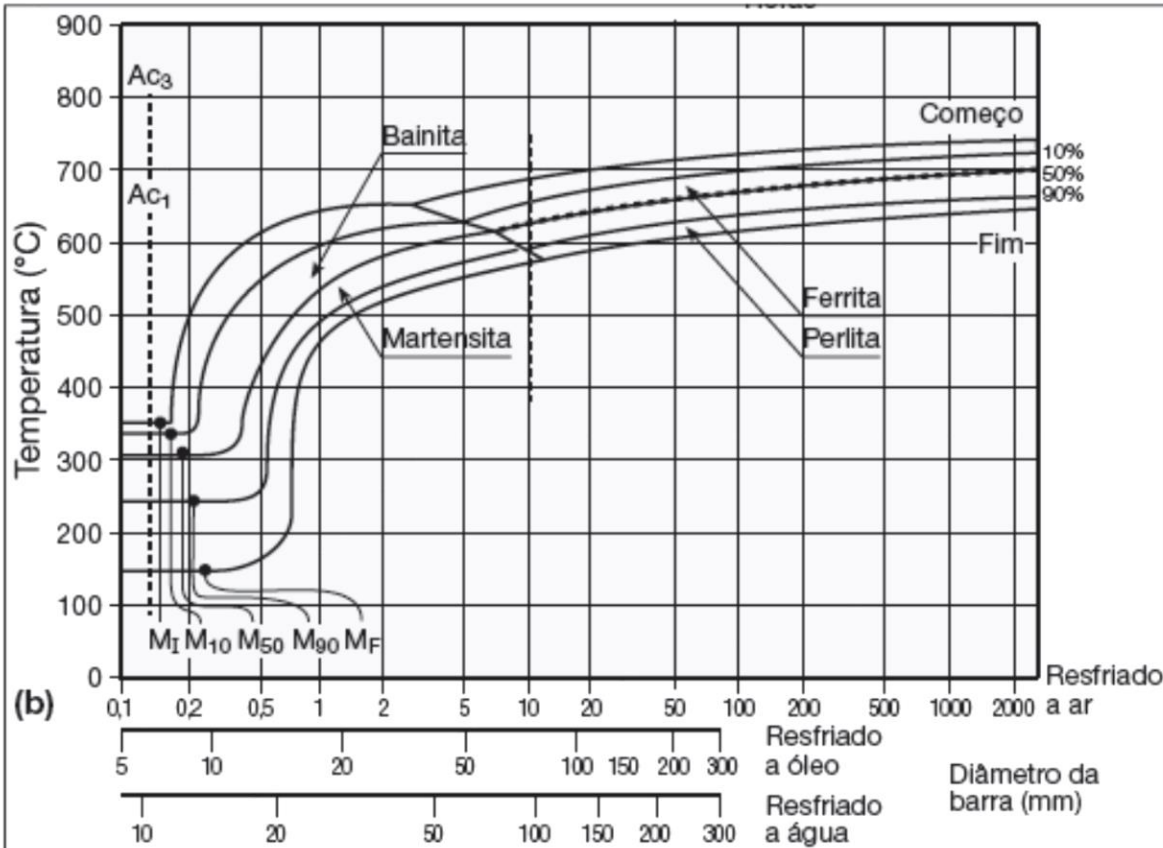


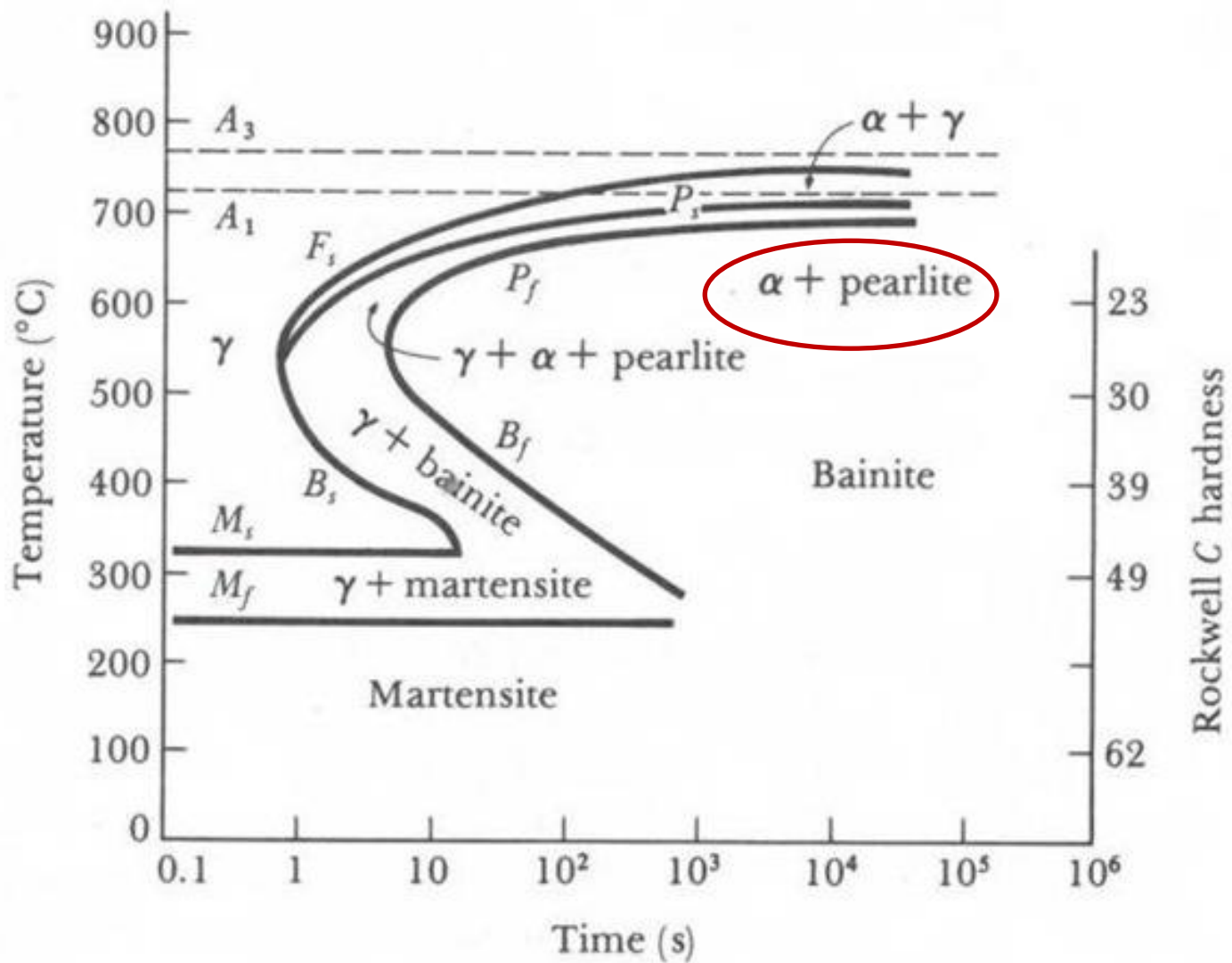
Figura 9.35 (Continuação)

(b) Diagrama CCT taxa de resfriamento versus temperatura para um aço com $C = 0,38\%$, $Mn = 0,6\%$ (adaptado de [37]). Cada velocidade de resfriamento é representada por uma linha vertical sobre o gráfico T vs dT/dt .

