EDUARDO FRANCO DE MONLEVADE

ESTUDO DAS TRANSIÇÕES MORFOLÓGICAS NA DECOMPOSIÇÃO
DA AUSTENITA UTILIZANDO UM PAR DE DIFUSÃO Fe-5%Ni/Fe-
10%Ni

São Paulo
2013

EDUARDO FRANCO DE MONLEVADE

ESTUDO DAS TRANSIÇÕES MORFOLÓGICAS NA DECOMPOSIÇÃO
DA AUSTENITA UTILIZANDO UM PAR DE DIFUSÃO Fe-5%Ni/Fe-
10%Ni

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Ciências

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Professor Livre-Docente Hélio
Goldenstein

São Paulo
2013

EDUARDO FRANCO DE MONLEVADE

ESTUDO DAS TRANSIÇÕES MORFOLÓGICAS NA DECOMPOSIÇÃO
DA AUSTENITA UTILIZANDO UM PAR DE DIFUSÃO Fe-5%Ni/Fe-
10%Ni

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Ciências

São Paulo
2013

FICHA CATALOGRÁFICA

Monlevade, Eduardo Franco de

Estudo das transições morfológicas na decomposição da austenita utilizando um par de difusão Fe-5%Ni/Fe-10%Ni/

E.F. Monlevade. – ed. rev. - São Paulo, 2013.

165 p.

Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Aço 2. Aço Níquel 3. Transformação de fase 4. Tratamento Térmico I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II. t

AGRADECIMENTOS

O presente autor é radicalmente contrário a intermináveis agradecimentos sentimentalistas (e, em geral, falsos e bajuladores) a toda e qualquer pessoa que conviva com um aluno de pós-graduação durante a elaboração de seu trabalho – especialmente neste caso, em que o trabalho foi extremamente atribulado.

No entanto, algumas pessoas são, de fato, úteis ao real andamento do trabalho, por meio de colaborações, ajudas, favores, trocas produtivas de idéias, boas sugestões, etc. A estas, o meu agradecimento:

- Ao professor Dr. Hélio Goldenstein, pelo seu tempo utilizado na orientação deste trabalho, e pelas longas, prolíficas e estimulantes discussões;
- À Villares Metals, pelo fornecimento das duas ligas base;
- Ao técnico José Rubens Beserra de Carvalho, pela ajuda nos trabalhos na oficina mecânica do departamento;
- Ao colega Dr. Mario Gonzalez Ramirez, pela ajuda em trabalhos na oficina mecânica e no laboratório;
- Ao Eng. Mario Famano e Sr. João Souto Libério (“Mineiro”), do Grupo Saturno, pelo auxílio na confecção dos pares de difusão;
- À Dra. Catia Fredericci, do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), pela permissão de uso do forno Yamato FD-41 para tratamentos térmicos de difusão (e pela paciência e compreensão após tratamentos de resultados desastrosos para as amostras e para o forno);
- Ao Dr. Carlos Eduardo Pinedo, pela carburação de pares de difusão por meio de cementação em banho de sal;
- Ao Professor Dr. Hatem S. Zurob, da McMaster University, pela carburação de pares de difusão em atmosfera gasosa;
- Ao Professor Dr. Guilherme Frederico Bernardo Lenz e Silva, pela elucidação do mecanismo de destruição de amostras dentro das cápsulas de quartzo a 1350°C (e por lembrar que sempre se deve consultar o Diagrama de Ellingham antes de se colocarem óxidos e metais juntos em alta temperatura);
- Ao Arthur Seiji Nishikawa, pela inestimável ajuda nas atividades experimentais depois que meu tempo se tornou extremamente exíguo pelo fato de voltar à indústria;
- À Maxirate, pela realização das cementações a 0,7%C nas amostras;
- Ao MSc. Luis Fernando Maffei Martins, então Gerente de Engenharia, Qualidade e Tecnologia da Mangels Industrial S.A., pela abertura na negociação de horários e de uso de recursos para a execução dos trabalhos a partir de maio de 2010.
- À Dra. Zebhour Panossian, pela gentilíssima permissão para uso do MEV-FEG do departamento de Corrosão do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo;
- À Dra. Célia Aparecida Lino dos Santos, pelo auxílio na marcação de horários e utilização do MEV-FEG

- Ao Sr. Antonio Carlos Joaquim, pelo valioso auxílio na operação do MEV-FEG;
- Ao Sr. José Veríssimo da Silva, pelo grande auxílio na utilização do MEV-FEG.
- À equipe da Biblioteca do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, Sra. Clélia L. L. Meguerditchian e Sr. Gilberto Martins, pela ajuda na revisão da listagem de referências e na obtenção de referências não disponíveis no acervo da Biblioteca do PMT.
- À minha esposa Carolina, pela compreensão e desprendimento de, durante a elaboração deste trabalho, abdicar de parte considerável do meu tempo que deveria ser dedicado a ela, e pelo apoio oferecido ininterruptamente, inclusive assistindo com inesgotável paciência ao exame de qualificação e à defesa.

RESUMO

No presente trabalho, foram estudados os aspectos morfológicos da decomposição da austenita em função da variação dos teores de níquel e carbono. Para a realização deste estudo, foi preparado um par de difusão composto de ligas Fe-5%Ni e Fe-10%Ni. O par foi feito por co-laminação a quente, e amostras deste par foram carburadas até teores de carbono de 0,1%, 0,3%, 0,5%C e 0,7%C. As amostras foram austenitizadas a 900°C por 20 minutos e tratadas isotermicamente por 10 minutos a temperaturas entre 400°C e 500°C por 10 minutos. Nas ligas hipoeutetóides, os produtos de decomposição da austenita predominantes são perlita degenerada, bainita inferior e ferrita degenerada. A perlita degenerada foi observada nas amostras tratadas a 500°C, nas regiões de baixo níquel, juntamente com a bainita superior. À medida em que se avança para regiões de mais alto níquel, a formação de perlita degenerada cessa, sendo a bainita o único produto de decomposição. A bainita dá então lugar à formação de ferrita degenerada, isenta de carbonetos, em regiões de teor de níquel próximo de 7%. Nas amostras tratadas a 400°C, o principal produto de decomposição da austenita é a bainita inferior, cuja escala se torna progressivamente mais grosseira com o aumento do teor de níquel. Foi observado um produto de decomposição eutetóide que pode ser caracterizado como bainita nodular, mas que só ocorre em estágios avançados da reação de decomposição da austenita. Análises de difração de elétrons retroespalhados revelam que a ferrita degenerada é composta de múltiplas partículas de ferrita, que têm entre si uma diferença de orientação cristalográfica de até 8°. Nas ligas hipereutetóides, os produtos de decomposição da austenita são perlita e bainita inversa. Com a diminuição da temperatura de tratamento, nota-se uma diminuição na formação de perlita, sendo esta totalmente suprimida a 400°C. Em todas as amostras tratadas, a decomposição da austenita não foi completa após 10 minutos de tratamento térmico, independente da temperatura de tratamento.

Palavras-chave: Aço, Aço Níquel, Transformação de fase, Tratamento Térmico

ABSTRACT

In the present work, the morphological aspects of austenite decomposition were studied as related to Ni and C. To perform this study, a diffusion couple composed of Fe-5%Ni and Fe-10%Ni was produced. The couples were produced by hot co-rolling, and carburized to carbon contents of 0.1%C, 0.3%C, 0.5%C and 0.8%C. The samples were solution treated in the austenitic range at 900°C for 20 minutes, and held isothermally at temperatures between 400°C and 500°C for 10 minutes. In the hypoeutectoid alloys, the austenite decomposition products are degenerate pearlite, bainite (upper and lower), and degenerate ferrite. Degenerate pearlite was observed in the samples treated at 500°C and 450°C, and only in the low-nickel regions, along with upper bainite. With increasing nickel content, the formation of degenerate pearlite ceases, and bainite is the only decomposition product. Bainite is then replaced by degenerate ferrite, free of carbides, at nickel contents close to 7%. In the samples treated at 400°C, the main decomposition product is lower bainite, with a progressively coarser scale as the nickel content rises. A nodular decomposition product was observed, which can be identified as nodular bainite, occurring only at advanced stages of reaction in samples treated at 400°C. Electron backscatter diffraction analyses reveal that degenerate ferrite is characteristically composed of multiple ferrite particles, containing a crystallographic misorientation of up to 8°. In hypereutectoid alloys, the decomposition products are pearlite and inverse bainite. As the treatment temperature is diminished, a decrease in the amount of pearlite formed is observed, and pearlite is completely suppressed at 400°C. In all samples treated, the reaction was incomplete after 10 minutes, regardless of the temperature of isothermal hold.

Keywords: Steel, Nickel Steel, Phase Transformations, Heat Treatment.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura do meteorito ferroso Elbogen. A figura original é uma reprodução tipográfica direta da superfície atacada quimicamente, feita por Carl von Schreibers em 1813. Extraída da ref. (2)	2
Figura 2 - Estrutura de Widmanstätten relatada por Arnold e McWilliam [3]	2
Figura 3 - Estrutura de Widmanstätten observada em aço inoxidável dúplex UNS 31803, solubilizado a 1350°C e resfriado ao ar; Ataque: reagente de Beraha (Solução aquosa de HCl 20% + 1g de K ₂ S ₂ O ₅ por litro de solução), obtida pelo autor e não publicada anteriormente.....	3
Figura 4 – Diagrama dos produtos obtidos por têmpera dos aços a partir de diversas faixas de temperatura. Extraído de [4].	4
Figura 5 – Classificação morfológica de Dubé e Aaronson; a) alotriomorfos de contornos de grão; b) agulhas ou placas (1 – primárias; 2 – secundárias; c) dentes de serra; d) idiomorfos; e) partículas alongadas intragranulares; f) estrutura maciça	8
Figura 6 – Adaptação para 3 dimensões da classificação morfológica de Dubé e Aaronson, conforme proposto por Kral e Spanos; a) agulhas primárias; b) placas secundárias; c) placas/ripas secundárias; d) dente de serra secundário; e) alotriomorfos	10
Figura 7 – três possibilidades para nucleação simpática de partículas alongadas (extraída de Aaronson e Wells [24]).	11
Figura 8- Correspondência entre um plano 110 no sistema CCC (círculos abertos) e 0001 no sistema HC ou 111 no sistema CFC (círculos fechados). Uma rotação de 5,26° da rede HC/CFC em torno da normal à figura, no átomo “central”, faz as diagonais coincidirem, gerando uma linha invariante.....	19
Figura 9 – Representação da deformação de transformação (a) e rotação de corpo rígido (b) na transformação de um círculo para uma elipse (extraído de Dahmen [30]). OB, em (b), é uma linha invariante.	19
Figura 10 – Mecanismo da placa coletora	26
Figura 11 – Vértice rico em ferro em um diagrama Fe-C-M; extraído da referência 67.....	34
Figura 12 – seqüência de preparação das barras para processamento dos pares de difusão: a) pedaços retirados das barras; b) lateral da barra, contendo trincas causadas pelo forjamento a quente; c) detalhes das trincas de forjamento; d) detalhe da carepa profunda; e) barra fresada, ao lado das laterais removidas; barras fresadas e prontas para o procedimento industrial de composição do par de difusão	50
Figura 13 – Seqüência de preparação do par de difusão a partir das duas chapas usinadas	52
Figura 14 - Par de difusão co-laminado a quente	53
Figura 15 - retirada de amostras do par co-laminado para tratamento de difusão: a) par co-laminado; b) primeira extração de material do par de difusão; c) extração do par de difusão pronto para o tratamento a 1350°C; d) par extraído e pronto para tratamento térmico, e indicação como esse será laminado após a formação do gradiente.	53
Figura 16 – Teste de estanqueidade de ampola por meio de imersão em água tingida de vermelho.....	54
Figura 17 – Microestrutura da região de interface do par de difusão; ataque: Nital 3%	55
Figura 18 – Mapeamento de orientações da região de interface do par de difusão	55
Figura 19 – a) Diagrama binário Fe-C, de 0 a 7% de carbono; b-c) diagramas Fe-C para sistemas contendo: b) 3%Ni; c) 5%Ni; d) 10%Ni.	58
Figura 20 – a) Diagrama de fase binário Fe-C ; b-e) Diagrama: Fe-C para um sistema contendo: b) 3% de níquel; c) 4% de níquel; d) 5% de níquel; f) 10% de níquel.....	59
Figura 21 - a) diagrama Fe-C, entre 0 e 0,1% C ; b) diagrama Fe-C, entre 0 e 0,1% C para um sistema contendo 2,5%Ni. O campo de ferrita é significativamente reduzido com a adição de níquel; c) diagrama Fe-C, entre 0 e 0,1% C para um sistema contendo 5%Ni, o campo monofásico de ferrita está muito próximo do eixo, e não é visível mesmo com um fundo de escala de 0,1%C.	60

Figura 22 – Diagramas Fe-Ni para teores fixos de carbono: a) 0,1%C; b) 0,3 %C; c) 0,5%C; d) 08%C ; A faixa azul representa o par de difusão utilizado neste trabalho.....	61
Figura 23 - Variação de Ms em função do teor de carbono em ligas Fe-C-Ni, para diferentes teores de níquel.	62
Figura 24 – Diagramas Fe-C, contendo a projeção de Ms calculada pela fórmula de Andrews: a) 5%Ni; b) 6%Ni c) 7%Ni d) 8%Ni.....	63
Figura 25 – Diagramas Fe-Ni, contendo a projeção de Ms calculada pela fórmula de Andrews: a) 0,1%C; b) 0,5%.....	64
Figura 26 - Representação esquemática dos tratamentos térmicos a que os pares carburados foram submetidos – a) tratamentos sem patamar intercrítico; b)).....	66
Figura 27 - Diagrama de equilíbrio Fe-Ni para 0,1%C.....	68
Figura 28 - Frações molares de ferrita, austenita e cementita às temperaturas de tratamento.....	69
Figura 29 - Porcentagem da reação de decomposição da austenita na região de 5%Ni do par com 0,1%C em função do tempo.	70
Figura 30 – Vista geral do gradiente de teor de níquel no par de difusão com 0,1%C tratado a 500°C por 10 minutos	71
Figura 31 – Regiões de 10%Ni do par de difusão. As setas indicam precipitação de ferrita: a) alotriomorfa; b) alongada.....	72
Figura 32 - Ferrita proeutetóide (indicada pela seta preta) formada na região de baixo níquel do par de difusão com 0,1%C submetido a tratamento intercrítico a 660°C seguido de tratamento a 500°C por 10 minutos. Nota-se uma interface bem delineada com as regiões adjacentes, indicando que estas não se originaram da partícula indicada.	73
Figura 33 - Ferrita proeutetóide (indicada pela seta preta) formada na região de baixo níquel do par de difusão com 0,1%C submetido a tratamento intercrítico a 660°C seguido de tratamento a 500°C por 10 minutos. A ausência de uma interface definida com a bainita adjacente é indicativa de que esta evoluiu a partir da ferrita proeutetóide.....	73
Figura 34 - Regiões de alto níquel do par de difusão tratado a 660°C por 1 minuto seguido de tratamento a 500°C por 10 minutos: a) região de 7%Ni; b) região de 8%Ni; Eventuais partículas de ferrita formadas no contorno de grão não podem ser inequivocamente identificadas como ferrita proeutetóide	74
Figura 35 - Região de baixo níquel do par de difusão com 0,1%C tratado a 400°C por 10 minutos. Assim como se observou a 500°C, os constituintes presentes são bainita superior e um aglomerado que parece perlita fina observado ao microscópio óptico.	75
Figura 36 - Região de alto níquel da amostra com 0,1%C tratada a 450°C por 10 minutos.....	75
Figura 37 - Partículas alongadas e blocos ferríticos formados na região de alto níquel do par de difusão tratado a 450°C por 10 minutos.....	75
Figura 38 - Visão geral do gradiente de Ni na amostra com 0,1%C tratada a 400°C	77
Figura 39 - Aspectos da amostra de 0,1%C tratada a 400°C por 10 minutos. a) região de 5%Ni. B) meio do gradiente (aprox. 7,5%Ni); c) região de 10%Ni. O único produto de decomposição é a bainita, com pequenas mudanças de escala em função do teor de níquel.	78
Figura 40 - Diagrama Fe-Ni para 0,3%C	79
Figura 41 - Frações molares de ferrita, cementita e austenita às temperaturas de tratamento.....	79
Figura 42 - Porcentagem da reação de decomposição da austenita na região de 5%Ni do par com 0,3%C em função do tempo	80
Figura 43 – Vista geral da amostra com 0,3%C, tratada isotermicamente a 500°C por 10 minutos	82
Figura 44 – Região contendo 5%Ni no par com 0,3%C tratado por 660°C por um minuto seguido de tratamento a 500°C por 10 minutos. Podem-se notar regiões esparsas de ferrita proeutetóide.....	83
Figura 45 - Região contendo 7%Ni no par com 0,3%C tratado por 660°C por um minuto seguido de tratamento a 500°C por 10 minutos. Eventuais partículas de ferrita delineando antigos contornos de grão não podem ser inequivocamente identificadas como proeutetóide.	83

Figura 46 - Visão geral da amostra com 0,3%C tratada a 450°C por 10 minutos	84
Figura 47 - Amostra de 0,3%C tratada a 450°C por 10 minutos: a) região de 5%Ni, contendo bainita e um produto semelhante à perlita fina; b) blocos de ferrita na região com cerca de 7-7,5%Ni, c) placas de ferrita isentas de carboneto na região de alto níquel.	85
Figura 48 - Visão geral da amostra com 0,3%C, tratada a 400°C por 10 minutos	87
Figura 49 – Região de baixo níquel do par de difusão tratado isotermicamente a 400°C por 10 minutos.	88
Figura 50 – Região de baixo níquel do par de difusão. Podem-se observar contornos demarcando os encontros de frentes de reação.	88
Figura 51 - Região de alto níquel. Em comparação com a Figura 48, é possível notar diminuição da quantidade de carbonetos na ferrita bainítica. Notam-se também formações de placas paralelas de ferrita mas, ao contrário do que se observou na amostra tratada a 500°C, povoadas de carbonetos.	88
Figura 52 - Diagrama de equilíbrio Fe-Ni para 0,5%C. A região azul indica o par de difusão. Nota-se que há uma estreita faixa de temperaturas na qual existem ferrita proeutetóide e cementita proeutetóide.	89
Figura 53 - Frações molares de equilíbrio de ferrita, austenita e cementita ao longo do par de difusão para 0,5%C	90
Figura 54 - Progresso da decomposição da austenita na região com 5%Ni da amostra de 0,5%C em função do tempo.	91
Figura 55 – Gradiente de Ni da amostra com 0,5%C tratada a 500°C por 10 minutos	92
Figura 56 - Gradiente de Ni na amostra com 0,5%C tratada a 450°C por 10 min.	94
Figura 57 - Gradiente da amostra com 0,5%C tratada a 400°C por 10 minutos	95
Figura 58 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra com 0,5%C tratada a 400°C - a) região de baixo níquel - notam-se extensas formações de cementita na forma de placas e regiões com dispersão de carbonetos; b) região de alto níquel – Nota-se uma formação que parece ser um filme de cementita de contorno de onde saem as colônias de produtos de decomposição eutetóide.	96
Figura 59 - Diagrama de equilíbrio Fe-Ni para 0,7%C. A região azul corresponde ao par de difusão	96
Figura 60 - Frações molares de equilíbrio de Ferrita, austenita e cementita em função do teor de níquel para as 3 temperaturas de tratamento térmico utilizadas neste trabalho	97
Figura 61 - Progresso da reação de decomposição da austenita na região de 5%Ni do par de difusão com 0,7%C	98
Figura 62 – Região de transição microestrutural da amostra tratada a 500°C.	99
Figura 63 – Estrutura predominantemente perlítica com regiões de bainita inversa, observada na região com 5%Ni	100
Figura 64 – Colônias de bainita inversa em meio à estrutura predominantemente perlítica.	100
Figura 65 – visão geral do gradiente na amostra tratada ao 450°C.	101
Figura 66 - Bainita inversa e uma estrutura que aparenta ser perlita fina, formada na região do par de difusão com 5%Ni.	103
Figura 67 – Perlita degenerada formada em regiões de baixo níquel do par de difusão. Nota-se grande fragmentação das lamelas de perlita, vizinha a regiões em que a perlita parece ter a morfologia clássica.	104
Figura 68 – Região de alto níquel do par de difusão (cerca de 8%Ni). O produto de decomposição da austenita é predominantemente a bainita inversa.	104
Figura 69 – Região de alto níquel (cerca de 9%Ni) do par de difusão, em que o corre predominantemente a formação de bainita inversa. A região destacada pela elipse apresenta uma partícula de ferrita marcadamente não alongada.	104
Figura 70 – Regiões em que ocorre a decomposição eutetóide da austenita; Em (a), é possível ver a formação de cementita no contorno de grão austenítico, seguida da formação de ferrita possibilitada pelo empobrecimento da matriz em carbono. Em (b), nota-se a cementita de contorno de grão e a evolução da cementita formando aglomerados de ferrita e carbonetos nos dois lados do contorno.	105
Figura 71 – Produtos aciculares de decomposição da austenita na amostra tratada a 450°C.	105

Figura 72 – Diferenças de morfologia e distribuição da cementita na decomposição eutetóide a 450°C	105
Figura 73 – Vista geral do par de difusão tratado a 400°C por 10 minutos	108
Figura 74 - Região de 10%Ni do par de difusão com 0,7%C tratado a 400°C por 10 minutos. A estrutura é composta de martensita maclada do tipo borboleta	109
Figura 75 - Morfologias da martensita formada nas regiões de alto níquel – a) 0,1%C; b) 0,3%C; c) 0,5%; d) 0,7%Ni	109
Figura 76 - Ferrita alotriomorfa formada na região com 5%Ni do par de difusão com 0,1%C tratado a 500°C por 10 minutos.	110
Figura 77 - Ferrita acicular ou placóide desenvolvendo-se a partir de partículas do contorno de grão.....	111
Figura 78 – partículas formadas nos contornos de grão austeníticos; setas pretas: alotriomorfos; seta vermelha: partículas alongadas.....	111
Figura 79 - Região do par de difusão com 0,1%C tratado a 500°C por 10 minutos contendo ferrita de morfologia alongada e grandes blocos de ferrita isenta de carbonetos	111
Figura 80 - Bainita inferior formada na amostra com 0,1%C tratada a 400°C por 10 minutos	113
Figura 81 - Amostra com 0,3%C tratada a 400°C - a) bainita inferior formada na área de baixo níquel; b) bainita formada na área de cerca de 6,5%Ni, com distribuição mais esparsa dos carbonetos	113
Figura 82 - Bainita superior formada na amostra com 0,3%C tratada a 500°C por 10 minutos.....	113
Figura 83 - Bainita formada na amostra de 0,1%C tratada por 10 minutos a 400°C. a) região com 5%Ni; b) região com cerca de 7,8%Ni. Nota-se uma mudança na escala e povoamento dos carbonetos com o aumento do teor de níquel.	114
Figura 84 – blocos de ferrita isenta de carbonetos.....	115
Figura 85 – Formação de ferrita degenerada isenta de carbonetos	116
Figura 86 – Formação caracterizada por placas de ferrita, isenta de carbonetos; a) vista geral; b) As linhas vermelhas indicam a posição de um provável antigo contorno de macla, no qual se deu a nucleação destas partículas. As setas pretas indicam partículas nucleadas no contorno.....	117
Figura 87 – Mesma estrutura mostrada na Figura 84 após novo polimento (alguns micrometros abaixo do plano de polimento anterior). A morfologia é marcadamente similar àquela descrita por Aaronson [11], mostrada na Figura 86.....	117
Figura 88 – Formação de placas degeneradas de ferrita em aço com 0,18%C, transformado a 550°C. O resultado é de Modin (<i>Jernkontorets Annaler</i> , vol. 42, pag. 371, 1958) apud Aaronson [11].	118
Figura 89 – Região com cerca de 9%Ni do par de difusão de 0,3%C tratado a 500°C. É possível observar partículas formadas no contorno de grão austenítico. A partícula destacada pela seta preta apresenta uma seção que acompanha o contorno (como um filme de contorno de grão) e um crescimento para dentro do grão austenítico na forma de ferrita de Widmanstätten. A região destacada pelo retângulo é uma formação de ferrita degenerada.....	118
Figura 90 – Regiões de alto níquel do par de difusão com 0,3%C tratado a 500°C por 10 minutos. Nota-se a ocorrência de placas esparsas de ferrita, sem conexão aparente entre elas. É provável que haja conexões fora do plano de polimento.....	118
Figura 91 – Mecanismo de formação de colônias de ferrita degenerada (segundo Aaronson [11]).....	119
Figura 92 – Análise por EBSD de uma região onde houve formação de ferrita degenerada na amostra com 0,3%C. a) imagem de MEV da região de interesse; b) mapeamento de orientações sobreposto às imagem de MEV; c) mapeamento de orientações aliado ao mapa de qualidade de imagem da análise de EBSD.	120
Figura 93 - Colônia de ferrita degenerada formada na amostra com 0,3%C tratada a 500°C por 10 minutos ...	121
Figura 94 – Análise por EBSD da região mostrada na Figura 91. a) mapa de fases, indicando que não há austenita nas adjacências da ferrita; b) mapeamento de orientações.....	121
Figura 95 - Ferrita degenerada formada na amostra com 0,5%C tratada a 500°C por 10 minutos	122
Figura 96 - a) região de ferrita degenerada formada na amostra com 0,5%C tratada a 500°C por 10 minutos; b)sobreposição do mapeamento de orientações à imagem de MEV; c) mapa de fases da região analisada	

