



Jorge Anastacio Vega Leiva

***Estudo dos Parâmetros Cinéticos
Durante o Revenido de um Aço de
Baixa Liga, Partindo da Dilatometria
não Isotérmica***

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC - Rio.

Orientador: Prof. Ivani de Souza Bott

Co-Orientador: Prof. Paulo Rangel Rios

Rio de Janeiro

Fevereiro de 2012



JORGE ANASTACIO VEGA LEIVA

***Estudo dos Parâmetros Cinéticos Durante
o Revenido de um Aço de Baixa Liga,
Partindo da Dilatometria não Isotérmica.***

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof^a Ivani de Souza Bott

Orientadora e Presidente

Departamento de Engenharia de Materiais – PUC Rio

Prof^o. Paulo Rangel Rios

Co-Orientador

Universidade Federal Fluminense - UFF

Prof^o Gláucio Soares da Fonseca

Universidade Federal Fluminense - UFF

Prof^o Wesley Luiz da Silva Assis

Universidade Federal Fluminense - UFF

Prof^o. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial de Pós-Graduação do Centro Técnico Científico da

PUC- Rio de Janeiro, 27 de janeiro de 2012.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização do autor, do orientador e da universidade.

Jorge Anastacio Vega Leiva

É graduado em Licenciatura em Física no Instituto Superior Pedagógico de Las villas Cuba, no ano de 1982. Há trabalhado na área de física do estado solido. Também ensinado física no ISP de Villa Clara e na universidade Central Marta Abreu de Las Villas os últimos 30 anos.

Ficha Catalográfica

Leiva, Jorge Anastacio Vega

Estudo dos parâmetros cinéticos durante o revenido de um aço de baixa liga, partindo da dilatometria não isotérmica / Jorge Anastacio Vega Leiva ; orientadores: Ivani de Souza Bott, Paulo Rangel Rios. – 2012.

191 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia de Materiais, 2012.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de materiais – Teses. 2. Integral da temperatura. 3. Regra de adição. 4. Dilatometria atérmica. 5. Método de Kissinger. 6. Método de Friedman. 7. Parâmetros cinéticos. I. Bott, Ivani de Souza. II. Rios, Paulo Rangel. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

A mí madre, Ena, por su amor. A mi padre, Anastasio,
por su cariño y amistad. A mi esposa, Esther, por su ayuda todos estos años. A
mis hijos, Nadine, Ana, Abisai por su fe.

Agradecimentos

Ao Deus por seu Amor Eterno e incondicional. Por sua Graça: Somente TU ES GRANDE.

À Prof.^a Ivani de Souza Bott por seu apoio e confiança em todo momento. Sem o que este trabalho não seria possível.

Ao Prof. Paulo Rangel Rios pelas ajudas e sugestões e revisão do texto .

Ao Prof. Eduardo Valencia Morales por seu ajuda e colaboração.

À Minha Esposa e Filhos, por seu apoio constante . Pelo tempo de ausência.

Aos Meus Pais, pelo valor recebido.

Às agencias CNPQ e FAPERJ pelo apoio financeiro sem o qual este trabalho não seria possível.

ÀS autoridades Católicas da PUC – Rio por sua bondade e caridade Cristiana exemplar.

Resumo:

Vega, Leiva Jorge Anastacio; Bott, de Souza Ivani ;Rios, Rangel Paulo. **Estudo dos parâmetros cinéticos durante o revenido de um aço de baixa liga, partindo da dilatométrica não isotérmica.** Rio de Janeiro 2012. 191 p. Dissertação de Mestrado--Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Nesse trabalho foi realizado um estudo cinético do revenido de reações do aço de baixa liga (AISI 1050) usando a dilatométrica não isotérmica. Os parâmetros cinéticos do primeiro e terceiro estado do revenido (aqui foram nomeados como processos I e II) foram calculados assumindo que as reações obedecem ao modelo cinético de Johnson--Mehl--Avrami--Kolmogorov (JMAK) . Os formalismos mediante os quais os parâmetros cinéticos (E , n , K_0) são calculados é apresentado. Foram usados cinco formalismos para realizar o estudo . Três destes formalismos estão embasados em diferentes aproximações da integral da temperatura, um na regra de adição e um destes não usa nenhuma aproximação para o cálculo. Os intervalos de confiança dos parâmetros também foram calculados. O resultado mostra que os valores calculados coincidem independentemente do método usado. Além disso, não dependem da temperatura ou da fração transformada. Conclui-se que neste caso ocorreu um processo com saturação de sítios.