(Colpaert)

EIXO HORIZONTAL : TAXA DE RESFRIAMENTO

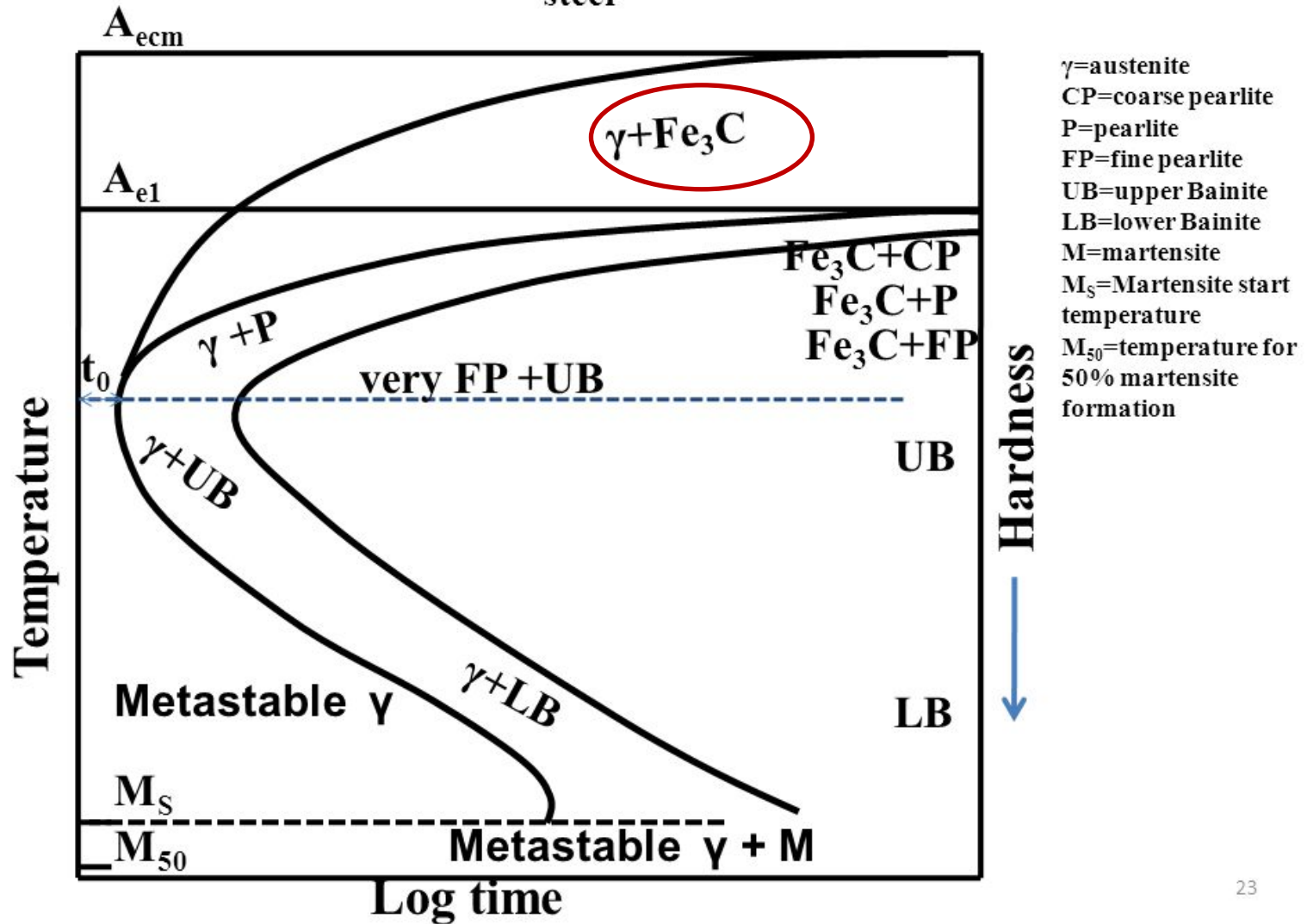
Aço Hipoeutetóide



TTT curve for carbon steel AISI 1050

Aço Hipereutetóide

Fig. 7(b): Schematic TTT diagram for plain carbon hypereutectoid steel



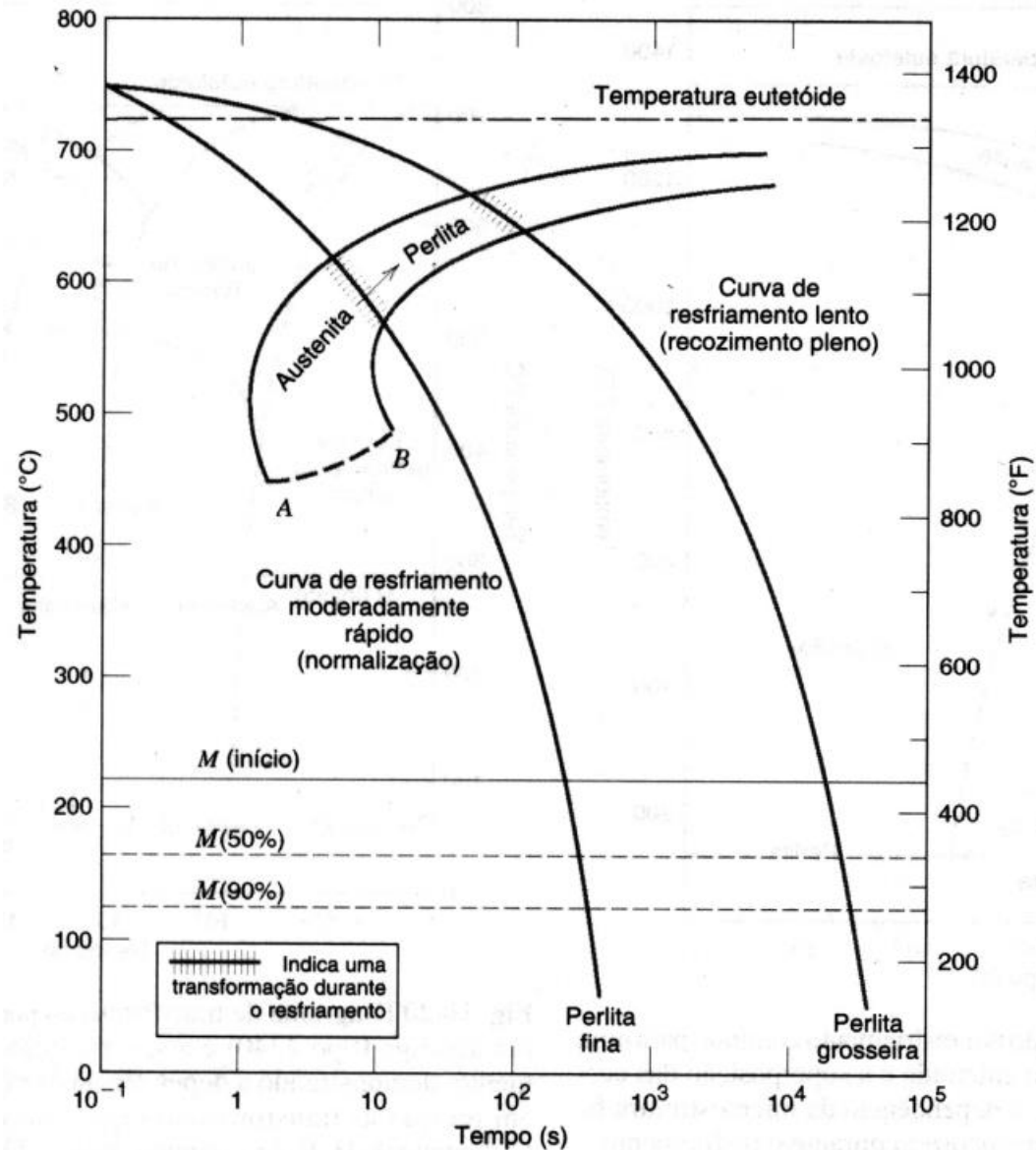


EESC • USP

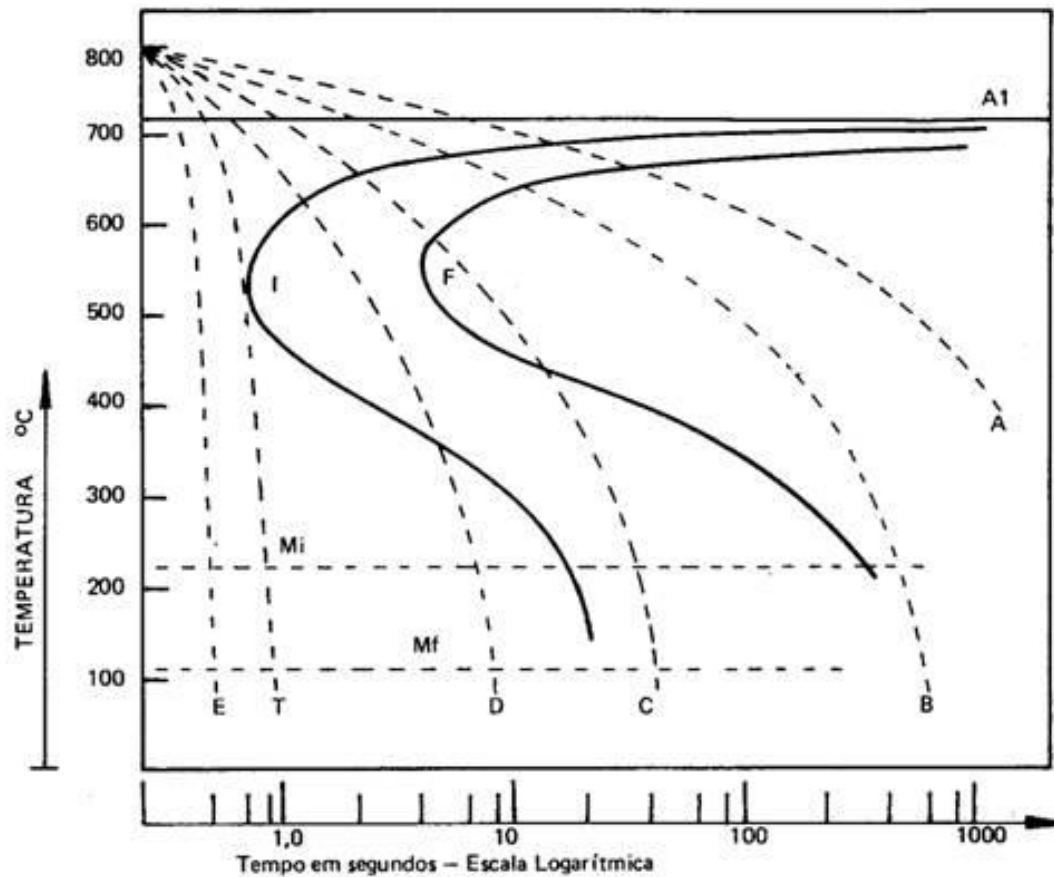
RESFRIAMENTO CONTÍNUO



- A transformação tem **início** na **intersecção** da curva de resfriamento com a curva de início da reação, e **termina** com o **cruzamento** da curva com o **término** da **transformação**;