(vermelho: ferrita; amarelo: austenita), mostrando filmes de austenita nas adjacências da ferrita; d) mapa de orientações da região de interesse.	123
Figura 97 – Região de 5%Ni do par de difusão com 0,3%C tratado a 500°C por 10 minutos. A estrutura é composta de bainita superior e um aglomerado com aspecto de perlita fina.	125
Figura 98 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura mostrando regiões de bainita superior, perlita e perlita degenerada; a) vista geral; b) aumento da região destacada em (a). A mudança de direção das partículas de carboneto é indicativa de que, nesta região, a cementita pode ter sido a fase a liderar a decomposição da austenita.	126
Figura 99 – Encontro de frentes de reação de colônias de produtos de decomposição eutetóide de diferentes naturezas.	126
Figura 100 - a) região de perlita degenerada formada na amostra com 0,3%C tratada a 500°C por 10 minutos; a seta indica fronteiras entre “blocos”, marcadas pela formação de cementita; b) sobreposição do mapa de orientações à imagem de MEV; c) mapa de orientações da região de interesse. Pode-se notar que “blocos” de perlita degenerada, separados por filmes de cementita, apresentam orientações marcadamente distintas.	127
Figura 101 - Perlita degenerada formada nas amostras tratadas a 500°C: a) 0,3%C; b) 0,5%C; c) 0,7%C. Nota-se que a densidade de carbonetos é substancialmente aumentada com o aumento do teor de carbono.	128
Figura 102 - Região de baixo níquel em que se observam partículas de ferrita proeutetóide das quais evoluíram colônias de perlita degenerada (A) e bainita (B).	129
Figura 103 - Micrografias de maior aumento das regiões A (a) e B (b) indicadas na Figura 102.	130
Figura 104 - Mapeamento de orientação da região mostrada na Figura 103-b.	130
Figura 105 - Diferença de orientação medida entre a ferrita proeutetóide e a bainita; a) Mapeamento de orientações indicando a linha ao longo da qual foram realizadas as medidas; b) Diferença de orientação acumulada a partir do primeiro ponto da linha.	131
Figura 106 - Mapeamento de orientação da região A mostrada na Figura 102.	132
Figura 107 - Linhas ao longo das quais foi feita a análise de orientação da transição de ferrita proeutetóide para perlita degenerada; As setas horizontais brancas indicam o sentido da medida; a) O retângulo A é o local onde se dá a transição entre a ferrita proeutetóide e a perlita degenerada; b) o ponto B é onde se dá a transição da ferrita proeutetóide para a perlita degenerada; o ponto C é uma interface entre subunidades da perlita degenerada.	132
Figura 108 - Diferenças de orientação ao longo das linhas mostradas na Figura 107. a) Na região analisada na a, não há um ponto marcado de transição entre a ferrita proeutetóide e a perlita degenerada, mas uma transição suave de orientação, variando de 0,423° a 0,959°. B) O ponto de transição foi identificado com uma diferença de orientação de 0,694°. A subunidade de perlita degenerada adjacente apresenta diferença de orientação significativamente maior com relação à ferrita proeutetóide.	133
Figura 109 – Transição entre produtos de decomposição eutetóide no tratamento realizado a 400°C. Antes da região onde a reação não se completou e ocorre a formação de martensita, há um produto de decomposição de morfologia marcadamente diferente da bainita inferior observada nas regiões de baixo níquel.	135
Figura 110 – Estrutura composta de bainita inferior e agregados eutetóides nodulares.	135
Figura 111 – Estrutura composta de bainita inferior e aglomerados eutetóides nodulares (indicados pelas setas).	135
Figura 112 – Interface entre a colônia de bainita inferior e o aglomerado nodular. Essa formação constitui evidência de que o aglomerado nodular se forma após decorrida certa porcentagem da formação de bainita. Esta região corresponde a um teor de níquel de 6,39%.	136
Figura 113 – a) região em que se observa formação de bainita nodular; b) sobreposição do mapeamento de orientações por EBSD à imagem mostrada em (a); c) mapeamento de orientações cristalográficas.	138
Figura 114 – Estrutura composta de bainita, aglomerado eutetóide nodular e martensita, formada na têmpera em água. As setas pretas indicam a direção de avanço da interface do aglomerado nodular com a austenita não transformada (convertida em martensita).	139

Figura 115 – Esquema da sequência de transformação, dando origem à microestrutura composta de bainita, aglomerados nodulares e martensita. Para melhorar a clareza e compreensão do desenho, a bainita formada nos outros contornos de grão não foi desenhada.....	139
Figura 116 – Região de baixo níquel do par de difusão transformado isotermicamente a 400°C por 10 minutos.	142
Figura 117 – região de alto níquel do par de difusão transformado isotermicamente a 400°C por 10 minutos. As colônias eutetóides estão bastante esparsas.	142
Figura 118 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura de colônias eutetóides na região de baixo níquel do par de difusão	143
Figura 119 – Vista ampliada das colônias mostradas na Figura 117.	143
Figura 120 – Colônia eutetóide (bainita inversa) formada na região com cerca de 8%Ni	143
Figura 121 – Detalhe da colônia destacada na Figura 119.	144
Figura 122 - modelo de desenvolvimento da bainita inversa. extraído da referência [121]. A estrutura mostrada na Figura 121 apresenta marcante similaridade com a representação do estágio mais avançado da formação da bainita inversa.....	144
Figura 123 – Colônia eutetóide formada próxima àquela mostrada na Figura 119.	144
Figura 124 – Ampliação da Figura 122. As setas indicam partículas de cementita crescendo para dentro da austenita que não estava transformada a 400°C, indicando ser a cementita a fase em avanço.	145
Figura 125 – Produto acicular de decomposição da austenita na amostra com 0,5%C tratada a 400°C por 10 minutos. A distribuição dos carbonetos é similar à apresentada no esquema da figura 125.	146
Figura 126 - Partículas de cementita avançando para dentro da austenita não transformada (martensítica após interrupção do tratamento térmico) na amostra com 0,5%C tratada a 400°C por 10 minutos.	146
Figura 127 – Representação esquemática da diferença de morfologia entre a bainita inversa, formada em aços hipereutetóides, e a bainita superior formada em aços hipoeutetóides.	147
Figura 128- a) Bainita superior formada na amostra com 0,3%C austemperada a 500°C; b) Bainita inversa formada na amostra com 0,7%C austemperada a 500°C	147
Figura 129 - Mapeamento de morfologias obtidas na decomposição da austenita após 10 minutos a 400°C. ...	148
Figura 130 - Mapeamento de morfologias obtidas na decomposição da austenita após 10 minutos a 450°C. ...	149
Figura 131 - Mapeamento de morfologias obtidas na decomposição da austenita após 10 minutos a 500°C. ...	150
Figura 132 - Variação linear em função do tempo durante a austêmpera a) amostra com 5,0%Ni-0,5%C; b) par de difusão com 0,5%C.....	152
Figura 133 - Comparação da variação linear em função do tempo do par de difusão e da amostra contendo 5%Ni; Nota-se que a inflexão na curva cinética do par coincide com a desaceleração e o fim da reação de decomposição da austenita na amostra de 5%Ni.....	152
Figura 134 - Desconvolução das cinéticas das regiões de alto níquel e baixo níquel no par de difusão	153
Figura 135 – Isoterma de 450°C do diagrama Fe-C-Ni indicando o campo de paraequilíbrio α - γ e as composições nas quais se observou uma transição cinética na decomposição da austenita no par de difusão, indicando que o regime cinético que rege a reação possivelmente não é o paraequilíbrio.....	154

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Relações de orientação encontradas em reações CCC-CFC e na formação de cementita	14
Tabela 2 – Composição química das ligas utilizadas na confecção dos pares de difusão.....	49
Tabela 3 – Tratamentos térmicos realizados	65

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

CCC	Cúbica de Corpo Centrado
CFC	Cúbica de Faces Centradas
EBSD	<i>Electron Back-Scattered Diffraction</i> – Difração de Elétrons Retroesplhados
YKS	Relação de orientação de Young-Kurdjumov-Sachs
N-W	Relação de orientação de Nishiyama-Wassermann
α	Fase alfa (genérica) ou ferrita (especificamente nos aços)
β	Fase beta (genérica)
γ	Fase gama (genérica) ou austenita (especificamente nos aços)
Fe_3C	Cementita
$\{h\ k\ l\}$	Plano cristalográfico da família com os índices de Miller h, k e l
$(h\ k\ l)$	Plano cristalográfico de índices de Miller h, k e l
$\langle u\ v\ w \rangle$	Família de direções cristalográficas com os índices de Miller u, v e w
$[u\ v\ w]$	Direção cristalográfica com os índices de Miller u, v e w
ϕ_1	Primeira rotação de Euler para transformação de reticulados cristalinos (rotação do reticulado original em torno do seu eixo z)
Φ	Segunda rotação de Euler para transformação de reticulados cristalinos (rotação do reticulado ao qual se aplicou a rotação anterior, em torno do seu novo eixo y)
ϕ_2	Terceira rotação de Euler para transformação de reticulados cristalinos (rotação do reticulado ao qual se aplicou a rotação anterior em torno do seu novo eixo z)
M_s	Temperatura de início da reação martensítica

SUMÁRIO

1. Introdução	1
2. Objetivos	6
3. Revisão da Literatura	7
3.1 Aspectos morfológicos das transformações de fases	7
3.2 Nucleação simpática	10
3.3 Aspectos cristalográficos das transformações de fases	12
3.4 Papel das interfaces na difusão	23
3.5 Crescimento difusional de precipitados	26
3.6 Interfaces de baixa energia	28
3.7 Degraus estruturais e de crescimento	30
3.8 Considerações sobre cinética: equilíbrio local e paraequilíbrio	32
3.9 Formação de partículas alongadas	36
3.10 Mecanismo de formação de produtos não lamelares em ligas ferrosas – a controvérsia quanto ao mecanismo de formação da bainita	37
3.11 Abordagem difusional	40
3.12 Abordagem deslocativa	41
3.13 Formação intragranular de ferrita alongada	45
3.14 Escala das partículas de Widmanstätten	46
4. Materiais e Métodos	49
4.1 Produção dos pares de difusão	49
4.2 Carburação das amostras	56
4.3 Termodinâmica do sistema Fe-C-Ni – diagramas de equilíbrio e temperaturas Ms.	56
4.4 Tratamentos térmicos	64
4.5 Dilatometria	66
4.6 Análise da microestrutura dos corpos de prova	67
5. Resultados e discussão	68
5.1 Visão geral dos pares de difusão	68
5.1.1 Pares de difusão com 0,1%C	68
5.1.1.1 Cinética de decomposição da região com 5%Ni	69
5.1.1.2 Austenitização a 900°C, tratamento isotérmico a 500°C por 10 minutos	70
5.1.1.3 Austenitização a 900°C, tratamento isotérmico a 660°C por 1 minuto seguido de tratamento a 500°C por 10 minutos	72
5.1.1.4 Austenitização a 900°C, tratamento isotérmico a 450°C por 10 minutos	74
5.1.1.5 Austenitização a 900°C, tratamento isotérmico a 400°C por 10 minutos	76

5.1.2 Pares de difusão com 0,3% C.....	76
5.1.2.1 Cinética de decomposição da região com 5%Ni.....	80
5.1.2.2 Austenitização a 900°C, tratamento isotérmico a 500°C por 10 minutos.....	80
5.1.2.3 Austenitização a 900°C, tratamento isotérmico a 660°C por 1 minuto seguido de tratamento a 500°C por 10 minutos	81
5.1.2.4 Austenitização a 900°C, tratamento isotérmico a 450°C por 10 minutos.....	83
5.1.2.5 Austenitização a 900°C, tratamento isotérmico a 400°C por 10 minutos.....	85
5.1.3 Pares de difusão com 0,5%C.....	89
5.1.3.1 Cinética de decomposição da região com 5%Ni.....	90
5.1.3.2 Austenitização a 900°C, tratamento isotérmico a 500°C por 10 minutos.....	91
5.1.3.3 Austenitização a 900°C, tratamento isotérmico a 450°C por 10 minutos.....	93
5.1.3.4 Austenitização a 900°C, tratamento isotérmico a 400°C por 10 minutos.....	93
5.1.4 Pares de difusão com 0,7%C.....	96
5.1.4.1 Cinética da decomposição da austenita na região de 5%Ni.....	97
5.1.4.2 Austenitização a 900°C, tratamento isotérmico a 500°C por 10 minutos.....	98
5.1.4.3 Austenitização a 900°C, tratamento isotérmico a 450°C por 10 minutos.....	100
5.1.4.4 Austenitização a 900°C, tratamento isotérmico a 400°C por 10 minutos.....	106
5.1.5 Considerações sobre a visão geral dos pares de difusão.....	106
5.2 Morfologias da decomposição eutetóide	110
5.2.1 Ferrita alotríomórfica e de Widmanstätten	110
5.2.2 Bainita inferior e bainita superior.....	112
5.2.3 Ferrita Degenerada	114
5.2.4 Perlita degenerada.....	123
5.2.5 Formação da Bainita superior e da perlita degenerada a partir da ferrita proeutetóide.....	128
5.2.5 Aglomerados eutetóides nodulares.....	133
5.2.4 Bainita Inversa	139
5.3 Mapeamento de estruturas de decomposição eutetóide da austenita.....	147
5.4 Supressão da reação para teores mais altos de níquel.....	151
6. Conclusões	155
7. Referências Bibliográficas.....	157

1. Introdução

A decomposição eutetóide da austenita é provavelmente a transformação de fase em estado sólido mais estudada e com maior gama de aplicações práticas e industriais de que se tem conhecimento. Desde a antiguidade o homem já tinha o conhecimento de que a forma como o aço é submetido a ciclos de aquecimento e resfriamento tem influência marcante no seu desempenho^[1].

Desde meados do século XVIII, meteoritos vêm sendo o foco de diversos estudos. As análises de meteoritos compostos de ferro e níquel revelaram microestruturas que encontram correspondência nas transformações de estado sólido em diversos sistemas metálicos, compostas de partículas alongadas, formando entre si ângulos recorrentes resultantes da cristalografia das fases presentes. Essa estrutura recebeu o nome de um de seus descobridores (e pesquisador que se dedicou ao seu estudo com mais afinco na sua época), Aloïs von Widmanstätten. Ele e seu colaborador Carl von Schreibers realizaram diversas análises desde 1808, mas a publicação destes trabalhos só ocorreu em 1820^[2]. Uma estrutura de Widmanstätten observada em um meteorito é apresentada na Figura 1. A definição deste tipo de estrutura foi ampliada ao longo dos anos para englobar partículas alongadas formadas em diversas situações diferentes. Por exemplo, Sorby apontou a existência de “uma estrutura que pode ser chamada de Widmanstätten em uma escala muito reduzida”. Porém, apesar de manifestações pontuais como as de Sorby, o uso deste termo só se popularizou após seu uso em 1904 em um artigo na revista Nature^[3]. A estrutura mostrada pelos autores é reproduzida na Figura 2. Um exemplo de figuras de Widmanstätten formadas em um aço inoxidável dúplex solubilizado a 1350°C e resfriado ao ar é mostrado na Figura 3. Essa estrutura guarda uma marcante semelhança com aquela mostrada por Arnold e McWilliam em 1904. Assim como na Figura 2 (mas em menor quantidade), é possível notar a presença de placas oblíquas, crescendo preferencialmente em 3 direções diferentes, com ângulos recorrentes entre elas.

Figura 1 - Estrutura do meteorito ferroso Elbogen. A figura original é uma reprodução tipográfica direta da superfície atacada quimicamente, feita por Carl von Schreibers em 1813. Extraída da ref. (2)

Figura 2 - Estrutura de Widmanstätten relatada por Arnold e McWilliam [3]

Figura 3 - Estrutura de Widmanstätten observada em aço inoxidável dúplex UNS 31803, solubilizado a 1350°C e resfriado ao ar; Ataque: reagente de Beraha (Solução aquosa de HCl 20% + 1g de K₂S₂O₅ por litro de solução), obtida pelo autor e não publicada anteriormente.

Desde os trabalhos de Sorby, no século XIX, em que a microestrutura dos aços foi explorada pela primeira vez utilizando métodos que compõem a base da metalografia, as transformações que causam o endurecimento dos aços foram objeto de intenso estudo e elucubrações. Por exemplo, no final do século XIX, um tópico que gerava polêmica era a natureza da martensita. Esse assunto foi objeto de dois extensos artigos de autoria de Albert Sauveur em 1896 e 1926^{[4], [5]} (o segundo era uma reavaliação crítica do que fora dito 30 anos antes), que traziam hipóteses que hoje parecem impossíveis de ter sido formuladas pelas mentes mais brilhantes da metalurgia da época. Uma das teorias mais populares no fim do século XIX era a de que a martensita era uma fase intermediária, que se formava em altas temperaturas nos estágios iniciais da transformação dos aços, e cuja manutenção era garantida por uma velocidade de resfriamento que não permitisse que ela evoluísse para perlita. O conceito de que o endurecimento do aço se dava pela supressão de uma reação que ocorria naturalmente durante o resfriamento lento já era bem conhecido, e se baseava na observação feita por Howe^[6] de recalescência do aço em certos pontos críticos (a temperatura eutetóide) durante seu resfriamento lento, e da supressão deste fenômeno se o resfriamento fosse suficientemente rápido. No entanto, a martensita era vista como um constituinte fascinante e misterioso. Por um tempo, chegou-se a acreditar que a martensita era estável em altas temperaturas, e seria “congelada” pelo resfriamento rápido. Um dos nomes propostos para a martensita poderia ser traduzido como *durita* (*hardenite*), mas este termo foi abandonado por induzir a idéias erradas. Sauveur chegou a montar uma espécie de diagrama de fases dos aços após resfriamento brusco a partir de diversas faixas de temperatura, mostrado na Figura 4.

Figura 4 – Diagrama dos produtos obtidos por têmpera dos aços a partir de diversas faixas de temperatura.
Extraído de [4].

A idéia de que a martensita era uma fase intermediária ainda não havia sido totalmente descartada por Sauveur em 1930. Seu artigo “The Austenite-pearlite Transformation and the Transition Constituents” [7] parece uma última tentativa de adaptar o conceito de que a martensita é uma fase intermediária às teorias em rápido desenvolvimento à época, e que fariam cair por terra algumas das crenças sobre os mecanismos de endurecimento dos aços vigentes na transição do século XIX para o século XX. No entanto, essa idéia já havia sido definitivamente minada por Bain em 1924 [8], e seu recolhimento ao ostracismo seria apenas questão de tempo. O artigo de Sauveur de 1926, porém, mostrou claramente a imensa resistência encontrada pelas idéias apresentadas por Bain em 1924. Sauveur enviou a 29 metalurgistas eminentes da época um questionário acerca da natureza da martensita e de sua formação. Bain respondeu reafirmando suas idéias de 1924. O professor J. O. Arnold (co-autor do artigo da Nature que se referia a estruturas de Widmanstätten em aços recozidos) manteve uma idéia que ele havia formulado antes de 1896, segundo a qual um carboneto de ferro com a mirabolante fórmula química Fe_{24}C seria formado em altas temperaturas em aços eutetóides e retido durante o resfriamento. Outros humildemente responderam que “sinceramente, não sabiam qual era a natureza da martensita”. Este fascinante artigo revela ainda o forte receio que algumas das grandes mentes da época tinham de se comprometer com idéias cuja incorreção poderia ainda ser comprovada (Uma das respostas à questão “por que a martensita é dura?” foi: *“Pode-se também perguntar por que o diamante é muito mais duro do que a grafita...”*, uma verdadeira jóia rara da arte de se esquivar de uma pergunta indesejável).

O trabalho de Davenport e Bain [9], de 1930, assentou as bases para o estudo cinético das transformações envolvidas na decomposição da austenita, com procedimentos experimentais que são usados até hoje, como os tratamentos isotérmicos em banhos de metal ou sal fundido, e os tratamentos interrompidos por têmpera em água para “congelar” a transformação que está sendo estudada. Este artigo também apresentou pela primeira vez as curvas Tempo-Temperatura-Transformação (TTT), que encontram importante aplicação tecnológica até hoje. Além disso, os autores relataram a existência de um “microconstituinte escurecido pelo ataque” (*dark-etching constituent*), que mais tarde foi batizado de Bainita, em homenagem a Bain, e que vem há décadas sendo objeto de intensa polêmica no que tange ao mecanismo de sua formação. Essa longa polêmica, que será tratada no capítulo 3.10, em muito se assemelha às discussões sobre a formação da martensita na virada do século XIX para o século XX, mas contando com uma base teórica e capacidades experimentais muito mais robustas e diversificadas do que aquelas encontradas por Howe, Sauveur, Bain e seus contemporâneos.

2. Objetivos

Os objetivos deste trabalho são:

- Identificar e caracterizar os produtos da decomposição eutetóide da austenita, em função do teor de níquel, do teor de carbono e da temperatura de transformação, analisando sua formação com base nos mecanismos de decomposição eutetóide da austenita descritos na literatura e avaliando evidências que favoreçam um ou outro mecanismo;
- Identificar condições de composição química nas quais ocorre cada produto diferente da decomposição da austenita, avaliando a existência ou não de uma simetria na decomposição eutetóide da austenita em torno do ponto eutetóide
- Caracterizar aspectos cristalográficos envolvidos nas transições morfológicas encontradas, utilizando a técnica de difração de elétrons retroespalhados, usando essas análises para apontar evidências dos mecanismos de formação; Encontrar evidências que indiquem se a formação de produtos alongados a partir da ferrita alotríomorfa se dá por nucleação simpática ou por meio de instabilidades morfológicas na interface.

3. Revisão da Literatura

3.1 Aspectos morfológicos das transformações de fases

A morfologia e distribuição das fases presentes em uma liga influenciam de maneira drástica diversas de suas propriedades.

As morfologias comuns de partículas formadas nos contornos de grão foram classificadas pela primeira vez por Dubé *et al*.^[10], e posteriormente ampliadas por Aaronson^[11]. As principais classes de partículas de contornos de grão são alotriomorfos, placas (ou agulhas – em uma seção plana, não é possível determinar com exatidão a morfologia real de uma partícula alongada), dentes de serra e idiomorfos (partículas aproximadamente equiaxiais). Placas e dentes de serra podem ser primários (quando crescem diretamente do contorno de grão) ou secundários (quando crescem a partir de uma partícula de contorno de grão pré-existente). Partículas secundárias podem ser formadas a partir do crescimento de uma instabilidade morfológica em uma interface plana (ou uma interface com raio de curvatura suficientemente grande para que, matematicamente, a hipótese de interface plana seja uma simplificação razoável), ou pela nucleação de uma nova partícula da fase nova em uma interface entre a matriz e o produto (nucleação simpática). A classificação aumentada por Aaronson também inclui partículas formadas no interior do grão (idiomorfos e partículas alongadas) e uma estrutura “maciça”. A classificação de Dubé e Aaronson é mostrada na Figura 5.

O termo *alotriomorfo* vem do grego e significa, grosso modo, “forma diferente” (assim como alotropia refere-se a estruturas diferentes de um mesmo elemento ou composto), ou “sem semelhança com a estrutura cristalina”. Essas partículas foram assim batizadas por conta de sua morfologia, que contém pouca ou nenhuma relação com os planos de hábito do cristal. A morfologia típica de um alotriomorfo é lenticular, composta de duas calotas aproximadamente esféricas, cada uma em um dos grãos adjacentes. Não é incomum que um dos lados do alotriomorfo seja facetado, enquanto o outro lado apresente o típico aspecto de calota esférica. O termo *idiomorfo*, em contraste com *alotriomorfo*, significa “mesma forma”, ou “semelhante à estrutura cristalina”. Isso se deve ao fato de as partículas idiomorfas, normalmente formadas no interior dos grãos, estarem sujeitas a restrições cristalográficas mais rígidas do que aquelas dos alotriomorfos e, portanto, apresentarem uma forte semelhança com a estrutura do cristal em escala atômica e visível relação com seus planos de hábito.

