

# **Transformações de Fase**

## **Cápítulo 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.

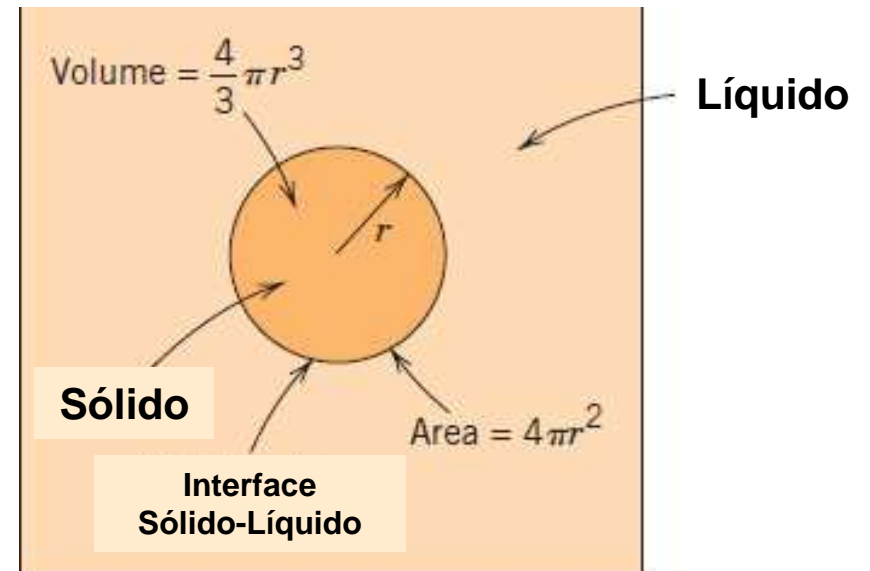
**b- Heterogênea:** núcleos se formam preferencialmente em heterogeneidades estruturais, como superfícies de moldes, impurezas, contornos de grão ou discordâncias.

### a- Homogênea:

Termodinamicamente, uma transformação de fase irá ocorrer de forma espontânea se o  $\Delta G$  for negativo.

Na **solidificação**, temos:

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

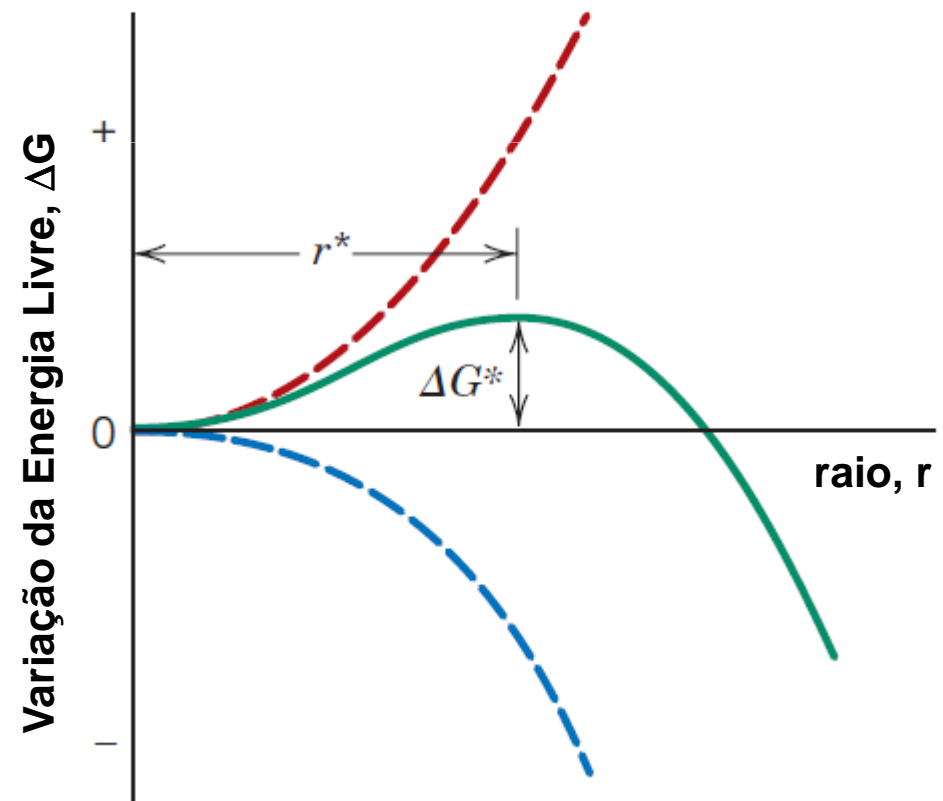
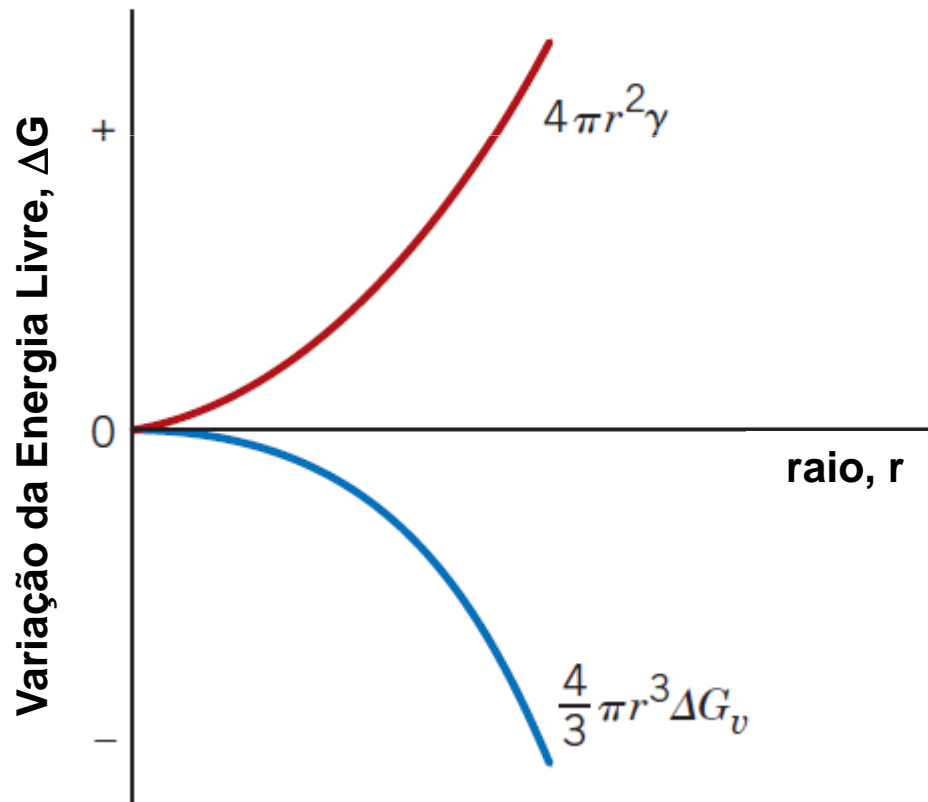


# Cinética das Transformações de Fase

## 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  $\Delta G^*$  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:

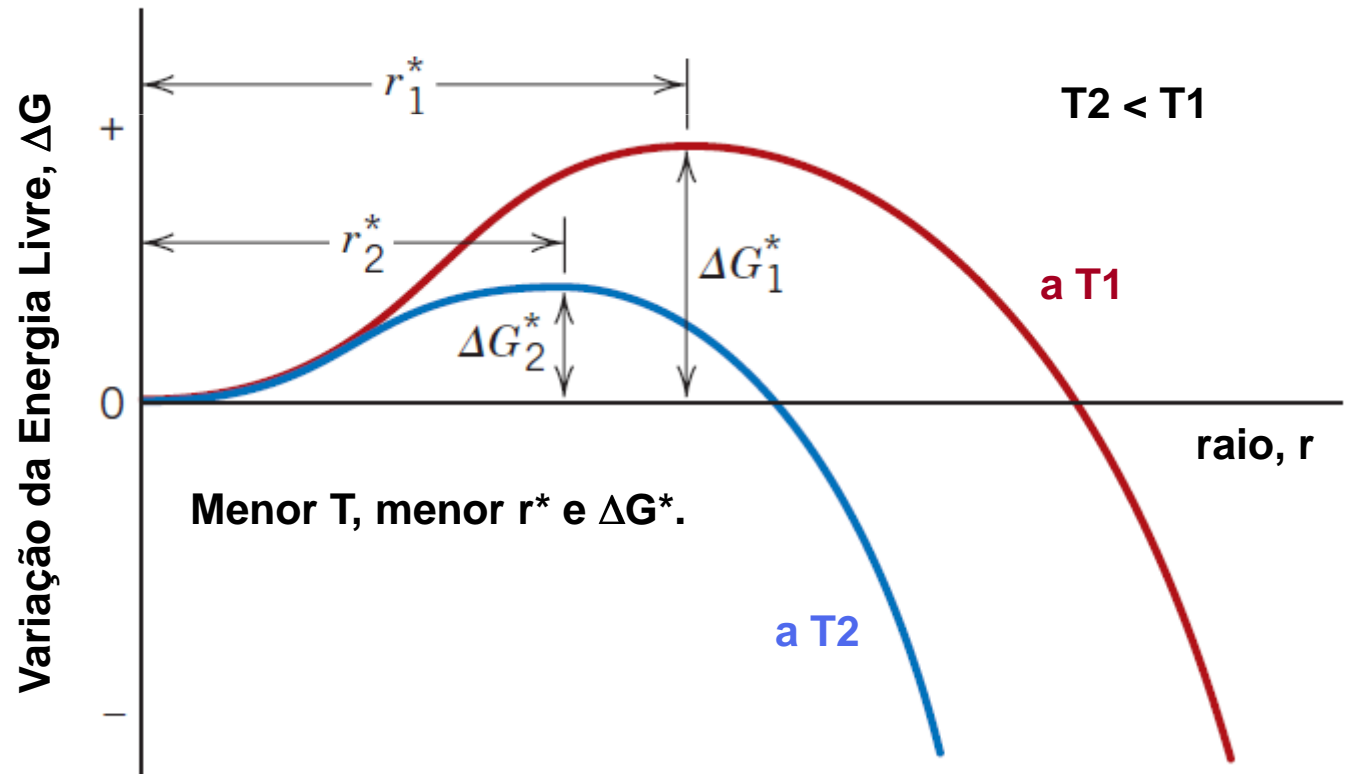
$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v}$$

Substituindo  $r^*$  em

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

Temos:

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

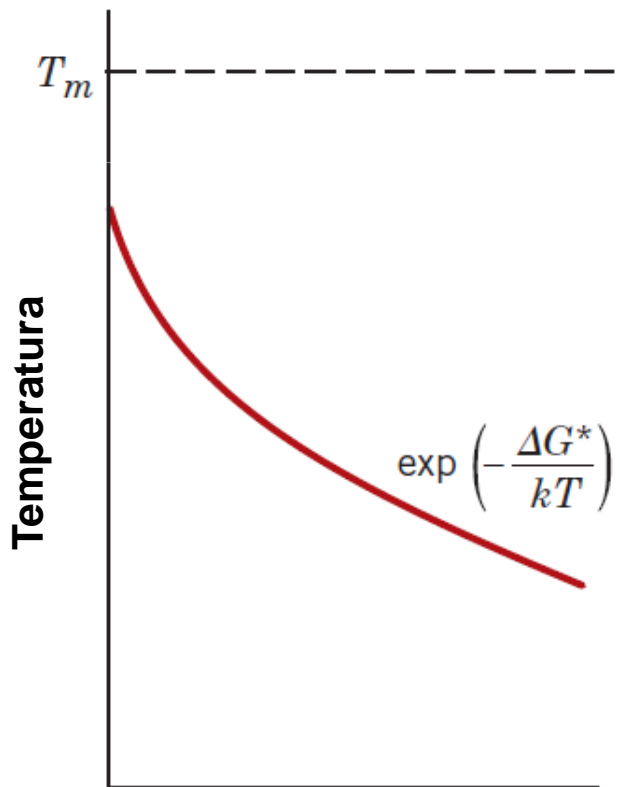


# Cinética das Transformações de Fase

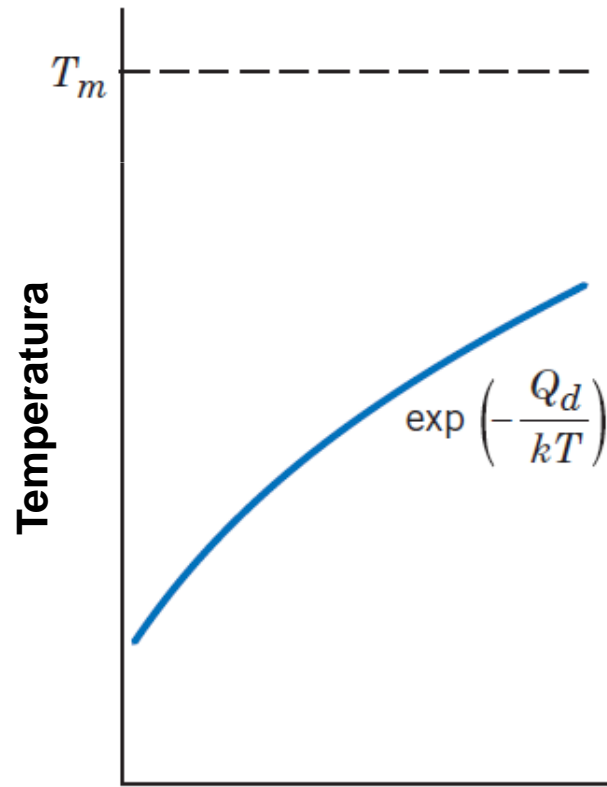
## a- Nucleação Homogênea

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

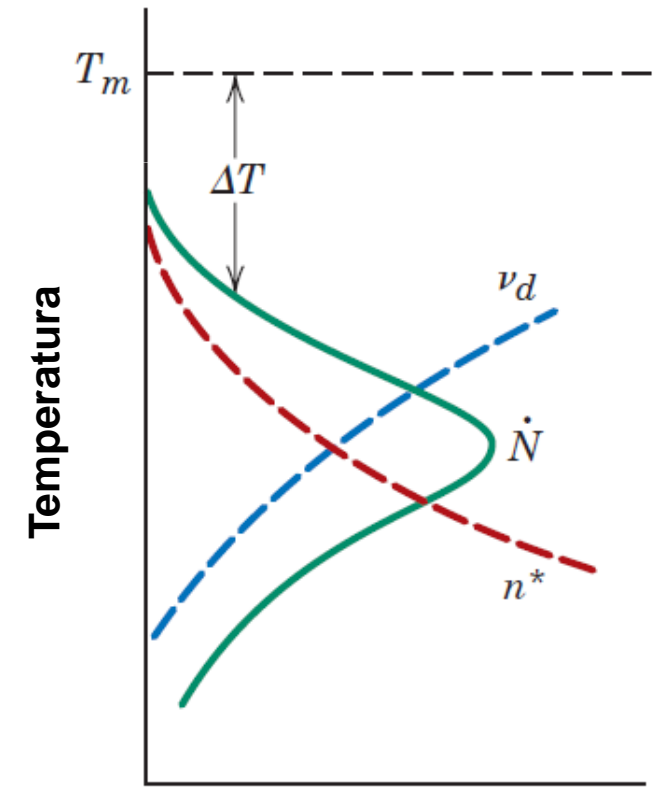
$$n^* = K_1 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad \nu_d = K_2 \exp\left(-\frac{Q_d}{kT}\right)$$



Número de núcleos estáveis,  $n^*$



Frequência de agrupamento,  $\nu_d$



$n^*, \nu_d, \dot{N}$

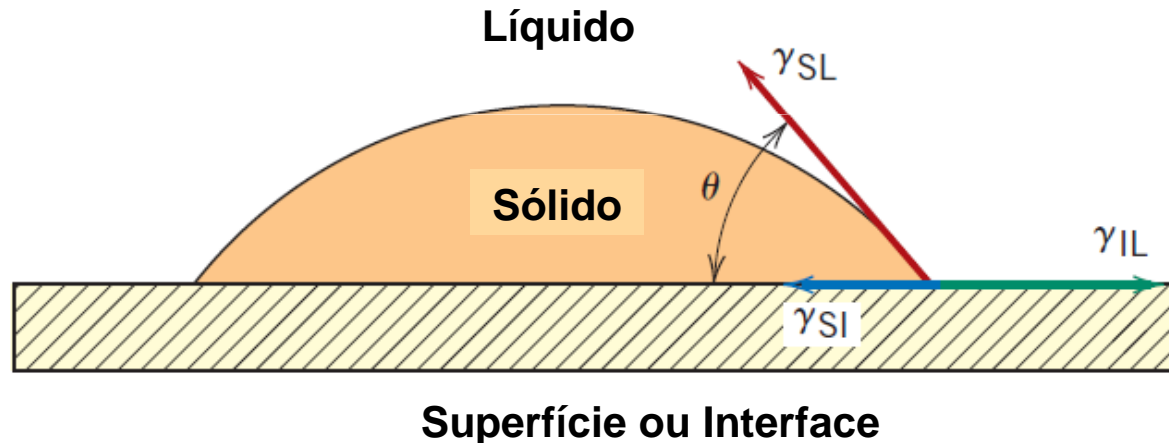
# Cinética das Transformações de Fase

## 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  $\gamma$ . 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.