- Para qualquer curva de resfriamento que passe por AB a austenita não reagida transforma-se em martensita.



RESFRIAMENTO CONTÍNUO



A (**FORNO**)= Perlita grossa

B (**AR**)= Perlita fina (+ dura que a anterior)

C(**AR SOPRADO**)= Perlita + fina que a anterior

D (**ÓLEO**)= Perlita + martensita

E (**ÁGUA**)= Martensita

TÊMPERA E REVENIMENTO

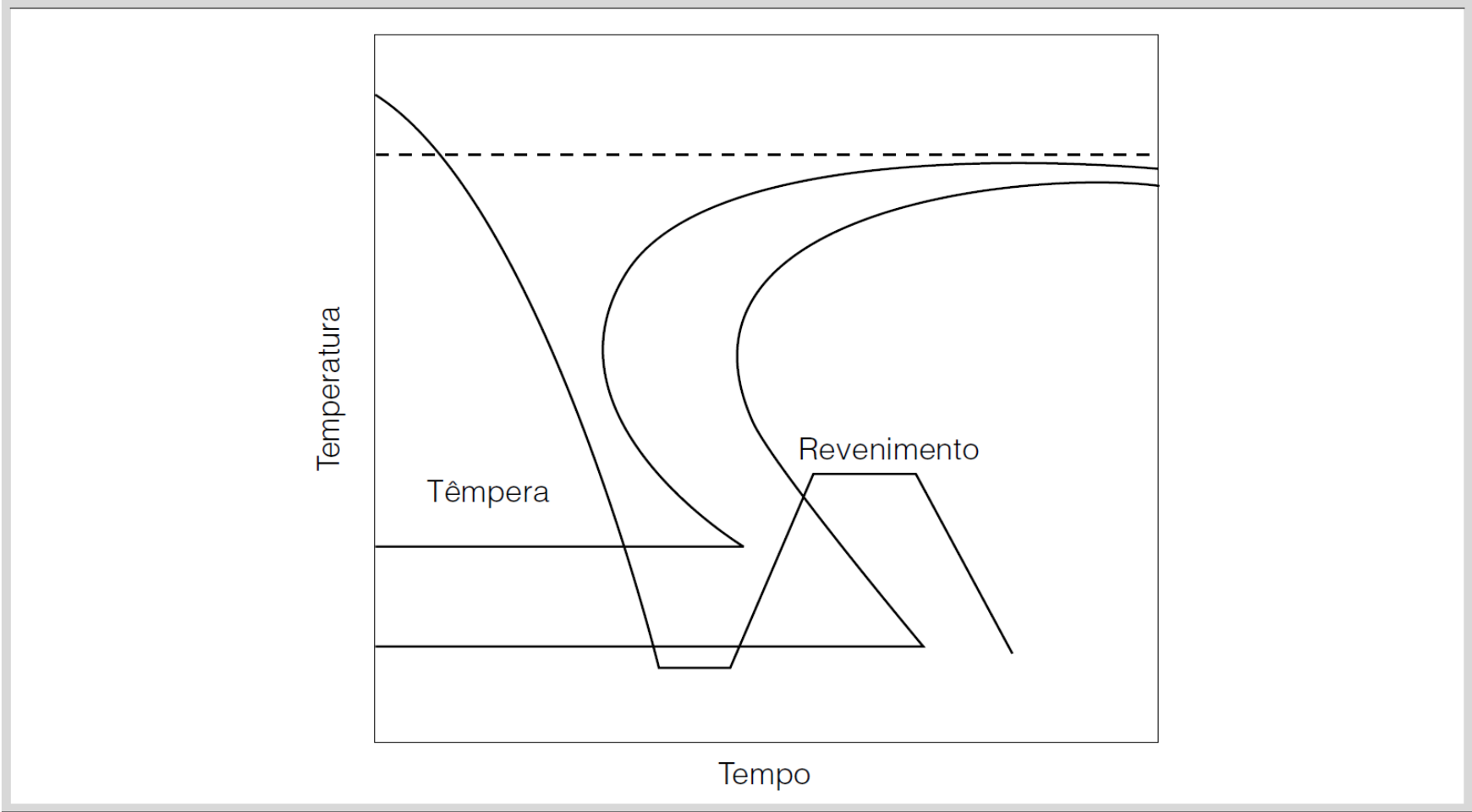
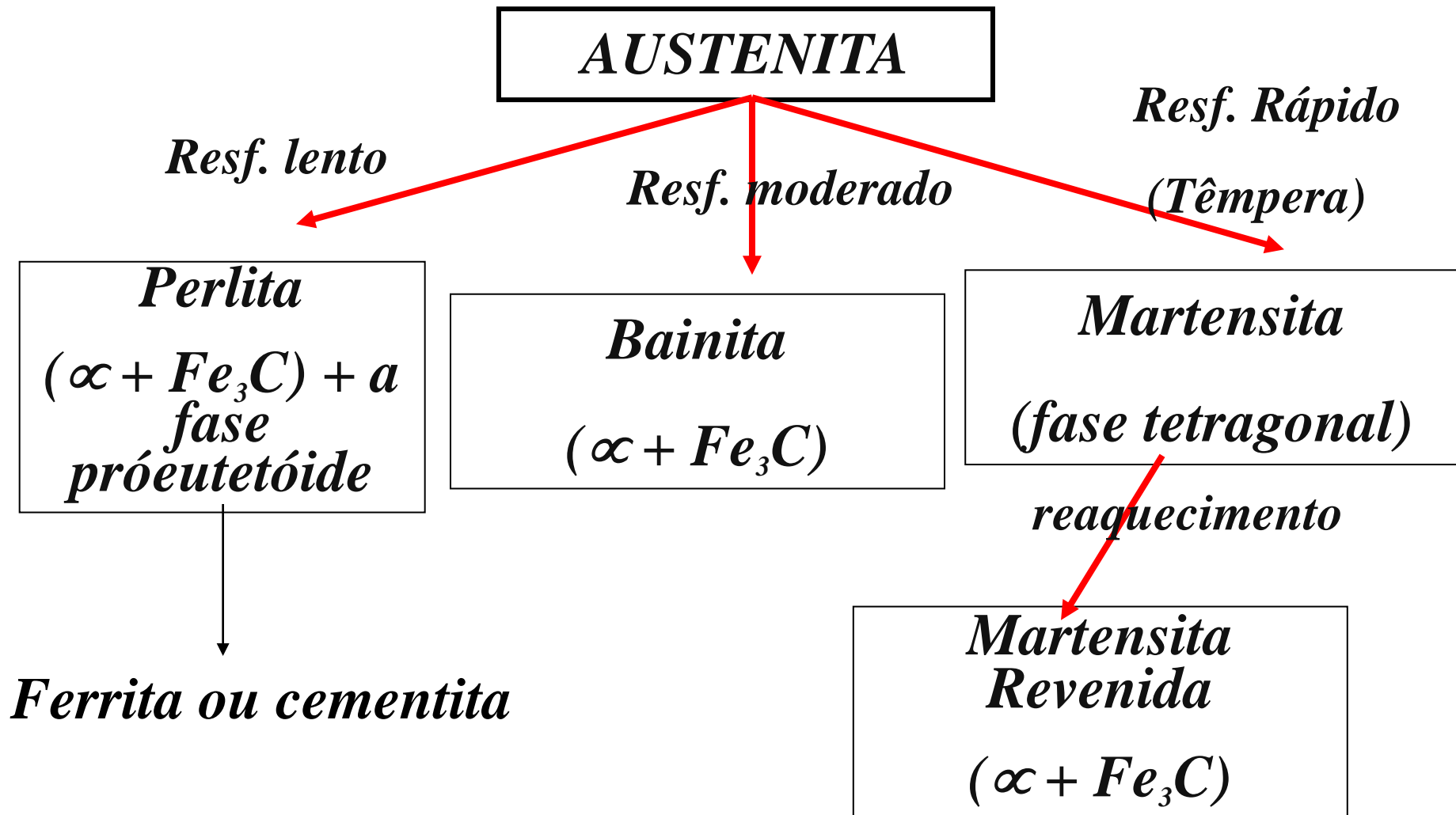