Figura 5 – Classificação morfológica de Dubé e Aaronson; a) alotriomorfos de contornos de grão; b) agulhas ou placas (1 – primárias; 2 – secundárias; c) dentes de serra; d) idiomorfos; e) partículas alongadas intragranulares; f) estrutura maciça

Apesar de essa classificação aparentemente descrever muito bem as microestruturas normalmente encontradas na maioria das ligas metálicas, ela é baseada em observações feitas em seções planas, e não levam em conta a distribuição ou morfologia tridimensional das fases. Nos últimos anos, muita atenção tem sido dada a análises tridimensionais, a maioria baseada em seções sucessivas, ou seja: observação de sucessiva de planos finamente espaçados, por meio de remoção controlada de material. Nesse campo de trabalho, tem especial destaque o trabalho de Kral e Spanos, e eventuais colaboradores. Kral e Spanos apresentaram estudos da estrutura 3D de cementita proeutetóide por meio de ataques químicos profundos ^[12] e seções sucessivas ^[13]. Kral *et al.* ^[14] revisitaram os resultados de 1962 obtidos por Hillert ^[15], que realizou seções sucessivas de uma colônia de perlita (esses resultados forneceram evidências inequívocas de que cada colônia de perlita é composta por monocristais de ferrita e cementita, e mostraram definitivamente que a idéia de nucleação sucessiva de ferrita e cementita deveria ser descartada) para realizar uma reconstrução da colônia auxiliada por computação gráfica. À época, o Prof. Hillert fez um filme composto de todas as fotos tiradas da mesma colônia. O filme mostrava as sucessivas seções planares da microestrutura, e pessoas com uma capacidade de abstração espacial **muito** acima da média poderiam visualizar a colônia em três dimensões. Essa mesma reconstrução foi refinada em 2006 ^[16], e foi produzida uma animação que simula o crescimento de uma colônia de perlita. Essa “refilmagem” moderna, ao contrário do filme de 1962, não requer nenhuma capacidade de abstração espacial.

Os estudos de Kral e Spanos sobre a formação de cementita revelaram a surpreendente observação de que a cementita formada nos contornos de grão não segue o modelo de partícula alotriomorfa da classificação morfológica de Dubé, aproximada por duas calotas esféricas. Na verdade, foi observada uma estrutura dendrítica, mas sem braços de dendritas crescendo para dentro dos grãos, de modo que o caráter dendrítico é restrito a uma morfologia aproximadamente plana ou bidimensional.

Além disso, a única outra característica morfológica identificada é a presença de placas de Widmanstätten secundárias. Em um estudo posterior ^[14], em que são combinados ataques químicos profundos e seções sucessivas, Kral e Spanos apontam o fato de a cementita nucleada em contornos de macla não apresentar estrutura dendrítica.

Recentemente, a classificação morfológica de Dubé e Aaronson foi estendida para uma classificação tridimensional por Kral e Spanos ^[17]. Neste trabalho, os autores mostram que as morfologias observadas em três dimensões podem ser consideravelmente mais complexas do que a observação de seções planas sugere. Diversas classes do sistema de Dubé correspondem a seções diferentes de uma mesma partícula ou colônia. A classificação morfológica em três dimensões, conforme apresentada por Kral e Spanos, é mostrada na Figura 6. Outros autores fazem menção às diferenças entre as interpretações induzidas por seções transversais e as suas características espaciais reais. Vários estudos, em uma vasta gama de microestruturas, foram recentemente publicados apresentando estudos realizados em três dimensões. Por exemplo, Hackenberg *et al.* ^[18] e Wu e Enomoto ^[19] realizaram estudos de seções sucessivas para estudar a estrutura de ferrita degenerada em três dimensões. Hackenberg *et al.* ^[18]. Mostraram que a estrutura especial da ferrita degenerada é, na verdade, muito mais presa a restrições cristalográficas do que as microestruturas observadas em seções planas sugerem. De acordo com estes autores, a ferrita é disposta em grupos de barras que se ramificam. Wu e Enomoto ^[19] também descrevem a estrutura da ferrita degenerada com sendo composta de subunidades de barras, cada uma com vários micra de comprimento, e 1-2 micra de diâmetro. Um estudo realizado por Wu *et al.* ^[20] também mostra a estrutura espacial da ferrita degenerada, que, de acordo com os autores, é provavelmente causada por interferência e coalescimento extremos de cristais aciculares de ferrita, e pela nucleação sucessiva de novos cristais de ferrita nas superfícies dos cristais pré-existentes. Yokomiso *et al.* ^[21] realizaram um estudo de reconstrução em três dimensões de ferrita intragranular, e relataram que a forma dessas partículas é bem mais irregular do que as imagens obtidas em análises de seções transversais sugere. Eles também chamam a atenção para os fatos de inclusões serem os sítios de nucleação para partículas intragranulares, e de essas partículas serem freqüentemente compostas de diversos cristais diferentes, a maior parte deles em contato com as inclusões. Recentemente, trabalhos de simulação (por exemplo, estudos de solidificação de sólidos policristalinos ^[22] e da transformação de austenita

para ferrita [23]) têm sido cada vez mais feitos com uma abordagem baseada na distribuição espacial em três dimensões. Segundo Militzer *et al* [23], simulações bidimensionais da transformação de austenita para ferrita acabam por prever taxas de transformação maiores do que as reais ou as previstas por simulações tridimensionais, e há também o problema de aspectos morfológicos irrealistas ou enganosos, freqüentemente observados em simulações bidimensionais.

Figura 6 – Adaptação para 3 dimensões da classificação morfológica de Dubé e Aaronson, conforme proposto por Kral e Spanos; a) agulhas primárias; b) placas secundárias; c) placas/ripas secundárias; d) dente de serra secundário; e) alotriomorfos

3.2 Nucleação simpática

Durante uma transformação de fase, é possível que uma fase produto nucleie heterogeneamente na interface entre um cristal recém formado e o cristal pré-existente da matriz. A um evento dessa natureza dá-se o nome de nucleação simpática. Esse evento foi descrito pela primeira vez por Aaronson e Wells [24], em 1956. Aaronson *et al.* [25] fizeram uma revisão do assunto em 1995. Durante a formação de uma fase α a partir de uma fase mãe β , a composição da interface $\alpha:\beta$ é próxima daquela dada pelo diagrama de equilíbrio na fronteira dos campos de $\beta/\alpha+\beta$, $\alpha/\alpha+\beta$, ou sua extrapolação em uma outra região do diagrama (como, por exemplo, a extrapolação da linha *solvus* $\alpha+\gamma$ no campo de $\alpha+\text{Fe}_3\text{C}$ no diagrama Fe-C). Nessa condição, como a interface encontra-se sob equilíbrio local, a força motriz para a nucleação de um novo cristal da fase produto deveria ser próxima de zero, e a taxa de nucleação deveria ser efetivamente nula. Entretanto, nucleação simpática é um evento que ocorre com uma freqüência considerável.

A nucleação simpática, quando envolve produtos alongados, pode ocorrer de três formas: face a face (face-to-face), borda a face (edge-to-face) e borda a borda (edge-to-edge). As três formas de nucleação simpática de produtos alongados são mostradas na Figura 7. Quando se trata de partículas equiaxiais, esta distinção não se aplica, uma vez que essas partículas não têm faces ou bordas distintas como um produto acicular ou laminar. A nucleação simpática borda a borda, especialmente em textos em inglês, não deve ser confundida com a teoria correspondência de arestas de planos atômicos (edge-to-edge matching), que descreve estruturas de interface, apesar de a ocorrência de correspondência de arestas de planos atômicos teoricamente ser possível quando ocorre um evento de nucleação simpática.

1. Face-to-face SN

2. Edge-to-face SN

3. Edge-to-edge SN

Figura 7 – três possibilidades para nucleação simpática de partículas alongadas (extraída de Aaronson e Wells [24]).

A ocorrência de nucleação simpática é uma explicação bastante utilizada para justificar a aparição de partículas aparentemente ramificadas formadas em reações no estado sólido. Foi provado por Dubé e Mehl *apud* Aaronson e Wells [24] que, se uma partícula é formada com uma relação de orientação com a fase matriz, só existe um plano da família envolvida na relação cristalográfica que pode satisfazer a correspondência, tornando a ramificação da partícula cristalograficamente impossível.

A identificação de eventos de nucleação simpática pode ser complicada, e algumas características devem ser realçadas. A presença de um contorno de grão entre duas partículas adjacentes e alinhadas, obviamente, não é condição suficiente para se afirmar que houve um evento de nucleação simpática. Normalmente, a microscopia óptica não provê condições ideais para identificação de contornos entre partículas nucleadas simpaticamente.

A identificação inequívoca de nucleação simpática do tipo borda a face não é uma tarefa fácil, uma vez que partículas nucleadas dessa forma podem guardar uma grande semelhança com partículas que cresceram até ir de encontro a outras partículas previamente existentes durante o crescimento (Kral e Spanos, em seu estudo por seções sucessivas da precipitação de cementita [12], mostraram uma partícula alongada que atravessava um grão inteiro, de tal forma que não era possível determinar qual dos lados da partícula era o seu início).

Normalmente, o uso de seções sucessivas e reconstrução em três dimensões pode fornecer informações que ajudam a elucidar se uma partícula é nucleada simpaticamente ou se sofreu interferência durante o crescimento, apesar de algumas exceções, como a relatada no parêntesis do parágrafo anterior, ainda existirem. Sinais que ajudam na identificação inequívoca de nucleação simpática borda a face são o tamanho de grão da matriz (o tamanho de grão pode ser grande o suficiente para virtualmente eliminar a possibilidade de a partícula observada venha de um contorno próximo, mas que esteja fora do plano de polimento), as dimensões da partículas em si (uma partícula pequena encostada em uma partícula maior apresenta uma possibilidade menor de vir de um sítio de nucleação fora do plano observado do que uma partícula grande encostada em outra partícula grande) e o sítio de nucleação da partícula que serve como substrato (uma partícula intragranular nucleada numa inclusão tem uma possibilidade maior de estar longe de potenciais sítios de nucleação fora do plano de polimento, especialmente se estiver no interior de um grão grande, longe dos contornos interceptados pelo plano observado).

3.3 Aspectos cristalográficos das transformações de fases

Normalmente, para diminuir a energia interfacial do núcleo crítico e favorecer a nucleação, a fase produto tende a se formar com relações de orientação planares com a fase matriz, desde que as duas estruturas cristalinas tenham um certo grau de compatibilidade. Relações de orientação são normalmente descritas por um par de planos paralelos (normalmente planos compactos) entre os dois cristais, e uma direção paralela contida nesses planos (ou seja, perpendicular à normal do plano), na forma:

$$\begin{aligned} (h_1 \ k_1 \ l_1)_{v1} // (h_2 \ k_2 \ l_2)_{v2} \\ [u_1 \ v_1 \ w_1]_{v1} // [u_2 \ v_2 \ w_2]_{v2} \end{aligned}$$

O produto vetorial entre a normal ao plano e a direção conjugada resulta numa segunda direção conjugada, que pode ser utilizada na identificação qualitativa de relações de orientação, por exemplo, em mapas de orientação obtidos por difração de elétrons retroespalhados (electron backscatter diffraction – EBSD).

Em transformações de fases cúbicas de face centrada (CFC) para faces cúbicas de corpo centrado (CCC), cinco relações de orientação são normalmente encontradas: Bain^[8], Young-Kurdjumov-Sachs^[26],^[27], Nishiyama-Wasserman, Greninger-Troiano^[28], e Pitsch. As relações de Greninger-Troiano e Pitsch, até o momento, só foram observadas na formação de martensita, sob condições específicas, e

não são encontradas em transformações de austenita para ferrita ou inversas^[29]. A relação de Bain foi inicialmente proposta para explicar a transformação martensítica. A relação de Nishiyama-Wasserman corresponde a uma rotação de $5,26^\circ$ da relação de YKS em torno de um eixo $\langle 110 \rangle$ na fase CCC. Na verdade, todas as relações de orientação observadas entre fases CCC e CFC são relacionadas entre si por pequenas rotações^[30]. Por exemplo, a relação de Pitsch pode ser obtida a partir de uma rotação da relação de YKS em torno da direção $[111]$.

Uma vez que as estruturas CFC e HC (hexagonal compacta) diferem apenas na seqüência de empilhamento (CFC é composta por um empilhamento ABCABC, e a HC é composta por um empilhamento ABABAB de planos de máxima densidade atômica), relações de orientação análogas podem ser esperadas em transformações CCC→HC.

Quando se considera a formação de cementita, as relações de orientação mais comumente encontradas são, para o par ferrita/cementita, as relações de Pitsch-Petch^[31],^[32] Isaichev e Bagaryatskii. Apesar de algumas tentativas de ligar a ocorrência de relações de orientação específicas com os lados da reação eutetóide durante a formação de perlita, por exemplo, o trabalho de Dipenaar e Honeycombe^[33], foi provado por Mangan e Shiflet^[34], usando análises de EBSD e seções sucessivas, que essa abordagem é errada. Estes autores concluíram que a relação de Pitsch-Petch ocorre quando o “núcleo ativo” (apesar de esse conceito não ser muito bem aceito) da colônia de perlita é a cementita, mesmo em ligas hipoeutetóides – e é neste ponto que o trabalho de Mangan e Shiflet se distancia do trabalho de Dipenaar e Honeycombe^[33]). As relações de orientação observadas entre carbonetos e a ferrita podem, às vezes, ser usadas para extrair conclusões sobre a formação dos carbonetos durante a transformação da austenita para bainita. Utilizando padrões de linhas de Kikuchi obtidos em difração de feixe de elétrons convergente (Convergent beam Kikuchi line diffraction pattern – CBKLDLP), Zhang e Kelly^[35] mediram o que eles chamam de “relações de orientação precisas” na perlita. A principal crítica deles a outras relações de orientação publicadas é que a difração de elétrons em área selecionada tem uma precisão muito baixa, da ordem de $\pm 3^\circ$, ao passo que a análise por CBKLDLP tem uma precisão de $\pm 0,5^\circ$. Sendo assim, a diferenciação inequívoca entre relações de orientação próximas seria impossível. Zhang e Kelly apresentam quatro novas relações de orientação, e apontam que as relações de Pitsch-Petch e de Bagaryatskii não foram identificadas nas suas amostras em momento algum, chegando ao extremo de afirmar que elas “provavelmente não existem”. Na verdade, esses autores têm se destacado recentemente por um tom marcadamente arrogante em seus artigos. Neste trabalho eles afirmam, com base apenas nas suas próprias amostras, que relações que vêm sendo reproduzidas sistematicamente não passam de identificações erradas. As relações de orientação normalmente encontradas entre fases CCC e CFC, e entre ferrita e cementita (incluindo aquelas de existência

contestada por poucos e amplamente aceita por muitos) são listadas na Tabela 1. As quatro “novas relações” descritas por Zhang e Kelly não estão incluídas.

Tabela 1 – Relações de orientação encontradas em reações CCC-CFC e na formação de cementita	
<i>Relações de orientação CCC/CFC</i>	
Bain	$\{001\}_\gamma // \{001\}_\alpha$ $\langle 110 \rangle_\gamma // \langle 100 \rangle_\alpha$
Young-Kurdjumov-Sachs	$\{111\}_\gamma // \{011\}_\alpha$ $\langle 011 \rangle_\gamma // \langle 111 \rangle_\alpha$ $\langle 112 \rangle_\gamma // \langle 112 \rangle_\alpha$
Nishiyama-Wassermann	$\{111\}_\gamma // \{011\}_\alpha$ $\langle 112 \rangle_\gamma // \langle 011 \rangle_\alpha$ $\langle 110 \rangle_\gamma // \langle 100 \rangle_\alpha$
Greninger-Troiano	$(111)_{14FC}$ formando 1º com $(110)_{ccc}$, $\langle 112 \rangle_{14FC}$ formando 2º com $[110]_{ccc}$
Pitsch	$(001)_{14FC} // (101)_{ccc}$, $[110]_{14FC} // [111]_{ccc}$, $[110]_{CFC} // [121]_{ccc}$
<i>Relações de orientação entre ferrita e carbonetos</i>	
Bagaryatskii	$(001)_c // (\bar{1} \bar{1} 2)_f$ $[100]_c // [1 \bar{1} 0]_f$ $[010]_c // [111]_f$
Isaichev	$(101)_c // (11\bar{2})_f$ $[010]_c // [111]_f$
Pitsch-Petsch	$(001)_c // (21\bar{5})_f$ $[100]_c$ formando 2,6° com $[\bar{3} 1 \bar{1}]_f$ $[010]_c$ formando 2,6° com $[131]_f$

Além da notação clássica baseada em planos e direções paralelas, relações de orientação também podem ser descritas de outras maneiras. Elas podem ser descritas em termos de uma rotação em torno de um eixo invariante na transformação (por exemplo, a relação de YKS corresponde a uma rotação de 90° em torno de um eixo $\langle 112 \rangle$), ou em ângulos de Euler [36], de uma forma semelhante àquela utilizada para descrever texturas (a diferença é que, enquanto a descrição de texturas usa o sistema de referência da amostra como ponto de partida, a descrição de relações de orientação usa um dos cristais). Esses ângulos podem ser determinados utilizando-se um procedimento descrito por Davies *et al.* [37].

Suponha dois reticulados cúbicos, descritos por duas bases *A* e *B*. Como as redes propostas são cúbicas, as bases são necessariamente ortonormais. A transformação linear de *A* para *B* pode ser

descrita por 3 rotações, descritas pelos ângulos ϕ_1 , Φ e ϕ_2 . A rotação ϕ_1 é executada em torno do eixo z . A rotação Φ é executada em torno do eixo x' resultante da primeira rotação, e a rotação ϕ_2 é executada em torno do eixo z'' resultante da segunda rotação. Usando esses ângulos, é possível construir a matriz de transformação relativa a cada rotação. As bases A e B , e as bases intermediárias E_1 e E_2 , resultantes das rotações ϕ_1 e Φ , serão estabelecidas para este propósito

A transformação de A para E_1 , assumindo que rotações positivas são no sentido anti-horário, podem ser descritas por:

$$\begin{aligned}\vec{x}' &= (\cos \phi_1) \vec{x} + (\sin \phi_1) \vec{y} \\ \vec{y}' &= (-\sin \phi_1) \vec{x} + (\cos \phi_1) \vec{y} \quad (1) \\ \vec{z}' &= \vec{z}\end{aligned}$$

Portanto, a matriz de transformação de A para E_1 é:

$$A \Rightarrow E_1 = \begin{bmatrix} \cos \phi_1 & -\sin \phi_1 & 0 \\ \sin \phi_1 & \cos \phi_1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (2)$$

A transformação de E_1 para E_2 pode ser determinada de maneira análoga:

$$\begin{aligned}\vec{x}'' &= \vec{x}' \\ \vec{y}'' &= (\cos \Phi) \vec{y}' + (\sin \Phi) \vec{z}' \quad (3), \text{ levando a:} \\ \vec{z}'' &= (-\sin \Phi) \vec{y}' + (\cos \Phi) \vec{z}'\end{aligned}$$

$$E_1 \Rightarrow E_2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \Phi & -\sin \Phi \\ 0 & \sin \Phi & \cos \Phi \end{bmatrix} \quad (4)$$

Finalmente, de E_2 para B , a transformação é:

$$\begin{aligned}\vec{x}''' &= (\cos \phi_1) \vec{x}'' + (\sin \phi_1) \vec{y}'' \\ \vec{y}''' &= (-\sin \phi_1) \vec{x}'' + (\cos \phi_1) \vec{y}'' \quad (5), \text{ que leva a:} \\ \vec{z}''' &= \vec{z}''\end{aligned}$$

$$E_2 \Rightarrow B = \begin{bmatrix} \cos \varphi_2 & -\sin \varphi_2 & 0 \\ \sin \varphi_2 & \cos \varphi_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (6)$$

A matriz geral de mudança de A para B pode ser obtida pela multiplicação das três matrizes de mudança intermediárias:

$$\begin{bmatrix} \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 + \sin \varphi_1 \cos \Phi \sin \varphi_2 & \cos \varphi_1 \sin \varphi_2 - \sin \varphi_1 \cos \Phi \cos \varphi_2 & -\sin \varphi_1 \sin \Phi \\ \sin \varphi_1 \cos \varphi_2 - \cos \varphi_1 \cos \Phi \sin \varphi_2 & \sin \varphi_1 \sin \varphi_2 + \cos \varphi_1 \cos \Phi \cos \varphi_2 & \cos \varphi_1 \sin \Phi \\ \sin \Phi \sin \varphi_2 & -\sin \Phi \cos \varphi_2 & \cos \Phi \end{bmatrix} \quad (7)$$

Uma vez que esta transformação tenha sido feita, o ângulo entre direções nos dois cristais pode ser calculado. O resultado extraído dessas operações lineares é uma direção no espaço A, escrita em função da base que descreve o espaço B. Se for definida uma direção no espaço A ($a=[h_1 \ k_1 \ l_1]$) e uma direção no espaço B ($b=[h_2 \ k_2 \ l_2]$), a direção a escrita em função do espaço B será escrita como $a^* = [h_1^* \ k_1^* \ l_1^*]$. O ângulo entre a^* e b será dado pelo produto escalar (ou interno) entre as duas direções, escritas em função de uma única base.

O produto escalar deve ser calculado pelas duas maneiras usuais: multiplicação direta das componentes correspondentes de cada vetor, e multiplicação das normas de cada vetor e do cosseno do ângulo formado entre elas:

$$a^* \cdot b = [h_1^* \ k_1^* \ l_1^*] \cdot [h_2 \ k_2 \ l_2] = h_2 \cdot h_1^* + k_2 \cdot k_1^* + l_2 \cdot l_1^* \quad (8)$$

$$\begin{aligned} a^* \cdot b &= \|a^*\| \cdot \|b\| \cos \theta \\ &= \left[\sqrt{(h_1^{*2} + k_1^{*2} + l_1^{*2})} \cdot \sqrt{(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)} \right] \cdot \cos \theta \end{aligned} \quad (9)$$

Como (8) é necessariamente igual a (9):

$$\cos \theta = \frac{h_2 \cdot h_1^* + k_2 \cdot k_1^* + l_2 \cdot l_1^*}{\sqrt{(h_1^{*2} + k_1^{*2} + l_1^{*2})} \cdot \sqrt{(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}} \quad (10)$$

O ângulo θ é o ângulo entre duas direções nos espaços vetoriais A e B, que podem ser tomados como análogos a redes cristalinas cúbicas.

Quando se consideram transformações entre fases cúbicas, existe uma série de simplificações que podem ser feitas: os índices de Miller dos planos são os mesmos índices da direção normal a ele; a matriz de orientação calculada logo acima, normalmente usada para cálculos de textura (conforme descrito por Bunge^[38]) é uma matriz de mudança de base válida para qualquer transformação entre duas bases ortonormais. Além disso, a diferença entre os parâmetros de rede das duas fases pode ser ignorada para efeito de cálculo, uma vez que a razão entre os parâmetros de rede vai se manifestar como um escalar que multiplica toda a matriz, de forma que os ângulos entre direções são preservados independente do comprimento absoluto dos versores. A clássica matriz de orientação, portanto pode ser usada para descrever e calcular algebricamente as relações de orientação entre redes cúbicas, desde que os ângulos de Euler que descrevem a diferença de orientação entre os dois cristais sejam conhecidos.

É um fato normalmente aceito que, durante a nucleação, o embrião recém-formado apresenta uma relação de orientação com um dos grãos vizinhos, adquirindo assim uma interface de baixa energia com aquele grão, e apresenta uma interface irracional com o grão adjacente. No entanto, estudos realizados em amostras com tamanho de grão grande^{[39], [40]}, bem como estudos de precipitados formados nas linhas triplas de contornos de grão^[41], contêm descrições de partículas formadas em contornos de grão que têm relações de orientação com dois grãos adjacentes, com pequenos desvios do paralelismo exato que, teoricamente, caracteriza a relação de orientação. Além disso, Hillert^[15] relatou a possibilidade de crescimento de agulhas ou placas da fase produto para dentro de dois grãos vizinhos. Para que relações de orientação racionais existam entre uma partícula da fase produto e dois grãos vizinhos da matriz, as condições cristalográficas no contorno de grão da matriz devem ser respeitadas de maneira consideravelmente rígida. Não apenas os planos compactos nos grãos da matriz devem ter um ângulo específico entre si, as direções conjugadas que compõem a relação de orientação também devem estar dispostas de maneira específica, formando um ângulo certo entre si. Por exemplo, para que uma dupla relação de YKS se desenvolva entre uma fase matriz CCC e uma fase produto CFC, os planos $\{110\}$ na fase CCC devem ser paralelos ou formar um ângulo de $70,5^\circ$ entre si, pois este é o ângulo entre dois planos da família $\{111\}$ no sistema cúbico. Além disso, os planos $\{110\}$ devem estar orientados de uma maneira que permita a correspondência das direções conjugadas na interface. Se as condições cristalográficas encontradas em um contorno forem tais que permitam a ocorrência de duplas relações de orientação, não há motivo especial para que esse evento não prevaleça, apesar de partículas isoladas que têm relações com apenas um dos grãos possam se formar. Na verdade, por um ponto de vista mais amplo, essas características cristalográficas terão uma forte influência na morfologia das partículas formadas no contorno de grão, bem como sobre a maior ou menor probabilidade de eventos de nucleação em cada contorno^{[42], [43]}. Essa diferença também

decorre das diferenças de difusividade ao longo da interface^[44], que tem um papel muito importante no crescimento dos precipitados.