Palavras Chave

Integral da temperatura; regra de adição; dilatométrica atérmica; método de Kissinger; Método de Friedman; parâmetros cinéticos .

Abstract

Vega, Leiva Jorge Anastacio; Bott, de Souza Ivani (Advisor) ;Rios, Rangel Paulo (Co-Advisor). **Study of Kinetic Parameters During the Tempering of Low Alloy Steel, Through the Non-Isothermal Dilatometry**. Rio de Janeiro 2012. 212 p. MSc. Dissertation –Departamento de Ciência de Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica de Rio de Janeiro.

In this paper we present a kinetic study of the reactions of tempering in low-alloy steel (AISI 1050), using the non-isothermal dilatometry. The kinetic parameters of the first and third state of the tempering (here were named as processes I and II) were calculated assuming that the reactions follow the kinetic model of Johnson - Mehl - Avrami - Kolmogorov (JMAK). The calculation of the parameters was not done by setting any model. The formality by which the kinetic parameters (E , n , K_0) are calculated was presented. Five formalisms have been used mainly for the study. Three of them are based on different approximations of the integral of temperature. Another method were based on addition rule. Finally the last method does not use any other approach to the calculation. The result shows that the calculated values are very similar and these values are independent of the method used. Also, do not depend on temperature or transformed fraction. In this study it was concluded that this case happened a process with saturation of sites. During the study the confidence intervals of the parameters were calculated.

Keywords

Integral temperature, rules of addition, non-isothermal dilatometry, method of Kissinger, method Friedman, kinetic parameters.

Sumario

1.1.	<i>Introdução</i>	15
1.2.	<i>Objetivos</i>	16
2.1.	<i>Cinética das reações</i>	17
2.1.1.	<i>Definição de fases</i>	17
2.1.2.	<i>Noções básicas sobre termodinâmica</i>	19
2.1.3.	<i>Reações Homogêneas e Reações Heterogêneas</i>	21
2.1.3.1.	Classificação termodinâmica das transformações de fase	23
2.1.3.	Historia Térmica.	24
2.1.4.	Fração transformada	25
2.2.	Equação fundamental da cinética das reações	25
2.3.	Ordens de Reação	26
2.4.	A lei de Arrhenius.O problema básico da cinética não isotérmica	27
2.5.	O modelo Para Uma Reação de um só Processo de JMAK(Johnson Mehl (1939), Avrami (1939,1940,1941), Kolmogorov,1937)	36
2.6.	Métodos de estudo da cinética das reações	36
2.6.1.	As análises dos dados da cinética.	38
2.6.2.	Métodos para a determinação da energia de ativação (do tipo A)	38
2.6.2.1.	La integral de temperatura y seus aproximações	39
2.6.3.	Métodos para a determinação da energia de ativação	

(Zero aproximações na integral da temperatura (do Tipo B)	41
2.7. Princípio de adição. Diagramas CCT, CHT e TTT	41
2.7.1. O princípio de Adição [1,6]	43
2.7.2. O método matemático de transformar as curvas CCT em curvas TTT.	46
3. <i>Fundamentação Teórica</i>	47
3.1. Modelos Cinéticos de Precipitação	47
3.2. Principais Modelos Históricos Da Cinética Anisotérmica	50
3.3. Análise não isotérmica	52
3.3.1. Aproximação da integral de Temperatura A.1	52
3.3.2. Uma solução quase - exata da Equação de velocidade de uma reação. A.2.(Segunda aproximação da integral da temperatura).	54
3.3.2.1. Uma solução exata da Equação de velocidade de uma reação	54
3.3.2.2. Uma solução quase - exata da Equação de velocidade de uma reação.	55
3.3.2.3. Expressões para o cálculo dos parâmetros cinéticos	56
3.3.3. Aplicação de análises não isotérmicas da dilatométrica para estimar os parâmetros cinéticos. A.3 (Terceira Aproximação da integral da temperatura)	59
3.4. Método de Friedman para uma data dilatométrica (B).	63
3.5. Determinação dos parâmetros cinéticos em função da relação entre as curvas não isotérmicas de transformação (CHT) e as curvas isotérmicas de transformação (TTT).	64
3.5.1. Curvas de CHT e TTT	65
3.5.2. Método matemático para transformar as curvas CHT nas curvas TTT	68