$\gamma_{SL}$  – Energia Interfacial Sólido-Líquido,

$\gamma_{SI}$  – Energia Interfacial Sólido-Interface,

$\gamma_{IL}$  – Energia Interfacial Interface-Líquido

$\theta$  é o ângulo entre as energias  $\gamma_{SL}$  e  $\gamma_{SI}$ .

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  $\Delta G^*$ :

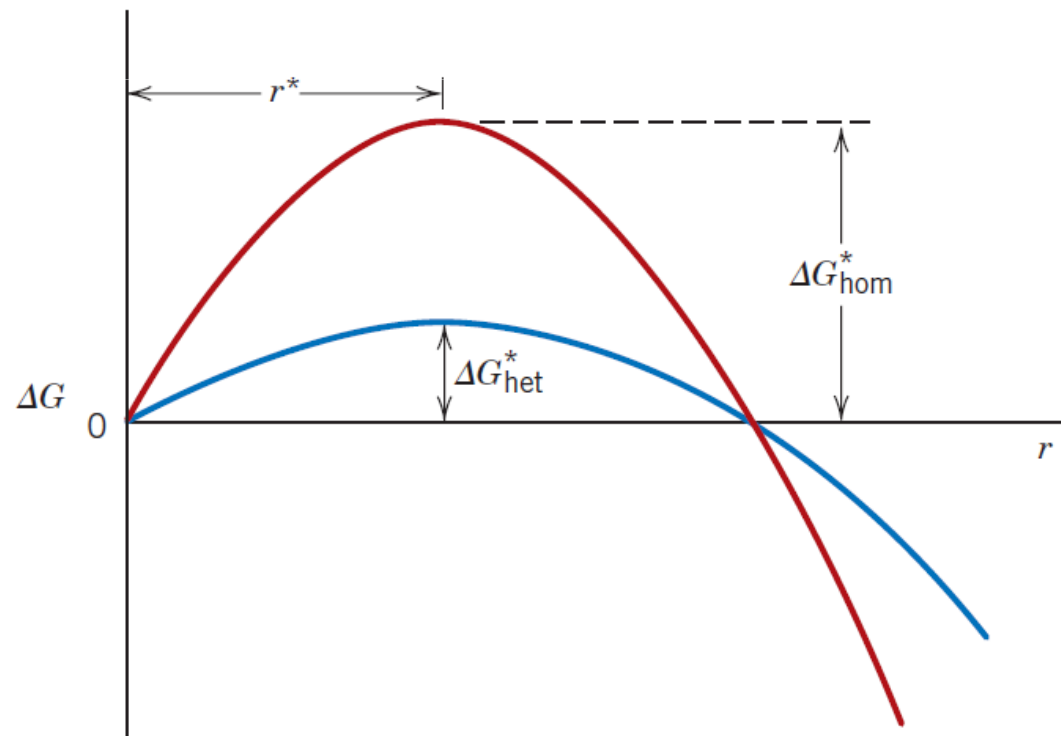
$$r^* = -\frac{2\gamma_{SL}}{\Delta G_v}$$

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

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 depende da energia interfacial Sólido-Líquido.

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



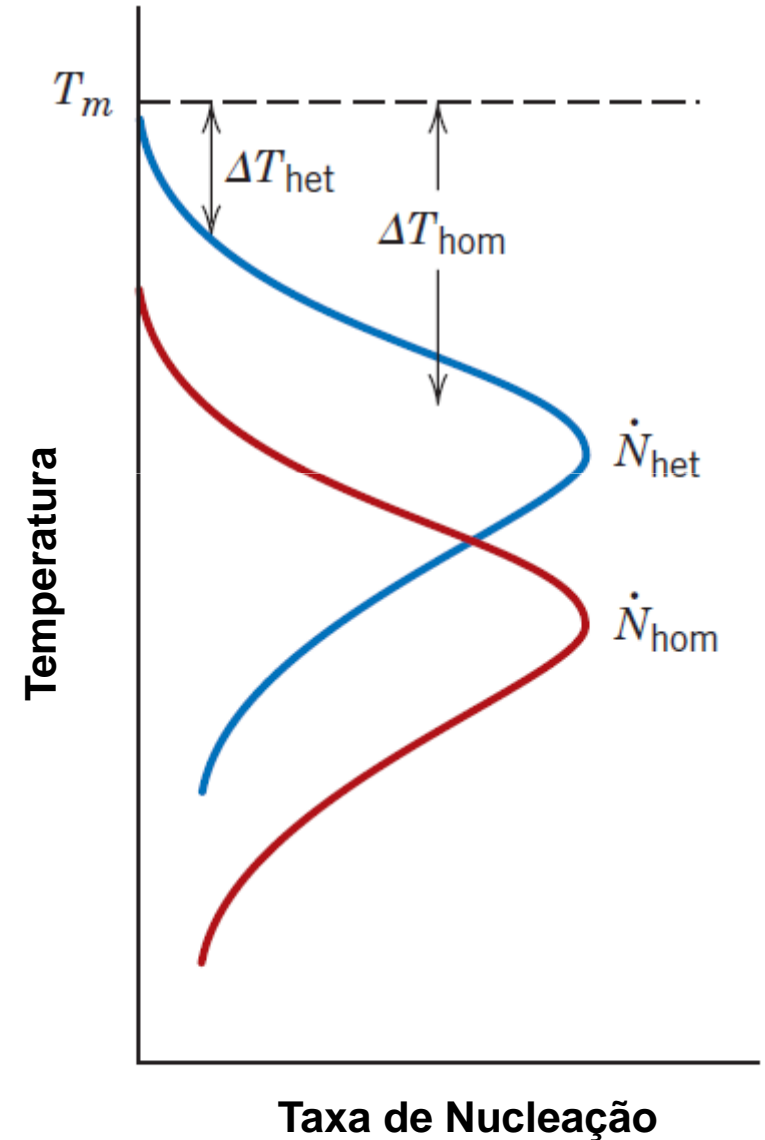


# Cinética das Transformações de Fase

## 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

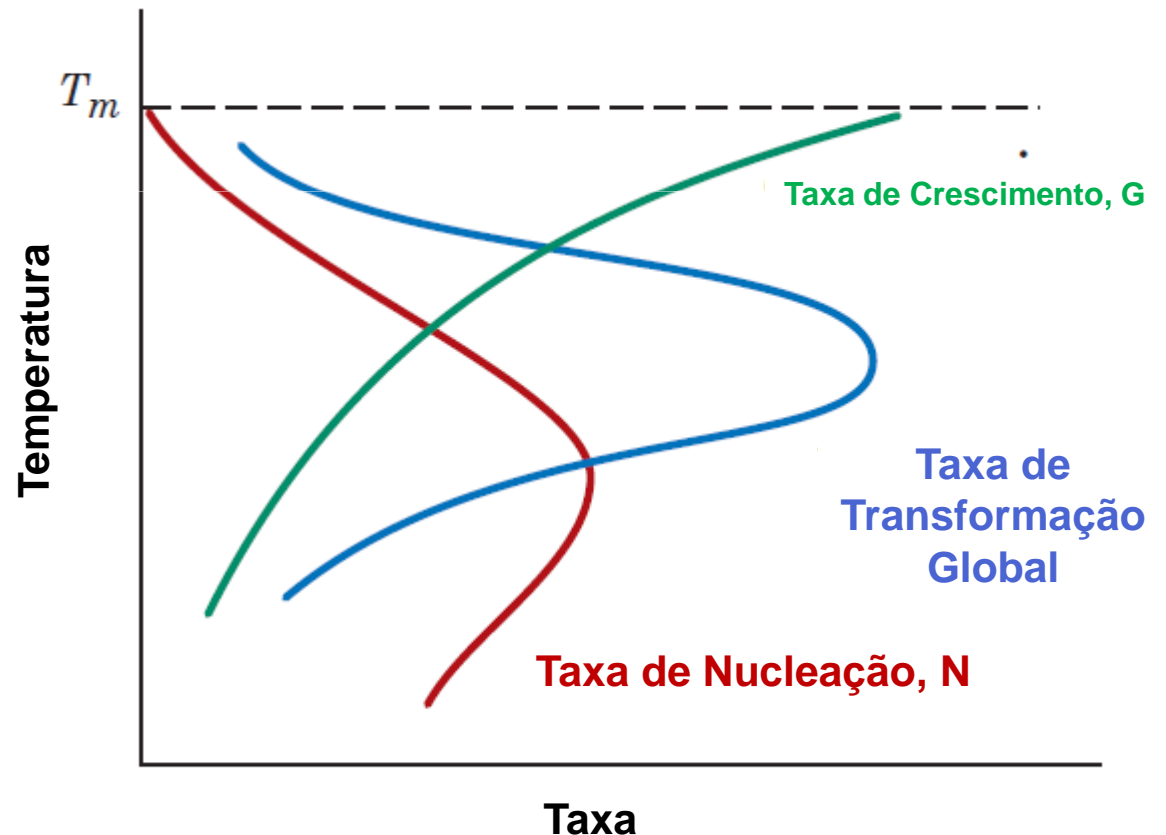
O crescimento inicia no momento que o núcleo se tornou estável.

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

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

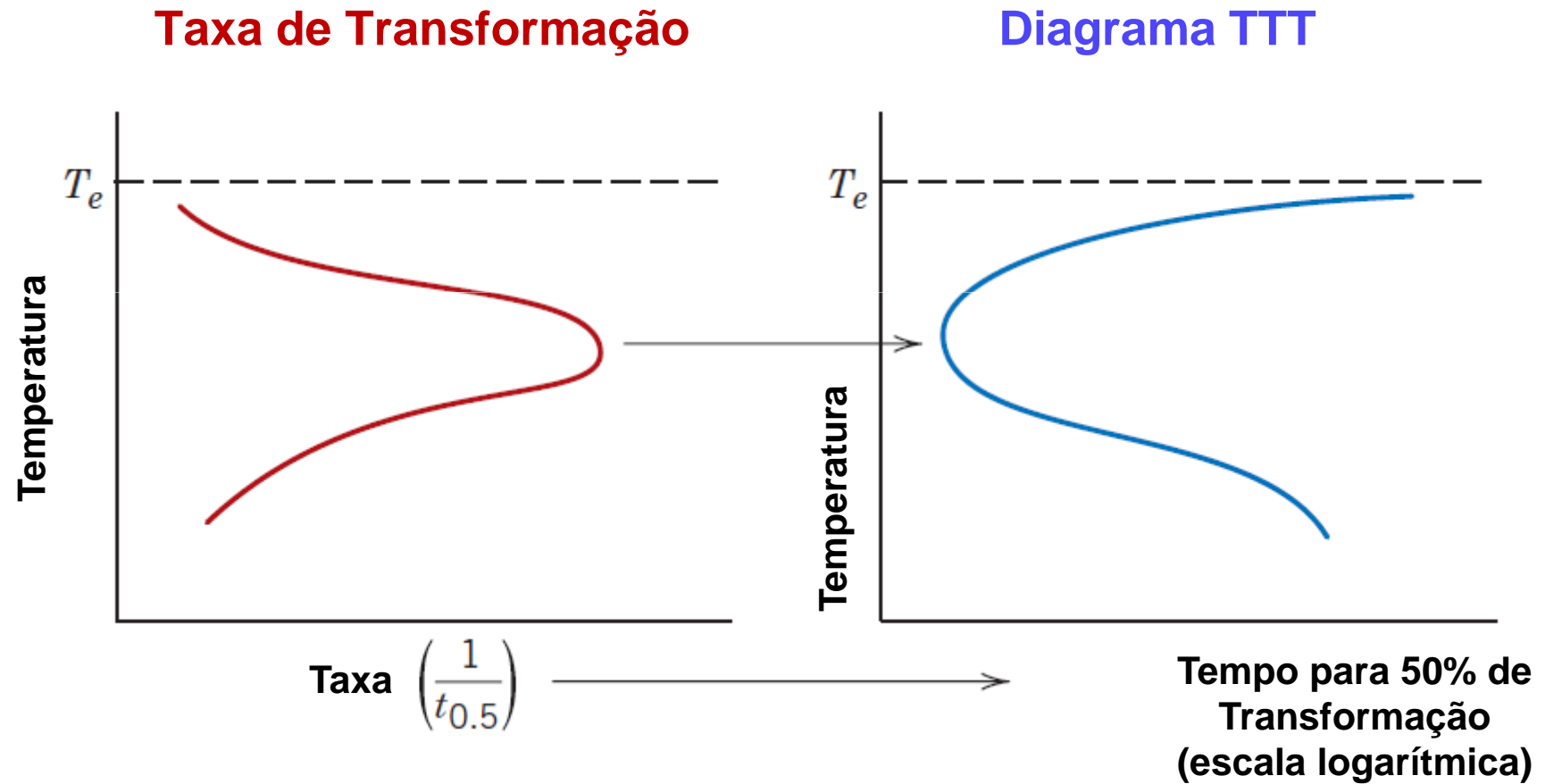
Onde:

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

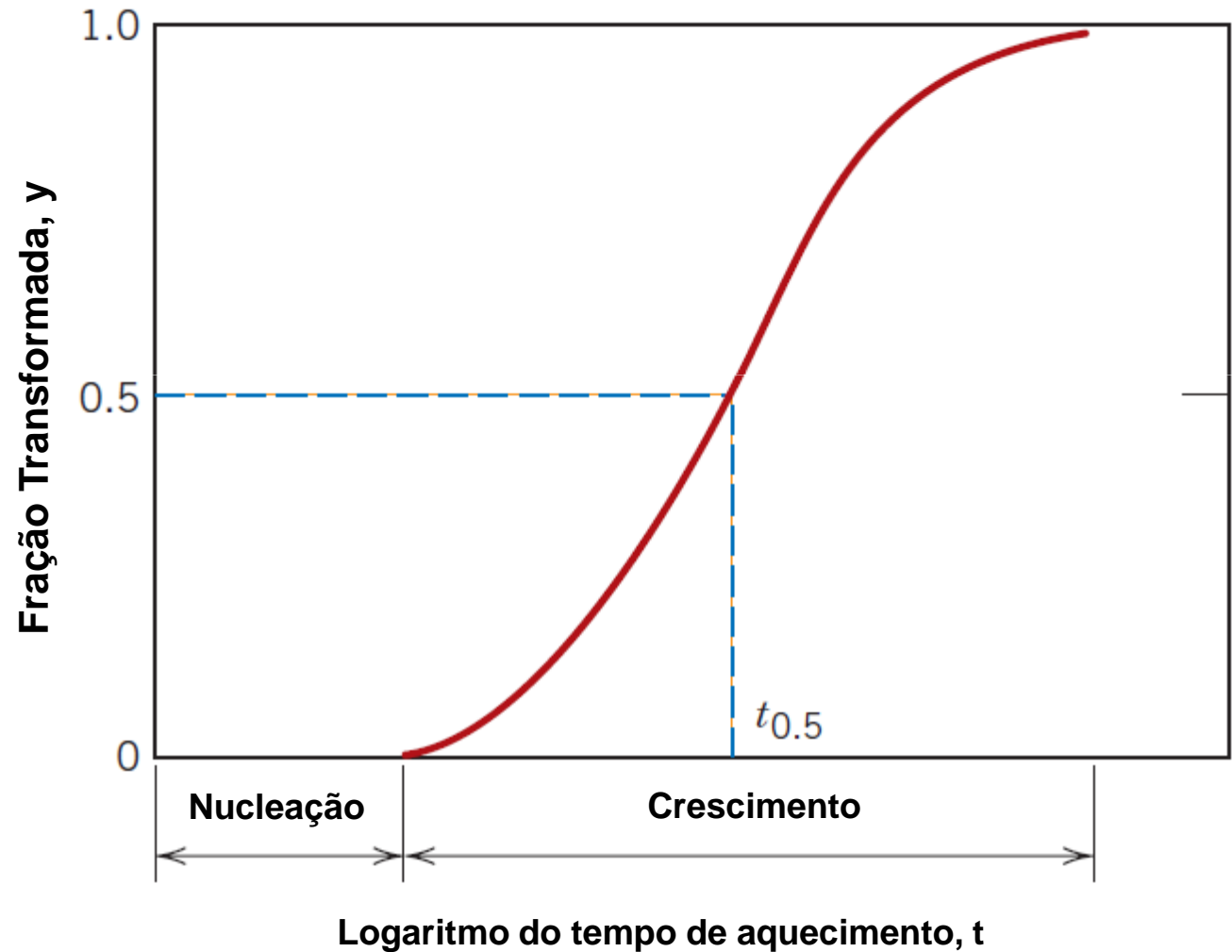
As transformações no estado sólido exibem comportamento cinético conforme a expressão:

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

Equação de Avrami

Onde:

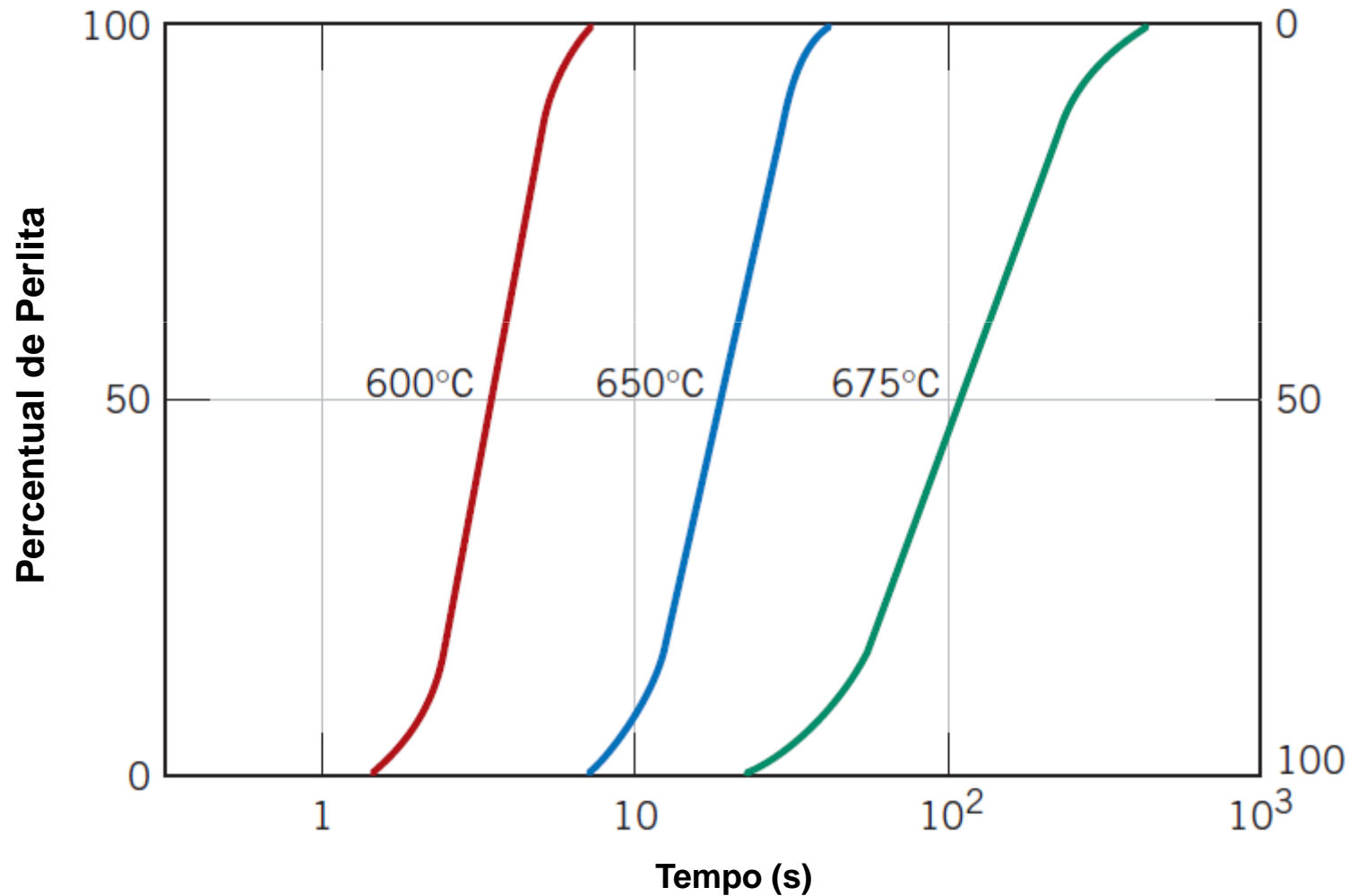
**k e n** são constantes independentes do tempo.



# *Cinética das Transformações de Fase*

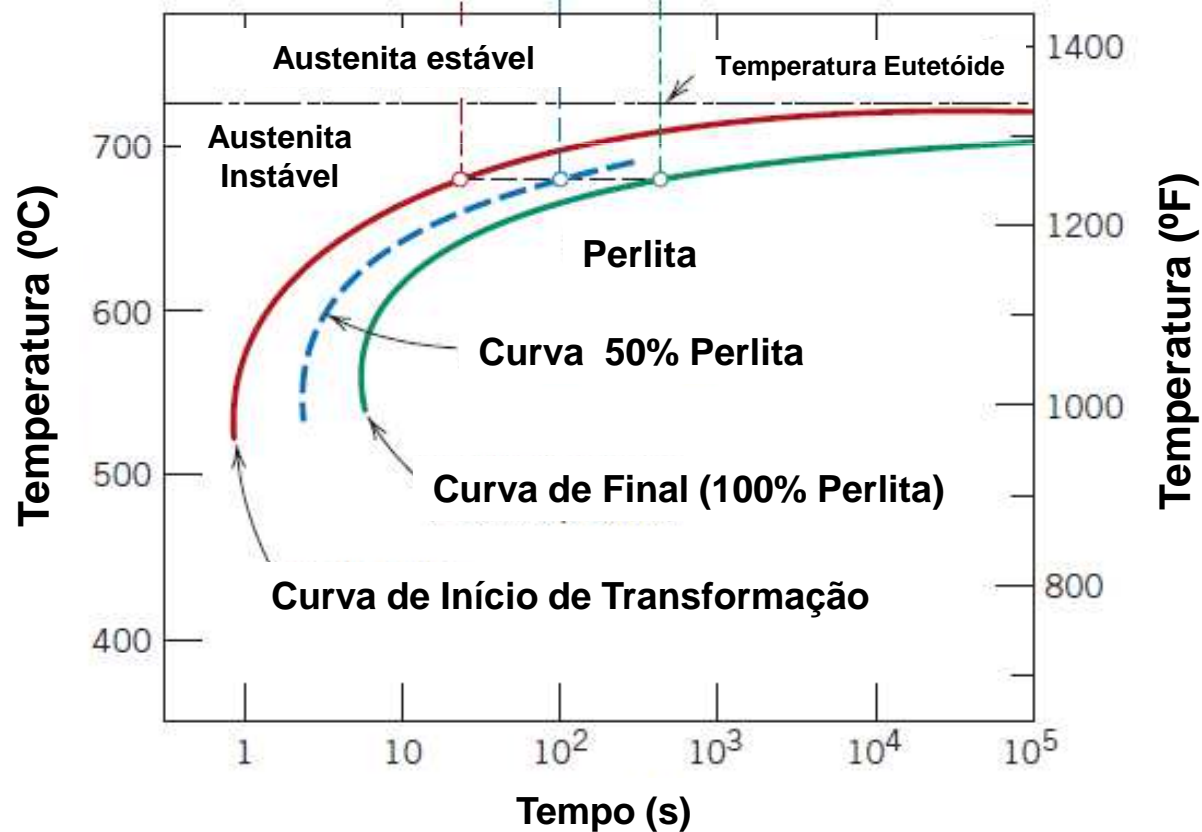
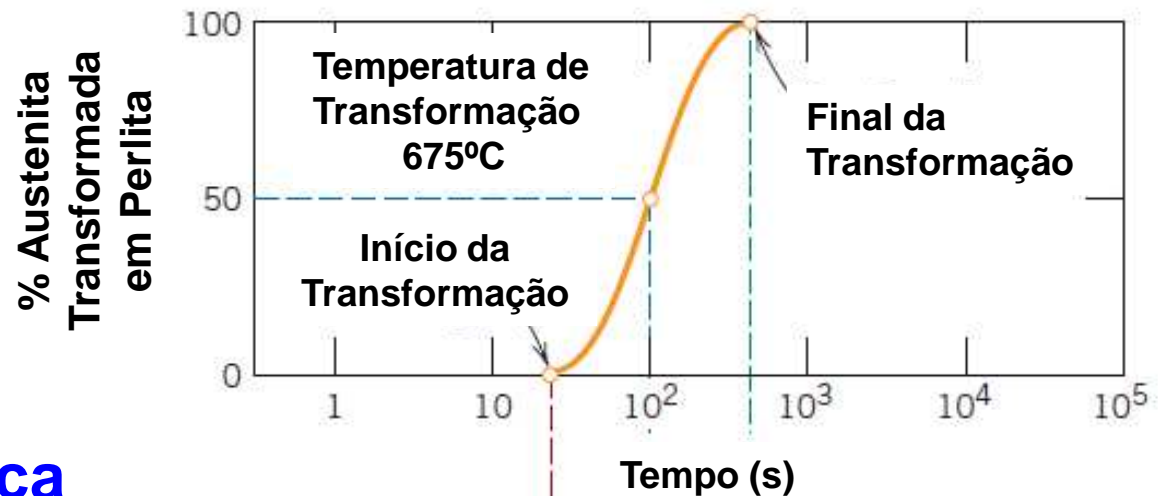
## **Cinética das Transformações no Estado Sólido**