A rede cristalina da fase produto pode se relacionar com a da matriz por uma correspondência de reticulado e uma deformação de transformação. Uma correspondência de reticulado é uma célula unitária na rede original que pode ser transformada em uma célula unitária na rede resultante por meio da deformação de transformação (a análise detalhada desse assunto é apresentada por Dahmen^[30]). Um exemplo clássico de deformação de transformação e correspondência de reticulado é dado pela transformação da estrutura CCC para HC ou CFC. Este exemplo é apresentado nas figuras 8 e 9. A correspondência atômica entre um plano da família {110} na estrutura CCC e um plano da família {0001} na estrutura HC (ou da família {111} na estrutura CFC) é mostrada na figura 8. A rede CCC pode ser transformada nas redes HC ou CFC por meio de uma expansão na direção y e uma compressão na direção x. Essa deformação é equivalente à transformação de uma circunferência em uma elipse, mostrada na figura 6. Por conta de uma propriedade simples das transformações lineares (e isso fica claro quando se consideram as definições dos índices de Miller), a deformação de transformação preserva planos e direções, mas ângulos e comprimentos são alterados na transformação. A intersecção da circunferência original com a elipse formada pela deformação dá origem a um ponto, que será chamado de B' (pois ele é definido na figura transformada). Esse ponto corresponde a um ponto B, inicialmente contido na circunferência, que teve sua posição modificada pela deformação de transformação. Além disso, esse ponto está a uma distância do centro da elipse que é exatamente igual ao raio da circunferência original. Assim, uma rotação adequada da elipse (que corresponde a uma rotação de corpo rígido da figura ou da nova rede cristalina) fará coincidirem os vetores OB' (O é o centro da circunferência e da elipse) da elipse e OB, na circunferência original. O resultado disso é que, após a deformação de transformação e a rotação de corpo rígido, OB permanece inalterado. A direção representada por OB é definida como a *linha invariante* da transformação. Uma linha invariante não sofre rotação ou deformação ao longo da transformação e, fisicamente, corresponde a uma fileira de átomos comum à estrutura original e à final. Tomando o exemplo da figura 5a, e considerando a fase produto como sendo de estrutura CCC, a deformação de transformação apresentada neste exemplo leva a uma transformação que segue a relação de orientação de Nishiyama-Wassermann. Com a aplicação de uma rotação de corpo rígido de 5,26° no retículo CFC, em torno da normal ao plano da figura, uma direção <110> na rede CFC se alinha a uma direção <111> na rede CCC, originando a relação de Young-Kurdjumov-Sachs. Neste caso, a linha invariante corresponde às direções <111>_{CCC} e <110>_{CFC}.

Figura 8- Correspondência entre um plano 110 no sistema CCC (círculos abertos) e 0001 no sistema HC ou 111 no sistema CFC (círculos fechados). Uma rotação de 5,26° da rede HC/CFC em torno da normal à figura, no átomo “central”, faz as diagonais coincidirem, gerando uma linha invariante.

Figura 9 – Representação da deformação de transformação (a) e rotação de corpo rígido (b) na transformação de um círculo para uma elipse (extraído de Dahmen^[30]). OB, em (b), é uma linha invariante.

Devido às simetrias das diversas estruturas cristalinas e à multiplicidade de planos e direções cristalograficamente equivalentes em um reticulado, relações de orientação apresentam múltiplas variantes. Ou seja, os planos e direções envolvidos podem variar dentro das famílias de planos e direções que definem a relação de orientação. Essa variação só pode ser adequadamente avaliada em dois casos: a) se um único cristal da fase mãe for considerado como referência, e todos os cristais da fase produto estudados tiverem relações de orientação com este cristal original, ou b) se um sistema de referência for estabelecido para a amostra, e a identificação inequívoca dos planos e direções que compõem as relações cristalográficas puder ser feita, baseada nesse sistema de referência externo.

O caso (a) implica a escolha de sistemas independentes de referência para cada cristal da fase matriz, e não permite uma comparação quantitativa da ocorrência de determinadas variantes entre grãos diferentes da fase mãe.

O caso (b), por sua vez, requer um critério rígido e consistente para a definição da orientação do sistema de referência do cristal com relação ao sistema de referência do cristal e aos grãos vizinhos. Este critério é bem estabelecido para análises de padrões de difração de elétrons obtidos por microscopia eletrônica de transmissão, já que a orientação do sistema de referência adotada na indexação do padrão é bem definida e amplamente aceita (abaixo e à esquerda, os índices são

positivos). No entanto, para análises de EBSD, por exemplo, a escolha da orientação do sistema de referência pode ser um pouco mais abstrata e “ilusória”. Se, por exemplo, a orientação dos cristais considerados pode ser descrita por um conjunto de ângulos de Euler, deve-se estabelecer um critério para selecionar, dentre os conjuntos equivalentes de ângulos (o número de conjuntos equivalentes depende da simetria do cristal), qual será o conjunto usado para descrever a orientação “positiva” do reticulado em cada grão. Se esse critério for bem estabelecido, pode-se então realizar um estudo que possibilite resultados de ocorrências de variantes que podem ser comparados, mesmo sendo obtidos a partir de grãos diferentes da fase matriz. Outro exemplo de critério de seleção da orientação do sistema de referência é: a direção $\langle 001 \rangle$ no cristal que forme o menor ângulo com a direção $[001]$ da amostra é definida com $[001]_{\text{cristal}}$; a direção ortogonal a $[001]_{\text{cristal}}$ (e portanto, da família $\langle 001 \rangle$) que forme o menor ângulo com $[100]_{\text{amostra}}$ é definido como $[100]_{\text{cristal}}$. A partir daí, $[010]_{\text{cristal}}$ é obtido a partir do produto vetorial entre $[001]_{\text{cristal}}$ e $[100]_{\text{cristal}}$. Aplicando-se este critério para todos os grãos da amostra, um estudo comparativo da ocorrência de variantes entre grãos diferentes da matriz pode ser feito. Uma vez que a diferença de orientação entre dois cristais é calculada com base na sua orientação com relação ao sistema da amostra, deveria ser possível assumir que os programas de análise têm embutido em seus algoritmos alguma ferramenta desta natureza, mas esse não é o caso geral. Às vezes, o programa de análise pode atribuir a pontos vizinhos conjuntos de ângulos de Euler equivalentes, o que acaba por impactar a qualidade dos resultados. Quando uma ou mais variantes ocorrem de maneira mais pronunciada do que outras, causando assim um desvio do comportamento aleatório, diz-se então que houve *seleção de variantes*. Formalmente, o termo só se aplica a comportamentos com desvio das ocorrências aleatórias. A ocorrência de uma ou outra variante em cada um dos cristais da fase produto não caracteriza seleção de variante.

O fenômeno de seleção de variantes pode exercer uma influência importante nas propriedades mecânicas de ligas metálicas e outros materiais. Pode ter grande importância no refino de grão de materiais, uma vez que o sítio de nucleação da fase produto tem influência na variante da relação de orientação que vai se formar^[45]. Além disso, a ocorrência de seleção de variante pode ter um efeito pronunciado na textura cristalográfica de produtos conformados mecanicamente em altas temperaturas. Simulações de evolução de textura realizadas sem considerar a ocorrência de seleção de variante tendem a gerar resultados altamente inexatos, diferindo qualitativa e quantitativamente dos resultados experimentais^[46]. Ainda assim, é interessante notar que Brückner *et al.*^[47] não encontraram evidências de que o caráter do contorno de grão, descrito pelo parâmetro de coincidência Σ (quanto a este parâmetro, o trabalho deles é restrito a contornos do tipo $\Sigma 1$ e $\Sigma 3$, e não trás referências a outros contornos de baixo índice Σ , que têm conhecida influência na recristalização dos metais e nas suas

propriedades mecânicas, tais como resistência à fluência [48], [49]), influa na correlação cristalográfica entre a fase mãe e a fase produto. Essa observação não significa, porém, que a cristalografia do contorno de grão não influencie a cristalografia da fase produto recém formada. Morito *et al.* [50] relataram que, durante a formação de martensita, o teor de carbono presente no aço afeta diretamente a ocorrência de uma ou mais variantes da relação de YKS. Segundo os autores, em aços baixo carbono, um “bloco” de martensita contendo diferentes contrastes continha duas variantes da relação de orientação, com um desvio entre elas de 10°. No entanto, em aços com teores mais altos de carbono, cada bloco de martensita continha uma única variante da relação de orientação.

No caso particular de aços baixa liga, em que a austenita se transforma em martensita no resfriamento rápido (rápido o suficiente para que se evite a formação de ferrita, o que não significa necessariamente um resfriamento muito rápido em termos de variação absoluta de temperatura, haja vista a existência de aços em que a austenita se transforma em martensita durante resfriamento ao ar, que é considerado “lento”), é possível, apesar de trabalhoso, determinar a orientação original da austenita por correlação com a ferrita e/ou martensita formadas. Se um número suficiente de variantes ocorrer, é possível calcular a orientação da austenita com base em procedimentos simples de álgebra linear, mais uma vez com base no uso de ângulos de Euler. Suponha três espaços vetoriais, V_0 , V_1 e V_2 , de forma que as transformações de V_0 para V_1 e V_1 para V_2 . É fato conhecido que a transformação linear entre V_0 e V_2 pode ser obtida pela multiplicação das matrizes de transformação de V_0 para V_1 e de V_1 para V_2 . Usando essa propriedade, e conhecendo os ângulos de Euler que descrevem a orientação de diferentes partículas de ferrita formadas dentro de um mesmo grão de austenita, é possível determinar a orientação da austenita aplicando as sucessivas restrições impostas pelas variantes cristalográficas que deram origem às diferentes orientações das partículas de ferrita. Para fazer isso, é necessário estabelecer qual cristal ferrítico será considerado como detentor de uma relação de orientação “nativa” com a austenita que lhe deu origem, ou seja, qual cristal será considerado a referência (em geral, a relação de orientação desse cristal será descrita tendo os planos com índices de Miller positivos e, por exemplo, a coordenada x da direção conjugada negativa em cada fase). Depois disso, a matriz de orientação que descreve a austenita pode ser calculada e validada por meio de comparação com as outras variantes. Voltando à equação (7), os ângulos podem ser extraídos dos termos a_{23} , a_{31} e a_{33} da matriz de orientação, com o auxílio da identidade trigonométrica clássica:

$$\sin^2 \theta + \cos^2 \theta = 1 \quad (11)$$

Esse método, no entanto, tem algumas limitações. A principal delas é que uma relação cristalográfica precisa ser assumida para a realização das contas. Além de haver um certo grau de

arbitrariade nessa escolha, a relação exata provavelmente será assumida para simplificar os cálculos, e é bem sabido que sempre há um pequeno desvio das relações exatas entre cristais reais. Isso pode levar a erros cada vez maiores no sucessivo cálculo das variantes encontradas nos diversos cristais da fase produto. Em casos extremos, os cálculos podem até indicar que uma partícula não tem relações de orientação com a matriz dentro de uma certa margem de erro (por exemplo, 5°) quando, na verdade, tem um desvio que pode ser menor do que a margem de erro aceita, mas que não é devidamente identificado devido à propagação dos erros de cálculos anteriores. A outra limitação relevante é relacionada às simetrias dos diversos sistemas cristalinos. Devido à simetria, pode haver mais de um conjunto de ângulos de Euler que descrevem a mesma transformação, e alguns deles podem estar fora da imagem das funções arco-seno e arco-cosseno. Na verdade, na determinação de cada um dos ângulos, haverá, a princípio, duas possibilidades: se o ângulo for calculado a partir do seu cosseno, ele poderá estar no primeiro ou segundo quadrantes da circunferência trigonométrica. Se ele for calculado a partir do seno, pode estar no primeiro ou quarto quadrantes. O teste de qual ângulo deve ser escolhido (ou se, na verdade, trata-se de algum complementar, suplementar ou replementar), deve ser feito por meio da avaliação dos outros termos da matriz de orientação. Ou seja, um critério rígido para a seleção adequada dos ângulos de Euler que descrevem a orientação da fase produto deve ser adotado.

Uma abordagem alternativa a essa (ainda que baseada no mesmo princípio matemático) é considerar que a matriz de “desorientação” entre dois espaços vetoriais V_1 e V_2 pode ser calculada quando as transformações de um espaço vetorial de referência (na prática, o sistema da amostra) V_0 para V_1 e V_2 são conhecidas. Nesse caso, vale a relação simples [51]:

$$M_{12} = M_2 \cdot M_1^{-1} \quad (12)$$

Em que M_{12} transforma V_1 para V_2 . M_1 pode ser extraída do conjunto de dados experimentais (correspondendo assim à orientação, por exemplo, de um cristal de ferrita), e M_{12} pode ser escolhida de forma a representar, por exemplo, a relação de YKS. Esta abordagem está sujeita às mesmas limitações mencionadas acima relativas à multiplicidade de conjuntos de ângulos de Euler e relações de orientação exatas assumidas para facilitação de cálculos. Em situações em que é favorecida a formação de partículas contendo relações de orientação com dois grãos vizinhos, da mesma fase ou não (como a nucleação de uma terceira fase em uma interface, por exemplo, a formação de carbonetos na interface ferrita/austenita), pode ocorrer uma forte seleção de variante na fase produto.

3.4 Papel das interfaces na difusão

O efeito da estrutura do contorno de grão na difusão já eram conhecidos em pesquisas primordiais, uma vez que os primeiros estudos de difusão apontavam uma relação da difusividade com o tamanho de grão. O extenso e engenhoso trabalho de Smoluchowski e seus colaboradores é digno de nota, e praticamente resume a evolução do conhecimento sobre difusão nos contornos de grão. Em 1951, Achter e Smoluchowski ^[52] realizaram estudos da difusão de prata em contornos de grão de cobre usando pares de difusão, e já nesse estudo apontaram a diferença de taxas de difusão entre diferentes contornos de grão, com ângulos conhecidos. O método usado para controlar os ângulos de “desorientação” dos contornos consistia do uso de chapas de cobre com grãos colunares, contendo uma direção do eixo principal do sistema cúbico (o eixo z, [001]) em comum. Dessa forma, o número de graus de liberdade dos contornos de grão era reduzido de 5 para 2, e a determinação dos ângulos de desorientação era razoavelmente direta. Na época em que esse estudo foi feito, dados de difusividade em contornos de grão baseados em isótopos radioativos ainda não existiam, e os autores extraíram suas conclusões a partir da penetração da prata nos grãos de cobre a partir do contorno, avaliada por meio de análises metalográficas com o auxílio de ataques químicos específicos para revelar as áreas ricas em prata. Foi então traçado um gráfico de penetração contra o ângulo do contorno. Apesar de os dados mostrarem uma certa dispersão, especialmente para ângulos maiores, uma boa correlação qualitativa entre distâncias de penetração e ângulo do contorno foi encontrada. Os autores tiveram até o cuidado de planejar seus experimentos de tal forma a obter a mesma penetração de prata nos grãos de cobre para todas as temperaturas testadas, de modo a ter uma comparação mais sólida e confiável. A difusividade no contorno de grão mostrou um máximo para um ângulo de aproximadamente 45°, o que é um resultado consistente com a simetria quádrupla do sistema cúbico, dado que a direção [001] era comum a todos os grãos. Em uma resposta afiada ^[53] a uma breve discussão ^[54] desse trabalho, que levantava a possibilidade de a penetração de prata observada ser, na verdade, controlada pela difusão no volume, Achter e Smoluchowski ressaltaram que a energia de ativação, e não o valor absoluto do coeficiente de difusão deveria ser tomado como o objeto de distinção entre difusão no contorno de grão e difusão no volume. Em 1952, estudos feitos com isótopos radioativos de prata já tinham sido realizados, dando continuidade ao trabalho de 1951, e o efeito do ângulo do contorno de grão na difusão pode ser provado independente da ocorrência ou não precipitação de partículas ricas em prata. Esses estudos foram estendidos para a difusão de zinco em 1952 ^[55], e também incluíam uma análise da relação entre o ângulo do contorno e a energia de ativação para o processo de difusão no contorno de grão, possivelmente para evitar que fossem lançadas mais dúvidas sobre a natureza do

processo sendo estudado. O sistema cobre-zinco foi escolhido por ser um dos mais bem conhecidos à época (a principal razão para esse conhecimento extensivo do sistema cobre-zinco era o fato de ser este o sistema estudado nas pesquisas primordiais sobre difusão, especialmente nos trabalhos que acabaram por estabelecer o mecanismo de lacunas como principal mecanismo de difusão [56], [57]), e portanto, pouco propenso a trazer os problemas encontrados com o sistema prata cobre por conta de precipitação. Esse estudo mais detalhado levou à conclusão que a energia de ativação – que, segundo os autores enfaticamente ressaltam, é aparente, uma vez que ela é extraída da observação de vários processos concorrentes que não podem ser separados – “depende do balanço entre a perda de material para dentro dos dois grãos e o fluxo de material ao longo do contorno de grão”, sendo portanto fortemente dependente da estrutura do contorno propriamente dita. Smoluchowski utilizou as conclusões desses estudos anteriores para propor um tratamento quantitativo da difusão no contorno de grão [58]. Seu tratamento teórico é focado na estrutura do contorno de grão, e na forma como esta muda continuamente de um arranjo de discordâncias para a total falta de ordenação. Em baixos ângulos, os contornos são descritos por acúmulos de discordâncias. Com o aumento da diferença de orientação, as discordâncias começam a formar aglomerados, em que há uma considerável distorção da rede cristalina. Com o aumento ainda maior do ângulo do contorno, as regiões de desajuste entre as estruturas dos dois grãos aumentam, e o contorno pode ser descrito como ilhas de bom ajuste, cercadas por regiões de grande desordem. Para obter mais evidências inequívocas da influência da estrutura dos contornos de grão na difusão, Couling e Smoluchowski [59] realizaram estudos de difusão de prata em bicristais de cobre usando isótopos radioativos de prata. O uso de isótopos radioativos permitiria uma medida mais acurada do que aquela previamente obtida, e o uso de bicristais foi especificamente projetado para isolar os fatores de interesse, minimizando assim algumas das incertezas que poderiam ter surgido no arranjo anterior, de chapas finas com grãos colunares. Além disso, o uso de rastreadores radioativos forneceria resultados mais exatos do que os obtidos nos estudos anteriores, que dependiam demais de técnicas metalográficas tradicionais, naturalmente suscetíveis a artefatos. Não só a anisotropia da difusão nos contornos de grão foi confirmada, uma anisotropia dos fluxos de difusão dentro do próprio contorno também foi encontrada, variando-se o ângulo de corte da amostra para análise. Pouco tempo mais tarde, Haynes e Smoluchowski [60] avançaram na investigação da difusão em contornos de grão, abordando a influência da estrutura cristalina do volume nas taxas de difusão encontradas nos contornos. Os estudos anteriores haviam sido conduzidos em cobre, que tem uma estrutura CFC (a mais densa possível). A idéia do próximo estudo era que, uma vez que a estrutura CCC é menos compacta que a CFC, deveria haver uma diferença menor de difusividade entre volume e contornos de grão quando a amostra fosse de estrutura CCC do que quando a amostra fosse de estrutura CFC. O novo material a ser estudado era o ferro.

Novamente, bicristais foram utilizados, com camadas de isótopos radioativos de ferro depositadas eletroliticamente. Nesse estudo, porém, uma direção $\langle 110 \rangle$ foi usada como referência para a diferença de orientação, em contraste com a direção $[001]$ utilizada anteriormente. Os dados obtidos mostraram uma dispersão consideravelmente maior do que nos estudos anteriores, devido a diversas dificuldades experimentais. Ainda assim, uma relação qualitativa razoavelmente clara pode ser identificada entre a diferença de orientação entre os grãos e a distância de penetração da espécie rastreada. Além disso, uma cúspide clara na penetração foi detectada próximo de 50° de desorientação. Essa cúspide está de acordo com a existência de um bom ajuste entre planos $\{332\}$ quando dois planos $\{110\}$ formam 50° entre si nos dois cristais. As conclusões de Smoluchowski e seus colaboradores mostraram estar em boa correspondência com os efeitos esperados da anisotropia de difusão nos contornos de grão, conforme mostrado por Toney *et al.* [44].

A influência da orientação de contornos de grão na difusão e nas transformações de fase difusionais seria estudada em mais detalhes alguns anos depois. Aaron e Aaronson [61], após observar que cinética de crescimento de alotriomorfos de fase η em uma liga Al-4%Cu era muito mais rápida do que o permitido pela difusão de cobre no volume, desenvolveram análises que indicaram que a difusão nos contornos de grão era o mecanismo controlador do crescimento de partículas alotriomorfas quando o elemento principal na difusão era de caráter substitucional. Eles descreveram o mecanismo da “placa coletora”, em que a cinética de crescimento dos alotriomorfos é determinada pela difusão do elemento substitucional no volume, seguida pela difusão no contorno de grão e na interface entre as duas fases, e difusão para dentro da partícula em formação. Este mecanismo foi, na verdade, proposto inicialmente por Aaronson e Domian [62] funcionando no sentido inverso, tornando-se assim uma “placa rejeitora”. Aaronson e Domian observaram que, mesmo em temperaturas da ordem de 600°C , a ferrita de contorno de grão em ligas Fe-Mn-C mostravam partição de Mn mais alta do que aquela permitida pela difusão no volume. Eles propuseram que a difusão de manganês ao longo de interfaces seria responsável pelo nível de partição observado. O mesmo princípio foi usado (no mesmo estudo, em que várias ligas Fe-C-M, com diferentes elementos de liga M) para explicar a formação de um acúmulo de níquel à frente de interfaces facetadas na ferrita de contorno de grão formada isotermicamente em ligas Fe-Ni-C. O acúmulo de níquel não foi observado à frente de interfaces curvas (é interessante ressaltar, porém, que uma rápida leitura dos “agradecimentos” deste artigo revelam que uma grande parte dessa explicação parece ter sido proposta, na verdade, pelo Prof. Paul G. Shewmon). Esses trabalhos foram posteriormente desenvolvidos em mais detalhes por Brailsford e Aaron [63], pouco tempo depois, eliminando erros causados por várias aproximações feitas por Aaron e Aaronson no artigo de 1968. A mais importante das modificações foi a introdução de um coeficiente de difusão finito para o contorno de grão, uma vez que Aaron e Aaronson haviam proposto que o coeficiente de difusão no contorno era

muito maior do que o coeficiente de difusão no volume, e poderia, para efeito de cálculo, ser considerado infinito. O mecanismo da “placa coletora” é ilustrado na Figura 10. As diferenças de difusividade entre contornos de grão e interfaces entre duas fases determinarão os aspectos morfológicos das partículas alotriomorfas cujo crescimento seja afetado por esse mecanismo. Um exemplo de situação em que esse mecanismo não atua de maneira significativa é aquela em que há sobreposição de campos de difusão de diferentes partículas no contorno (sobreposição de placas coletoras vizinhas). Se a difusão na interface entre duas fases for muito menor do que a difusividade no contorno de grão da fase matriz, os alotriomorfos vão coalescer, formando filmes de contornos de grão, ao invés de crescer para dentro da matriz, e o crescimento, a partir desse ponto, será controlado pela difusão no volume.

Figura 10 – Mecanismo da placa coletora

3.5 Crescimento difusional de precipitados

Uma das primeiras e mais detalhadas análises da cinética e do mecanismo de transformações difusionais, com ênfase nas transformações nos aços, foi feita em 1946 por Zener^[64]. Assumindo um precipitado a, de interface plana, crescendo em uma matriz b, com equilíbrio local entre as fases matriz e produto, ele propôs uma densidade de corrente atômica (fluxo atômico) descrita de duas formas:

- como função da velocidade de avanço da interface e das concentrações na interface;
- como função do coeficiente de difusão do soluto na matriz e do seu campo de difusão

As duas abordagens devem necessariamente ser equivalentes, de forma que é possível isolar um termo comum nas duas e, por igualdade, obter a velocidade da interface:

$$V_B = \frac{-D}{(C_1 - C_2)_B} \cdot \left(\frac{\partial C_2}{\partial X} \right)_B \quad (13)$$

Uma simplificação que se pode fazer para avaliar o efeito do campo de difusão e forma da interface na velocidade de avanço desta é linearizar o gradiente de concentração, que assumiria então a forma $\Delta C/L$, em que ΔC é a diferença de concentração entre a interface e o teor médio de soluto da liga, e L é a distância da interface, dentro da fase matriz, em que a composição original da liga é obtida. É razoavelmente óbvio, por este raciocínio, que quanto maior o valor de L , menor será a velocidade de avanço da interface, devido ao fato de os átomos de soluto precisarem percorrer uma distância maior para chegar à interface. Se a interface permanecer plana durante a reação, o empobrecimento de soluto à frente da interface vai aumentar continuamente, levando a um crescimento ininterrupto de L e, por fim, a uma diminuição constante da velocidade de avanço da interface. Se a interface for convexa, penetrando na fase consumida, a dimensão de L é comparável ao raio de curvatura da interface, e a velocidade de avanço deverá aumentar com a diminuição do raio. Esse aumento de velocidade é limitado por um raio mínimo crítico, devido ao efeito da curvatura nas condições de equilíbrio devido a diferenças de pressão. A diferença de concentração à frente de uma interface curva será dada por:

$$\Delta C = \left(1 - \frac{r_c}{r}\right) \cdot \Delta C_0 \quad (14)$$

Em que r_c é o raio crítico para o qual ΔC é 0.