Figura 3.34 Ciclo de têmpera + revenimento.

(Costa e Silva & Mei)

Resumo Transformações



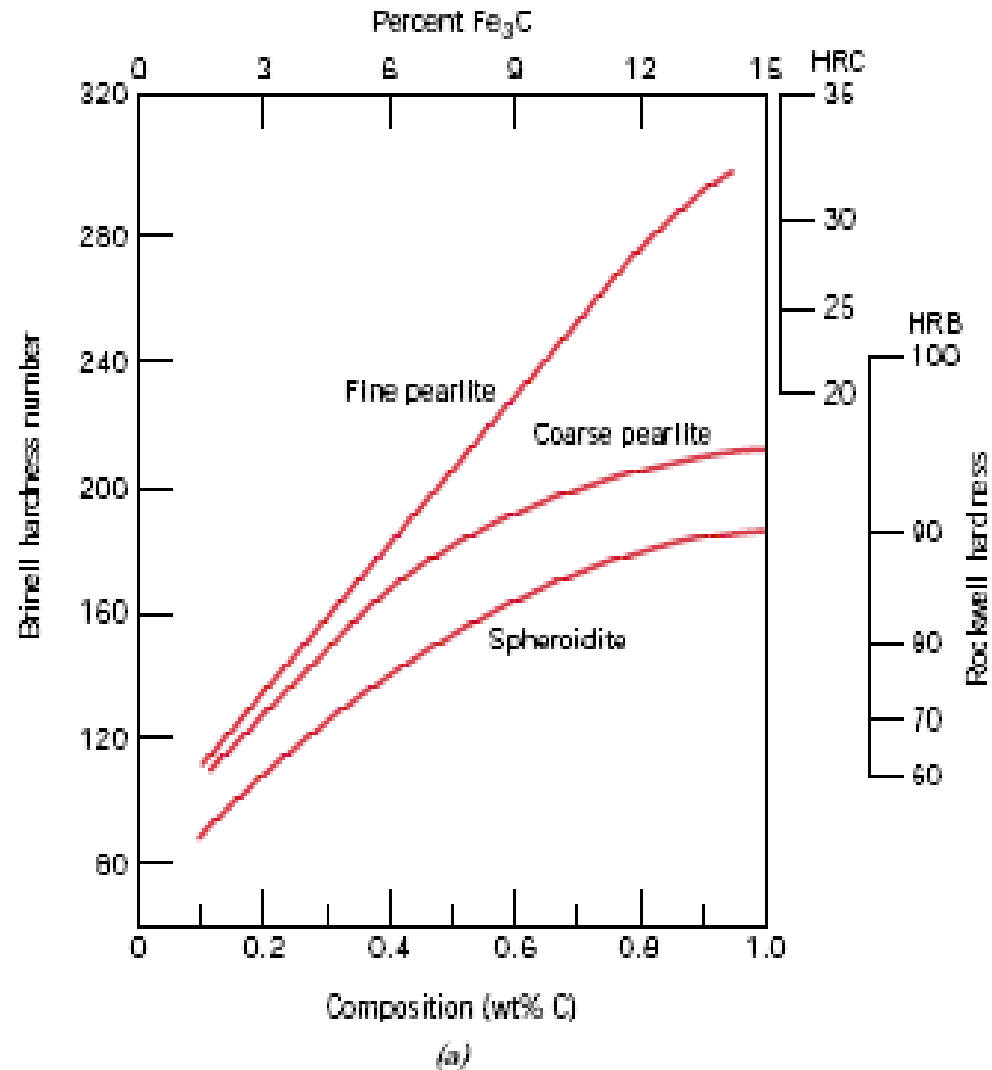


EESC • USP

PROPRIEDADES MECÂNICAS



- A **cementita** é mais **dura**, porém mais **frágil** do que a **ferrita**. Dessa forma aumentando a fração de Fe_3C irá resultar em um material mais duro e mais resistente.
- A **perlita fina** tem **maior** resistência mecânica que a **perlita grosseira**. A perlita fina possui **maior restrição** ao movimento de **discordâncias**.
- Na **esferoidita** (carboneto esferoidizado) existe uma menor área de contornos e menor restrição de discordâncias, portanto é **menos dura** e menos resistente.