3.5.3.	Aplicação do método em algumas situações especiais	70
4.	<i>Resultados</i>	73
4.1.	Procedimentos Experimentais	73
4.2.	Resultados	74
4.2.1	Tratamento Dos Dados Experimentais.	76
4.2.2.	Calculo de E y Ko. Método A.1	78
4.2.3.	Calculo de C, K ₀ , n. Método A.2	87
4.2.3.1.	Erros Do Parâmetro Ko.	91
4.2.4.	Método A.3	92
4.2.5	Métodos de Friedman. Tipo B.	97
4.3.	Obtenção dos parâmetros cinéticos usando o método de transformação das curvas CHT nas curvas TTT.	99
4.3.1.	Calculo do expoente de Avrami n(T) e a constante de velocidade da reação K(T)	103
4.3.2.	Calculo da energia de ativação, E(ξ) e a constante de velocidade	104
5.	<i>Análises Dos Resultados.</i>	108
5.1.	Resultados da Dilatometria	108
5.1.2.	Calculo da energia de ativação para cada processo	108
5.1.3.	Resultados do calculo do fator de frequência, Ko da lei de Arrhenius.	110
5.1.4.	Determinação do modelo de reação f(ξ).	111
5.2.	Valores dos parâmetros cinéticos obtidos mediante o principio de adição.	111
5.3.	Interpretações dos resultados	112
6.	Conclusões	115
7.	Bibliografia	117.

Lista de figuras

Figura 2.1-	Cambio esquemático da energia de Gibbs em função das configurações dos átomos. Configuração A ,menor energia possível e pelo tanto o estado estável de equilíbrio.A configuração B representa um estado metaestável. A configuração C um estado instável.	20
Figura 2.2-	Classificação termodinâmica das transformações de fase: A) Transformações de primeira ordem ; B) Transformações de segunda ordem e de tipo Lambda.	24
Figura 2.3-	Gráfico esquemático da fração transformada em função do tempo. Note como a velocidade da reação (A tangente a curva em cada instante) diminui no tempo. $\frac{d\frac{v\beta}{V}}{dt} = k * \exp(-Kt)$	30
Figura 2.4-a)	Transformação de uma fase em outra ($\alpha \rightarrow \beta$) devido ao crescimento dos núcleos (N) que surgiram aleatoriamente na fase matriz α .b)Neste caso algum regiões tem iniciado a interação	32
Figura2. 5-	Diagrama esquemático de curvas TTT. A curva TTT é um contorno de $\xi = \xi(\tau, T)$. Cada curva representa um valor constante de $\xi(\tau, T)$. $\xi(\tau, T)=0.1$ e $\xi(\tau, T)=0.5$ estão representadas.	42
Figura 2.6-	Gráfico esquemático de um processo de resfriamento continua e transformação (CCT). As curvas ou contornos representam valores fixos de $\xi(\beta, T)$; $\xi(\beta, T)=0.1$ e $\xi(\beta, T)=0.5$.As linhas tangentes serviram para obter o digrama (TTT), fig 3.5. Como se estudara.	42
Figura 2.7-	A. Historia térmica do sistema. B. Representação no diagrama TTT da transição do T1 ao T2. C.O tempo total isotérmico de transformação.	44
Figura 3.1-	Cinética de precipitación en 2.25Cr1MO (Baker and Nutting ,1959)	48
Figura 3.2-	Representação esquemática que mostra o comportamento de $P=\delta l/l$ da amostra durante o revenido. Se mostram os estados de referencia $P_0=(\delta l/l)_0$ e $P_1=(\delta l/l)_1$ como função da temperatura .Os mesmos se obtém por extrapolação linear na faixa de temperaturas onde ocorre a transformação de acordo com Mittemeijer et. col. Também é indicado como se obtém o valor de $\Delta l/li$ em T_i , $\Delta l/li=Y_s -Y_i$.	54
Figura 3.3-	Cambio relativo de longitude em função da	