### **Transformação Perlítica**

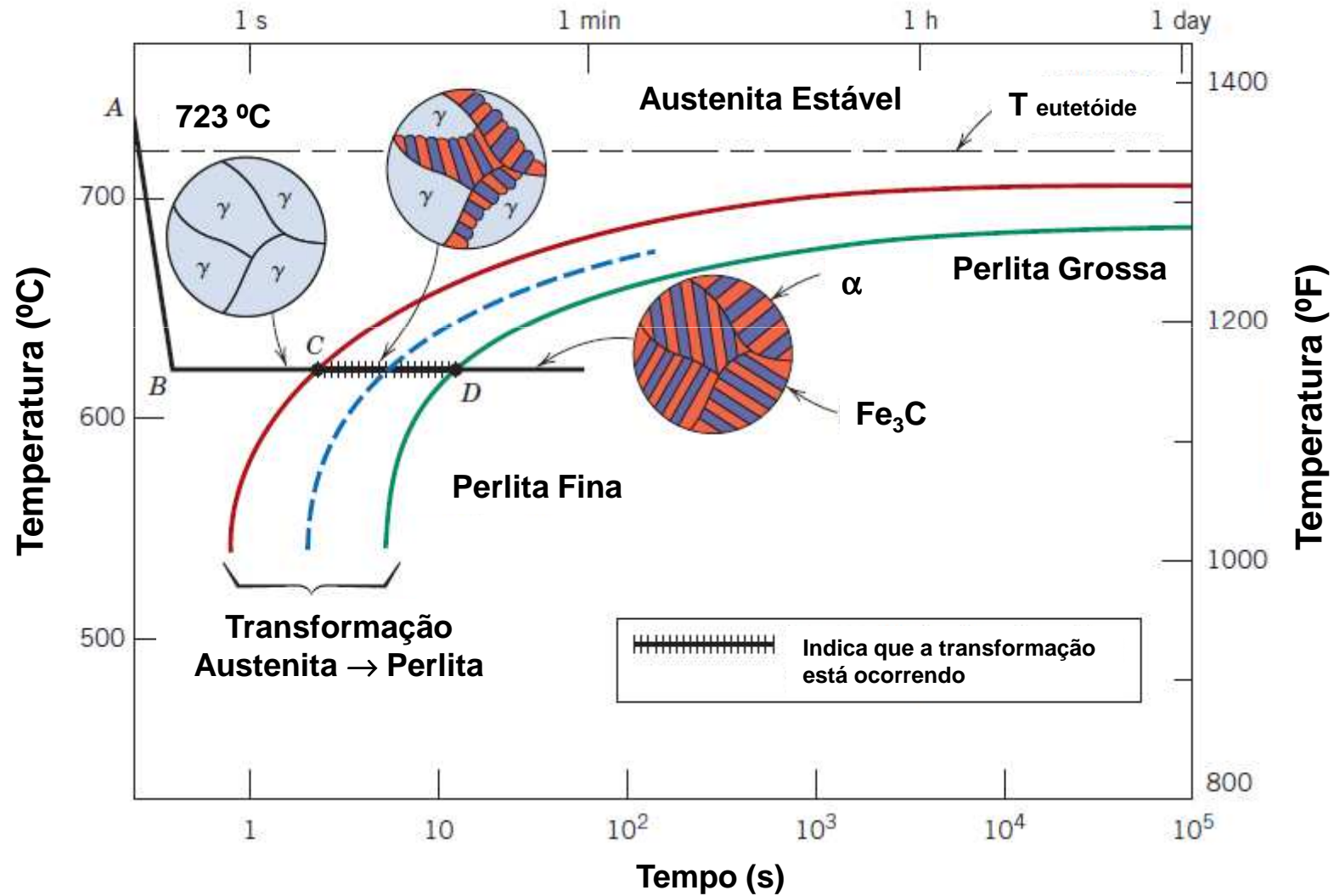


# Cinética

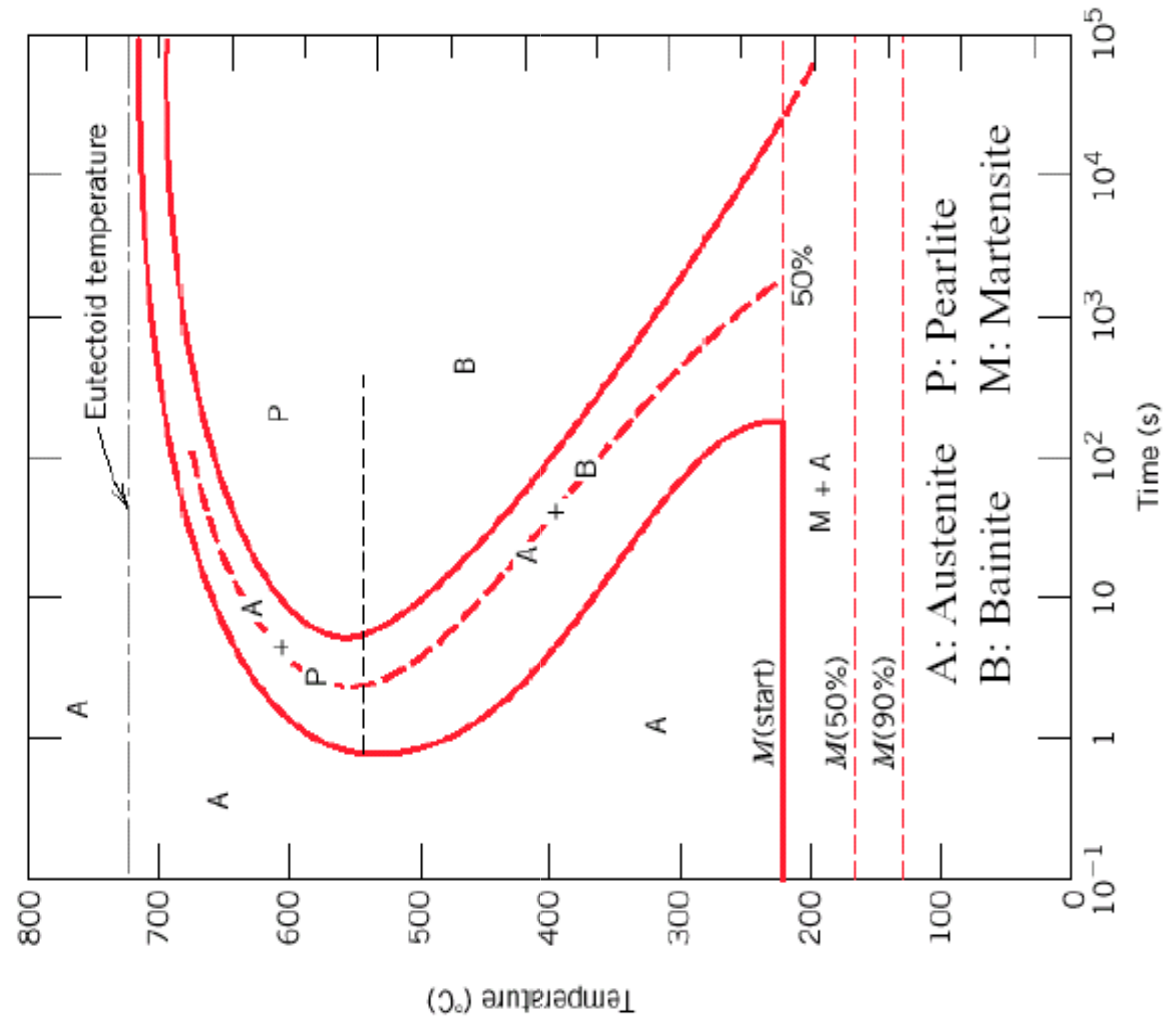
## Transformação Perlítica Aço Eutetóide