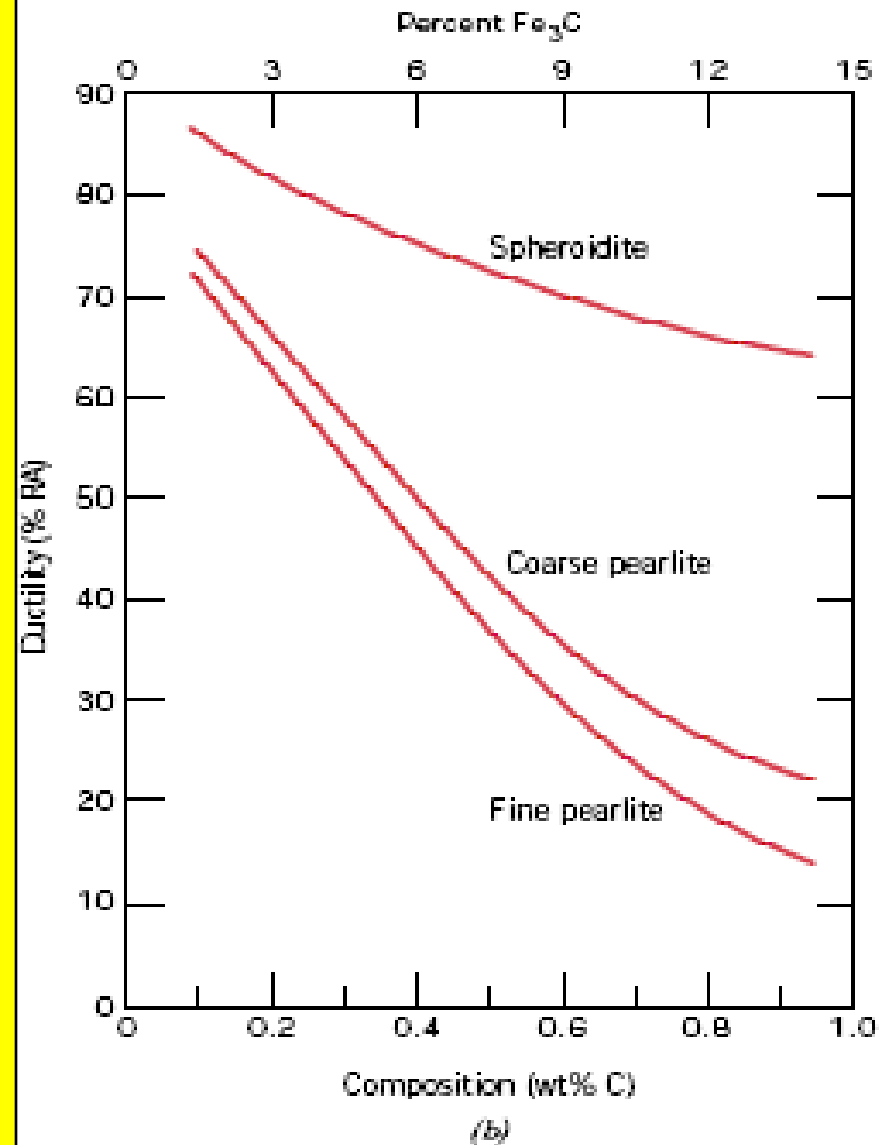




PROPRIEDADES MECÂNICAS



- Aumento do teor de **cementita** (+ frágil) resultará em **diminuição de ductilidade** nos aços;
- Os aços com **perlita grosseira** são **mais dúcteis** do que os com perlita fina, pois na **perlita fina** existe uma maior **restrição à deformação plástica**;
- O aço **esferoidizado** é extremamente **dúctil**, mais do que os que apresentam **perlita fina e perlita grosseira**. Além disso são **extremamente tenazes**, pois a forma de esfera tem **menor caráter concentrador de tensão**.

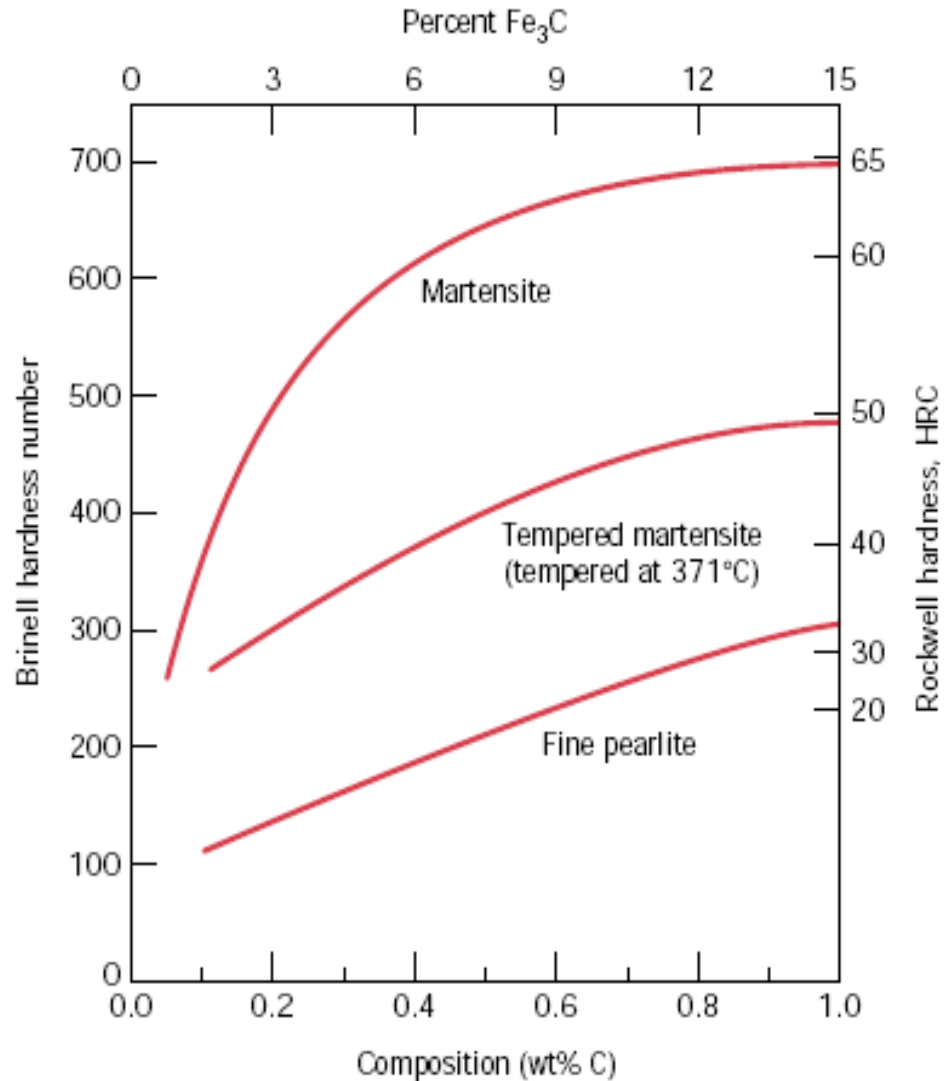




PROPRIEDADES MECÂNICAS



- A martensita é mais dura, mais resistente e mais frágil. A sua dureza depende do teor de carbono para aços com até aproximadamente 0,6% de C;
- Alta resistência: átomos de carbono intersticiais + deformação da rede, que restringem o movimento de discordâncias;
- A martensita revenida (Ferrita+Fe₃C) possui partículas de cementita pequenas, o que lhe dá uma melhor ductilidade e tenacidade.