A morfologia dos precipitados formados por um processo de nucleação e crescimento é marcadamente dependente de dois fatores: o sítio de nucleação e a estrutura da interface que se estabelecer entre a fase matriz e a fase produto [65].

Durante o processo de nucleação, uma relação de orientação deverá ser estabelecida entre as fases matriz e produto, como forma de baixar a energia interfacial do núcleo crítico. Porém, não é difícil imaginar que, em estágios posteriores (e não necessariamente avançados) do crescimento, a interface encampará uma vasta gama de orientações. Na esmagadora maioria dessas orientações, a interface terá uma estrutura atômica desordenada. Porém, em algumas orientações específicas, uma boa correspondência entre as redes cristalinas deverá existir, e uma interface com discordâncias de ajuste deverá se desenvolver. Se mesmo uma pequena parte das discordâncias de interface forem sésseis, a interface como um todo se tornará imóvel. A imobilização ocorre não por conta da necessidade de ocorrência de escalada das discordâncias, mas sim devido às dificuldades para movimentar as regiões coerentes entre discordâncias (ou arranjos destas). No caso de interfaces contendo discordâncias glísseis, uma mudança de composição química só pode ocorrer se todos os saltos atômicos necessários para essa variação ocorrerem simultaneamente. Essa situação é altamente improvável

para facetas contendo mais do que alguns poucos átomos. Portanto, interfaces de discordâncias tendem a sempre ser imóveis se a transformação for acompanhada por uma mudança de composição química.

A presença de uma interface de baixa mobilidade terá um efeito pronunciado na morfologia do precipitado. De uma morfologia aproximadamente equiaxial em estágios iniciais, o precipitado tenderá a assumir uma forma mais alongada em estágios posteriores, pois as interfaces de baixa energia não vão migrar com a mesma velocidade das interfaces de alta energia e alta mobilidade.

3.6 Interfaces de baixa energia

Apesar de a ocorrência de relações de orientação favorecer os estágios iniciais dos processos de nucleação e crescimento, foi mostrado que, para grandes regiões da interface, a obediência rígida ao plano de hábito envolvido na relação cristalográfica pode levar a ajustes atômicos marcadamente pobres na interface. Hall *et al.* [66] mostraram que uma interface composta de um único plano, obedecendo à relação de YKS, observada durante a precipitação de partículas ricas em cromo em uma liga Cu-0,33%Cr (em que a proporção entre parâmetros de rede entre fases CCC e CFC é próxima a 1,25, assim como no caso das transformações CFC-CCC em ligas de ferro) tem apenas 8% de coincidência de posições atômicas na interface. O critério para estabelecer o que é uma “coincidência de posições atômicas”, ou simplesmente “coerência”, é que sua posição tenha uma diferença em relação à posição de equilíbrio na rede cristalina nas duas fases não maior do que 15% da distância ao vizinho mais próximo. Fisicamente, um par de átomos coerentes é substituído na interface por um único átomo localizado em uma posição intermediária entre os dois. No entanto, conforme mostrado por Hall *et al.* [66] o grau de ajuste pode subir para até 25% por meio da inserção de degraus regularmente espaçados, que deslocam a interface em uma ou mais distâncias interatômicas, melhorando assim o ajuste entre as redes da fase matriz e da fase produto. Rigorosamente, cada “terraço” do degrau continua a ter 8% de sítios atômicos coincidentes entre as duas fases. Porém, por meio do espaçamento adequado dos degraus, é possível enfileirar várias regiões de bom ajuste, cada uma separada (para cima ou para baixo) da anterior por um degrau, e eliminar regiões de mal ajuste. Com isso, o ajuste geral da interface é muito maior do que aquele que seria obtido se ela fosse composta unicamente por um plano atômico. Esses resultados foram desenvolvidos posteriormente em uma simulação por computador da interface CFC:CCC realizado por Rigsbee e Aaronson [67], em que rotações entre as direções $[110]_{28\text{FC}}$ e $[100]_{\text{ccc}}$, especialmente na faixa de 0 a $5,26^\circ$, foram aplicadas à interface após a imposição de uma condição inicial equivalente à relação exata de orientação de NW (com isso, a rotação aplicada corresponde a uma faixa contínua de variação entre as relações de YKS

e NW). Outros ângulos também foram testados, incluindo assim desvios significativos das relações de orientação exatas. A razão para esse método de simulação é a observância de um fato que já tinha sido apontado por Hall *et al.* [66], que os átomos coerentes encontram-se agrupados em pequenas regiões (referidas como regiões de “super-reticulado”) cujo tamanho, forma e distribuição são sensíveis à rotação entre os planos $\{111\}\gamma$ e $\{110\}\alpha$. O plano de hábito aparente observado macroscopicamente deverá ser irracional, apesar de, localmente, o plano de hábito racional que caracteriza a relação de orientação se manter. A diferença de orientação entre os planos de hábito reais, microscópicos, e aparentes, macroscópicos, depende da frequência e altura dos degraus. Obviamente, as direções dos degraus nas interfaces devem estar contidas tanto nos planos de hábito reais como nos aparentes. Algebricamente, elas podem ser determinadas pelas intersecções entre o plano de hábito real e o aparente e, em sistemas cúbicos, são paralelas ao produto vetorial entre as normais aos dois planos. Segundo Rigsbee e Aaronson [67], as regiões coerentes têm um número de átomos que varia de 2 a algumas centenas. Com a variação da relação de orientação, partindo de NW em direção à relação de YKS, as regiões coerentes tornam-se mais espaçadas e alongadas. Variações na razão entre os parâmetros de rede apresentaram uma forte influência na porcentagem de posições coerentes ao longo da interface. Por exemplo, uma diminuição na razão entre parâmetros de rede de 1,25 para 1,15 leva a uma interface com 30% de coerência sem a necessidade de degraus estruturais e, desta forma, apenas discordâncias de ajuste são necessárias para a obtenção desta interface. A inserção de degraus monoatômicos nas interfaces modeladas usando uma razão de parâmetro de rede de 1,25 permitem a coerência envolvendo diversos pares de planos entre as fases CFC e CCC. Degráus multi-atômicos, às vezes, mostraram-se mais favoráveis do que degráus monoatômicos, uma vez que estes, devido às restrições impostas pelo espaçamento regular, algumas vezes acabavam interrompendo regiões de bom ajuste na interface. Um resultado importante da simulação por computador é que a parede dos degráus estruturais (monoatômicos até triatômicos) mostraram ser coerentes e, portanto, supostamente imóveis. As faces dos degráus mostraram ter discordâncias de ajuste com o vetor de Burgers contido no plano do degráu. Por conta dessa característica, as discordâncias de ajuste são sésseis para escorregamento para fora do plano do degráu, exceto no caso de discordâncias em hélice puras ou segmentos que sejam hélice pura. Em um artigo *irmão* [68] daquele em que a simulação da interface foi apresentada, Rigsbee e Aaronson [68] mostraram imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (pelos padrões da segunda metade da década de 1970) das interfaces entre austenita e ferrita em um aço de médio carbono e alto silício (especificamente escolhido devido ao fato de, neste aço, esperar-se a presença de austenita retida após os tratamentos isotérmicos, permitindo assim a observação direta da interface ferrita/austenita). Os degráus estruturais observados eram sempre triatômicos. Outro ponto importante que dever ser enfatizado é que um conjunto de

degraus estruturais não é um conjunto qualquer de degraus. Pelo contrário, trata-se de um arranjo de degraus com altura, espaçamento e frequência específicas, presente na interface com o propósito específico de substituir um arranjo de discordâncias de ajuste ^[69]. Portanto, um arranjo de degraus estruturais está preso a uma série de restrições cristalográficas na interface.

3.7 Degraus estruturais e de crescimento

Uma interface planar semi-coerente tem grande possibilidade de ter baixa mobilidade numa direção normal ao seu plano de hábito. Neste caso, a migração da interface ocorre por meio de degraus de crescimento. Apesar de as interfaces planares normalmente apresentarem uma estrutura de discordâncias de ajuste, a parede do degrau de crescimento costuma ter uma estrutura desordenada e, portanto, alta mobilidade na direção normal à parede do degrau.

Se a estrutura da interface é rigidamente dependente da sua orientação (como ocorre com interfaces de discordâncias), uma pequena mudança na orientação será suficiente para tornar essa interface desordenada. Uma rotação pequena e localizada na interface, causada pelas diferenças de volume específico entra a fase matriz e a fase produto, deverá ser suficiente para transformar uma interface normalmente ordenada em uma interface desordenada e de alta mobilidade. A velocidade de migração do degrau será comparável àquela de uma interface desordenada, por exemplo, num alotriomorfo. Se imaginarmos uma pequena rotação em uma direção paralela ao plano da interface, é fácil visualizar a formação de um degrau desordenado na interface planar de baixa mobilidade.

Na maior parte das situações, o próprio degrau também tem uma interface de baixa mobilidade (como, por exemplo, foi apontado nas simulações de degraus estruturais de Rigsbee e Aaronson ^[67]; no entanto, essa condição também é observada em degraus de crescimento). Nesse caso, a migração do degrau vai ocorrer por um mecanismo “secundário” de degraus dentro do degrau original. Isso significa que protuberâncias deverão aparecer nas paredes do degrau. Espera-se que as protuberâncias tenham uma estrutura desordenada, de forma que elas possam varrer a parede do degrau, causando seu avanço.

Aaronson *et al.* ^[69] ressaltam que a evolução de “super-degraus” de alta mobilidade, com altura de vários planos atômicos, é provavelmente inevitável, uma vez que degraus monoatômicos ou quase monoatômicos têm uma possibilidade muito maior de ter paredes com estruturas coerentes. Em degraus mais altos, as possibilidades de desenvolvimento de estruturas desordenadas que favorecem a adição ou descolamento de átomos é muito mais alta, causando assim um grande aumento na possibilidade de ocorrência de saltos atômicos aleatórios bem sucedidos através da interface, já que esses são mais viáveis energeticamente em interfaces com estruturas desordenadas, devido ao fato já

mentionado anteriormente de um salto através de uma interface coerente requerer que um átomo substitucional ocupe momentaneamente uma posição de reticulado que é originalmente intersticial.

A taxa global de migração das interfaces planares numa direção normal ao plano da interface será então controlada por três fatores: a taxa de criação de degraus, a altura dos degraus e a taxa de migração dos mesmos. Purdy e Hillert ^[70] chegaram a propor que, em temperaturas mais baixas (e portanto, sob a ação de forças motrizes maiores), a migração normal dessas interfaces poderia ocorrer por meio da escalada de discordâncias de interface. Essa idéia não foi muito bem assimilada desde sua proposição e, mesmo tendo vindo de autores que gozam de autoridade científica considerável, parece ter sido relegada a um certo ostracismo.

Transformações difusionais envolvendo solutos substitucionais podem acontecer em baixas temperaturas por meio de um mecanismo de degraus, porque a difusão de longa distância no volume não vai necessariamente desempenhar um papel importante nesse processo, mesmo em ligas puramente substitucionais. O movimento da interface requer o salto aleatório de átomos através da interface, em seções bastante reduzidas, como a ponta de uma placa ou a parede de um degrau. Transformações difusionais de espécies de alta difusividade podem ocorrer mesmo em temperaturas próximas da temperatura ambiente. Ligas de estanho usadas em aplicações para eletrônica (especialmente o sistema Sn-Cu) são um bom exemplo disso: o crescimento de fases intermetálicas controlado por difusão pode ocorrer sob velocidades baixas, porém mensuráveis, em temperaturas da ordem de 50°C.

A idéia de que interfaces irracionais têm alta energia e alta mobilidade é amplamente aceita. Porém, a observação de interfaces planares, de baixa mobilidade, mas cristalograficamente irracionais, portanto com um baixo índice de coerência esperado entre os reticulados que a compõem, já foi relatada diversas vezes, especialmente durante transformações massivas.

Esse comportamento de interfaces foi abordado por Kelly e Zhang ^[71], em estudos da formação de cementita de Widmanstätten em aços. Eles propuseram a ocorrência de coincidência de direções atômicas compactas através das interfaces, correspondendo a coerência de arestas de planos atômicos (edge-to-edge matching). Uma abordagem similar foi desenvolvida por Nie ^[72] alguns anos mais tarde, que também explica a ocorrência de interfaces planares contendo uma relação de orientação irracional. Há algumas diferenças entre as duas abordagens, conforme apontado por Kelly e Zhang ^[73]. A principal crítica destes autores à abordagem de Nie é que ele não considera a restrição de as direções coincidentes precisarem ser direções compactas nos dois reticulados. A abordagem de Kelly e Zhang, nesse caso, pode até ser considerada um caso particular da abordagem de Nie. Ainda assim, resultados obtidos em filmes finos por Detavernier e Lavoie ^[74] indicam que a correspondência de direções compactas não precisa necessariamente ser satisfeita, apesar de sua ocorrência ser mais

freqüente. A análise de textura por difração de raios X em filmes finos realizada por Detavernier e Lavoie [74] resultou em figuras de pólo com círculos, contendo pólos com intensidade mais alta. Os círculos provavelmente correspondem à ocorrência de coerência entre direções irracionais, com os pólos mais intensos correspondendo à coincidência de direções compactas.

Em resumo, a natureza desta controvérsia é quase totalmente baseada na terminologia, e não associada com princípios teóricos ou hipóteses assumidas.

3.8 Considerações sobre cinética: equilíbrio local e paraequilíbrio

Em ligas binárias, como o sistema Fe-C, assumir que a interface entre uma fase matriz e uma fase produto está em equilíbrio local é uma hipótese razoável. A porcentagem de elemento de liga na interface pode ser extraída diretamente do diagrama de equilíbrio, e a cinética pode ser facilmente calculada a partir de um balanço de massa na interface.

A adição de um terceiro elemento ao sistema leva a um grande aumento de complexidade, especialmente se houver grandes diferenças de difusividade entre os dois solutos, como é o caso de uma liga ternária contendo um soluto intersticial e outro substitucional (caso, por exemplo, de ligas Fe-C-M, em que M é um soluto substitucional). Em geral, não é possível estabelecer uma linha de equilíbrio no campo de duas fases passando pela composição da liga, devido à grande diferença de difusividade entre os solutos de diferentes naturezas.

Sob baixas forças motrizes (pequenos super-resfriamentos e/ou pequenas supersaturações), há tempo suficiente para a partição do elemento substitucional. Neste caso, a difusão do elemento intersticial diminui substancialmente para acompanhar a difusão do elemento substitucional. Essa situação é conhecida como equilíbrio local com partição de soluto, ou EL/P (local equilibrium/partition, ou LE/P).

Sob forças motrizes maiores, a partição de soluto ocorre em taxas desprezíveis, ou mesmo chega a não ocorrer. No primeiro caso (partição desprezível), há a formação de uma “espiga” no perfil de composição química relativo ao elemento substitucional à frente da interface. A difusão do elemento substitucional *através da interface* é significativamente acelerada para acompanhar a difusão do elemento intersticial, e o conteúdo do elemento substitucional nas fases matriz e produto é bem próximo. Essa situação é chamada de equilíbrio local com partição desprezível de soluto, ou EL/PD (local equilibrium – negligible partition, ou LE/NP). Com o aumento da força motriz, as dimensões do acúmulo de elemento de liga diminuem, até que a espiga esteja totalmente englobada pela interface. Em situações limite, a dimensão calculada da espiga chega a ser menor do que um raio atômico. Nessa situação, a condição de paraequilíbrio, descrita a seguir, é atingida.

O segundo caso, em que não há partição de soluto, é definido como “paraequilíbrio”. Nas situações normalmente enfrentadas na metalurgia dos aços, essa é normalmente uma condição em que o equilíbrio com relação ao carbono ou ao nitrogênio é atingido, mas não se atinge equilíbrio com relação aos elementos de liga substitucionais. Apesar de o carbono ser o caso mais comum estudado devido à vasta gama de ligas Fe-C-M de interesse industrial, uma condição de paraequilíbrio pode ser atingida pela presença de quaisquer duas espécies com difusividades largamente díspares. Por exemplo, o nitrogênio, já mencionado acima, e que também é uma espécie de alta difusividade, pode desempenhar o mesmo papel do carbono em aços de alto nitrogênio e baixo carbono contendo elementos de liga, especialmente sob temperaturas mais altas. Nessas condições, a transformação de austenita para ferrita, ou a transformação inversa, podem ser controladas pela difusão de nitrogênio ao invés do carbono.

Na condição de paraequilíbrio, o comportamento do soluto substitucional é bastante próximo àquele do solvente. Em outras definições, isso é dito de maneiras alternativas. Por exemplo, uma das maneiras de descrever o comportamento do soluto em condição de paraequilíbrio é que ele não é perturbado pela passagem da interface. Essa afirmação pode ser ilusória, especialmente ao considerar a transformação em escala atômica, uma vez que os átomos de soluto interagem com a interface, mas apenas da mesma forma que os átomos do solvente. Há ainda uma outra maneira de descrever esse comportamento, mais apropriada do que a definição da “não perturbação”, e que descreve o elemento de liga como um soluto inerte.

Na condição de paraequilíbrio, o potencial químico do elemento intersticial na fase produto é igual ao potencial do elemento intersticial na fase matriz, mas o teor do soluto intersticial nas duas fases será diferente daquele previsto no diagrama de equilíbrio, por conta do desvio do equilíbrio quanto ao elemento de liga, e à interação deste com o soluto intersticial.

O conceito de paraequilíbrio foi inicialmente proposto por Hultgren^[75], em 1947, ao descrever a formação de ferrita e cementita sem a partição do elemento de liga substitucional durante a decomposição da austenita, devido às grandes diferenças em mobilidade atômica entre o carbono e os elementos de liga substitucionais normalmente encontrados nos aços ligados. Ele chamou as fases recém formadas de “paraferrita” e “paracementita”, em contraste com a “ortoferrita” e “ortocementita”, formadas com partição total dos elementos de liga. Inicialmente, Hultgren não ofereceu um tratamento teórico dessa hipótese. A termodinâmica do paraequilíbrio foi explorada em detalhes por Hillert^[76], em 1953. A abordagem de Hillert toma a formação de cementita como o exemplo em que a matemática e a termodinâmica são avaliadas. Em uma revisão recente^[77] deste tópico, Hillert avaliou em detalhes a formação de ferrita.

Quando o crescimento ocorre em condições de paraequilíbrio, a composição da fase recém-formada deve estar contida em uma linha reta, traçada na isoterma do diagrama de equilíbrio ternário, definida pela composição da liga e pelo vértice correspondente ao elemento de alta mobilidade. Essa linha é chamada de raio do elemento (ela pode ser definida para qualquer um dos três elementos do diagrama, mas o raio do elemento de alta mobilidade é o de interesse nessa situação) e é facilmente demonstrável por semelhança de triângulos que a razão entre os teores dos outros dois elementos do sistema ternário é constante ao longo dessa linha. Neste ponto, consideremos uma liga ternária Fe-C-M (é comum encontrar também a nomenclatura Fe-C-X). O vértice do Ferro desta liga, ortogonalizado, é mostrado na Figura 11, reproduzida da referência [77]. O diagrama apresentado corresponde ao de uma liga em que M é um elemento que estabiliza a austenita. No caso de um elemento que estabiliza a ferrita, as linhas de equilíbrio teriam a inclinação inversa mas, fora isso, as construções gráficas e derivações são essencialmente as mesmas. Supondo-se uma liga de composição γ_0 , é possível definir o raio do carbono, e-C, passando por γ_0 e pelo vértice do carbono.

Figura 11 – Vértice rico em ferro em um diagrama Fe-C-M; extraído da referência 67.

Durante a transformação, no campo $\alpha+\gamma$, se o elemento de liga for razoavelmente móvel, e em taxas de crescimento baixas, pode haver partição do elemento substitucional, levando à formação de ferrita com composição α_1 , cercada por austenita de composição γ_1 . Em estágios mais avançados da reação, e/ou se a mobilidade do elemento substitucional for menor, o teor de elemento de liga da ferrita recém formada deverá se aproximar do teor deste elemento na austenita, e a ferrita terá uma composição α_2 , mais alta no eixo do elemento M do diagrama ternário, e mais próxima do raio do carbono (e da composição γ_0). Com a diminuição da mobilidade de M, o conteúdo de elemento de liga na ferrita aproxima-se do raio do carbono. Da mesma forma, quando a reação atinge um estado estacionário nos estágios mais avançados, a capacidade da ferrita de expelir o elemento de liga para a

austenita será suplantada pela baixa mobilidade do elemento de liga e pela conseqüente incapacidade de difundir para longe da interface. O resultado dessa incapacidade do elemento de liga de difundir para longe da interface de forma a permitir a formação de ferrita com o teor de equilíbrio do soluto substitucional é a formação de um acúmulo do elemento à frente da interface, que pode ser avaliada a partir do diagrama de equilíbrio pela diferença entre a composição da austenita formada (γ_1 , γ_2 , etc.) e γ_0 , contido no raio do carbono.

Em uma situação limite, em que a partição de soluto ainda ocorre, ainda que muito lentamente, haverá a formação de ferrita com composição α_3 , cercada por austenita de composição γ_3 . A austenita de composição γ_3 permanece logo à frente da interface, em uma região extremamente estreita. Na situação extrema, a espiga de elemento de liga será totalmente encampada pela interface, uma vez que sua dimensão não ultrapassa uma distância interatômica. Algumas coisas devem ser notadas, no entanto. A primeira é que, devido à grande diferença de mobilidade entre os dois solutos, não é possível que a reação ocorra o tempo todo ao longo de uma linha de equilíbrio que passe por $\mathbb{0}$. Localmente, na vizinhança da interface, haverá um desvio da composição média da liga. Portanto, uma linha de equilíbrio deslocada deve ser escolhida, de forma a satisfazer as condições locais, e não as condições da liga como um todo. A segunda é que a partição do elemento substitucional ocorre, ainda que a uma taxa bastante reduzida. Na verdade, nessa condição, a difusão do elemento substitucional através da interface é bastante acelerada, uma vez que a interface em si se move com uma velocidade razoavelmente alta. Essa aceleração da difusão através da interface ocorre para acompanhar a difusão de carbono, que permite que a reação aconteça ("regulando" a força motriz para a transformação). Ainda assim, a difusão do elemento substitucional, no volume, para longe da interface ou em direção a ela continua sendo extremamente lenta.

Extrapolando-se a linha de isoatividade do carbono que passa por γ_3 até o raio do carbono, obtém-se o ponto S. Nesse ponto, a atividade do carbono em γ_3 , que corresponde à austenita em contato com a ferrita formada com partição de soluto, é a mesma da austenita em contato com a ferrita formada sem partição de soluto. Desta forma, conclui-se que o ponto S corresponde ao limite superior de composição química para ocorrência do regime de partição desprezível. Variando-se a posição do raio do carbono, pode-se determinar o ponto S para várias proporções fixas entre o ferro e o elemento de liga substitucional. A linha resultante desses pontos define, numa isoterma do diagrama ternário, o limite de composição para ocorrência de partição ou partição desprezível.

Quando a condição de paraequilíbrio é atingida, a composição das fases recém formadas será dada por α_4 e γ_4 , ambas contidas no raio do carbono. A diferença de composição será então dada apenas pelo teor de carbono da ferrita recém formada e da austenita rica em carbono que a cerca.

O potencial químico do carbono será o mesmo nas duas fases, mas será diferente daquele encontrado em uma condição de equilíbrio local total devido aos teores diferentes de elementos de liga quando comparados à situação de equilíbrio. O teor de elemento de liga das fases formadas em paraequilíbrio leva a valores diferentes de coeficientes de interação atuando na atividade do carbono. Isso faz que as fronteiras do campo de duas fases formadas em paraequilíbrio sejam deslocadas para dentro do campo de duas fases do diagrama de equilíbrio.

Aaronson e Domian^[62], estudando diversos sistemas Fe-C-M (em que M eram: Al, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Si e Pt), conseguiram determinar experimentalmente a transição entre partição e partição desprezível de soluto para duas ligas de cada elemento substitucional, com relação à temperatura de transformação. No entanto, eles não concordaram com a linha de equilíbrio deslocada, que não passa pela composição média da liga, e afirmaram que essas linhas são “obviamente termodinamicamente impossíveis”. De fato, elas são termodinamicamente impossíveis quando se considera a liga como um todo, mas não quando se considera uma região restrita à vizinhança da interface.

Hutchinson *et al.*^[78], estudando ligas Fe-C-Ni contendo aproximadamente 0,1%C e 2-3,4%Ni, tratadas isotermicamente a 700°C, relataram a formação rápida de ferrita em composições acima do limite de transição entre equilíbrio local com partição e equilíbrio local com partição desprezível. Tanto o modelo de paraequilíbrio quanto o modelo de EL/PD foram inadequados para uma descrição precisa da cinética de crescimento. Eles propuseram um tratamento alternativo, baseado no balanço local de energia na interface. Nesse modelo, considera-se que o crescimento da ferrita alotriomorfa ocorre em paraequilíbrio nos estágios iniciais, mudando para EL/PD à medida em que a reação avança. O modelo descreve adequadamente a cinética global de formação de ferrita alotriomorfa a 700°C.