# Transformação Perlítica - Aço Eutetóide



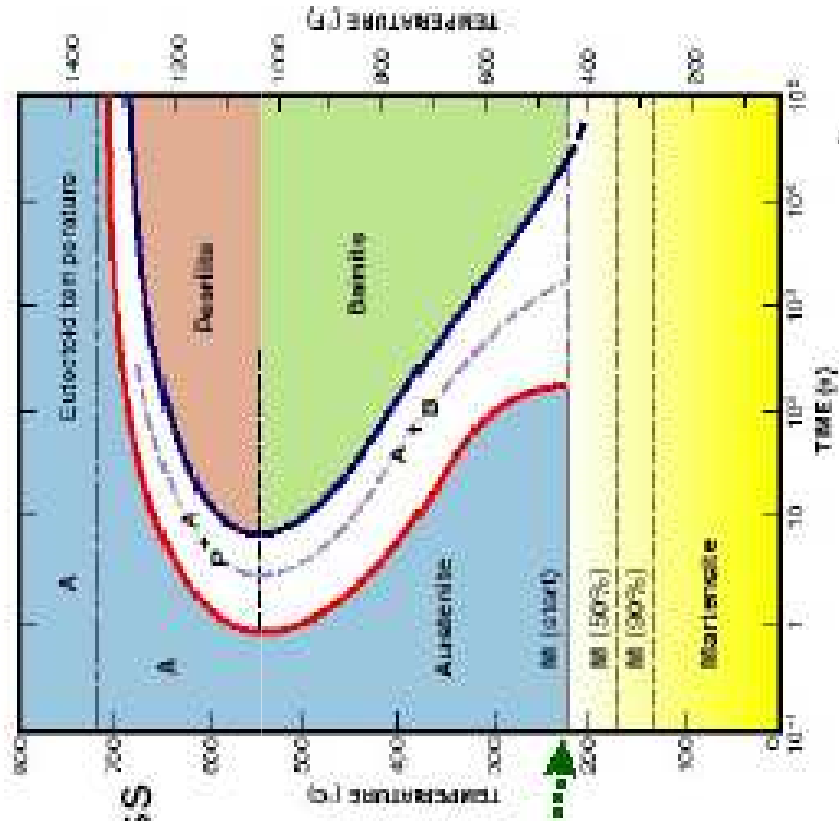
# TTT Diagram including Martensite





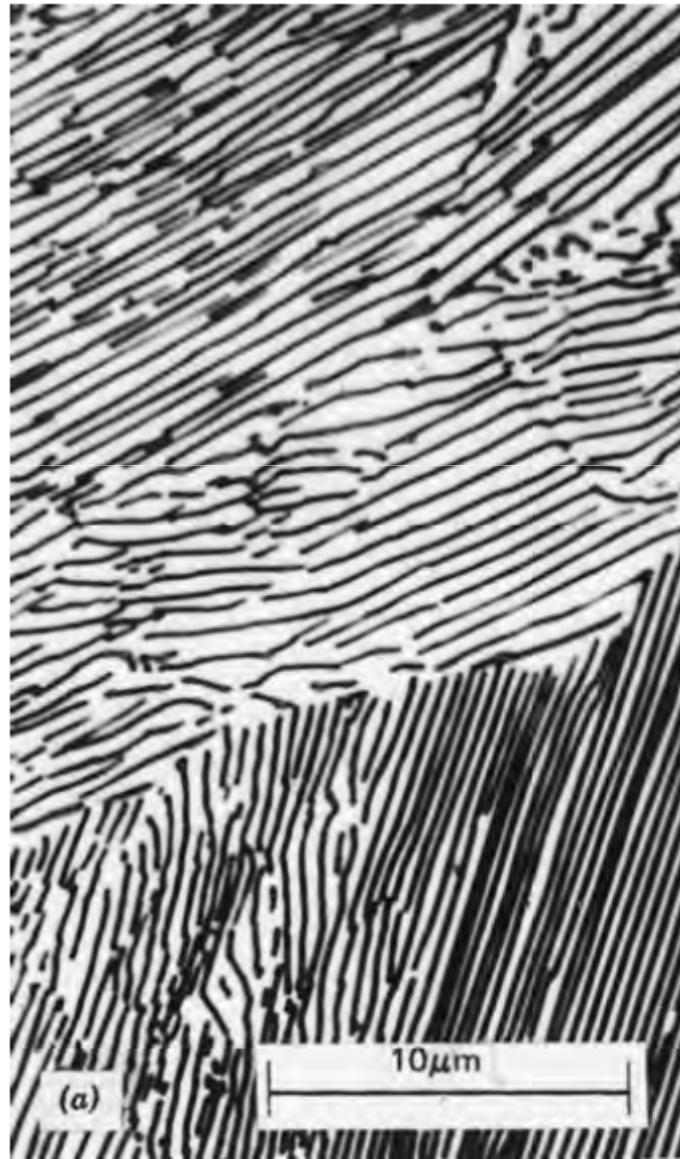
# TTT Diagram

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



M<sub>s</sub>

**Perlita Grossa**



**Perlita Fina**

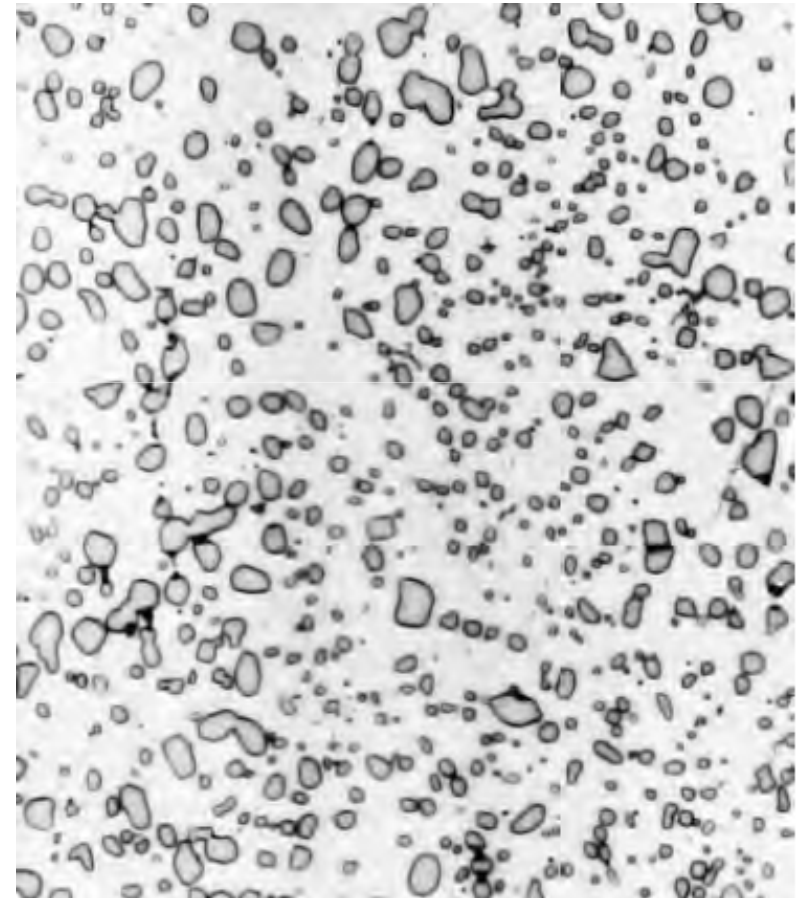


## Esferoidização da Cementita

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

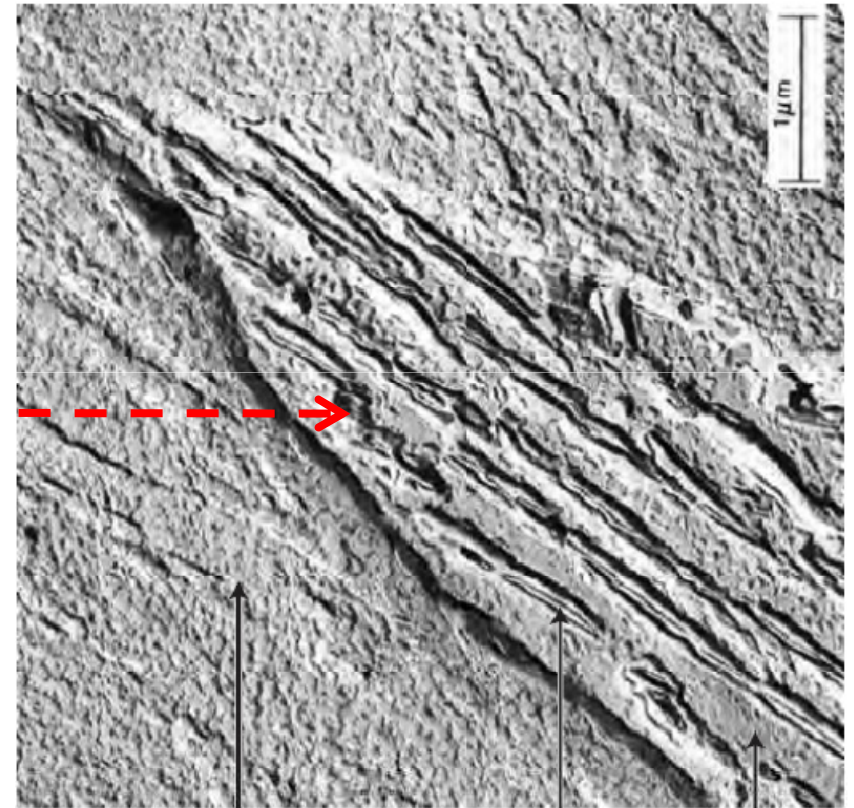
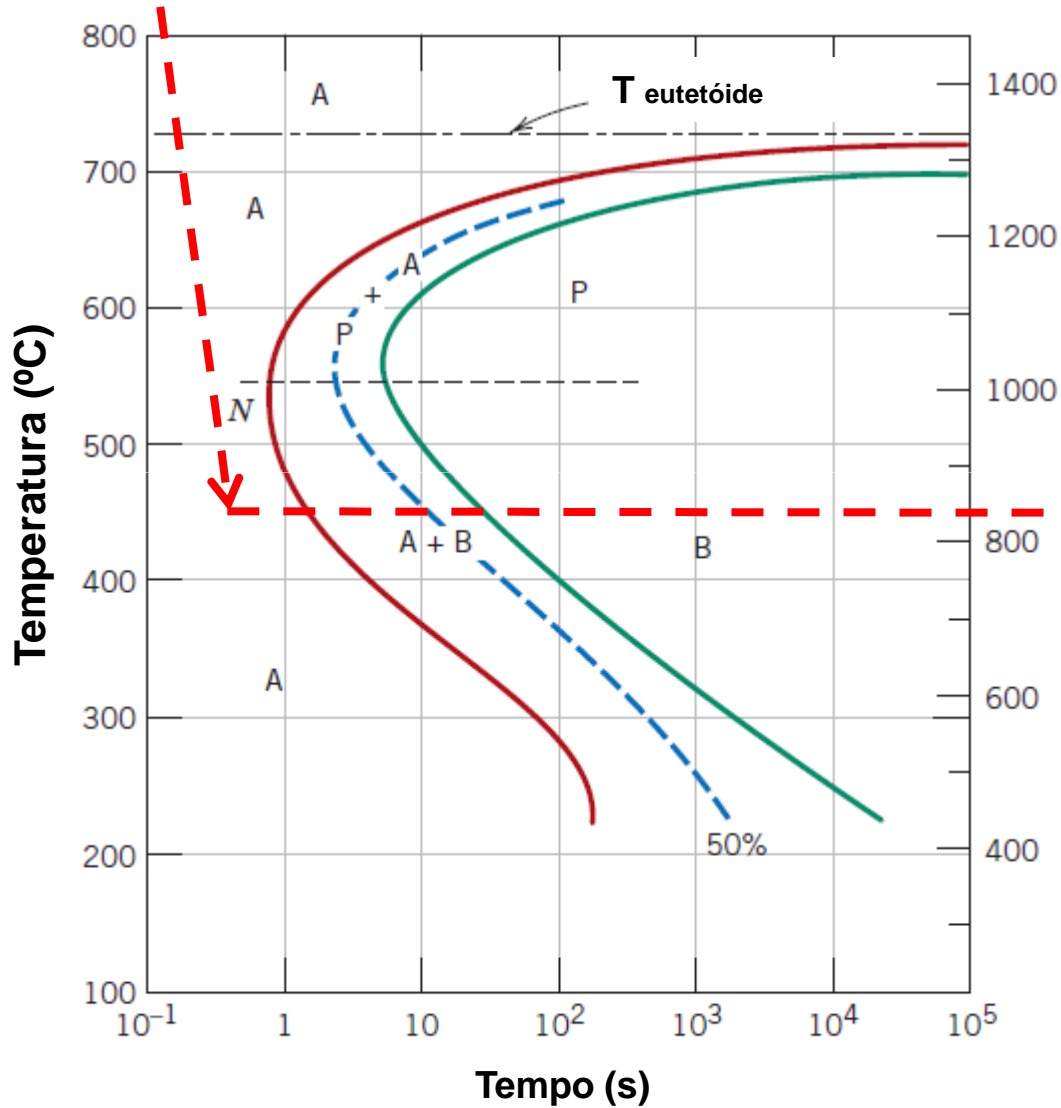
**Bainita:** Microestrutura formada na faixa de 250 a 450°C e consiste de Agulhas ou Placas de ferrita com carbonetos incrustados.

- 450°C - **Bainita Superior:** Formada por placas irregulares com carbonetos grosseiros e alinhados com a direção preferencial da placa. O Carboneto de Ferro ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) 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

Fe<sub>3</sub>C

Ferrita



*Edgar C. Bain*

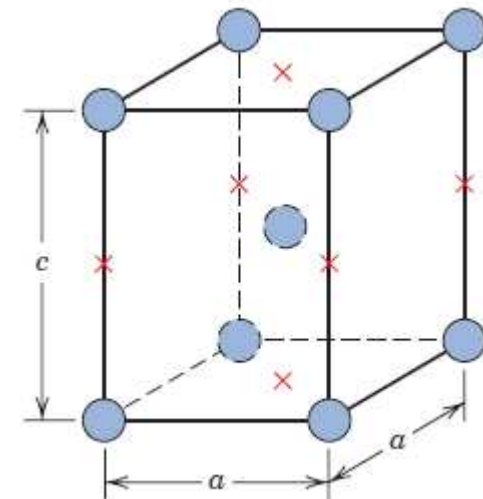


## Transformação Martensítica

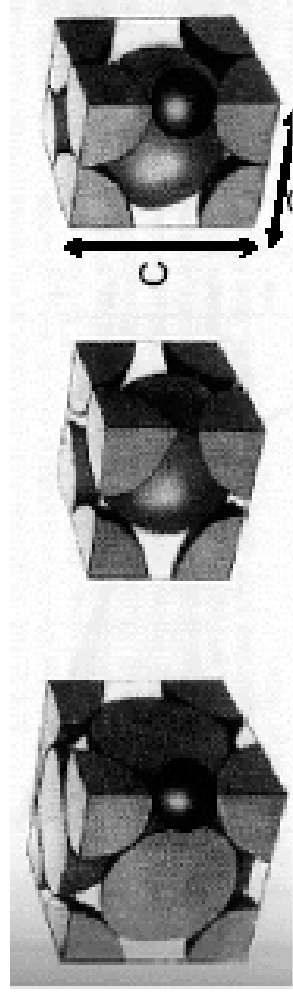
**Martensita: Solução sólida supersaturada em Carbono em Ferro com estrutura cristalina Tetragonal de Corpo Centrado (TCC), formada pelo resfriamento em taxa maior que a tangente ao “nariz” da curva de início de transformação em “C” (para Perlita e Bainita).**

**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



FCC ( $\gamma$ )      BCC ( $\alpha$ )      BCT (martensite)

As %C  $\uparrow$



- $c/a$  up to 1.05

- Hardness of martensite  $\uparrow$

- Distorted  $\alpha$  ( $\alpha^1$ )

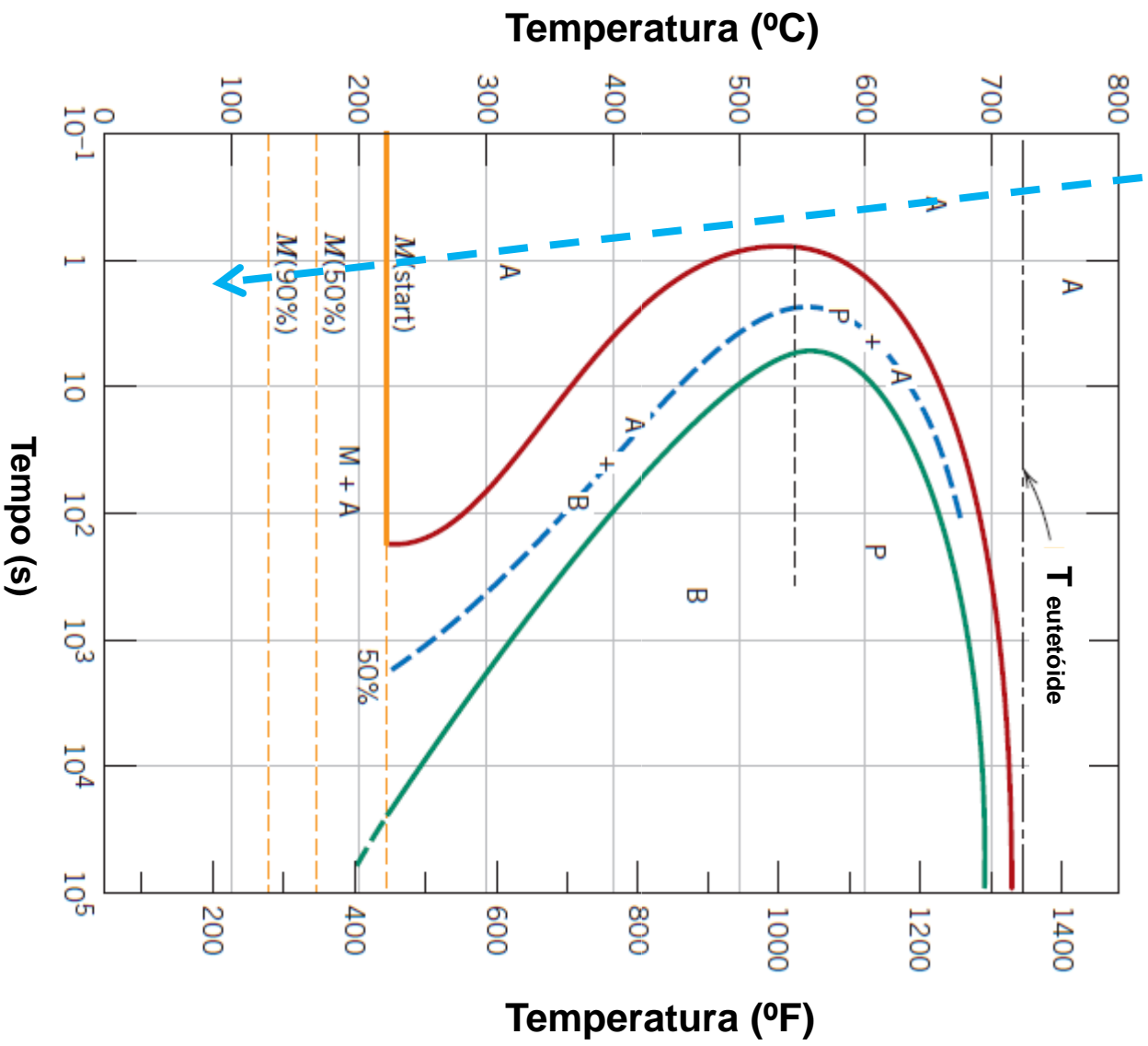




*Adolf Martens*



# Martensita

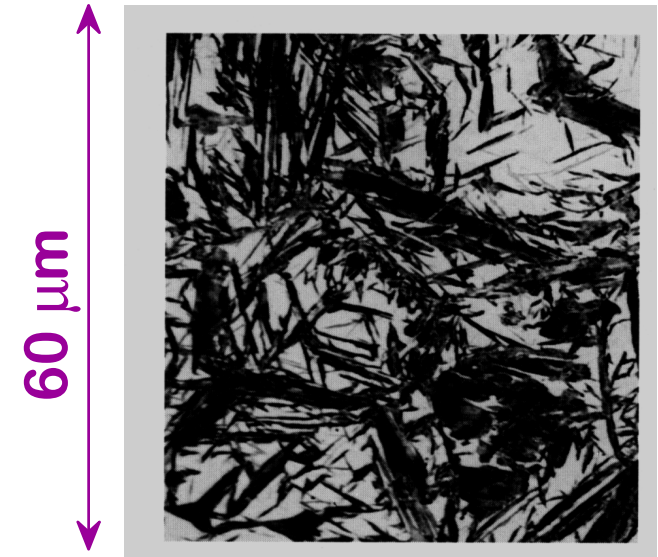


## Martensite structure



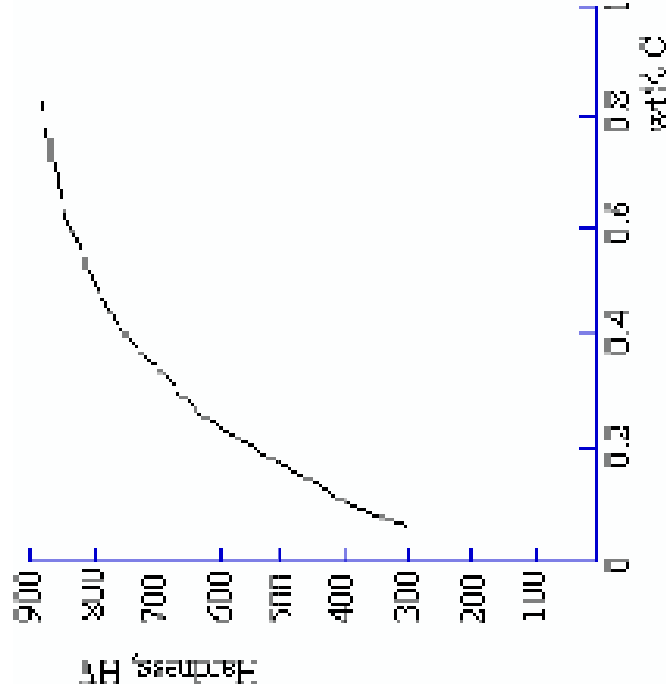
Photos from Casben Blades website

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



— Martensite needles  
— Austenite

# Hardness of martensite



Alloy additions affect  $M_s$  &  $M_f$

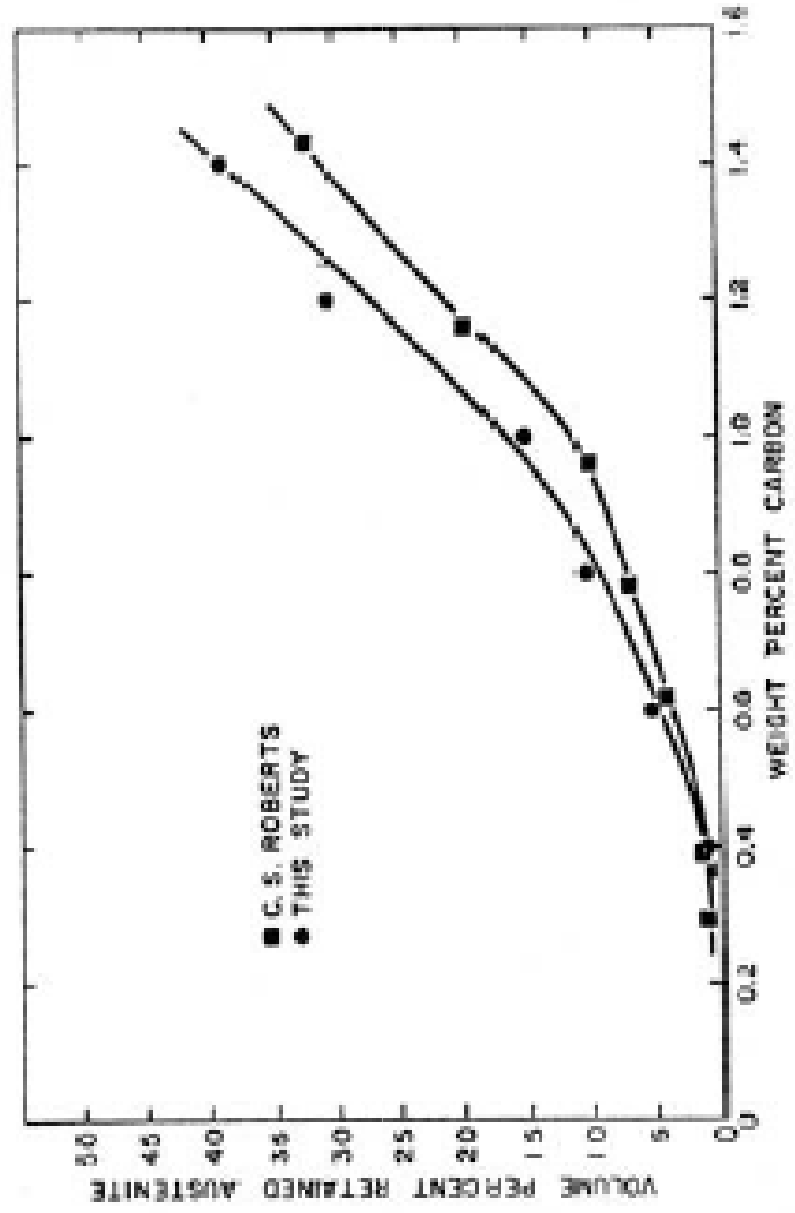
hardness of martensite only  
a function of %C

