

5 Análise Dos Resultados.

5.1. Resultados da Dilatometria.

Levando em consideração a composição química do aço, tabela 4.1 e os resultados obtidos da dilatometria, Figuras 4.1 e 4.2, é evidente um comportamento linear das curvas da dilatometria entre a temperatura ambiente e os 110 °C. Este comportamento linear se origina principalmente pela causa da dilatação térmica da amostra, o que se indica como segmento OA na Figura 4.2.

No intervalo de temperaturas entre 100 °C e 200 °C se produz uma redução da linearidade do registro dilatométrico. Esta perda é uma forte evidencia de que neste intervalo de temperaturas esteja acontecendo uma transformação de fase do primeiro tipo, I. Esta seção do registro esta indicada na Figura 4.2, como intervalo AB.

Na faixa de temperaturas de 170 até 300 °C o registro aparentemente volta ao seu comportamento linear, indicado na Figura 4.2 como intervalo BC. E, novamente na faixa de temperaturas de 300 até 350 °C a linearidade do registro dilatométrico perde novamente perder, indicando que um novo e significativo processo está acontecendo. Este segundo processo, indica-se na Figura 4.2 como CD.

5.1.2 Cálculo da energia de ativação para cada processo.

O primeiro parâmetro calculado é a energia efetiva de ativação. Como se explicou no capítulo 2 e 3, é muito importante calcular os parâmetros iniciais da tríade cinética (E , K_0 e $f(\xi)$) com muita precisão, pois eles estão interligados. Além disso, é importante calcular a energia de ativação, “ E ” e “ K_0 ”, fator preexponencial da lei de Arrhenius, sem o uso de modelos para a função $f(\xi)$.

Este procedimento é feito usando quatro métodos para calcular a energia de ativação. Um método do tipo Kissinger. O método proposto por Tomita. Um método do tipo de Friedman

Valores da energia efetiva de ativação			
Processo	Método	Valor da E(KJ/mol)	Intervalo(KJ/mol)
I	A.1, Tipo Kissinger	116.97	13 .3 (RL) 0.2 (RNL)
	A.3, Tomita	112 ate 124	7 KJ/mol
	Friedman, adaptado	127	32.7
	Rios (CHT->TTT)	117.215	0.7
II	A.1, Tipo Kissinger	205.873	1.01 (RL) 0.014 (RNL)
	A.3, Tomita	196 ate 197	11
	Friedman, adaptado	202.9	40
	Rios (CHT->TTT)	205	0.68

Tabela 5.1 Valores da energia de ativação para diferentes modelos RLRegressão linear. RNL ---- Regressão não linear.

Que é uma adaptação nossa para a dilatométrica e outro método proveniente da regra de adição. Resumindo , seguidamente numa tabela estes valores para os processos I e II identificados da dilatométrica.Como se observa na tabela 5.1, a energia de ativação correspondente ao processo I está na faixa de 117 – 128 KJ/mol . Para o segundo processo, II, a energia efetiva fica perto de 200 KJ/mol.

É evidente no estudo realizado para o cálculo da energia de ativação que no momento em que se usando uma regressão não linear, intervalos de intervalos de confiança para o parâmetro (E) são muito pequenos , como aprecia-se na tabela anterior.

Confirma-se, através do cálculo, que a energia de ativação de os dois processos é exatamente determinada com uma probabilidade de 95%.

O método A.3, é o menos exato dos métodos usados, pois ele supõe o trabalho com uma aproximação da integral da temperatura, não muito avaliada experimentalmente. Contudo, o fornece importantes dados sobre o comportamento da energia de ativação durante o processo inteiro. As reações no estado sólido podem acontecer seguindo mecanismos muito complexos. Num mesmo mecanismo de uma reação pode ter diferentes energias de ativação. Também podem acontecer que vários mecanismos governem uma reação, cada um deles com diferente energia de ativação. Neste caso (o presente estudo) é evidente que a energia de ativação é constante durante todo o processo e que o valor calculado no ponto de inflexão se mantém constante durante todo o processo.Veja a Figura 4.8.

O método derivado da regra de adição é muito importante, pois o mesmo permite calcular a energia de ativação e sua dependência da temperatura e da fração transformada. O resultado mostrou que a energia de ativação de cada processo permanece constante e coincide com os outros resultados.

Outro resultado de interesse é que a energia de ativação não muda seus valores usando diferentes métodos, o que é uma garantia; pois estes métodos não usam um modelo de reação para obter a energia.

5.1.3 Resultados do cálculo do fator de frequência, K_0 , da lei de Arrhenius.

O parâmetro K_0 , em quase todas as oportunidades se calcula junto a energia efetiva de ativação. Usando a regressão linear ou não linear. Na seguinte tabela apresentamos os valores de K_0 calculados e o procedimento utilizado para os cálculos.