	temperatura. Se indica como tomar os valores de $\Delta l(T)/l$ em cada caso. $\Delta l(T)/l)_T = Y_r(T) - Y_c(T)$.	61
Figura 3.4-	Comportamento do parâmetro no Versus a fração não transformada $(1-\xi)$ para diferentes valores do expoente de Avrami .	63
Figura 3.5-	Diagrama esquemático de curvas TTT. A curva TTT é um contorno de $\xi = \xi(\tau, T)$. Cada curva representa um valor constante de $\xi(\tau, T)$. $\xi(\tau, T) = 0.1$ e $\xi(\tau, T) = 0.5$ estão representadas.	66
Figura 3.6-	Gráfico esquemático de um processo de resfriamento contínuo e transformação (CCT). As curvas ou contornos representam valores fixos de $\xi(\beta, T)$; $\xi(\beta, T) = 0.1$ e $\xi(\beta, T) = 0.5$. As linhas tangentes serviram para obter o digrama (TTT), fig 3.5. Como se estudara.	67
Figura 3.7-	Diagrama esquemático de aquecimento contínuo CHT . Cada contorno ou curva representa um valor de $\xi(\beta, T)$; $\xi(\beta, T) = 0.1$ e $\xi(\beta, T) = 0.5$. As tangentes como se explicara mais adiante representam o tempo em cada ponto.	68
Figura 3.8-	Curva TTT esquemática. Cada curva é um contorno $\xi(\tau, T)$; $\xi(\tau, T) = 0.1$; $\xi(\tau, T) = 0.5$. Cada valor do tempo representado em as abscissa se obtém como se indica a a partir da derivada em cada T em a figura 3.7.	69
Figura 3.9-	Ilustra a situação para temperaturas maiores e menores que a correspondente a nariz da curva em C.	70
Figura 4.1-	Registros dilatométricos para as taxas de aquecimento que se ensaiaram	75
Figura 4.2-	Registro dilatométrico não isotérmico ($\beta = 5^\circ\text{C}/\text{min}$) mostrando os intervalos de temperatura correspondentes os processos I e II durante o revenido	76
Figura 4.3-	Curvas da $\frac{d\Delta l/l}{dT}$ vs a Temperatura para diferentes taxas de aquecimento	77
Figura 4.3-	Esquema que mostra os diferentes métodos de trabalho e os parâmetros a ser calculados com cada um de eles.	79
Figura 4.4-	Processo I e II ; gráfico de $\ln(T_i^2/\beta)$ versus $(1/T_i)$, onde T_i indica o ponto de inflexão e β a taxa de aquecimento durante o revenido do aço AISI 1050.-	85
Figura 4.5-	Processo I e II Gráfica de $\ln(T_i^2/\beta)$ versus $(1/T_i)$, onde T_i denota o ponto de inflexão e β a taxa de aquecimento durante o revenido do aço AISI 1050, para ambos processos.	86
Figura 4.6-	Mostrando a fração transformada (Processo I) para	