0.2%C – 50 Rc

0.4%C – 58Rc

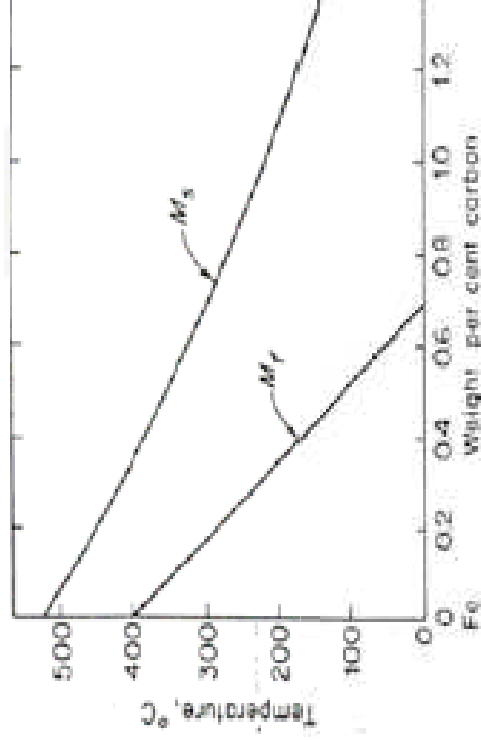
0.8%C – 65 Rc (2000 Mpa)

# % Retained austenite



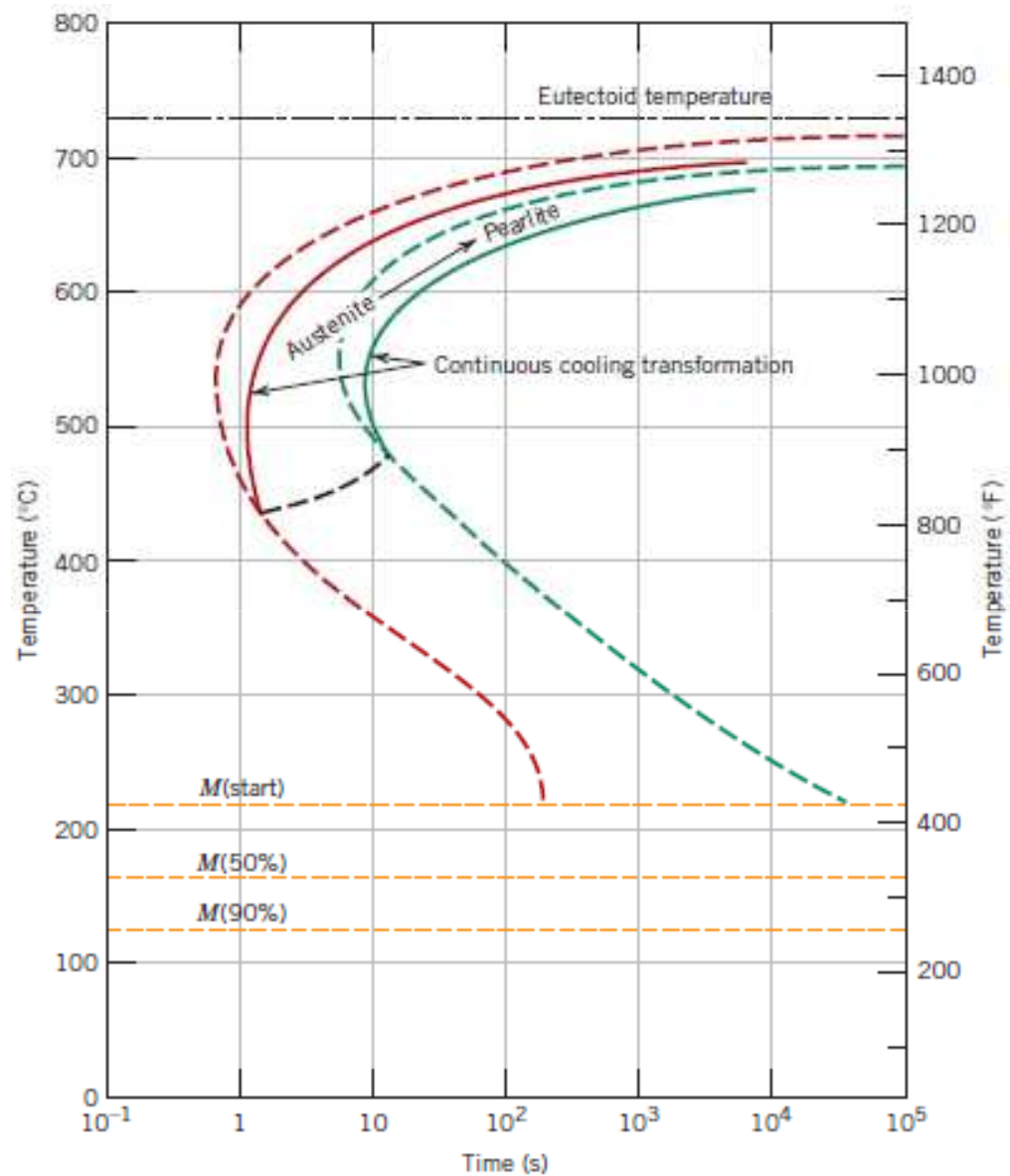
# $M_s$ and $M_f$

- If both well below room temperature:
  - Temperature:
    - get  $\gamma$  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  $M_f$