3.9 Formação de partículas alongadas

No que diz respeito a partículas alongadas (placas ou agulhas, o que normalmente não é possível diferenciar em seções planares) nas ligas ferrosas, há três estruturas possíveis que podem ser formadas: ferrita de Widmanstätten, ferrita acicular e bainita.

Ferrita de Widmanstätten é o nome normalmente atribuído a partículas alongadas de ferrita, isentas de carbonetos, com algum grau de conectividade com o contorno de grão (primário ou secundário). Phelan e Dipenaar^{[79], [80]}, e Phelan *et al.*^[81] realizaram observações *in-situ* do crescimento de ferrita de Widmanstätten por meio de microscopia confocal a laser, em um arranjo experimental em que fazia-se uso de amostras solidificadas concêntrica. A solidificação concêntrica leva a um enriquecimento de soluto no centro da amostra. Isso causa a formação de perlita à frente das partículas de Widmanstätten em crescimento, causando o aprisionamento das partículas

alongadas. A técnica de microscopia confocal permite o acompanhamento do crescimento das partículas de Widmanstätten por conta do efeito de relevo na superfície que acompanha sua formação. Os autores destes trabalhos identificaram uma diferença de orientação de até $6,5^\circ$ entre alotriomorfos de contornos de grão e as partículas de Widmanstätten que se desenvolvem a partir dali. Esse ângulo foi considerado pelos autores uma evidência clara da ocorrência de nucleação simpática. Spanos *et al.* [82] também mostraram evidências de nucleação simpática, com base em análises de EBSD de estágios iniciais da formação de ferrita de Widmanstätten formada nos contornos de grão e a partir de alotriomorfos formados nos contornos, e apontaram que esse fenômeno pode ter uma papel importante mesmo na formação de placas de Widmanstätten primárias. Eles também mencionam que partículas de Widmanstätten secundárias são compostas de diversos cristais diferentes, como pequenas desorientações entre si, contendo interfaces ferrita:ferrita, e que parecem aproximar-se de uma orientação comum à medida em que se estendem para dentro do grão de austenita. Quanto a este aspecto, Shek *et al.* [83], em um estudo de estágios iniciais de formação de ferrita de Widmanstätten em aços inoxidáveis dúplex, relataram que a ferrita nucleia nos contornos de grão mantendo relações de orientação próximas às de Young-Kurdjumov-Sachs e Nishiyama-Wasserman. Os precipitados tendem a apresentar uma relação de orientação cada vez mais próxima da exata a cada evento de nucleação simpática. Essa questão é abordada por Phelan *et al.* [81]. De acordo com eles, a nucleação simpática de uma placa ou agulha ferrítica em um alotriomorfo não ocorre em um evento único levando à formação de uma placa com uma orientação de crescimento rápido. Pelo contrário, ela ocorre em eventos sucessivos de nucleação simpática com pequenos desvios de orientação devido ao fato de a energia requeria para a formação de um núcleo crítico ser consideravelmente menor para interfaces de ângulos mais baixos.

3.10 Mecanismo de formação de produtos não lamelares em ligas ferrosas – a controvérsia quanto ao mecanismo de formação da bainita

Bainita é um nome normalmente associado com ferrita acicular ou em placas, contendo carbonetos dispersos, apesar de uma das definições de bainita claramente não fazer nenhuma restrição morfológica além da exclusão de agregados lamelares de ferrita e carbonetos.

Em uma revisão recente, Goldenstein [84] fornece um breve histórico da controvérsia relativa à formação de bainita. Ao longo dos anos, o mecanismo de formação da bainita tem sido o objeto de uma disputa acirrada e ainda não resolvida entre autores que suportam duas possibilidades diferentes: a) um mecanismo de transformação difusional, muitas vezes chamado (de maneira inexata) de “reconstrutivo” e b) um mecanismo “deslocativo” ou martensítico. Cada uma dessas linhas de

pensamento vem sido sistemática e ferozmente defendida há décadas por grupos de pesquisadores cujas principais figuras são (ou foram, enquanto vivas) dotadas de teimosia comparável apenas ao seu brilhantismo, senão maior. Nos primórdios da pesquisa das ligas ferrosas, o fato de produtos similares da decomposição da austenita serem observados tanto após resfriamento contínuo como após têmpera e revenido levou a uma crença de que a formação de martensita era uma parte do contínuo da decomposição da austenita. Trabalhos posteriores mostraram, no entanto, que a formação de bainita e perlita acontecia por decomposição direta da austenita. Apesar de essa observação ter feito a noção de um mecanismo martensítico de formação de perlita ser rapidamente descartada, essa idéia, por algum motivo, ainda sobrevive até hoje no que diz respeito à bainita ^[85]. Uma das razões possíveis é a inegável semelhança entre a martensita e a bainita inferior quando observadas ao microscópio ótico. De fato, às vezes é mais difícil diferenciar a martensita da bainita inferior do que diferenciar a bainita inferior da superior. Bhadeshia ^[86] enfaticamente afirma que “todas as características observadas na ferrita bainítica provam que ela cresce por um mecanismo de transformação martensítico”. Hillert ^[87], no entanto, discorda de maneira igualmente enfática, especialmente quanto às idéias de um mecanismo martensítico, de alta velocidade, e com supersaturação de carbono defendidas pelos adeptos da idéia da transformação deslocativa. A propósito, Hillert lembra que transformações martensíticas *podem* ser rápidas, mas não necessariamente *precisam* ser rápidas. Bhadeshia e Hillert concordam, porém, que a bainita e a ferrita de Widmanstätten têm o mesmo mecanismo de crescimento ^[87], ^[88], a controvérsia sendo restrita ao mecanismo em si, uma vez que Bhadeshia afirma (também de maneira um tanto feroz) que o crescimento de ferrita de Widmanstätten não é difusional por natureza, já que, alegadamente, não envolve difusão de ferro ou outros elementos substitucionais através da interface ^[89]. Uma evidência importante de que o mesmo mecanismo é operante durante diversas formas de decomposição da austenita, conforme apontado por Purdy e Hillert ^[70], é que uma “têmpera inversa” (ou seja, para uma temperatura mais alta) em uma amostra na qual esteja ocorrendo a formação de bainita causa a continuação do crescimento da fase produto como ferrita de Widmanstätten. Hillert ^[87] também sugere que bainita isenta de carbonetos deve ser reconhecida como ferrita de Widmanstätten, uma vez que Hillert e Purdy ^[85] ressaltam que “pela adição de Si, pode-se evitar a formação de cementita nos espaços interjacentes por algum tempo, e assim formar pilhas de ferrita de Widmanstätten separadas por placas de austenita.

No que diz respeito à cinética e aspectos limitadores de velocidade da formação de bainita, o ponto chave das controvérsias sobre a natureza da bainita está relacionado com o teor de carbono da ferrita imediatamente após a frente de reação ter varrido a fase matriz ^[90]. A formação de bainita sem partição de carbono foi inicialmente proposta por Zener ^[64], ainda que sem nenhuma justificativa sólida para esta proposição exceto o que seria equivalente a perguntar “por que não?”. A observação

posterior por Ko e Cottrell ^[91] de que a formação de uma placa de ferrita daria origem a um efeito de relevo na superfície foi tomada como uma evidência de um mecanismo martensítico de formação da bainita. Ko e Cottrell ^[91] interpretaram a existência de um relevo na superfície como evidência de crescimento “coerente” de ferrita supersaturada em carbono. Eles afirmaram claramente, porém, que cinética global é muito mais lenta do que a da martensita, e controlada pela difusão de carbono. Eles também dizem que a formação da bainita é contínua, e não composta de passos sucessivos de crescimento. Se tomado ao pé da letra, esse conjunto de afirmações não está realmente de acordo com nenhum dos dois mecanismos propostos para a formação de bainita, uma vez que contraria particularidades dos dois pontos de vista. Entin ^[92] propôs que a formação de bainita ocorre por um mecanismo martensítico. Ele atribuiu a mudança de mecanismo à grande disparidade entre as taxas de difusão do carbono e do ferro, e concluiu que a redistribuição de carbono ocorre na austenita, antes da formação de bainita. A diminuição local do conteúdo de carbono levaria à possibilidade de ocorrência da reação martensiticamente em temperaturas na região da bainita. Fang *et al* ^[93]. Apontam o fato de as observações de relevo de superfície associadas à formação da bainita serem normalmente descritas com relação ao efeito observado em uma placa. Essas observações são ambíguas, e podem ser ilusórias, devido à presença de sub-unidades na placa de ferrita. O efeito de relevo na superfície deve ser estudado individualmente em cada unidade que compõe a placa de ferrita bainítica. Speich ^[94] realizou uma análise da formação de bainita baseada nos efeitos de relevo, e ponderou as abordagens baseadas nos mecanismos martensítico e difusional, mas finalmente concluiu que o relevo de superfície não poderia ser utilizado para inferir a ocorrência de um mecanismo de reação martensítico agindo durante a formação de bainita. O uso da existência de um efeito de relevo de superfície como critério para definir que uma reação ocorre por um mecanismo martensítico é, atualmente, reconhecidamente insuficiente ^[95].

A idéia de um mecanismo martensítico de formação da bainita não é devidamente suportada pelas velocidades de crescimento medidas experimentalmente. Comparações feitas com dados experimentais mostram que o crescimento lateral de placas de Widmanstätten é bem descrito pelos modelos baseados na difusão de carbono ^[96]. A análise da extensão do acúmulo de carbono junto à interface na austenita indica que há uma grande possibilidade de o crescimento da ferrita bainítica ser controlado pela difusão de carbono, mesmo em temperaturas mais baixas. Autores que defendem o ponto de vista da formação deslocativa de bainita afirmam que essa observação pode ser explicada pela formação sucessiva, em altas velocidades e por um mecanismo martensítico, de sub-unidades supersaturadas em carbono, cada uma seguida de difusão de carbono para a austenita da vizinhança ou formação de carbonetos ^[97]. Quanto a esta proposta, Hillert ^[87] afirma que seria uma coincidência muito estranha que a taxa de nucleação e a distância de passos muito rápidos e pequenos de

crescimento fossem exatamente as necessárias para corresponder às previsões de controle por difusão da velocidade global de reação. Essa coincidência é ainda mais extraordinária por sua formidável reprodutibilidade, mesmo para diferentes condições de formação de bainita.

Hehemann *et al.* [98] escreveram um artigo um tanto incomum em 1972, que é uma discussão aberta da reação de formação de bainita. Vários dos assuntos discutidos nesse artigo permanecem em aberto até hoje. O debate foi dirigido a três tópicos: 1) a própria definição de bainita; 2) o mecanismo de formação do componente ferrítico da bainita; e 3) a supersaturação ou não do componente ferrítico em carbono, sob a alcunha de “fontes de precipitação de carbonetos na bainita”. Apesar de ser uma boa fonte para que se obtenha uma idéia mais nítida e profunda da controvérsia que cerca a formação de bainita, a natureza deste artigo inspira grandes cuidados ao fazer ou ler citações de seu conteúdo. O artigo é um debate, mas os autores não chegam a um consenso no fim do texto. Portanto, qualquer citação deste artigo do tipo “Hehemann *et al.* afirmam que...” deve ser encarada com grande desconfiança. Por outro lado, citações que especifiquem qual dos lados do debate está sendo citado são muito mais confiáveis. Autores que defendem o mecanismo difusional de formação de bainita, às vezes, dizem que Hehemann, neste artigo diz que “é muito difícil argumentar com esses modelos de controle por difusão”. De fato, ele escreveu essas palavras, mas imediatamente insistiu que “outros processos termicamente ativados poderiam, em princípio, controlar o crescimento” sem, no entanto, propor quais poderiam ser esses processos.

Segundo Aaronson *et al.* [99], [100], há três definições para bainita:

1) Definição geral pela microestrutura: segundo esta definição, bainita é um produto não lamelar oriundo de um mecanismo não cooperativo de decomposição eutetóide. Esta definição implica a necessidade de duas fases produto.

2) Definição pela cinética global de reação: a bainita tem uma curva em C própria no diagrama TTT, abaixo, mas extensivamente sobreposta com a perlita, mas ainda inteiramente abaixo da curva C da perlita.

3) Definição do relevo de superfície, segundo a qual as placas de ferrita têm um efeito de relevo de superfície associado a elas, e crescem por um mecanismo martensítico, ou em passos martensíticos marcados pela difusão de carbono.

Um grande problema que surge a partir dessas três definições é que elas são, várias vezes, mutuamente contraditórias. O que é considerado bainita em uma definição não o é na outra.

3.11 Abordagem difusional

As duas primeiras definições propostas por Aaronson *et al.* [99] referem-se a um mecanismo difusional de transformação em que, apesar de haver uma correspondência entre os reticulados cristalinos das fases matriz e produto, não há correspondência atômica entre eles. A posição de reticulado na fase produto pode ser ocupada aleatoriamente por qualquer vizinho mais próximo que esteja a igual distância e em condições de executar um salto. Qual átomo em particular vai de fato ocupar a nova posição de reticulado é algo a ser determinado pela configuração do sistema no momento em que o salto atômico acontece (posição e energia de cada átomo em condições de mudar para uma posição na nova fase em formação). É comum que alguns autores refiram-se a esse mecanismo como *reconstrutivo*. No entanto, Aaronson e Rohrer [101] analisaram criticamente esse mecanismo, levando em conta sua concepção original rigorosa (conforme proposto originalmente no contexto de estruturas cristalinas cerâmicas), finalmente chegando à conclusão de que ele não ocorre, e o termo *reconstrutivo* não se aplica às transformações difusionais nos metais. A nucleação em um mecanismo reconstrutivo seria altamente desfavorável em termos energéticos. Os autores evocam a ocorrência de ajuste de planos compactos e a existência ocasional de reticulados intermediários para propor a ocorrência de transformações com muito maior viabilidade energética do que aquelas que envolvem uma destruição e reconstrução total do retículo cristalino durante a transformação e formação de interfaces incoerentes. Segundo a definição microestrutural, bainita e perlita são dois extremos de um contínuo microestrutural. Levando-se em conta a visão de que a bainita é um produto não lamelar da decomposição eutetóide, a morfologia em si da ferrita deve ser considerada irrelevante, e alotriomorfos de contornos de grão podem muito bem ser incluídos nesta definição, contanto que se observe a formação de carbonetos, o que vai então caracterizar uma reação eutetóide. A cinética de crescimento lateral das placas e alotriomorfos é ligeiramente menor do que aquela permitida pela difusão de carbono. A maior parte da precipitação de carbonetos deve ocorrer a partir da austenita, uma vez que sua cinética de crescimento não dá suporte a grandes supersaturações de carbono na ferrita. A formação de carbonetos ocorrerá principalmente nas faces imóveis dos degraus de crescimento.

3.12 Abordagem deslocativa

A terceira definição apresentada por Aaronson *et al.* [99] refere-se ao mecanismo *deslocativo* de transformação, em que átomos *marcados* na fase matriz são transportados para posições *marcadas* do reticulado através da interface. A transformação ocorre por um cisalhamento não homogêneo da rede. A interface entre as fases matriz e produto é semicoerente, e as discordâncias de ajuste na interface são hélice pura ou de cunha com vetor de Burgers fora da interface. Os planos de escorregamento das

discordâncias nas duas fases devem ter arestas coincidentes, formando um ângulo entre si, nas interfaces, ao longo das linhas de discordância. Se essas condições forem satisfeitas, as discordâncias podem se mover conservativamente. Um relevo de superfície do tipo de plano invariante resultará desta transformação. Deve-se ter em mente que a direção em que a interface se move não necessariamente coincide com a direção do movimento das discordâncias, ainda mais quando se leva em conta a interface macroscópica aparente, ao invés dos degraus e descontinuidades individuais.

Bhadeshia e Edmonds^[102] realizaram um estudo detalhado do crescimento de bainita, tirando uma série de conclusões que dão apoio à visão de um mecanismo deslocativo de formação. De acordo com eles, o feixe de bainita é composto de sub-unidades em forma de placas, dispostas de tal forma que o agregado tem uma morfologia macroscópica placóide ou planiforme. Eles também ressaltaram que as subunidades têm um pronunciado aspecto lenticular – que seria associado, segundo os autores, a um mecanismo deslocativo de formação – e que austenita retida (com teor de carbono mais alto do que a austenita à frente da interface do feixe de bainita, que se transforma em martensita na têmpera) está presente nos espaços entre as diferentes subunidades de bainita. As diferentes subunidades teriam a mesma relação de orientação com a austenita que lhes dá origem, e teriam dimensões bastante próximas, independente de sua posição no feixe de bainita. Finalmente, os autores apontaram que cada subunidade nucleia simpaticamente em subunidades pré-existentes. Uma frase em particular neste trabalho, contendo uma crítica aos dois artigos conjuntos de Rigsbee e Aaronson^{[67], [68]}, causou grande controvérsia: “deve-se manter em mente que o exame de interfaces estáticas após a transformação não precisa necessariamente ser confiável no caso de transformações a altas temperaturas (como no caso de [67]), uma vez que existirá uma força motriz para qualquer interface glússil equilibrar-se como uma orientação correspondente a uma cúspide de energia em seguida à transformação”. Os autores lembram ao leitor que a energia de interface é apenas um fator menor compondo o balance de energia envolvido na termodinâmica da transformação, e criticam o trabalho de Rigsbee e Aaronson por ser demasiadamente focado no critério da energia de interface, negligenciando assim outros aspectos da termodinâmica da transformação. A discussão do artigo de Bhadeshia e Edmonds, em dois artigos (discussão e réplica, cada um contendo um adendo com mais discussões) publicados na mesma edição da *Scripta Metallurgica* em 1983, é uma sucessão de tentativas de ambas as partes de provar que o adversário caiu em contradição e acabou por admitir os fatos que respectivamente tentam desacreditar. Rigsbee *et al.*^[103] interpretam que Bhadeshia, pela frase reproduzida logo acima, afirma que a interface se transforma de glússil para sêssil durante o resfriamento, e que nenhum mecanismo para esta transformação é proposto. Porém, na discussão dos dois artigos, Bhadeshia^[104] afirma (corretamente) que a existência de uma força motriz não necessariamente implica que o evento ocorra. Rigsbee *et al.*^[103] propõem alguns mecanismos pelos

quais uma interface glissil pode ser convertida em uma interface sssil: mudana espontnea da estrutura de discordncias na interface e duas possibilidades para rees de discordncias. A transformao espontnea imediatamente descartada, pois requer um rearranjo atmico drstico ocorrendo rpida e simultaneamente ao longo de toda a interface entre as duas fases. As rees entre discordncias (uma possibilidade a reo com discordncias pr-existents na matriz, e a outra a dissociao de discordncias de interface, emitindo assim discordncias para dentro da matriz) tmbm so descartadas. A reo com discordncias pr-existents requereria uma altssima densidade de discordncias nas imediaes da interface, bem como sua movimento coordenada e uma srie de restries relativas ao seu espaamento e s dimenses da austenita no transformada. A dissociao de discordncias da interface levaria a uma densidade de discordncias muito alta, que teria que ser recozida ou eliminada por outros meios durante um intervalo curto demais para que isso acontecesse, uma vez que a densidade de discordncias calculada aps a dissociao no observada experimentalmente.

Por sua vez, Bhadeshia afirma que “Rigsbee *et al.* citam de maneira errnea o artigo de Bhadeshia e Edmonds”, mas abstm-se de discutir os possveis mecanismos para uma mudana do carter de interface. Rigsbee *et al.* Parecem *realmente* citar Bhadeshia erroneamente, porm, ao dizerem que “Bhadeshia considera que o efeito de relevo de superfcie requer uma interface de discordncias glsseis”. De fato, no incio de seu artigo, eles citam Bhadeshia *ipsis litteris*: “os efeitos de relevo de superfcie so consistentes com a existncia de interfaces glsseis”. No nenhum grande desafio lingstico entender que afirmar que “A consistente com B” indiscutivelmente diferente de afirmar que “A requer B”. Na discusso das questes seguintes levantadas por Rigsbee *et al.*, Bhadeshia extremamente claro ao dizer que ele considera que a interface e o plano de hbito da interface so aqueles observados macroscopicamente, e no os segmentos de interface contendo diferentes caractersticas (em outras palavras, ele no aceita que as faces e os planos dos degraus devam ser considerados interfaces diferentes). Esse um argumento bastante discutvel (e talvez o elo fraco em todo o raciocnio de Bhadeshia), uma vez que no apenas a interface aparente observada em escala macroscpica no existe fisicamente, mas tmbm seu plano de hbito largamente varivel e essencialmente desprovido de importncia ou significado prtico, pois determinado pela densidade e espaamento de degraus na interface. Em uma seo posterior, Bhadeshia refora seu ponto de vista de que a interface como um todo, e no apenas trechos especficos dela (os terraos dos degraus, que correspondem a facetas em que $(111)_{\gamma}/(110)_{\alpha}$) devem ser consideradas quando se aborda o problema da migrao de interfaces. Portanto, a viso de Bhadeshia que a interface toda a fronteira que engloba uma partcula, enquanto a viso de Rigsbee *et al.* que cada seo com orientao diferente uma interface diferente. Ao considerar a interface macroscopicamente aparente, as discordncias de

ajuste “magicamente” transformam-se em discordâncias glísseis e, portanto, capazes de se mover conservativamente fora da interface, uma vez que seu vetor de Burgers não mais pertence ao plano da interface. Outro argumento usado por Rigsbee *et al.* É que nenhuma discordância de interface observada era hélice pura, o que imediatamente elimina qualquer possibilidade de escorregamento para fora do plano do terraço do degrau. No entanto, anos mais tarde, Furuhashi *et al.* [105] relataram ter observado discordâncias em hélice pura nos terraços dos degraus em interfaces austenita/ferrita em placas de bainita, tendo analisado essas interfaces por meio de microscopia eletrônica de transmissão de resolução atômica. Sendo hélices puras, essas discordâncias são glísseis fora do plano da interface, e podem ter papel ativo na migração de uma interface glíssil durante a transformação. Porém, eles lembram que a simulação dessas interfaces pelo modelo de *O-lattice* prevê discordâncias de caráter misto, e ressaltam que estruturas sésseis de discordâncias também foram observadas. Os autores propõem que o arranjo glíssil deve ser metaestável. De uma certa maneira, isso está de acordo com a proposta de Bhadeshia da existência de uma força motriz para conversão de interfaces glísseis em interfaces sésseis de orientação correspondente a uma cúspide de energia após a ocorrência da transformação.

Em um outro trabalho, Bhadeshia [106] propõe que a formação de ferrita de Widmanstätten é controlada pela difusão de carbono para longe da interface durante seu avanço, mas ainda mantendo a correspondência atômica através da interface. Com base em cálculos termodinâmicos para a decomposição da austenita ocorrendo sob duas condições possíveis (equilíbrio e supersaturação de carbono), ele afirma que a nucleação deve ocorrer sob equilíbrio de carbono, mas no mecanismo de crescimento não precisa necessariamente ser difusional, pois haverá uma grande diferença na força motriz para o crescimento depois que o tamanho crítico do núcleo for atingido, uma vez que a contribuição da energia de interface por unidade de volume tende a cair bastante. Ele também afirma que o relevo de superfície em forma de tenda observado em feixes de bainita é, na verdade, composto de dois relevos do tipo de plano invariante em placas adjacentes, acomodando-se mutuamente.

Kang *et al.* [107] descreveram a nucleação de placas de ferrita bainítica ocorrendo por cisalhamento martensítico a temperaturas abaixo do limite M_s . Segundo eles, os núcleos são formados por unidades de transformação – tipicamente aglomerados de defeitos de empilhamento, com formas poligonais. Ainda segundo Kang *et al.* [107], o alargamento das placas de ferrita ocorre pela movimentação da interface ao longo de um defeito planar (falhas de empilhamento ou contornos de macla). O alongamento e alargamento das placas seria baseado em um mecanismo de cisalhamento, e este seria controlado pela difusão de átomos de soluto. Com o avanço da transformação, a redistribuição de soluto causaria uma mudança local no M_s , agindo assim como fatores limitantes para o alargamento e alongamento das placas de ferrita.

3.13 Formação intragranular de ferrita alongada

Quando placas de ferrita nucleiam intragranularmente em inclusões ou outros defeitos, elas são algumas vezes chamadas de ferrita acicular, apesar de a única diferença para a ferrita de Widmanstätten (ou bainita, se houver formação de carbonetos) ser o sítio de nucleação. De fato, uma mistura de ferrita acicular e carbonetos deve ser considerada bainita pela definição microestrutural apresentada por Aaronson *et al.* ^[99], que considera que a bainita é o produto não lamelar da decomposição eutetóide da austenita.