Processo I				
Ko	Valor calculado, min.^{-1}	Método	RL	RNL
	$2.99184 \cdot 10^{14}$	A.1	x	
	$2.99184 \cdot 10^{14}$	A.1		X
	$2.99 \cdot 10^{14}$	A.2		X
	$(1.1, 2.0, 3.3, 6.87, 5.4) \cdot 10^{14}$	A.3	Expressão	
	$(6.15, 3.215, 1.34) \cdot 10^{14}$	CHT-TTT	RL	

Processo II				
Ko	Valor calculado, min.^{-1}	Método	RL	RNL
	$9.8892 \cdot 10^{17}$	A.1	X	
	$9.8892 \cdot 10^{17}$	A.1		X
	$9.53 \cdot 10^{17}$	A.2		X
	$(1.3, 1.2, 1.3, 1.6, 1.3) \cdot 10^{17}$	A.3	Expressão	
	$(7.91, 9.69, 2.2) \cdot 10^{17}$	CHT-TTT	RL	

Tabela 5.2 Valores mais prováveis de K_0

Pero os métodos anteriores não permitem obter os intervalos de confiança do parâmetro K_0 . Seguindo o procedimento apresentado na seção 4.2.3.1, se estima novamente os valores de K_0 para cada processo e suas faixas. Os resultados são apresentados na tabela 4.13.

Pode-se observar partindo da mesma que para o processo I, os valores de K_0 estão compreendidos na faixa de $(2.5 \text{ a } 3.7) \cdot 10^{14}$ e para o segundo processo os valores de K_0 estão compreendidos na faixa de $(7 \cdot 10^{17} \text{ a } 1.3 \cdot 10^{18})$. Pelo anterior tem sentido tomar a $K_0 = 3 \cdot 10^{14} \text{ min}^{-1}$ para o primeiro processo e $K_0 = 9.5 \cdot 10^{17} \text{ min}^{-1}$, para o segundo processo como valores mais provável com uma confiança de 95 %. Neste caso até o momento não temos a certeza de que o parâmetro K_0 seja constante durante todo o processo. Posteriormente retornaremos a esta questão, durante o análises dos resultados obtidos para K_0 com outros procedimentos.

5.1.4 Determinação do modelo de reação $f(\xi)$.

Neste caso o terceiro parâmetro em ser calculado é $f(\xi)$.

Devido a observação previa sobre o comportamento da energia de ativação. A mesma parece ser constante durante cada processo. Embora possa acontecer que o mecanismo da reação seja constante e a energia de ativação não. Neste caso tem sentido admitir que o mecanismo da reação em cada processo é constante. Pois como foi comprovado o coeficiente da fração transformada obtida seguindo o desenvolvimento apresentado na seção 4.2.3, tabela 4.11, (Equação 3.39, seção 3.3.2.2), $C = 1.00$. O que é uma evidencia muito forte de que neste caso existe saturação de sítios para a nucleação. E pelo tanto a reação é iso-cinética. O que significa que o mecanismo da reação e não só a energia permanece constante.

Então é pertinente o calculo de $m+1 = n$, o coeficiente de Avrami da função 3.39.

Neste caso se usou a Equação não linear 3.50 para obter $n = m+1$, os resultados são apresentados na tabela 4.12.

Como se aprecia $n = 1.0$ e $n \approx 0.76$ para o primeiro e segundo processo respectivamente.

5.2 Valores dos parâmetros cinéticos obtidos mediante o principio de adição.

Usando os dados do diagrama TTT da Figura 4.14 e Figura 4.17 é possível obter a dependência do parâmetro n , e K , com a temperatura. Neste caso se uso a função 3.84 e os dados das tabelas 4.17 e 4.18 para calcular $n(T)$ e $K(T)$. Os resultados se mostram na tabela 4.19. Pode-se apreciar que $n \approx 1.0$ para o primeiro processo e $n \approx 0.66$ para o segundo processo.

Valores que permanecem constantes numa ampla faixa de temperaturas. Para os dois casos os valores de $K(T)$ aumentam com a temperatura .

Também é possível, usando a Equação 4.32, e os dados dos diagramas TTT (obtidos usando a regra de adição) para investigar o comportamento da energia efetiva de ativação em função da fração transformada. Os resultados se mostram nas tabelas 4.20 e 4.21. A energia de ativação se mantém constante, $E = 117 \text{ KJ/mol}$ e $E = 205 \text{ KJ/mol}$.

Alem disso os valores de $K(T)$ usando a Equação (3.85) foram calculados em função da temperatura para ambos processos. Os resultados se mostram nas tabelas 4.20 e 4.21. Os valores de $K(T)$ são os mesmos calculados por métodos diferentes. Como é possível apreciar se comparamos os resultados da tabela 4.19 com os das tabelas 4.20 e 4.21 para os mesmos valores da temperatura.

Finalmente os valores de $K = K(T)$ obtidos usando a Equação 3.85, são comparados com o simples calculo feito usando a lei de Arrhenius . O valor de K_0 usado se mostra na Figura 4.18 e 4.19 e pode apreciar-se uma boa concordância. O valor de K_0 usado para a lei de Arrhenius fica dentro do intervalo e confiança muito perto para o segundo processo, calculado por outros procedimentos, veja a tabela 4.13.