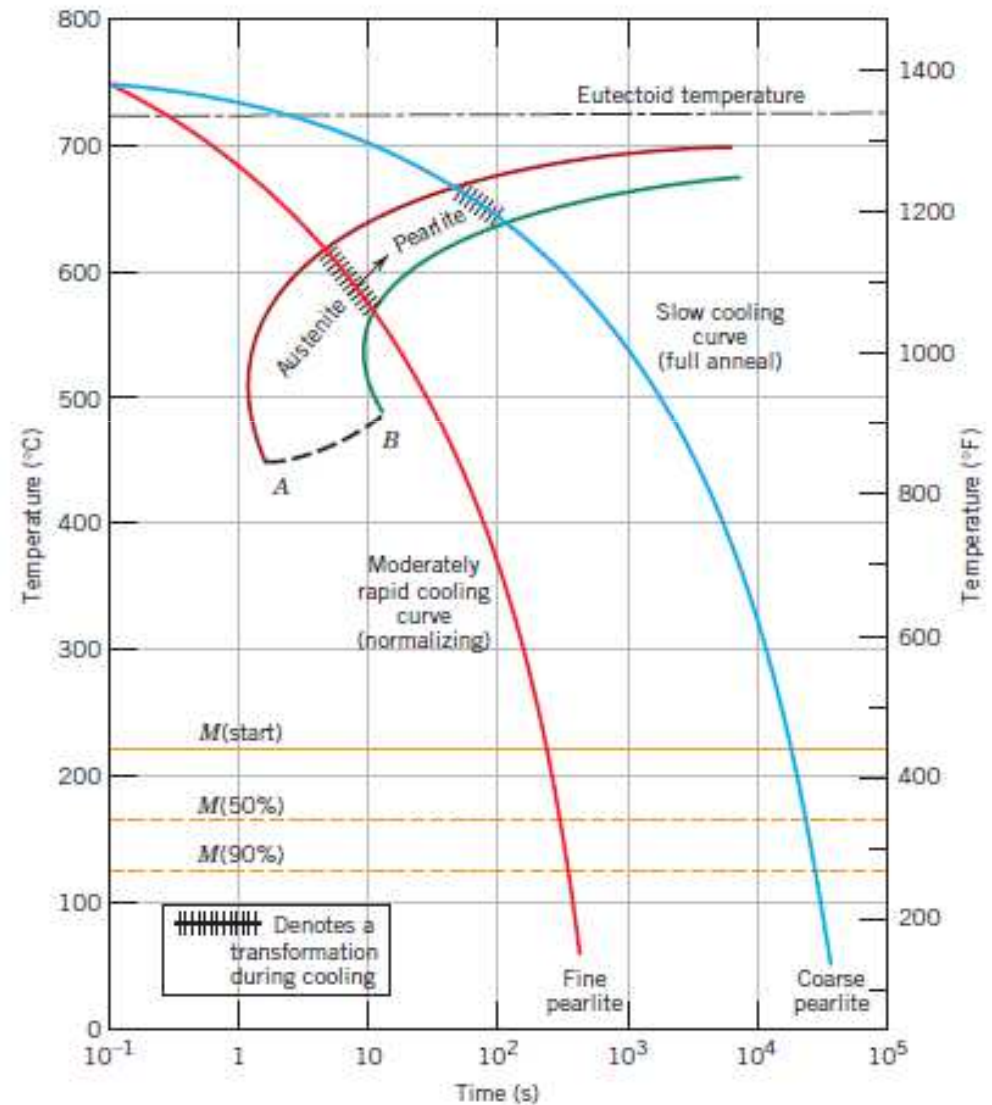
## Resfriamento Contínuo

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



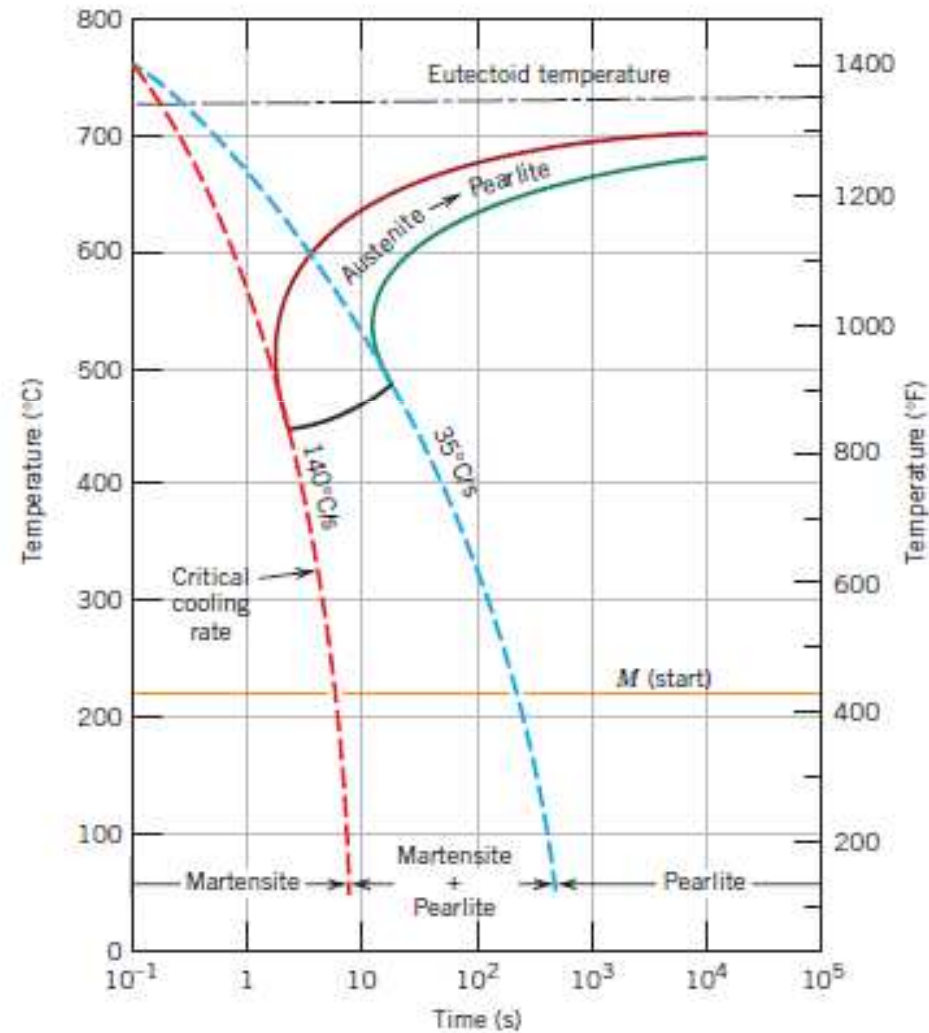
# Resfriamento Contínuo

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





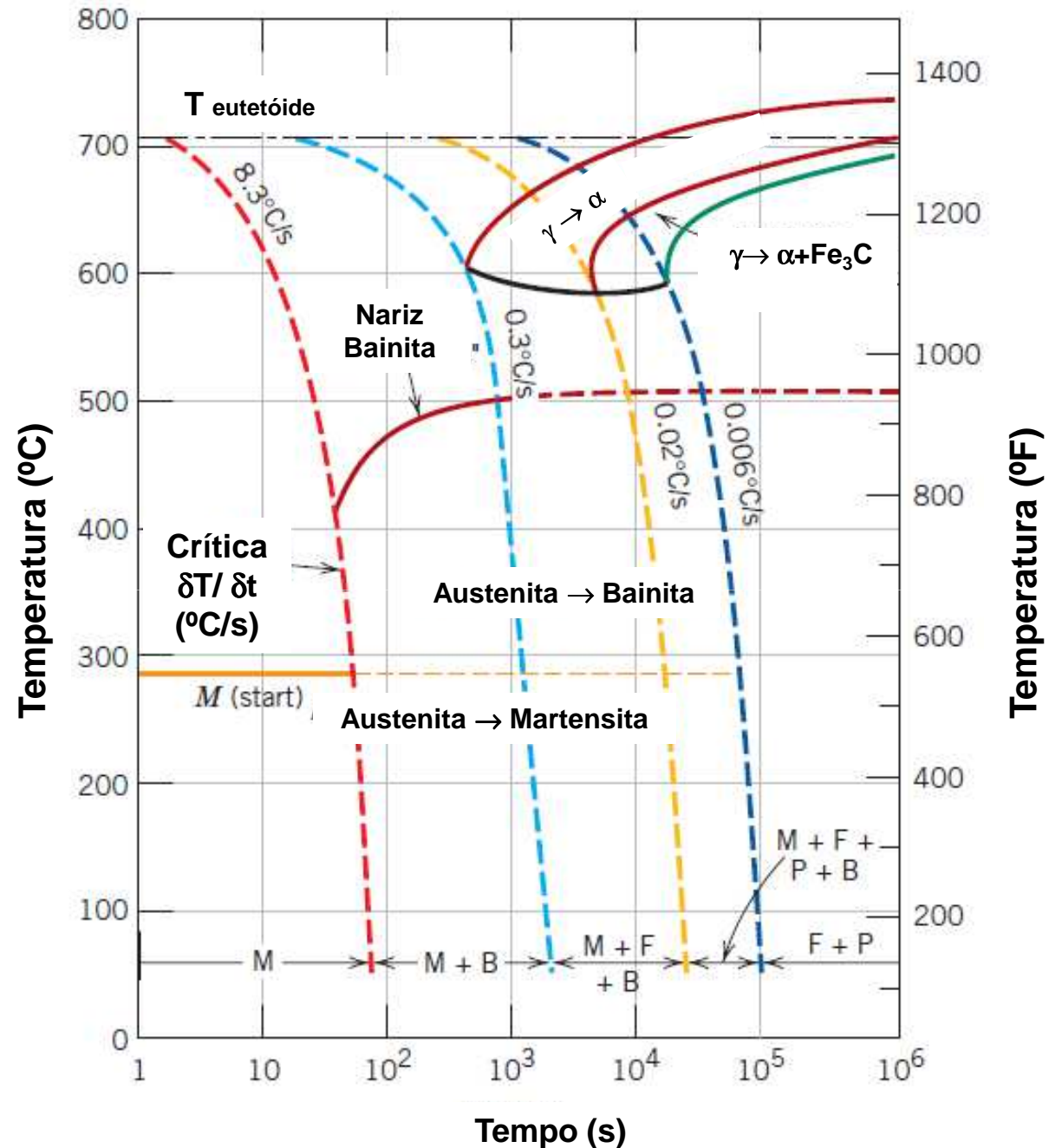
## Resfriamento Contínuo



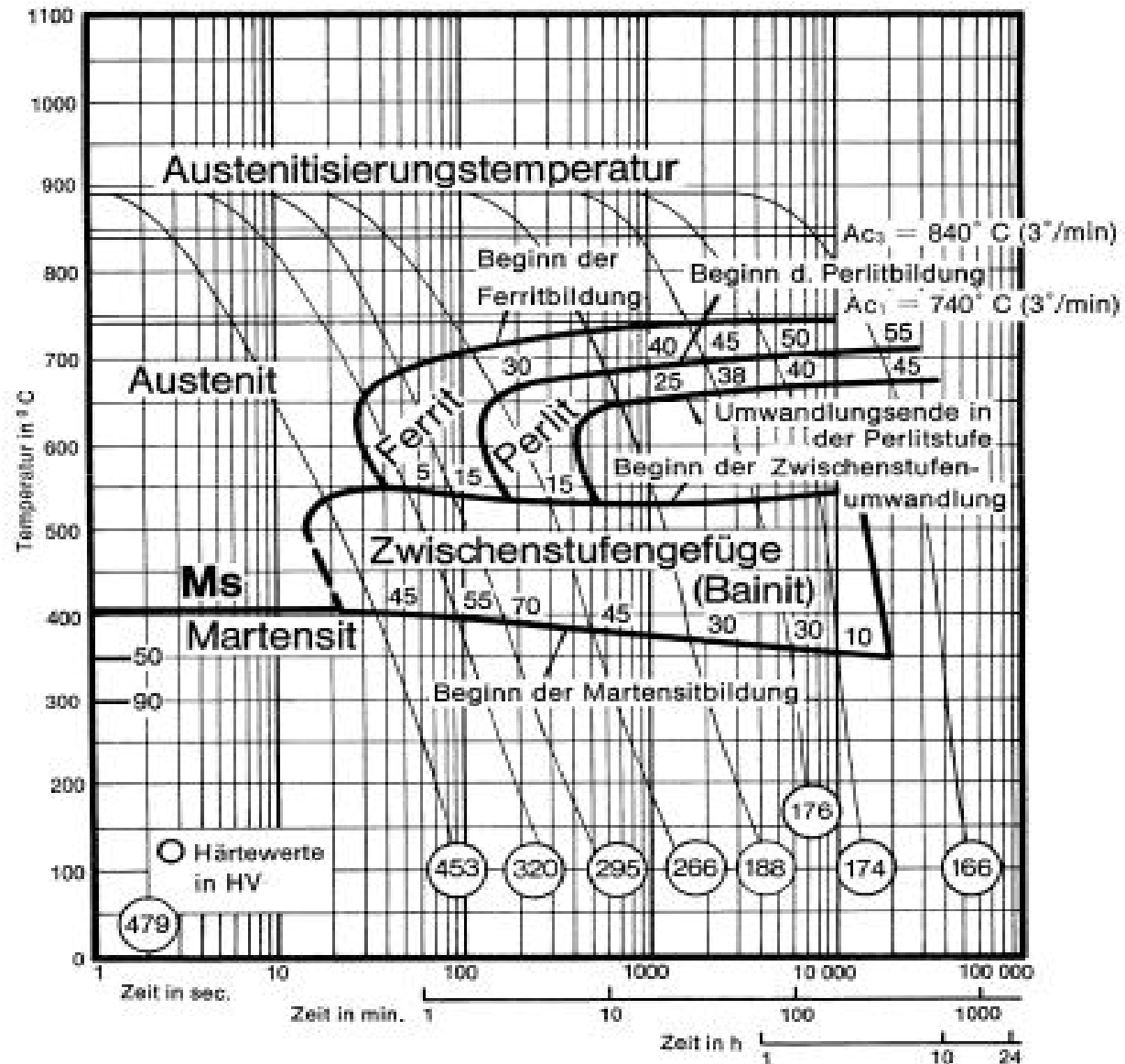
**Figure 10.27**  
Continuous cooling transformation diagram for a eutectoid iron-carbon alloy and superimposed cooling curves, demonstrating the dependence of the final microstructure on the transformations that occur during cooling.

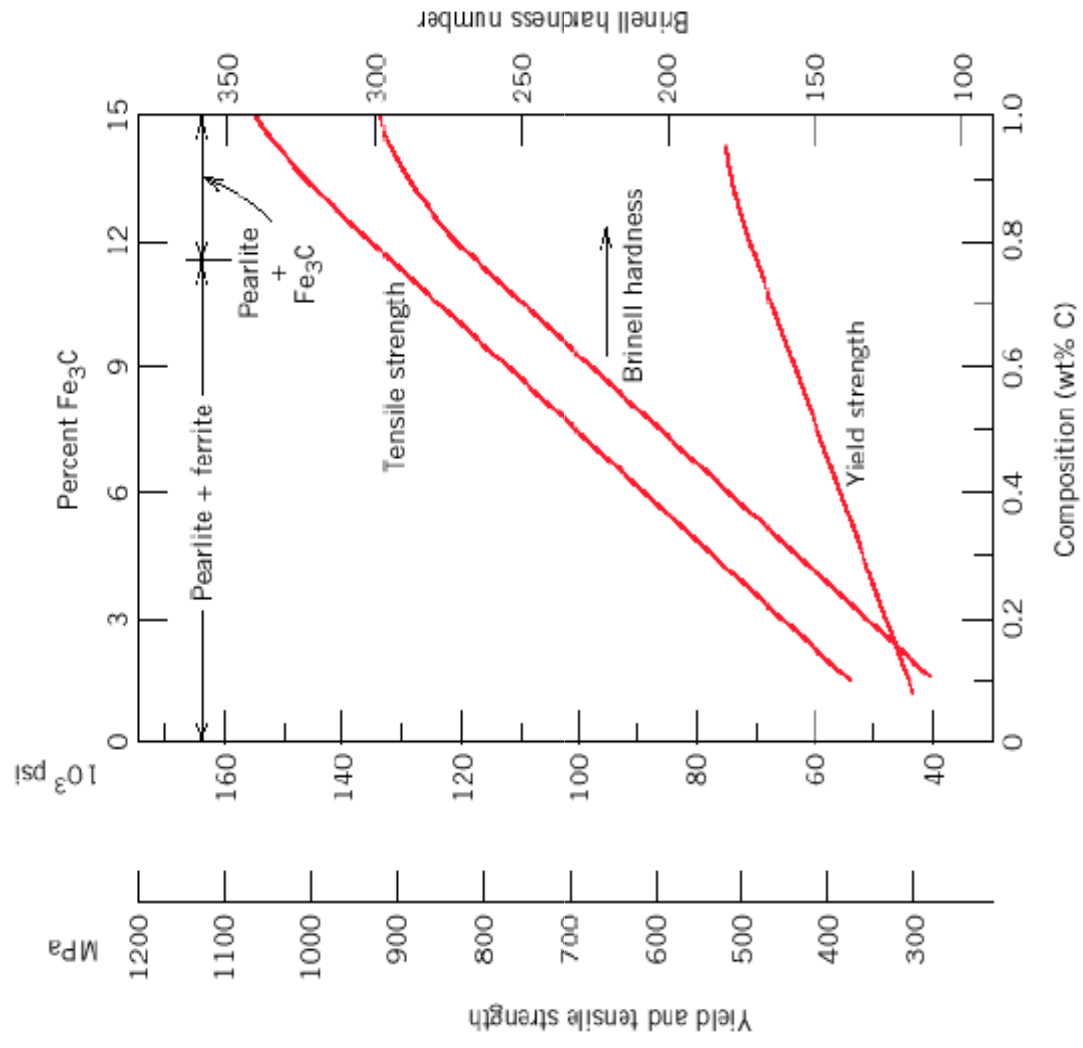
## Resfriamento Contínuo

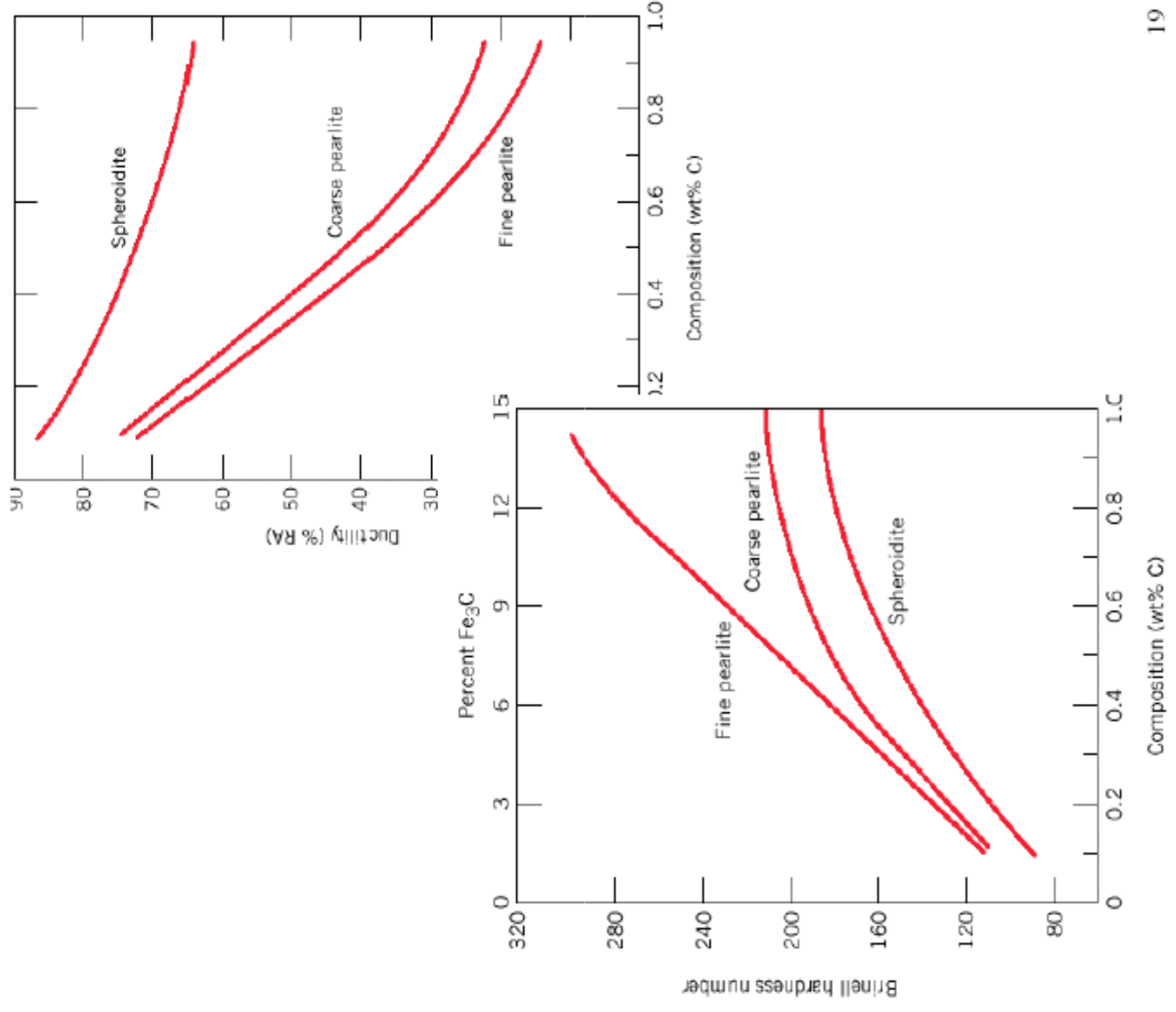
Representam as transformações estudadas em condições próximas às da realidade do resfriamento dos aços a partir da austenita (tratamentos térmicos).