Se aderirmos à terminologia que não considera produtos nucleados intragranularmente como bainita, então pode-se dizer que ferrita acicular e bainita são formadas na mesma faixa de temperaturas, e a principal diferença está relacionada ao sítio de nucleação: ferrita acicular nucleia intergranularmente em partículas de segunda fase, e o crescimento progride por meio de novas gerações nucleadas simpaticamente, enquanto a bainita nucleia nos contornos de grão, formando feixes de ferrita. Segundo Díaz-Fuentes e Gutiérrez ^[108], o teor de molibdênio (e isso provavelmente se aplica a vários outros solutos substitucionais, especialmente os fortes formadores de carbonetos) afeta a temperatura de transição entre a formação preferencial de bainita e a formação preferencial de ferrita acicular em temperaturas mais altas.

A nucleação de ferrita acicular ocorre em partículas de segunda fase e, dependendo da temperatura de transformação, a evolução microestrutural pode variar consideravelmente. Em temperaturas mais altas, os ângulos formados entre a ferrita acicular de segunda geração (nucleada simpaticamente) e a da primeira geração é mais alto. Após a formação em temperaturas mais altas, a estrutura é composta de algumas partículas primárias mais colônias de perlita. Em temperaturas médias, uma estrutura entrelaçada é formada. Finalmente, em temperaturas mais baixas, há uma tendência à formação de feixes de ferrita. Os campos de tensão favorecem a formação de uma nova agulha com orientação similar nucleada na ponta da agulha em crescimento. Madariaga *et al.* ^[109], em um estudo semelhante ao de Díaz-Fuentes e Gutiérrez ^[108], ressaltam que, na ausência de degenerações, há uma relação entre o plano de hábito, a relação de orientação da partícula com a matriz, e a deformação na matriz por conta da forma da partícula. Não é possível que duas placas tenham o mesmo plano de hábito, mas causem deformação diferente. A placa nucleada simpaticamente na face de uma placa pré-existente deverá apresentar um plano de hábito diferente, mas a placa nucleada simpaticamente na ponta de uma placa pré-existente deverá apresentar o mesmo plano de hábito da placa na qual nucleou. A ramificação do cristal de ferrita pode ser responsável pela formação de feixes. Madariaga *et al.* ^[109] observaram a formação de carbonetos,

apresentando a relação de Bagaryatskii com a matriz ferrítica. De acordo com o autor, essa é uma evidência inequívoca de formação de carbonetos a partir da ferrita, mas esta conclusão é questionável. Carbonetos com orientações formando 74° com a ferrita também foram achados. Estes carbonetos apresentavam relações de orientação com a austenita que, por sua vez, apresentava a relação de orientação de YKS com a ferrita. Os autores afirmam que essa é uma evidência clara da formação de carbonetos a partir da austenita. Em suma, a relação de orientação seria considerada uma evidência clara da fase partir da qual o carboneto se forma. Essa conclusão é questionável, pois uma partícula formada na interface ferrita:austenita poderá ter relações de orientação com qualquer uma das fases adjacentes compondo a interface.

3.14 Escala das partículas de Widmanstätten

Bouaziz *et al.* [110] apresentaram um modelo para o cálculo do raio (r) da ponta da partícula alongada de ferrita bainítica, considerando a ferrita recém-formada como sendo análoga a uma endentação na austenita. Estimando a dissipação de energia livre (composta pela variação da energia de Gibbs devido à transformação, a energia das superfícies recém-criadas logo atrás da ponta da partícula de ferrita, que é considerada pré-existente, e a dissipação plástica logo à frente da interface em avanço), eles chegaram à seguinte relação, para uma placa de espessura $2r$, e comprimento $L \gg r$:

$$r = \left[\frac{k \cdot \pi \cdot \alpha \cdot \mu \sqrt{2b}}{4 \left(2\Delta G_c - \frac{k\pi}{2} \tau_0 \right)} \right]^2 \quad (15)$$

Em que :

τ_0 é uma força de atrito devida ao reticulado e ao endurecimento por solução sólida;

μ é o módulo de cisalhamento da fase matriz;

k é uma constante aproximadamente unitária;

α é uma constante de proporcionalidade entre a tensão de escoamento da fase matriz, τ , e a densidade de discordâncias à frente da ponta da placa;

b é o vetor de Burgers das discordâncias geometricamente necessárias à frente da ponta da placa

ΔG_c é a variação de energia de Gibbs devido à transformação, por unidade de volume

Apesar de elegantemente simples e consistente com resultados experimentais, esta solução não se aplica aos estágios iniciais da formação da placa de ferrita, em que a condição $L \gg r$ não é observada. Para estágios iniciais do crescimento das placas, a relação apropriada (assumindo a mesma energia de superfície em todas as interfaces com exceção da ponta da placa) seria:

$$r = \left[\frac{\pi \cdot \alpha \cdot k \cdot \mu \sqrt{2b}}{4 \left(2\Delta G_c - \frac{4\gamma}{L} - \frac{k\pi}{2} \tau_0 \right)} \right]^2 \quad (16)$$

Em que

γ é a energia de superfície da interface entre a fase matriz e a fase produto.

Note que, se γ é suficientemente baixo, e L é suficientemente alto, como seria o caso para estágios avançados de formação, a equação se resume àquela apresentada por Bouaziz *et al.*. Quando L tende a zero, r também tende a zero. Isso significa que as tentativas de usar essa aproximação para estágios iniciais de formação da placa ferrítica podem ser fisicamente pouco realistas, mas o modelo parece ser bem aplicável para estágios posteriores, após a instauração da morfologia alongada.

Para uma agulha cilíndrica, o raio da ponta previsto pelo procedimento de Boauziz *et al.* É:

$$r = \left[\frac{k \cdot \alpha \cdot \mu \cdot \sqrt{2b} + \sqrt{\left(k \cdot \alpha \cdot \mu \cdot \sqrt{2b} \right)^2 + 8\gamma \left(2\Delta G_c - \frac{4}{3} \tau_0 \right)}}{2 \left(2\Delta G_c - \frac{4k}{3} \tau_0 \right)} \right]^2 \quad (17)$$

Se a energia de superfície for muito menor do que a dissipação plástica à frente da ponta, a relação é reduzida para:

$$r = \left(\frac{k \cdot \alpha \cdot \mu \cdot \sqrt{2b}}{2\Delta G_c - \frac{4k}{3} \tau_0} \right) \quad (18)$$

E, se não houver dissipação plástica:

$$r = \frac{\gamma}{\Delta G_c} \quad (19)$$

O resultado para ausência de dissipação plástica à frente da placa de bainita é o raio para o qual obtém-se a máxima velocidade de crescimento segundo a análise de Zener [64]. Utilizando-se a fórmula de Bouaziz *et al.* (eq. 15) para achar as condições em que ocorre um raio infinito, ou seja, uma interface plana, a condição a ser buscada é que o denominador seja nulo, ou seja:

$$2\Delta G_c = \frac{k\pi}{2} \tau_0 \quad (20)$$

Como ΔG_c e τ_0 são ambos dependentes da composição química e da temperatura, essa condição de denominador nulo define uma linha traçada no diagrama de equilíbrio. Essa linha pode representar uma transição morfológica, de interfaces planas para produtos alongados, bem como pode

indicar uma condição limite para a sobrevivência de instabilidades de superfície surgidas numa interface plana. Se essa linha for ligada à segunda possibilidade, ela pode indicar também um limite crítico para a seleção entre nucleação simpática e instabilidades de interface como mecanismo de formação de partículas de Widmanstätten secundárias.

A largura de partículas placóides apresenta grande sensibilidade à temperatura de transformação. A morfologia planiforme encontrada na bainita é uma forma de minimizar a deformação causada pela transformação. Yang *et al.*^[111], em um estudo sobre os efeitos de relevo de superfície observados durante a formação de bainita em ligas Fe-C, encontraram placas de ferrita bainítica com largura normalmente inferior a 1 μm .

Fazendo transformações em múltiplos estágios, é possível obter produtos bainíticos com dimensões características de cada faixa de temperatura de transformação. Hase *et al.*^[112] conseguiram obter uma distribuição bimodal de dimensões de placas bainíticas fazendo um tratamento isotérmico em dois estágios, um a 350°C e o outro a 250°C. As propriedades mecânicas foram largamente afetadas pela microestrutura obtida. Caballero e Bhadeshia^[113] relataram a obtenção de um aço bainítico de altíssima resistência mecânica, contendo partículas em escala nanométrica, de cerca de 20-40 nm de espessura, obtidas por meio de ajuste de composição química, de forma a retardar a formação de carbonetos, e de tratamento do aço a baixas temperaturas por longos períodos. O processo deles é aplicável a amostras de grandes dimensões (o que torna essa liga extremamente interessante, por exemplo, para uso em trilhos), e não envolve resfriamento rápido, evitando assim os efeitos de tensões residuais devido ao resfriamento durante a transformação.

4. Materiais e Métodos

Exceto quando especificado o contrário, todos os valores de composição química apresentados são dados em porcentagens em massa.

4.1 Produção dos pares de difusão

Duas ligas Fe-Ni contendo, respectivamente, 5% e 10% em massa de níquel (valores nominais especificados) foram fundidas sob encomenda pela Villares Metals, em Sumaré. As composições químicas das duas ligas, analisada pela própria Villares, são dadas na Tabela 2. As ligas foram fornecidas na forma de barras forjadas a quente, e tiveram o pé e a cabeça (início e fim do lingote) separados. Pedacos de cerca de 200 mm de comprimento das duas barras foram retirados utilizando-se uma serra de fita. As duas barras, na condição original de fornecimento, apresentavam uma carepa profunda e resistente, bem como trincas nas laterais ocorridas durante o forjamento a quente. Esses defeitos foram mais intensos na barra contendo 10% de níquel.

Tabela 2 – Composição química das ligas utilizadas na confecção dos pares de difusão.

Fe-Ni-5	C	Ni	Si	Mn	Cr	Mo	W	V
	0,010	4,91	0,030	0,030	0,090	0,040	<0,010	<0,010
	Ti	Nb	Co	Cu	Al	P	S	N ₂
	<0,0050	<0,010	0,010	0,050	<0,0050	<0,0050	0,001	0,0048
Fe-Ni-10	C	Ni	Si	Mn	Cr	Mo	W	V
	0,003	9,94	0,020	<0,010	0,090	0,040	0,030	<0,010
	Ti	Nb	Co	Cu	Al	P	S	N ₂
	<0,0050	<0,010	0,010	0,050	<0,0500	<0,0050	0,001	0,0042

Para a produção dos pares de difusão, fez-se necessário remover as laterais das barras e a carepa. Isso foi devido à necessidade de eliminar possíveis rotas de entrada de ar durante o processamento a quente, que poderiam causar oxidação da interface. A remoção das laterais foi feita na serra de fita, e a remoção da carepa foi feita por meio de fresagem das superfícies da barra. Mesmo após a remoção da carepa, pequenas áreas em que esta era mais profunda remaneceram.

As dimensões das barras após remoção das laterais e usinagem das superfícies foi de 197x124x32 mm para a barra de 5% de níquel, e 194x112x30 mm para a barra de 10% de níquel.

As diversas etapas de pré-processamento do material para fabricação dos pares de difusão, das barras cortadas às barras cortadas e fresadas, são mostrados na Figura 12. Detalhes dos defeitos oriundos do processamento termo-mecânico original também são mostrados na Figura 12.

Figura 12 – sequência de preparação das barras para processamento dos pares de difusão: a) pedaços retirados das barras; b) lateral da barra, contendo trincas causadas pelo forjamento a quente; c) detalhes das trincas de forjamento; d) detalhe da carepa profunda; e) barra fresada, ao lado das laterais removidas; barras fresadas e prontas para o procedimento industrial de composição do par de difusão.

As barras, nestas condições, foram levadas à empresa Serras Saturnino, para confecção dos pares de difusão por co-laminação a quente. O processo de fabricação do par de difusão consiste das seguintes etapas:

1. Retífica das faces das barras que serão colocadas em contato
2. Soldagem das duas barras com eletrodo de aço doce, com as faces retificadas em contato
3. Aquecimento do conjunto a 1200°C

4. Laminação a quente do conjunto.
5. Aplainamento do conjunto por prensagem a quente (essa etapa é necessária porque a região com 10% de níquel se deforma menos, levando a um perfil de arco de circunferência do par de difusão recém-laminado).

Ao fim deste processo, obteve-se um par de difusão contínuo de cerca de 450x120x20 mm. Devido à presença do cordão de solda em torno do conjunto, as bordas (cerca de 10 mm) da nova chapa laminada foram descartadas. O processamento do material dentro da planta da Saturno não pôde ser fotografado, mas um esquema do processamento é mostrado na Figura 13. A chapa finalizada, ainda com os cordões de solda, é mostrada na Figura 14.

Para retirada das amostras que seriam submetidas ao tratamento de difusão, o par “bruto” foi cortado em tiras transversais de 10 mm de largura. Cada uma dessas tiras foi cortada em pares de 10 mm. A forma como as amostras foram retiradas do par é mostrada na Figura 15. Essas amostras foram encapsuladas a vácuo em tubos de quartzo. Desta forma, foi possível também evitar a necessidade de controle da atmosfera do forno. Antes da realização dos tratamentos das amostras encapsuladas, foram realizados testes de estanqueidade das ampolas, por meio de imersão em água tingida de vermelho. Desta forma, caso as ampolas não estivessem totalmente fechadas, a água penetraria rapidamente por capilaridade. A coloração da água facilitaria a identificação de infiltração do líquido nas ampolas. Um exemplo do teste de estanqueidade é dado na Figura 16.

O tratamento de difusão foi feito por 36 horas a 1350°C. Mesmo depois de um tratamento longo a temperaturas tão elevadas, o campo de difusão esperado é de apenas 200-300 µm. Esse campo de difusão é muito estreito, considerando a escala esperada das partículas de Widmanstätten que serão formadas durante os tratamentos (cada partícula acabaria por se estender por um gradiente de composição química significativo). Para contornar esse problema, as amostras tiradas dos pares de difusão, medindo 10x10x20 mm, com o gradiente de composição paralelo à dimensão maior, foram laminadas a frio, em diversos passes de pequena redução. A redução final será de 90%, de tal forma que o campo de difusão foi estendido por um fator de 10x. Dessa forma, o campo de difusão resultante é de cerca de 2-3 mm.

Figura 13 – Sequência de preparação do par de difusão a partir das duas chapas usinadas

Figura 14 - Par de difusão co-laminado a quente

Figura 15 - retirada de amostras do par co-laminado para tratamento de difusão: a) par co-laminado; b) primeira extração de material do par de difusão; c) extração do par de difusão pronto para o tratamento a 1350°C; d) par extraído e pronto para tratamento térmico, e indicação como esse será laminado após a formação do gradiente.

Figura 16 – Teste de estanqueidade de ampola por meio de imersão em água tingida de vermelho.

A seguir, as amostras laminadas foram tratadas em alta temperatura (1300°C por 72 horas) para eliminar instabilidades no gradiente de composição causadas pelo eventual aparecimento de bandas de cisalhamento durante a laminação. Para este tratamento, as amostras foram novamente encapsuladas em tubos de quartzo sob vácuo, para evitar a oxidação, e também submetidas a testes de estanqueidade.

As amostras foram carburadas, para obtenção de diversos teores de carbono, compreendidos entre 0,1 e 0,7%. Acima de 0,6%C, não há mais formação de ferrita proeutetóide nessas amostras.

As amostras laminadas contêm grandes regiões nas extremidades nas quais a composição ainda é igual à das ligas base (cerca de 60 mm para cada lado). Para facilitar o manuseio das amostras, essas regiões foram parcialmente cortadas, resultando em pares de cerca de 40 mm de comprimento. Essas regiões também foram utilizadas, em alguns casos, para realizar medidas do teor de carbono inserido na amostra por meio de tratamentos térmicos em atmosfera controlada.

O uso de pares de difusão para estudo de transições de comportamento foi descrito por Hutchinson e colaboradores, utilizando pares com ligas Fe-Ni^{[114], [78]} e ligas Fe-Nb^[115]. No caso dos pares Fe-Nb, a laminação se deu em direção perpendicular ao gradiente de composição. Desta maneira, utilizando uma máquina Gleeble, foi possível obter diferentes temperaturas de tratamento ao longo da amostra, e estudar a mudança no comportamento crítico. Em resumo, pode-se fazer um ensaio análogo ao ensaio Jominy, aplicando-se uma alta taxa de resfriamento a uma das extremidades da amostra, obtendo-se assim, taxas decrescentes com a distância da borda resfriada. O gradiente de níquel nas amostras foi medido usando-se a técnica de Espectrometria de energia de raios X dispersos (EDS), após os tratamentos térmicos finais, com as amostras já carburadas.

A microestrutura da região da interface entre as ligas de 5% e 10% de níquel é mostrada na Figura 17. Pode-se notar uma grande diferença entre as duas regiões. Ao passo que uma delas (a região com 5%Ni) tem uma estrutura equiaxial, a outra (com 10%Ni) é composta de partículas quase aciculares, similares à martensita. Um mapeamento de orientações feito por meio de EBSD é mostrado na Figura 18. Pode-se ver claramente a ocorrência de agrupamentos de partículas de mesma orientação, como se fossem pacotes de martensita sem carbono na região com 10% de níquel.

Figura 17 – Microestrutura da região de interface do par de difusão; ataque: Nital 3%

Figura 18 – Mapeamento de orientações da região de interface do par de difusão

4.2 Carburação das amostras

A carburação das amostras é feita por meio de tratamento térmico sob atmosfera de CO/CO₂ em temperaturas acima da Ae1. O teor de carbono final na amostra é definido pela proporção entre os gases da mistura. Como os cálculos são feitos em função da atividade, é natural que ocorra uma pequena variação na porcentagem em massa de carbono ao longo da amostra. A carburação usando misturas gasosas CO/CO₂ baseia-se na reação de Boudouard:

A reação ocorre no sentido da formação de C, que é rapidamente absorvido pela amostra de aço até que o equilíbrio químico entre a amostra e a atmosfera tenha sido atingido.

O ajuste dos parâmetros de processo do tratamento de carburação é feito por meio do cálculo do equilíbrio entre o carbono em solução sólida e a atmosfera do forno. Para esse controle, considera-se a atividade do carbono nos dois meios. Por isso, há uma pequena diferença entre os teores de carbono nos dois lados do par de difusão, por conta da interação do carbono com os elementos de liga presentes em quantidades diferentes. A mesma atividade do carbono em ligas com diferentes teores de um dado elemento de liga corresponde a porcentagens em massa de carbono ligeiramente diferentes.

A carburação das amostras a 0,7%C foi feita em fornos industriais de cementação, nas empresas Heattech e Maxirate. Em ambos os casos, as amostras foram deixadas sob atmosfera carburante a 950°C por tempo suficiente para que a camada cementada fosse “fechada”, ou seja, para que houvesse o encontro das frentes de cementação a partir das duas superfícies paralelas.

As amostras com até 0,5%C foram carburadas na McMaster University, em fornos de laboratório, pelo professor Hatem S. Zurob, em atmosferas CO/CO₂ com potencial de carbono de equilíbrio com o teor de carbono pretendido considerando-se o centro do gradiente, ou seja, um ponto com 7,5% Ni.

4.3 Termodinâmica do sistema Fe-C-Ni – diagramas de equilíbrio e temperaturas Ms.

Com o objetivo de se conhecer as fases presentes no equilíbrio nos pares de difusão, foram calculados cortes do diagrama de equilíbrio Fe-C-Ni para diversos teores de Ni. Os cálculos foram feitos utilizando o programa ThermoCalc®. Apesar de os pares de difusão utilizados neste trabalho

apresentarem teores de níquel de 5 a 10% em massa, foram feitos diagramas desde 0,0% até 10%. Isto foi feito porque, já para 5% de níquel, abaixo da linha eutetóide há apenas um campo de três fases (austenita + ferrita + cementita). Os diagramas calculados para teores mais baixos têm então o propósito de conhecer a transição entre o diagrama Fe-C clássico, com o campo de ferrita e cementita encontrado abaixo do patamar eutetóide, e o diagrama encontrado para teores acima de 5%, em que esse campo de duas fases foi quase completamente substituído pelo campo de três fases.

Alguns diagramas para teores de níquel entre 0 e 10% são dados nas Figura 19 e Figura 20. Para os cálculos, o eixo do teor de carbono teve seu fundo de escala estabelecido em 7% de carbono, devido ao fato de a cementita ter 6,7% de carbono. Na Figura 19, o fundo de escala para a o teor de carbono está em 7%, ao passo que, na Figura 20, o fundo de escala está em 2%. Desta forma, podem-se avaliar as mudanças sem que o fundo de escala acabe por induzir o leitor a uma interpretação errada do diagrama, uma vez que o campo de cementita (na verdade, uma linha) serve como referência fixa em todos os diagramas. É possível ver que, para baixos teores de níquel, há o aparecimento de dois campos de três fases. O campo de duas fases torna-se um campo fechado com o aumento do teor de níquel, e os campos de três fases tornam-se um único campo. A “movimentação” deste campo fechado mostra-se bastante acentuada com a variação do teor de níquel. A cada 0,5% de níquel adicionado ao sistema, o ponto extremo do campo fechado retrocede 1% no eixo do teor de carbono.

O campo de estabilidade da ferrita também sofre acelerada retração com o aumento do teor de níquel. Ao passo que, para 0,5% de níquel, esse campo estende-se até quase os 0,02% de carbono presentes na ferrita na liga binária Fe-C, o limite do campo ferrítico para 3% de níquel encontra-se próximo de 0,007% de carbono. Para 5% de níquel, o campo de alfa já não está mais presente.

a

b

c

d

Figura 19 – a) Diagrama binário Fe-C, de 0 a 7% de carbono; b-c) diagramas Fe-C para sistemas contendo: b) 3%Ni; c) 5%Ni; d) 10%Ni.

Figura 20 – a) Diagrama de fase binário Fe-C ; b-e) Diagrama: Fe-C para um sistema contendo: b) 3% de níquel; c) 4% de níquel; d) 5% de níquel; f) 10% de níquel.

É interessante observar que, com o aumento do teor de níquel, a reação peritética que dá origem à ferrita δ é totalmente suprimida, e a fase formada na solidificação, mesmo para baixos teores de carbono, é a austenita. Isso pode ser claramente observado na Figura 19.

Para teores crescentes de níquel, o campo monofásico da ferrita também é substancialmente reduzido, como pode ser observado na Figura 21. No sistema com 5%Ni, este campo já é quase totalmente suprimido, sendo que a ferrita formada tem um limite de solubilidade de carbono muito mais baixo do que o encontrado no sistema Fe-C.

Figura 21 - a) diagrama Fe-C, entre 0 e 0,1% C ; b) diagrama Fe-C, entre 0 e 0,1% C para um sistema contendo 2,5%Ni. O campo de ferrita é significativamente reduzido com a adição de níquel; c) diagrama Fe-C, entre 0 e 0,1% C para um sistema contendo 5%Ni, o campo monofásico de ferrita está muito próximo do eixo, e não é visível mesmo com um fundo de escala de 0,1%C.

Foram calculados também diagramas Fe-Ni para teores fixos de carbono. Nestes, observa-se um campo fechado de duas fases (ferrita + cementita), que se estende até pouco mais de 4% de níquel. Alguns diagramas Fe-Ni são apresentados na Figura 22. A faixa de composição utilizada neste trabalho é destacada em azul. Os diagramas apresentados correspondem aos teores de carbono utilizados neste trabalho.

Figura 22 – Diagramas Fe-Ni para teores fixos de carbono: a) 0,1% C; b) 0,3 % C; c) 0,5% C; d) 08% C ; A faixa azul representa o par de difusão utilizado neste trabalho.

A temperatura de início de formação da martensita (Martensite Start, ou Ms) sofre forte influência dos teores de elementos de liga presentes. Vários autores relataram fórmulas empíricas para determinar a temperatura Ms em função da composição da liga. Em geral, essas fórmulas têm sua aplicabilidade restrita a teores mais baixos dos elementos presentes, mas podem ser usadas para uma estimativa inicial da temperatura Ms da liga, ainda que um tanto grosseira.

Existem diversas equações para cálculo de M_s , sendo que a mais utilizada é a fórmula proposta por Andrews^[116]:

$$M_s = 539 - 423 \cdot \%C - 30,4 \cdot \%Mn - 12,1 \cdot \%Cr - 17,7 \cdot \%Ni - 7,5 \cdot \%Mo \quad (xx)$$

O próprio Andrews, no entanto, alerta para o fato de esta fórmula empírica ser bastante sensível às condições experimentais, e provavelmente de validade duvidosa para teores muito altos de elementos de liga. A variação de M_s em função do teor de carbono para vários teores de níquel é mostrada na Figura 23. As variações de M_s foram sobrepostas aos diagramas de fase calculados. Para estes casos apresentados, foi considerada uma liga Fe-Ni-C livre de outros elementos de liga. Esse recurso ajuda a prever os resultados de têmpera ao longo do par de difusão Fe-Ni utilizado neste trabalho, ajudando a planejar os experimentos. Os diagramas Fe-C para diversos teores de níquel com a projeção de M_s são mostrados na Figura 24. Os diagramas Fe-Ni para os teores de carbono usados neste trabalho, com a projeção de M_s , são mostrados na Figura 25.