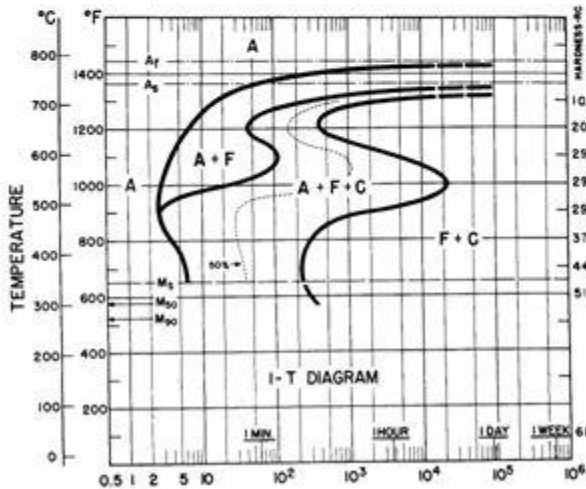
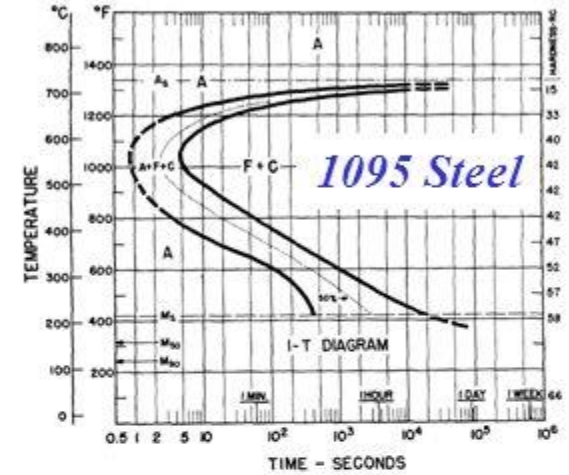
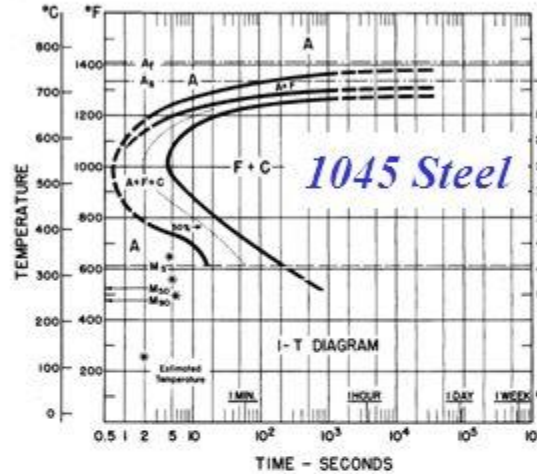
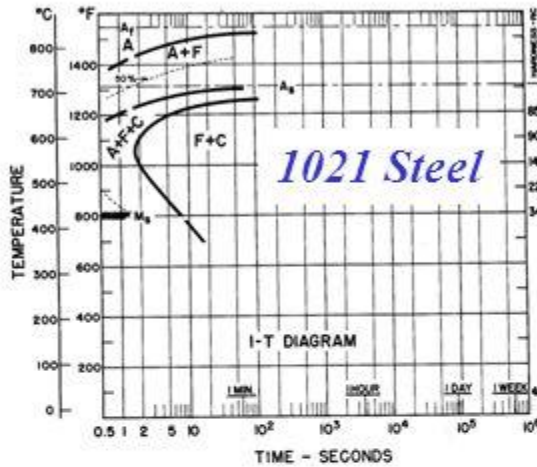


FATORES QUE AFETAM A POSIÇÃO DAS CURVAS TTT NOS AÇOS

- Teor de carbono;
- Tamanho do grão da austenita;
- Composição química (elementos de liga).

Representative TTT Diagrams

Presence of other alloying elements



4140 Steel

Mn 0.77

Cr 0.98

Mo 0.21

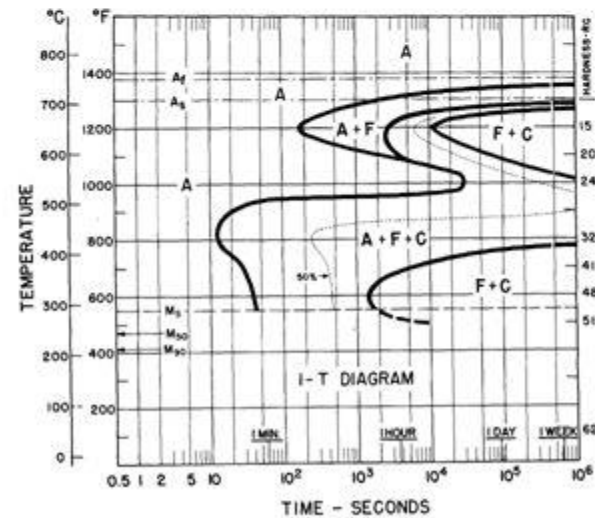
4340 Steel

Mn 0.78

Cr 0.80

Mo 0.33

Ni 1.79



TAMANHO DE GRÃO DA AUSTENITA

Quanto maior o tamanho de grão mais para a direita deslocam-se as curvas TTT



Tamanho de grão grande dificulta a formação da perlita, já que a mesma inicia-se no contorno de grão (maior área para deformar)



Então, tamanho de grão grande favorece a formação da martensita

TAMANHO DE GRÃO DA AUSTENITA

No entanto deve-se evitar tamanho de grão da austenita muito grande porque:

- **Diminui a tenacidade;**
- **Gera tensões residuais;**
- **É mais fácil de empenar;**
- **É mais fácil de ocorrer fissuras.**

HOMOGENEIDADE DA AUSTENITA

Quanto mais homogênea a austenita mais para a direita deslocam-se as curvas TTT

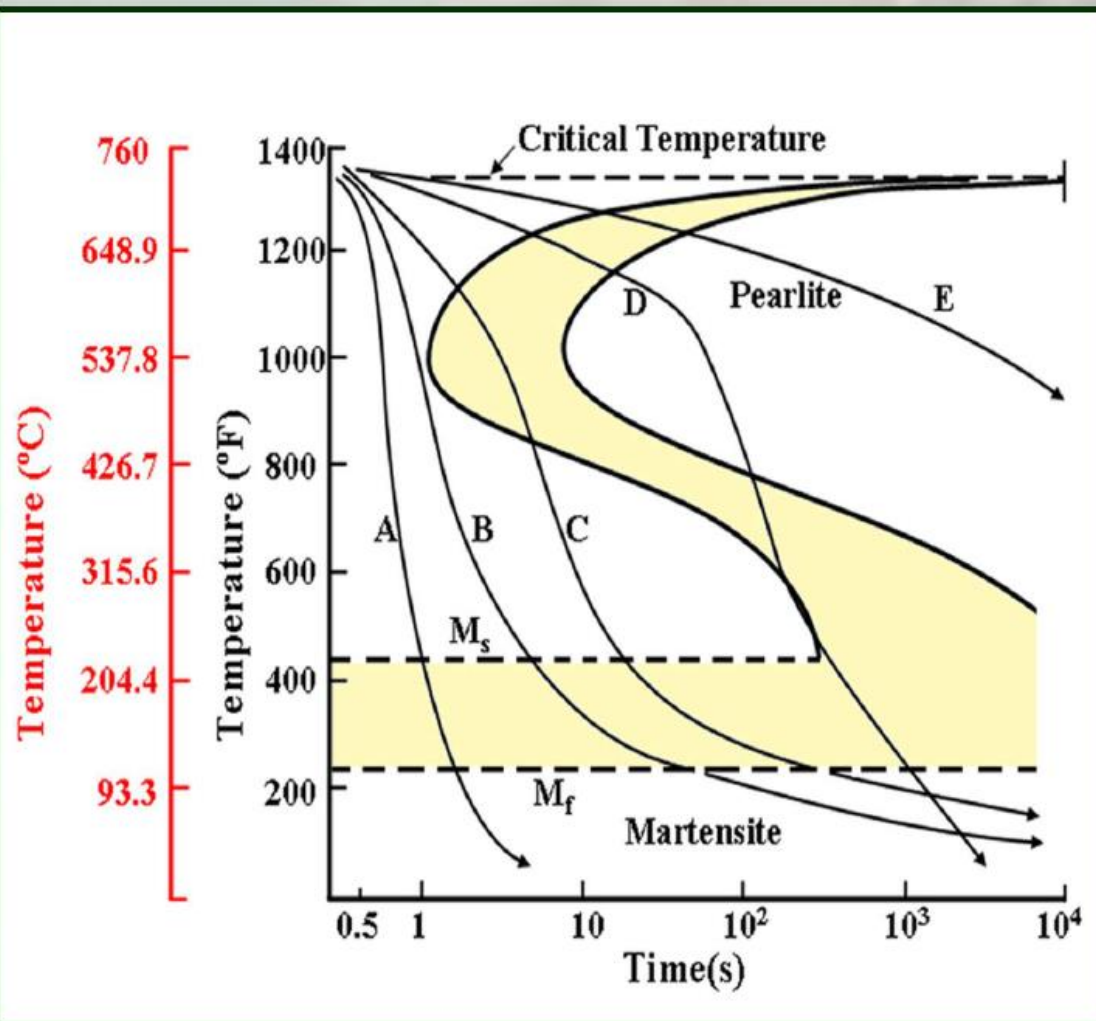


Os carbonetos residuais ou regiões ricas em C atuam como núcleos para a formação da perlita