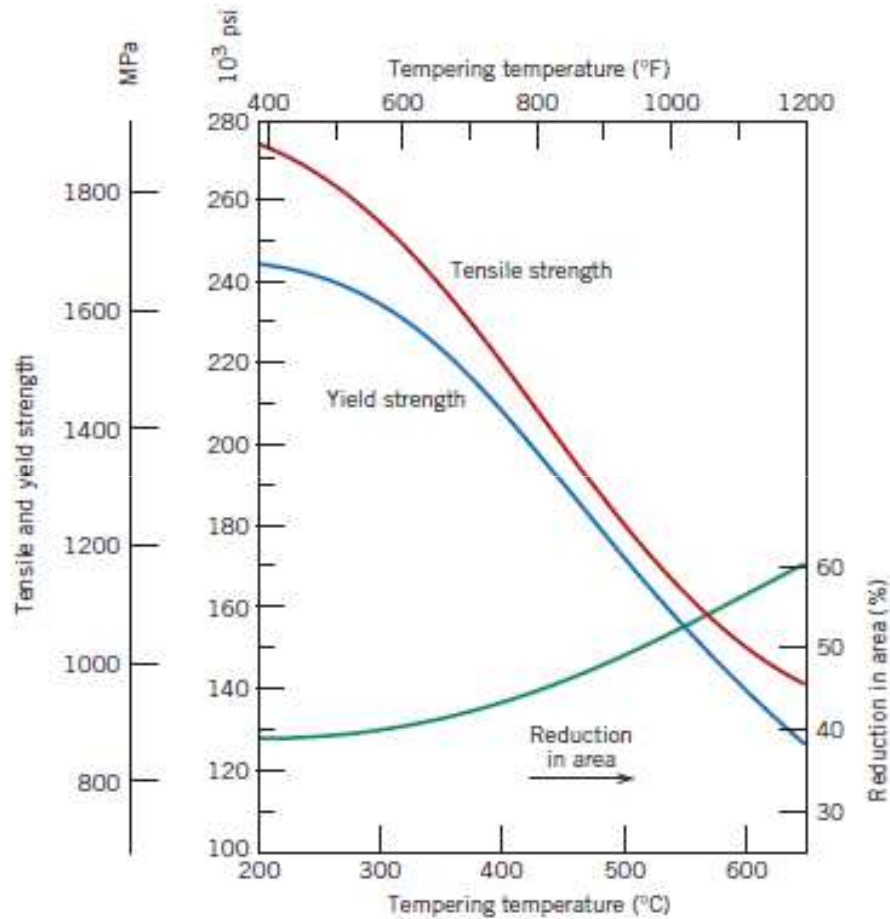
- Resfriamento Contínuo





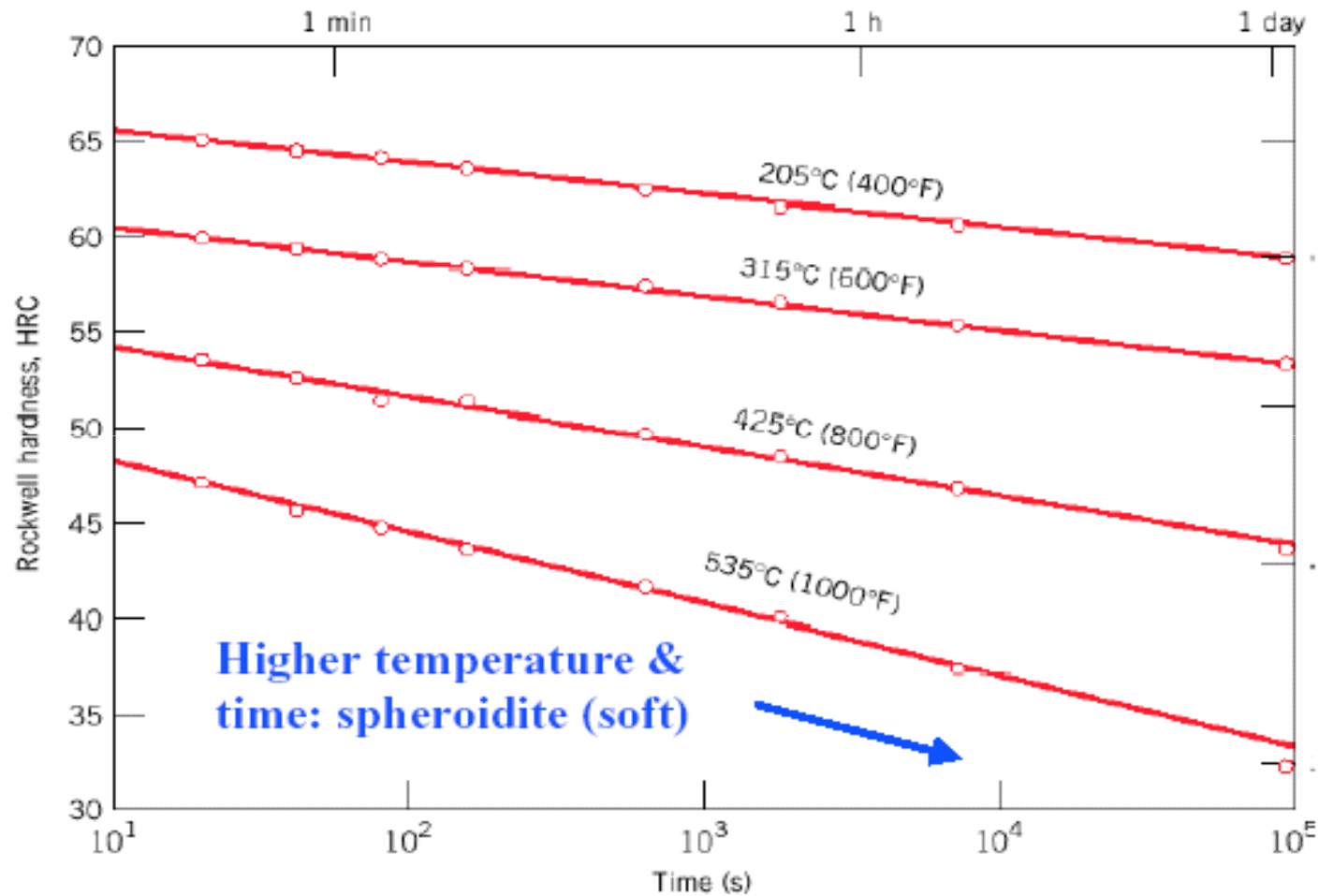


- Revenido

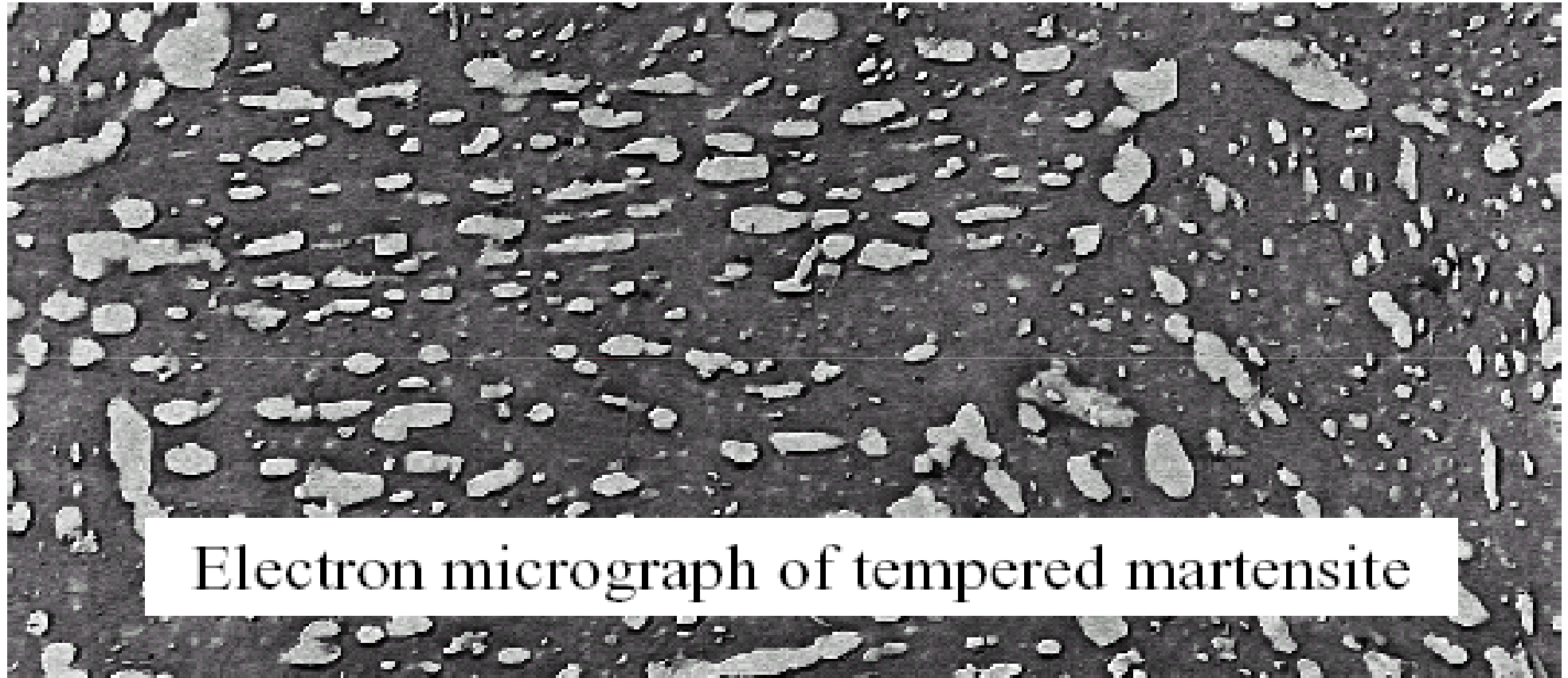


**Figure 10.34** Tensile and yield strengths and ductility (%RA) (at room temperature) versus tempering temperature for an oil-quenched alloy steel (type 4340). (Adapted from figure furnished courtesy Republic Steel Corporation.)

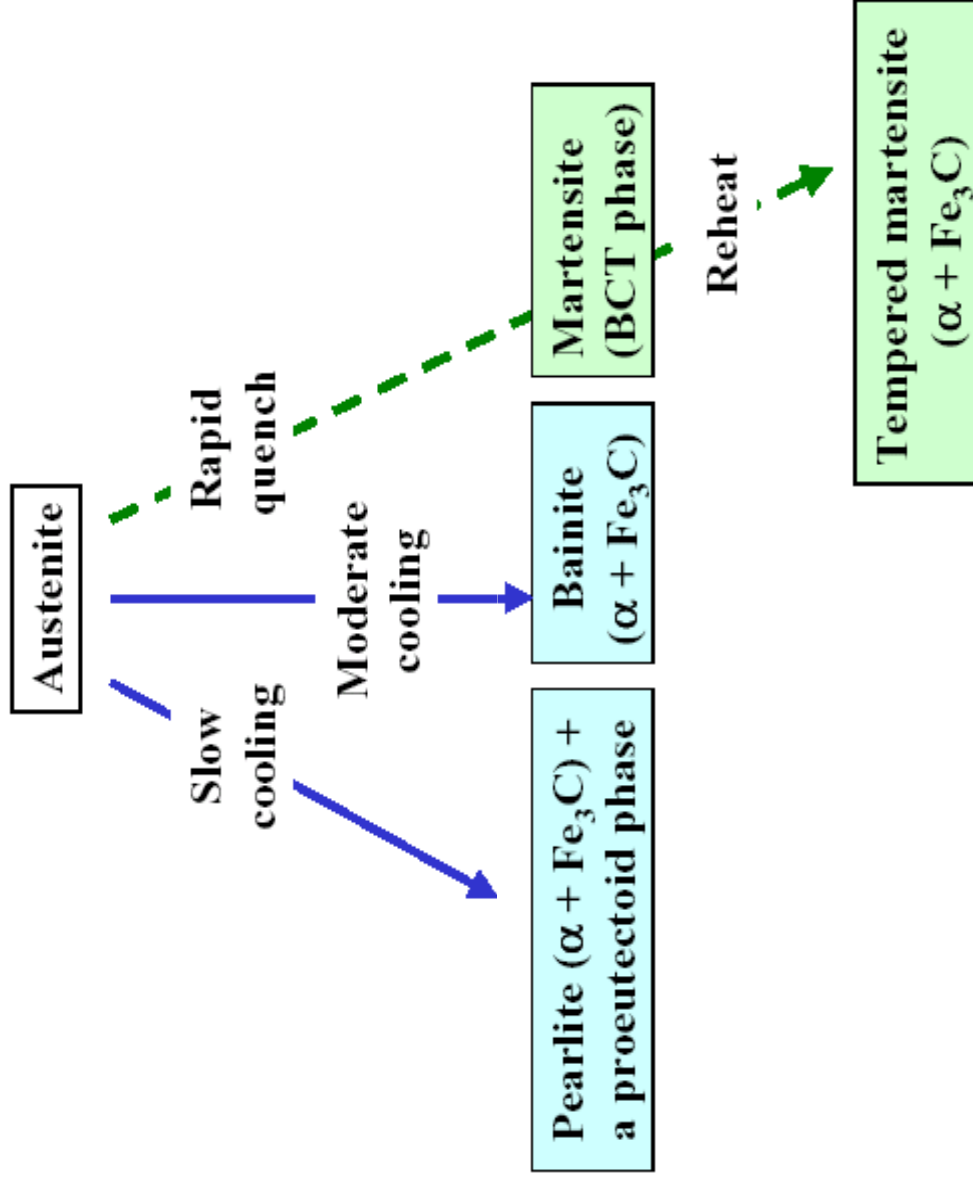
- **Martensita Revenida (Tempered Martensite)**



- **Martensita Revenida (ferrita + partículas de Fe<sub>3</sub>C)**





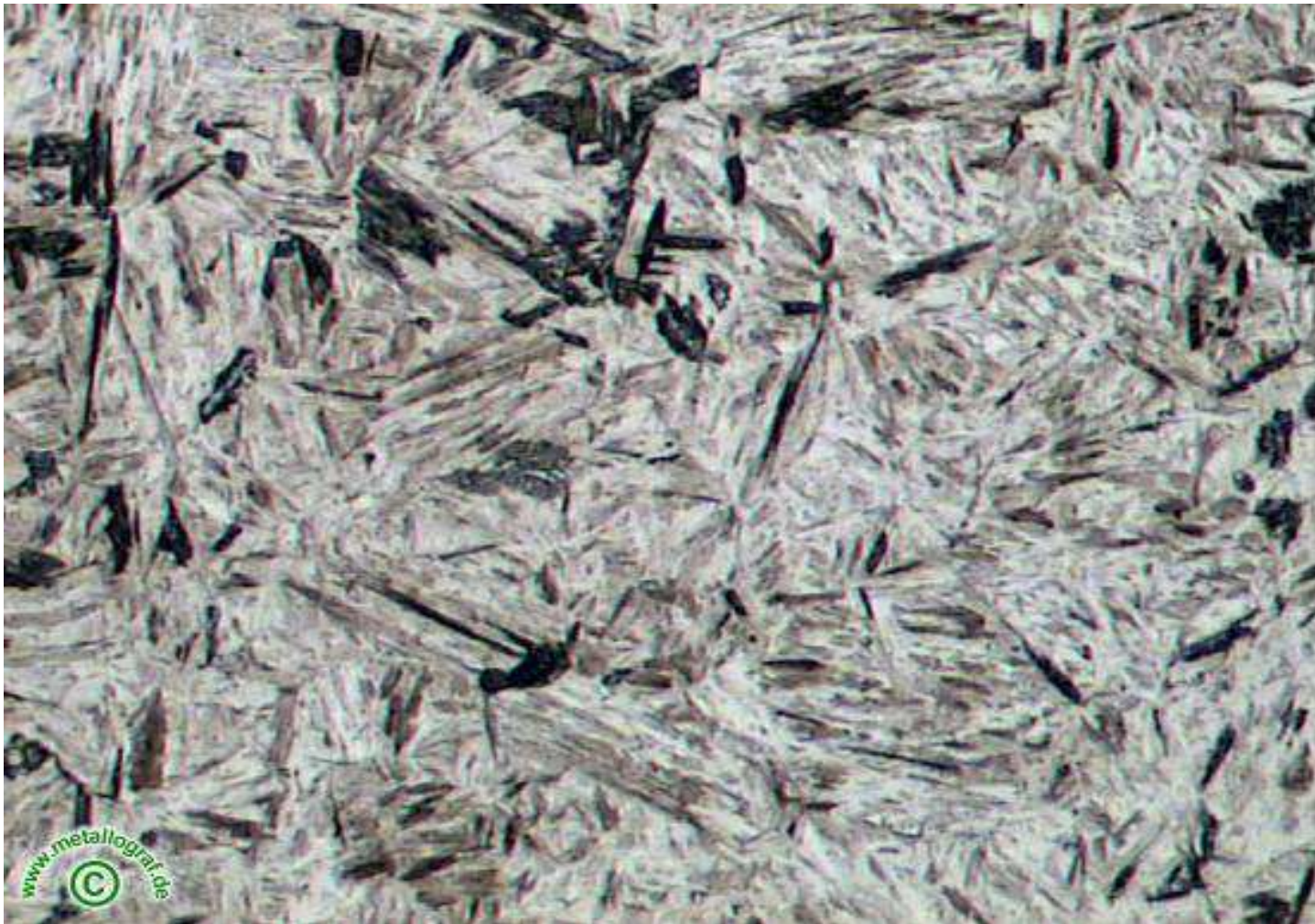


**hardness : 675 HV 10**  
**martensitic microstructure**



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