	as cinco taxas de aquecimento usadas no processo I	
Figura 4.7-	(a) Fração transformada, $(1-\xi)$ Vs a temperatura, T. Processo I, $\beta = 5^\circ\text{C/min}$. (b) Derivada da função $(1-\xi)$ respeito a T---	95
Figura 4.8-	Fração não transformada VS a temperatura de acordo a Eq.114. Curvas experimentais para o primeiro (I) e segundo processo (II) com uma taxa de aquecimento $\beta=5^\circ\text{C/min}$. Os símbolos : Triângulos cheios e círculos cheios são a fração não transformada calculada usando a Equação (3.114) para diferentes temperaturas. A linha continua é a fração não transformada obtida do registro dilatométrico. Processo (I): $K_0 = 5.4 \times 10^{14} \text{ min}^{-1}$; $E = 119 \text{ kJ/mol}$; $n_0 = 1$; $(d(1-\xi)/dT)_{Tp} = 0.032275$. Processo (II): $K_0 = 1.3 \times 10^{12} \text{ min}^{-1}$; $E = 196 \text{ kJ/mol}$; $n_0 = 1$. $(d(1-\xi)/dT)_{Tp} = 0.0184273$	96
Figura 4.9-	a) Processo I .Gráfico do ajuste de $\ln(\beta \frac{d\xi}{dT})$ versus $1/T$ mostrando os intervalos de confiança.b) Processo II	99
Figura 4.10-	Curvas da diferença $I(T) = \Delta I(T)/I_T = Y_r(T) - Y_c(T)$. versus a temperatura T para ambos processos (I e II). Em cada caso a curva mais a direita corresponde a $\beta = 5 \text{ K/min}$ e a de extrema esquerda a 30 K/min , As curvas intermediária correspondem as taxas de aquecimento (10, 15, 20) K/min de direita a esquerda, sentido da figura.	101
Figura 4.11-	Gráfica das frações transformadas para cada Processo (I) e (II) acordo aos dados representados em a figura 3.11. Cada valor da fração transformada tem sido calculado usando a Equação (3.116).	102
Figura 4.12 -	Processo I. Representação dos contornos $\xi(\beta, T) = 0.1$, $\xi(\beta, T) = 0.4$, $\xi(\beta, T) = 0.8$. Cada curva representa um valor fixo de $\xi(\beta, T) = \text{cte}$.	103
Figura 4.13-	CHT. Processo I Representação dos contornos $\xi(\beta, T) = 0.1, 0.2, \dots, \text{ate } 0.9$. Cada curva representa um valor fixo de $\xi(\beta, T) = \text{cte}$. Uma interpolação foi feita para cada contorno.	103
Figura 4.14-	TTT. Cada uma das curvas é um contorno de $\xi(\tau, T) = \text{cte}$. Cada ponto é obtido da derivada das curvas da figura 3.13 respeito a β , ou seja : $\tau(\xi, T) = (\partial T / \partial \beta)_\xi$	104
Figura 4.15-	Processo II. Representação dos contornos $\xi(\beta, T) = 0.3$, $\xi(\beta, T) = 0.6$, $\xi(\beta, T) = 0.8$. Cada curva representa um valor fixo de $\xi(\beta, T) = \text{cte}$.	104
Figura 4.16-	CHT. Processo II Representação dos contornos $\xi(\beta, T) = 0.2, \dots, \text{ate } 0.9$. Cada curva representa um	105

	valor fixo de $\xi(\beta, T) = \text{cte}$. Uma interpolação foi realizada para cada contorno.	105
Figura 4.17-	TTT. Processo II Cada uma das curvas é um contorno de $\xi(\tau, T) = \text{cte}$. Cada ponto é obtido da derivada das curvas da figura 3.13 respeito a β , o seja : $\tau(\xi, T) = (\partial T / d\beta)_{\xi}$	106
Figura 4.18-	Processo I E mostrado os valores de $K(T)$ calculados na tabela 3.20 e o resultado da regressão não linear , usando como modelo a lei de Arrhenius	109
Figura 4.19-	Processo II. Mostram se os valores de $K(T)$ calculados na tabela 3.21 e o resultado da regressão não linear , usando como modelo a lei de Arrhenius	110