Então, uma maior homogeneidade favorece a formação da martensita

Principais objetivos do meio de resfriamento



- *Produzir as transformações metalúrgicas desejadas;*
- *Evitar a formação de trincas;*
- *Minimizar distorções devido a não-uniformidade da transferência de calor.*

Meios de Têmpera mais empregados

Os meios de têmpera mais utilizados são

- Água
- Salmoura
- Óleo
- Ar
- Solução de polímeros
- Soda cáustica

Canale, L. C. F.; Crnkovic, O. R.; Canale, A.C.; Groessles, J. B. (1996). **Características de resfriamento de soluções de polímeros para têmpera**. M&M – Metalurgia e Materiais, 52 (455), 4p.

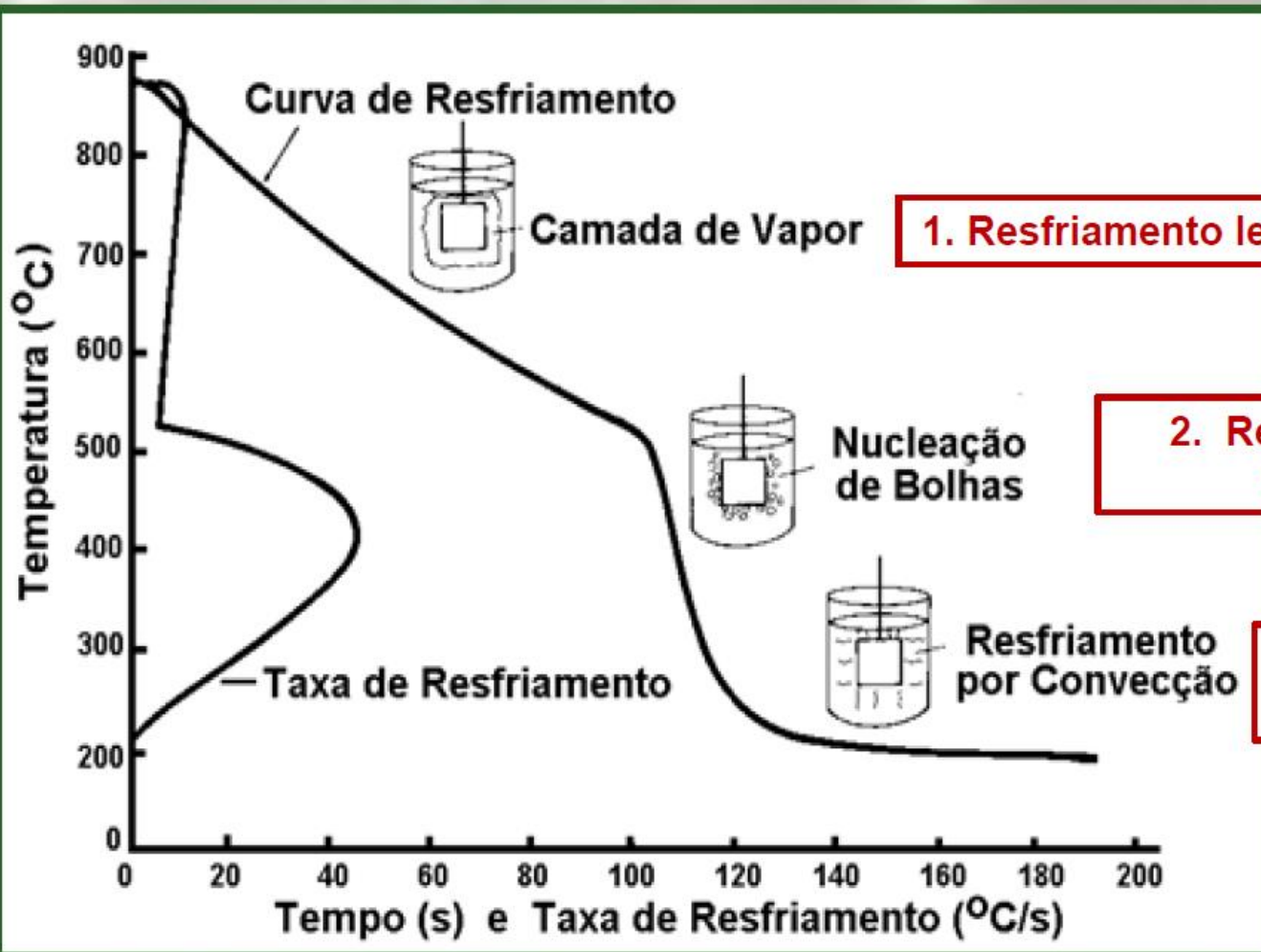
Canale, L. C. F.; Ruggieri, J. E.; Crnkovic, O. R.; Totten, G. E. (2002). **Quenching oils: classification of quench severity**. Heat Treatment of Metals, China, 27(2), 4p.

Canale, L. C. F.; Totten, G. E. (2005). **Quenching technology: a selected overview of the current state-of-art**. Materials Research, 8 (4), 5p.

Estágios de Resfriamento

- A têmpera em um meio líquido pode ocorrer em três estágios:
- 1º Estágio: quando o aço é introduzido forma-se uma camada de vapor que rodeia o metal e o resfriamento se faz por condução e radiação através da camada gasosa
- 2º Estágio: A película de vapor vai desaparecendo e dando lugar à formação e desprendimento de bolhas
- 3º Estágio: resfriamento se dá por condução e convecção. Durante este estágio ocorre a transformação martensítica

Estágios de Resfriamento



Totten, G.E., Totten, G.E., Bates, C.E., Clinton, N.A. "Chapter 4 – Quenching Oils", Handbook of Quenchants and Quenching Technology, ASM International, Materials Park, OH, USA, p. 129 – 159, 1993.

Têmpera em água

- A água atinge a máxima taxa de resfriamento e é usada quando não resulta em excessiva distorção ou trinca da peça
- Utilizada para o resfriamento de metais não ferrosos, aços inoxidáveis austeníticos
- Os valores mais elevados de dureza são obtidos com temperatura de 15° C a 25°C, pois acima dessa temperatura há o favorecimento de formação de estruturas mais moles pelo prolongamento do 1º estágio