5.3 Interpretações dos resultados.

Levando em consideração a composição química do aço e os resultados anteriores obtidos da dilatometria e das análises de comportamento dos parâmetros cinéticos com a temperatura, curvas CHT e TTT, uma possível interpretação dos resultados seria a seguinte:

Os novos núcleos correspondentes ao primeiro estado do revenido, processo I, formaram-se possivelmente durante o resfriamento. O que se origina provavelmente no fato do que o aço estudado , a temperatura do inicio da transformação martensitica (M_s) é muito próxima a 300°C . Justificado pela conhecida relação para 0.5 % C e 0.8 % Mn [103,102]. Além disso, a muito grande mobilidade dos átomos de carbono nas deslocações próprias da estrutura martensitica.

Durante a faixa de temperaturas entre 100 e 200°C , veja as Figuras 4.1 e 4.2 , o que temos nomeado como primeiro processo, I, (correspondente na perda da linearidade do registro dilatométrico , seção AB , Figura 4.2) , se origina produto do crescimento dos carbonetos ϵ , épsilon ,os quais se formaram durante os resfriamento .O crescimento dos carbonetos de transição produz uma perda da tetragonalidade da matriz martensitica , ocasionada pela saída do carbono intersticial .

A situação descrita acima fica em acordo com a situação clássica prevista no Crhistians [1], correspondente na existência de núcleos na forma de agulhas ou placas que se desenvolveram mediante um crescimento controlado pela difusão do carbono. O que resulta em acordo de um expoente de Avrami perto de 1, $n \approx 1.0$ [1]. É possível apreciar este resultado na tabela 4.12.

O comportamento da energia, os valores de temperatura onde os processos I, e II se desenvolvem, e o fato de que a transformação tem sido comprovada ser ISO-cinética: a) pois $C=1$, na Equação 3.39, tabela 4.11. b) os processos cumprem a regra de adição.

Pelo anterior é muito evidente que na presente situação uma saturação de sítios tem acontecido. A nucleação da nova fase (carbonetos ϵ) e o crescimento estão separados. Os processos registrados no dinamômetro correspondem ao crescimento da nova fase.

A energia efetiva de ativação encontrada para este primeiro processo, no intervalo 117-128 KJ/mol fica em concordância com valores referidos na literatura [68,104]. Correspondentes à difusão do átomos de ferro nas discordâncias as quais são geradas pela incoerência entre os carbonetos e a matriz.

Pelo tanto é muito possível que seja a difusão dos átomos de ferro mais que a difusão dos átomos de carbono, o que esteja controlando a taxa da reação durante este primeiro processo que acontece no revenido..

Em concordância com o expressado anteriormente e se olhamos na Figura 4.8 e possível apreciar que a energia de ativação calculada e usada na Equação 4.29 permite ajustar perfeitamente a curva experimental, apresentada na Figura 4.8. Por isso esta é uma forte evidencia de que a energia calculada não só é constante para todo o processo mais ela é só energia do crescimento dos carbetos $E=E_G$. É importante ressaltar que este valor da energia foi calculado usando outros métodos, independentes do modelo, $f(\xi)$.

A austenita retida, (γ_r), neste caso é de um 4 % em volume. Tem sido bem estabelecido na literatura que a austenita retida, (γ_r) transforma-se em cementita (θ), e bainita ferrítica (α) [105]. Esse processo teria de incrementar o volume da amostra, mas a quantidade de austenita retida é muito pequena. Por isso esta mudança correspondente de volume não se pode apreciar nos dados dilatométrico. Este fenômeno corresponde ao segmento BC da Figura 4.2. Na faixa de temperaturas entre 170 e 300 °C quando a transformação ou processo I tem acabado.

Na faixa de temperaturas de (~300 - 350), o que temos nomeado processo II, os carbonetos de transição são dissolvidos para formar cementita. Este processo é o responsável pela diminuição relativa do volume, que se pode observa nas curvas da dilatometria, nomeado CD na Figura 4.2. Enquanto as partículas da cementita crescem, os carbonetos de transição devem desaparecer

gradualmente. Ocasionado pela difusão dos átomos de ferro nas discordâncias para formar a cementita .O processo de decomposição da austenita retida e os carbeto são processos sobrepostos, mas a quantidade de austenita retida é muito pequena , então a diminuição relativa do volume durante o processo II, é causada principalmente pela nucleação e crescimento da cementita nas discordâncias , muito perto dos carbeto em transição. A suposição anterior se fundamenta pelo fato do que o expoente de Avrami , encontrado foi de 0.66.para o segundo processo (III estado do revenido) .

O valor de $n \approx 0.66$ esta em correspondência com o protocolo onde os núcleos de cementita são formados nas discordâncias e o crescimento é controlado pela difusão dos átomos de ferro [1]. A ultima afirmação é acrescentada no argumento pelo valor da energia efetiva de ativação calculada para este segundo processo , II, a qual resultó muito perto de 200 KJ/mol . Esse valor intermédio da energia de ativação (134 ate 251 KJ/mol) esta em correspondência com a difusão dos átomos de ferro pelos tubos [68,106]