Lista de Tabelas

Tabela 1.	2.1. Principais aproximações e soluções da integral da temperatura $p(y)$	40
Tabela 2.	3.1: Lista de modelos onde se tem em conta a cinética de um precipitado. Aqui; HSLA : High Strength Low Alloy Steel . KJMA : Teoria de Kolmogorov, Johnson, Mehl, Avrami. y LSW : teoria de envelhecimento de Lifshitz-Slyosov-Wagner.	49
Tabela 3.	4.1 Composição química do aço AISI 1050	74
Tabela 4.	4.2- Temperaturas em os pontos de inflexão (T_i) do registro dilatométrico para diferentes taxas de aquecimento (β) para os processos I e II , durante o revenido	77
Tabela 5.	4.3 Processo I.Os dados da segunda coluna ($T_i(K)$) se tomam da tabela 3.3 . Valor correspondente ao ponto de inflexão da curva da dilatometria para cada taxa de aquecimento Veja a figura 3.10.	80
Tabela 6.	4.5 Processo II.Os dados da segunda coluna ($T_i(K)$) se tomam da tabela 3.3 . Valor correspondente ao ponto de inflexão da curva da dilatometria para cada taxa de aquecimento Veja a figura 3.10.	81
Tabela 7.	4.6 Processo I. São mostrados os valores com os quais se calcula a energia de ativação e o parâmetro K_o e seus erros. Não é possível estimar com este procedimento os erros em K_o .Os intervalos de confiança são apresentados com uma probabilidade de $P=0.95$. $CoefK = 3.182$.	84
Tabela 8.	4.7. Processo II. Mostram - se os valores com os quais se calculam a energia de ativação e o parâmetro K_o e seus erros. Não é possível estimar com este procedimento os erros em K_o .Os intervalos de confiança se apresentam com uma probabilidade de $P=0.95$. $CoefK = 3.182$.	84
Tabela 9.	4.8 Processo I Os melhores valores dos parâmetros E e K_o calculados por regressão não lineal usando o modelo $\ln \frac{T_i^2}{\beta} = \ln \frac{E}{RK_o} + \frac{E}{RT}$	87

Tabela 10.	4.9 Processo II Os melhores valores dos parâmetros E e Ko calculados por regressão não linear usando o modelo $\ln \frac{Ti^2}{\beta} = \ln \frac{E}{RK_0} + \frac{E}{RT}$	87
Tabela 11.	4.10-Melhores parâmetros E e K ₀ calculados por regressão linear e não linear para os dois processos em o revenido usando a Eq.(86).	90
Tabela 12.	4.11 Melhores parâmetros K ₀ e C obtidos por não Linear Regressão usando a Eq.(53).	90
Tabela 13	Tabela 4.12- Os expoentes de Avrami para os dois processos durante o revenido	92
Tabela 14.	4.13 Processo I e II: Valores de Ko e Intervalos de confiança	95
Tabela 15.	4.14: Energia de ativação (E) e o fator de frequência (K ₀) para o Primeiro e Segundo processo durante o revenido usando as equações (58) (59). Primeiro Processo n ₀ =1.0	97
Tabela 16.	4.15- d/dT(δl/l) _{TP} .para as diferentes taxas de aquecimento durante Revenido (Processo I)	100
Tabela 17.	4.16- d/dT(δl/l) _{TP} .para as diferentes taxas de aquecimento durante o revenido (Processo II)	100
Tabela 18.	4.17 : Processo I.Os valores são retirados dos dados da figura 3.15.,da intersecção da linha para T=cte e cada uma das curvas.	111
Tabela 19.	4.18 Processo II.Os valores são retirados dos dados da figura 3.18.,da intersecção da linha para T=cte e cada uma das curvas.Só se tem representado uma só Temperatura.	107
Tabela 20.	4.19. Valores do coeficiente n e K(T) obtidos por regressão lineal , usando a Equação (3.84) com os dados das tabelas 3.15 e 3.16.	107
Tabela 21.	4.20..Processo I.Valores da energia de ativação,E e Ko, obtidos para uma fração transformada fixa por regressão linear usando o modelo da Equação (3.117).Na mesma tabela se apresentam os valores de K(T) calculados usando a Equação (3.85)	108
Tabela 22.	4.21 Processo II.Valores da energia de ativação,E e Ko, obtidos para uma fração transformada fixa por regressão lineal usando o modelo da Equação (3.117).Na mesma tabela são mostrados os valores de K(T) calculados usando a Equação (3.85)	109

Tabela 23	5.1 Valores da energia de ativação para diferentes modelos	112
Tabela 24	5.2 Valores mais provável de K_o .	113