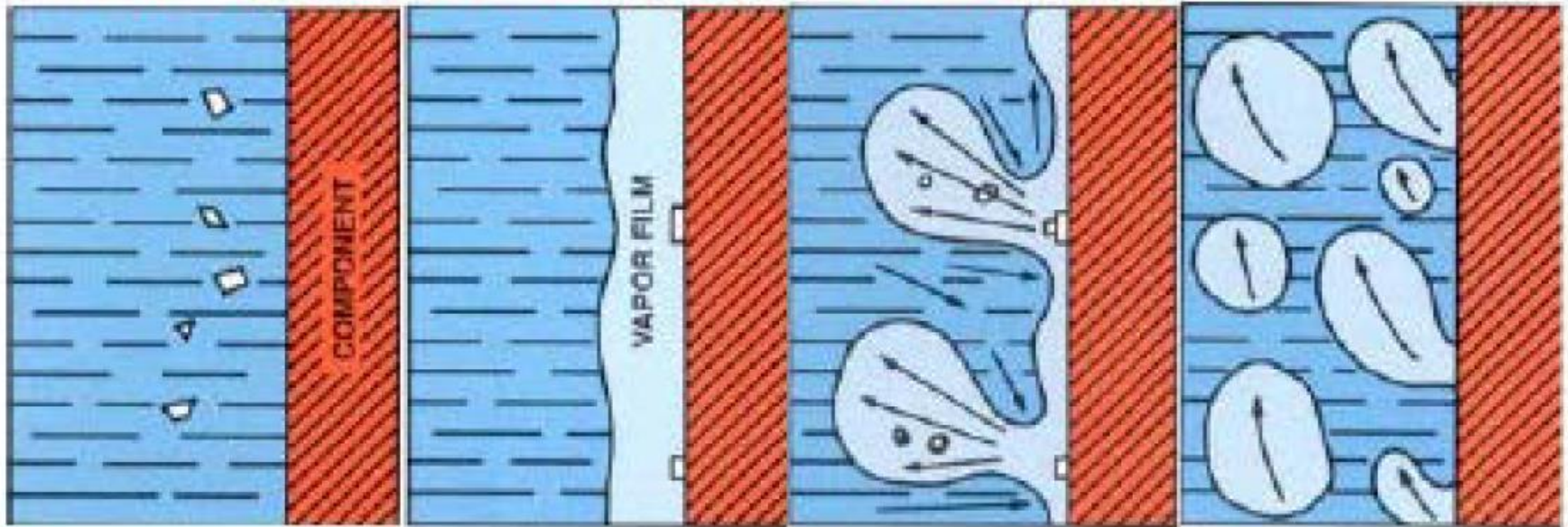


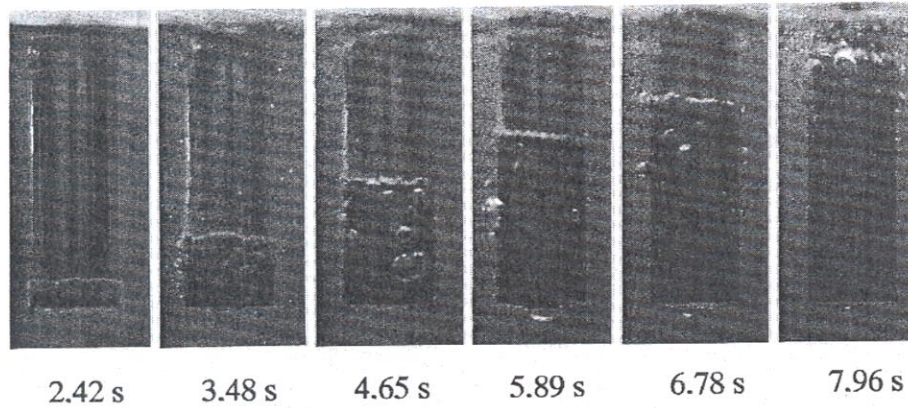
Têmpera em salmoura

- O termo salmoura refere-se à solução aquosa contendo diferentes quantidades de cloreto de sódio (NaCl) ou cloreto de cálcio (CaCl). As concentrações de NaCl variam entre 2 à 25%, entretanto, utiliza-se como referência a solução contendo 10% de NaCl.
- As taxas de resfriamento da salmoura são superiores às obtidas em água pura para a mesma agitação. A justificativa é que, durante os primeiros instantes da têmpera, a água evapora com contato com a superfície metálica e pequenos cristais de NaCl depositam-se nesta. Com o aumento da temperatura, ocorre a fragmentação destes cristais, gerando turbulência e destruindo a camada de vapor

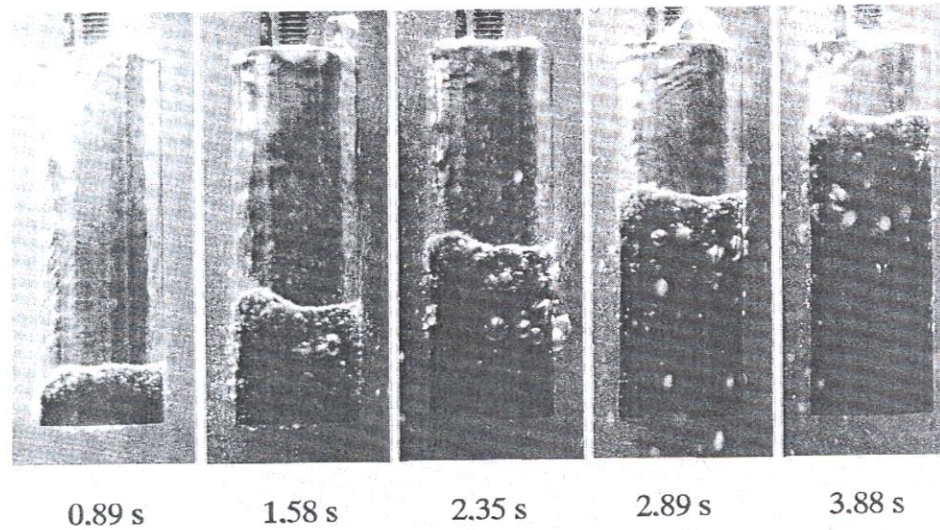
Têmpera em salmoura

Evolução da têmpera em salmoura





(a)



(b)

Figure 11 Wetting process on the surface of a 1040 steel (15 mm diameter \times 45 mm) quenched from 850°C in water at 50°C (a) without forced convection and (b) with an agitation rate of 1 m/s.

Têmpera em salmoura

Principais vantagens:

- Taxa de resfriamento maior que da água
- Temperatura de têmpera menos crítica
- Resfriamento mais uniforme, ocasionando menor distorção das peças

Desvantagens:

- Controle das soluções
- Custo mais alto
- Natureza corrosiva da solução

Têmpera em óleo

- Os óleos de têmpera podem ser divididos em vários grupos baseado na composição, efeito de resfriamento e temperatura
- Óleos convencionais – sem adição de aditivos
- Óleos rápidos – mistura de óleos minerais, contém aditivos que fornecem efeitos de têmpera mais rápidos
- Óleos de martêmpera – altos efeitos de têmpera devido à aditivos aceleradores de velocidade
- Óleos solúveis – normalmente utilizados como fluidos refrigerantes, mas em concentrações de 3 a 15 % são utilizados em têmpera com efeitos similares à água

Têmpera em óleo - Considerações

- A maior parte dos óleos de têmpera apresentam taxas de resfriamento menores que as obtidas em água ou em salmoura, entretanto, nestes meios o calor é removido de modo mais uniforme, diminuindo as distorções dimensionais e a ocorrência de trincas
- Os óleos são normalmente usados na faixa de temperatura de 40 a 95° C
- Temperaturas mais altas causam envelhecimento
- Temperaturas mais baixas causam distorção na peça pelo efeito de tempera mais rápido e perigo de fogo pela alta viscosidade



Têmpera em solução de polímeros

- Essas soluções são utilizadas como meio intermediário entre água e óleo
- Isto porque a água se torna inadequada algumas vezes devido à formação de trincas enquanto que o óleo possui capacidade de extração de calor relativamente baixa
- Com a seleção de um polímero básico, através do controle de sua concentração e do procedimento de têmpera é possível cobrir toda uma faixa intermediária entre óleo e água com tão pequenos incrementos quanto se queira

Tipos de meios de resfriamento

Seleção do meio:

Distorções

X

Taxa de transferência de calor

A técnica que gera mínimas distorções não gera altas taxas de transferência de calor e vice-versa

Problemas relacionados a não uniformidade

Distorções e trincas

Tensões residuais

- Expansão – Contração
- Resistência – Temperatura
- Volume da fase transformada
- Severidade – Secção

FIM