Figura 23 - Variação de M_s em função do teor de carbono em ligas Fe-C-Ni, para diferentes teores de níquel.

a

b

c

d

Figura 24 – Diagramas Fe-C, contendo a projeção de Ms calculada pela fórmula de Andrews: a) 5%Ni; b) 6%Ni c) 7%Ni d) 8%Ni

Figura 25 – Diagramas Fe-Ni, contendo a projeção de Ms calculada pela fórmula de Andrews: a) 0,1%C; b) 0,5%.

4.4 Tratamentos térmicos

As amostras foram submetidas a tratamentos térmicos de austenitização, seguido de tratamentos isotérmicos em banho de sal ou banho de estanho fundido. Foram feitos tratamentos isotérmicos de 1 e 2 estágios. No caso dos tratamentos de dois estágios, o primeiro foi realizado em uma temperatura à qual houvesse, na amostra, regiões dentro dos campos de austenita + fase proeutetóide. Como a amostra contém um gradiente de elemento de liga substitucional, ocorre, na temperatura de tratamento intercrítico, uma transição entre o regime de equilíbrio local na interface (de equilíbrio local com partição de soluto desprezível para equilíbrio local com partição de soluto). Com isso, é possível avaliar o efeito dessa transição em aspectos cinéticos da transformação abaixo da linha eutetóide.

As temperaturas de tratamento foram escolhidas com o auxílio de cálculos de equilíbrio utilizando o software Thermo-Calc®, de acordo com os seguintes critérios:

- Foram escolhidas três temperaturas nas quais todo o par de difusão estivesse abaixo dos campos proeutetóides. As temperaturas de 500°C, 450°C e 400°C foram determinadas arbitrariamente (exceto pelo critério supracitado)
- As temperaturas dos patamares intercríticos foram escolhidas de forma que a maior parte possível do gradiente de composição química estivesse contida no campo proeutetóide. Para as amostras de 0,1%C e 0,3%C, esta temperatura foi de 660°C.
- O tempo de manutenção às temperaturas de 500°C, 450°C e 400°C foi determinado após um teste preliminar realizado em uma amostra com 0,1%C. Neste teste, a amostra foi mantida a 400°C por 20 minutos. Ao final deste tratamento, havia indicações de que a amostra estava

quase totalmente transformada. Foi então escolhido o tempo de 10 minutos, de modo que a reação não chegasse ao fim em uma parte significativa do par de difusão. Em várias situações, a reação de decomposição da austenita nem chegou a se iniciar nas regiões dos pares de difusão com teor mais alto de níquel.

- Para o teor de carbono de 0,5%, as isopletras calculadas utilizando o Thermo-Calc® indicam uma situação bastante interessante. Ao longo do par de difusão, os campos de cementita proeutetóide e ferrita proeutetóide coexistem. Assim, foram planejados tratamentos intermediários para temperaturas nas quais se espera a coexistência destes campos. Porém, a cinética de formação da ferrita proeutetóide e, principalmente, da cementita proeutetóide nessas amostras foram muito lentas, e mesmo em tempos superiores a 2 horas, não houve formação de fases proeutetóide em amostras contendo 5% e 10% Ni.
- A austenitização foi feita a 900°C por 20 minutos pelos seguintes motivos: a) Nesta temperatura, não se espera que ocorra nenhuma reação de redução da cápsula de quartzo usada nos tratamentos. Tanto a redução pelo ferro quanto a redução pelo titânio só ocorrem acima de 1100°C. O tempo de austenitização de 20 minutos é suficiente para dissolução total dos carbonetos mas insuficiente para que ocorra um crescimento de grão muito exagerado.

Os tratamentos térmicos realizados são descritos na Tabela 3. Uma representação esquemática de dos tratamentos térmicos realizados é mostrada na Figura 26

Tabela 3 – Tratamentos térmicos realizados

Teor de carbono	Austenitização	Patamar 1	Patamar 2
0,1%	900°C – 20 min.	500°C – 10 min	
	900°C – 20 min.	450°C – 10 min	
	900°C – 20 min	400°C – 10 min	
	900°C – 20 min	660°C – 1 min	500°C – 10 min
0,3%	900°C – 20 min	500°C – 10 min	
	900°C – 20 min.	450°C – 10 min	
	900°C – 20 min	400°C – 10 min	
	900°C – 20 min	660°C – 1 min	500°C – 10 min
0,5%	900°C – 20 min	500°C – 10 min	
	900°C – 20 min.	450°C – 10 min	
	900°C – 20 min	400°C – 10 min	
0,7%	900°C – 20 min	500°C – 10 min	
	900°C – 20 min	450°C – 10 min	
	900°C – 20 min	400°C – 10 min

Figura 26 - Representação esquemática dos tratamentos térmicos a que os pares carburados foram submetidos – a) tratamentos sem patamar intercrítico; b)

4.5 Dilatometria

Para se ter uma idéia da cinética global da decomposição da austenita, as regiões de 5%Ni de pares com os quatro teores de carbono (extraídas das bordas dos pares, como descrito na seção 4.1) foram submetidos a tratamentos no dilatômetro até que houvesse indicações de que a reação estava terminada. Isso pode ser detectado no dilatômetro pelo fim da variação linear no comprimento da amostra. Os testes foram realizados num dilatômetro de têmpera BÄHR DIL805, no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Esse equipamento usa amostras cilíndricas, de 4 mm de diâmetro. No entanto, os pares de difusão são amostras planas, com cerca de 1,00 mm de espessura. Para a montagem das amostras no dilatômetro, foi feito um chanfro na borda das amostras. Dessa maneira, o chanfro se encaixa no diâmetro interno dos tubos de quartzo usados para fixação da amostra. Como a amostra é plana, o aquecimento por indução pode causar superaquecimento das bordas, especialmente se as taxas de aquecimento forem muito elevadas. Para evitar isso, uma taxa de aquecimento de 20°C por segundo foi utilizada em todos os ciclos. O resfriamento da amostra é feito por meio de um fluxo de gás Hélio, vindo da parte inferior da câmara de teste. Como esse fluxo de

gás pode ser bastante alto, dependendo da taxa de resfriamento programada, a amostra foi montada com a face plana na vertical, de modo a evitar eventual desprendimento da amostra por conta da vazão de gás. Para avaliação do progresso da reação, foi considerado que, uma vez que a variação linear se estabilizasse, a reação estava completa. A validade dessa hipótese foi verificada experimentalmente para as regiões do par contendo 5%Ni, mas não foi confirmada para as regiões contendo 10%Ni em experimentos com patamares isotérmicos de até 2 horas.

4.6 Análise da microestrutura dos corpos de prova

Para análise da microestrutura das amostras, estas foram embutidas e submetidas a lixamento até lixa de grana 1200. Após o lixamento, as amostras foram polidas em pasta de diamante de 3 μm e 1 μm ou, alternativamente, em suspensão de alumina de 1 μm e 0,5 μm . Para observação no microscópio óptico, as amostras foram atacadas com nital (solução alcóolica de ácido nítrico) de concentração 3%, ou com solução saturada de metabissulfito de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$). Este reagente pinta a ferrita de marrom, e deixa a austenita retida sem ataque. A martensita fica com coloração amarelada, e a cementita não é atacada.

A observação das amostras foi feita em um microscópio óptico Zeiss Observer Z1m®, de platina invertida, disponível na Mangels Industrial S/A – Unidade Aços. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análises químicas por Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS) foram realizadas em um microscópio FEI XL-30, de emissão térmica, com um sistema de EDS da marca EDAX acoplado a ele, disponível no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP. As análises de difração de elétrons retroespalhados (EBSD) foram realizadas no Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT), em um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo (MEV-FEG), com sistema de EBSD da marca Oxford. Para a realização das análises de EBSD, foi realizada ainda uma etapa de polimento mecânico em sílica coloidal. A sílica coloidal tem o pH entre 9 e 10, e essa leve alcalinidade causa, além do desbaste mecânico, um ataque químico da amostra, resultando em uma superfície com nível de deformação residual bastante reduzido.

5. Resultados e discussão

5.1 Visão geral dos pares de difusão.

Inicialmente, será apresentada uma breve descrição das microestruturas encontradas nos pares de difusão. Posteriormente, cada microestrutura será apresentada em mais detalhes, e os aspectos das transições entre diferentes morfologias serão discutidos quando necessário.

5.1.1 Pares de difusão com 0,1%C

O diagrama de equilíbrio Fe-Ni para 0,1%C é apresentado na Figura 27. A área pintada de azul corresponde ao par de difusão. Segundo o diagrama de equilíbrio, na faixa de temperaturas de 400°C a 500°C, as fases encontradas deveriam ser ferrita, cementita e austenita. A proporção calculada de equilíbrio das fases presentes (frações molares) para as temperaturas de tratamento é mostrada na Figura 28.

Figura 27 - Diagrama de equilíbrio Fe-Ni para 0,1%C

É importante notar que, enquanto a quantidade de ferrita em equilíbrio cai continuamente com o aumento do teor de níquel, a quantidade de cementita mantém-se praticamente constante, variando muito pouco. A variação da quantidade de cementita aumenta com o aumento da temperatura. A relação entre as quantidades de cementita e ferrita aumenta com o teor de níquel às temperaturas de 400°C e 450°C, mantendo-se constante a 500°C. Com base nesses dados, é de se esperar que, com o aumento do teor de níquel, a quantidade e/ou tamanho dos carbonetos nas amostras tratadas a 400 e 450°C aumentem. Outra informação importante que se extrai desta tabela é que, especialmente para

altos teores de níquel, existe uma quantidade significativa de austenita estável às temperaturas de tratamento. Isso significa que, mesmo que a reação seja completa, deve-se esperar uma certa quantidade de martensita e, provavelmente, de austenita estável (não necessariamente “retida”) à temperatura ambiente.

Figura 28 - Frações molares de ferrita, austenita e cementita às temperaturas de tratamento.

5.1.1.1 Cinética de decomposição da região com 5%Ni

As curvas que descrevem o progresso da reação de decomposição da austenita na região de 5%Ni são mostradas na Figura 29. A porcentagem de reação foi calculada considerando-se que, quando a variação linear se estabilizasse, a reação estaria completa. Na região de 5%Ni dos pares de difusão, essa hipótese pode ser feita pois, como será visto nas seções seguintes, a região de baixo níquel ficou

totalmente transformada em todas as amostras após 10 minutos de tratamento. Algo interessante que pode ser visto nessas curvas é que a cinética medida da amostra tratada a 450°C é mais lenta do que a 400°C. Isso pode ser explicado pela presença de uma baía nas curvas TTT, causada por uma separação das curvas TTT da bainita e da perlita.

Figura 29 - Porcentagem da reação de decomposição da austenita na região de 5%Ni do par com 0,1%C em função do tempo.

5.1.1.2 Austenitização a 900°C, tratamento isotérmico a 500°C por 10 minutos

Uma visão geral da amostra contendo 0,1%C tratada isotermicamente a 500°C por 10 minutos é mostrada na Figura 30. Pode-se notar que a transformação praticamente não se iniciou nas regiões de teores mais altos de níquel, havendo apenas algumas partículas isoladas de ferrita formada nos contornos de grão, sendo observadas partículas alotriomorfos e partículas alongadas (mostradas na Figura 31). As regiões de teor de níquel mais baixo parecem ter copiosa formação de ferrita alotriomórfica, com uma estrutura composta de ferrita e carbonetos aparentemente globulares distribuída entre as partículas alotriomorfos de ferrita, mas sem uma morfologia acicular pronunciada. Não foram identificadas regiões de martensita ou austenita nas regiões de baixo níquel. À medida em que se avança em direção a teores mais altos de níquel (regiões com teores de níquel próximos de 6%), a ferrita alotriomorfa se torna menos freqüente, e passa a ocorrer a formação de bainita superior e um produto de decomposição eutetóide similar à perlita fina quando observado ao microscópio óptico. Com o aumento do teor de níquel, a perlita desaparece, e o produto da decomposição da austenita passa a ser apenas bainita superior. Em teores de níquel próximos de 7%, observam-se formações de ferrita isentas de carbonetos. Nestas regiões, o aspecto acicular ou placóide começa a perder um pouco da morfologia tipicamente encontrada na bainita superior, e formações constituídas de largas placas aparentemente interconectadas podem ser encontradas. Esta morfologia é semelhante à que foi descrita por Aaronson [11] e classificada como sendo de placas degeneradas intragranulares.

Figura 30 – Vista geral do gradiente de teor de níquel no par de difusão com 0,1%C tratado a 500°C por 10 minutos

Figura 31 – Regiões de 10%Ni do par de difusão. As setas indicam precipitação de ferrita: a) alotriomorfa; b) alongada

5.1.1.3 Austenitização a 900°C, tratamento isotérmico a 660°C por 1 minuto seguido de tratamento a 500°C por 10 minutos

Aspectos da microestrutura da amostra com 0,1%C submetida a tratamento de dois estágios (660°C por 1 minuto seguido de tratamento isotérmico a 500°C por 10 minutos) são mostrados na Figuras 32 a 34. É possível, nas regiões de baixo níquel, discernir blocos de ferrita proeutetóide formada durante o tratamento intercrítico. A diferenciação destas regiões é possível pelo fato de a ferrita proeutetóide apresentar-se isenta de carbonetos, e não raro, delineando uma rede anterior de contornos de grão. Em algumas regiões, pode-se discernir uma interface evidente entre a ferrita proeutetóide e os produtos de decomposição da austenita formados no interior dos grãos posteriormente. No caso mostrado na Figura 32, por exemplo, o alinhamento dos carbonetos nas colônias de bainita formadas na vizinhança da ferrita proeutetóide permite supor que os agrupamentos bainíticos apontados não cresceram a partir da ferrita proeutetóide ao lado deles, mas provavelmente de outras partículas de ferrita proeutetóide em contornos de grão distintos, fora do plano de polimento. Em outros casos, como o mostrado na Figura 33, uma tênue linha de carbonetos pode ser vista entre a ferrita proeutetóide e a colônia de bainita adjacente a ela, mas não há interface discernível entre a ferrita formada no contorno de grão austenítico e a colônia de bainita. Isso é indicativo de que a colônia evoluiu a partir da ferrita proeutetóide. Porém, a observação ao microscópio óptico não permite uma identificação inequívoca da ocorrência ou não de nucleação simpática.

Com exceção da presença da ferrita proeutetóide claramente discernível, as os produtos de decomposição eutetóide da austenita são os mesmo observados na amostra que não foi submetida ao tratamento no campo $\alpha+\gamma$.

Nas regiões de mais alto níquel, na qual se observa a formação de ferrita degenerada, a ocorrência da ferrita proeutetóide é mais difícil de identificar, e é possível que não ocorra, uma vez que, mesmo nas regiões em que se observa a formação de bainita superior e perlita degenerada, observa-se que a identificação da ferrita proeutetóide fica cada vez mais difícil à medida em que a região da amostra se aproxima daquela em que se observa a formação de ferrita degenerada. Durante o tratamento isotérmico, não se espera a formação de ferrita com morfologia alongada. Por isso, as partículas alongadas observadas podem ser consideradas como tendo se formado no segundo estágio isotérmico do tratamento (manutenção a 500°C).

Figura 32 - Ferrita proeutetóide (indicada pela seta preta) formada na região de baixo níquel do par de difusão com 0,1%C submetido a tratamento intercrítico a 660°C seguido de tratamento a 500°C por 10 minutos. Nota-se uma interface bem delineada com as regiões adjacentes, indicando que estas não se originaram da partícula indicada.

Figura 33 - Ferrita proeutetóide (indicada pela seta preta) formada na região de baixo níquel do par de difusão com 0,1%C submetido a tratamento intercrítico a 660°C seguido de tratamento a 500°C por 10 minutos. A ausência de uma interface definida com a bainita adjacente é indicativa de que esta evoluiu a partir da ferrita proeutetóide.

Figura 34 - Regiões de alto níquel do par de difusão tratado a 660°C por 1 minuto seguido de tratamento a 500°C por 10 minutos: a) região de 7%Ni; b) região de 8%Ni; Eventuais partículas de ferrita formadas no contorno de grão não podem ser inequivocamente identificadas como ferrita proeutetóide

5.1.1.4 Austenitização a 900°C, tratamento isotérmico a 450°C por 10 minutos

O par de difusão com 0,1%C tratado a 450°C por 10 minutos apresentou essencialmente as mesmas morfologias da amostra de mesma composição tratada a 500°C. Nas regiões com alto níquel, no entanto, a reação estava mais avançada do que na mesma região da amostra tratada à temperatura mais alta. Alguns aspectos da amostra tratada a 450°C são mostrados nas Figuras 35 a 37. Nas regiões de baixo níquel. Os produtos de decomposição são bainita superior e um produto eutetóide que, observado ao microscópio óptico, parece perlita fina. O estágio mais avançado da reação em altos teores de níquel não permite um adequado vislumbre das características morfológicas da ferrita formada em altos teores de níquel. Porém, é possível identificar partículas alongadas de ferrita e largos blocos ferríticos isentos de carbonetos, que provavelmente se desenvolveram na forma de placas paralelas semelhantes àsquelas observadas nas regiões de 7-8%Ni na amostra tratada a 500°C.

Figura 35 - Região de baixo níquel do par de difusão com 0,1%C tratado a 400°C por 10 minutos. Assim como se observou a 500°C, os constituintes presentes são bainita superior e um aglomerado que parece perlita fina observado ao microscópio óptico.

Figura 36 - Região de alto níquel da amostra com 0,1%C tratada a 450°C por 10 minutos.

Figura 37 - Partículas alongadas e blocos ferríticos formados na região de alto níquel do par de difusão tratado a 450°C por 10 minutos

5.1.1.5 Austenitização a 900°C, tratamento isotérmico a 400°C por 10 minutos

A visão geral do gradiente na amostra com 0,1%C tratada a 400°C é mostrada na Figura 38. O par de difusão com 0,1%C tratado a 400°C por 10 minutos apresentou apenas bainita inferior como produto de decomposição, a transição sendo apenas cinética. Nota-se, ao longo do gradiente, que a escala da bainita muda com o aumento do níquel. Essa característica será mencionada no capítulo que trata sobre bainita inferior e bainita superior. Aspectos da amostra de 0,1%C tratada a 400°C são mostrados na Figura 39. Mesmo nas regiões de 10%Ni, a reação já estava avançada. Nesse temperatura, não houve formação de produtos de decomposição isentos de carbonetos como se observou para teores acima de 7%Ni nas amostras tratadas nas outras temperaturas de tratamento. O teor para o qual se observou que a reação passou a não ser completa foi, de 7,52%Ni.

5.1.2 Pares de difusão com 0,3% C

O diagrama de equilíbrio Fe-Ni para 0,3%C é apresentado na Figura 40. A área pintada de azul corresponde ao par de difusão. As quantidades de equilíbrio calculadas para ferrita, austenita e cementita são mostradas na Figura 41. Assim como o observado no caso de 0,1%C, a quantidade de ferrita cai continuamente com o aumento do níquel mas a quantidade de cementita formada mantém-se aproximadamente constante ao longo do gradiente, de modo que a razão entre as quantidades de cementita e ferrita aumenta com o gradiente.

Figura 38 - Visão geral do gradiente de Ni na amostra com 0,1%C tratada a 400°C

Figura 39 - Aspectos da amostra de 0,1%C tratada a 400°C por 10 minutos. a) região de 5%Ni. B) meio do gradiente (aprox. 7,5%Ni); c) região de 10%Ni. O único produto de decomposição é a bainita, com pequenas mudanças de escala em função do teor de níquel.

Figura 40 - Diagrama Fe-Ni para 0,3%C

Figura 41 - Frações molares de ferrita, cementita e austenita às temperaturas de tratamento

5.1.2.1 Cinética de decomposição da região com 5%Ni

As curvas que descrevem o avanço da reação de decomposição da austenita na região de 5%Ni das amostras com 0,3%C são mostradas na Figura 42. Nessas condições, a particularidade cinética encontrada na amostra de 0,1%C não foi observada. A cinética da reação a 400°C é consideravelmente mais lenta do que nas outras temperaturas. Isso pode ser explicado pelo fato de não haver mais formação de perlita nessa temperatura. Nas amostras com 0,1%C, a quantidade de carbono é suficientemente pequena para que, mesmo em temperaturas em que não se forma perlita, a cinética não sofra atrasos significativos. Porém, na amostra com 0,3%C, a quantidade de carbono que precisa se difundir para que a frente de reação avance é maior, e leva mais tempo para ser absorvida pela austenita. Assim a supressão da formação de perlita tem um efeito mais pronunciado nas amostras com maior teor de carbono.

Figura 42 - Porcentagem da reação de decomposição da austenita na região de 5%Ni do par com 0,3%C em função do tempo

5.1.2.2 Austenitização a 900°C, tratamento isotérmico a 500°C por 10 minutos

O gradiente completo de níquel na amostra com 0,3%C é mostrado na Figura 43. Pode-se notar que, nas regiões de teores mais baixos de níquel, a decomposição da austenita após 10 minutos foi completa, tendo produzido uma microestrutura composta de bainita superior e um produto de decomposição eutetóide que, observado ao microscópio óptico, aparenta ser perlita. Essa microestrutura será estudada na seção 5.2.4. À medida em que o teor de níquel aumenta, a formação deste produto eutetóide cessa, e a estrutura resultante é composta de ferrita com carbonetos dispersos, mas sem a característica acicular dominante da bainita.

A presença de perlita e bainita observada nas regiões de baixo níquel pode ser explicada pela sobreposição das curvas TTT para os dois microconstituintes. À medida em que o teor de níquel aumenta, as curvas se separam, sendo que a curva da perlita “sobe” ou se afasta do eixo vertical, o que é corroborado pela ausência desta estrutura.

Podem ser observadas formações de ferrita de Widmanstätten em regiões com o teor de níquel mais próximo dos 10% do extremo do par de difusão. Pode-se identificar claramente uma faixa de teores de níquel, situada entre 7,0 e 8,5% Ni, em que a ferrita apresenta morfologia acicular, mas é desprovida de carbonetos, sendo que as regiões não transformadas tornaram-se martensíticas após o resfriamento. Essa estrutura será descrita em mais detalhes na seção 5.2.3. Nas regiões bastante próximas ao extremo de alto níquel do par de difusão, em que a formação de ferrita é bastante esparsa, pode-se notar uma certa predominância do que parece ser uma morfologia acicular ou placóide, composta de placas paralelas ou mesmo de estruturas do tipo “dente de serra”.

5.1.2.3 Austenitização a 900°C, tratamento isotérmico a 660°C por 1 minuto seguido de tratamento a 500°C por 10 minutos

A amostra submetida a tratamento isotérmico intercrítico não apresentou diferenças significativas com relação àquela austemperada diretamente. Ao contrário do que se observou na amostra de 0,1%C tratada na região intercrítica, a formação de ferrita proeutetóide foi muito escassa, e esta é virtualmente indiscernível na observação ao microscópio óptico. A região de baixo níquel da amostra tratada intercriticamente e submetida a tratamento isotérmico a 500°C é mostrada na Figura 44. As poucas partículas proeutetóides formadas nos contornos de grão são consideravelmente menores do que as encontradas na amostra com 0,1%C submetida ao mesmo tratamento. Na região de mais alto níquel, mostrada na Figura 45, podem-se ver partículas de ferrita de contorno de grão, mas estas não podem ser inequivocamente identificadas como sendo proeutetóide. Com exceção da presença de ferrita proeutetóide, as características e transições morfológicas são as mesmas, incluindo as faixas de composição nas quais essas transições ocorrem. Assim como observado na amostra de 0,1%C tratadas nas mesmas condições, a formação de ferrita proeutetóide não pode ser inequivocamente identificada nas regiões de alto níquel.

Figura 43 – Vista geral da amostra com 0,3%C, tratada isotermicamente a 500°C por 10 minutos

Figura 44 – Região contendo 5%Ni no par com 0,3%C tratado por 660°C por um minuto seguido de tratamento a 500°C por 10 minutos. Podem-se notar regiões esparsas de ferrita proeutetóide.

Figura 45 - Região contendo 7%Ni no par com 0,3%C tratado por 660°C por um minuto seguido de tratamento a 500°C por 10 minutos. Eventuais partículas de ferrita delineando antigos contornos de grão não podem ser inequivocamente identificadas como proeutetóide.

5.1.2.4 Austenitização a 900°C, tratamento isotérmico a 450°C por 10 minutos

Aspectos da amostra com 0,3%C tratada a 450°C por 10 minutos são mostrados nas Figuras 46 e 47. Assim como foi observado na amostra de 0,1%C tratada nas mesmas condições, as morfologias de decomposição da austenita são as mesmas encontradas na amostra tratada a 500°C. Na região de baixo níquel, a estrutura é composta de bainita superior e um produto de decomposição semelhante à perlita fina. Com o aumento do teor de níquel, a perlita desaparece, dando espaço a blocos de ferrita esparsamente povoados com carbonetos, e que se tornam isentos de carbonetos à medida em que o níquel aumenta mais. Nesta amostra, mesmo nos teores mais altos de níquel, a reação já havia se iniciado mas não estava completa, por conta do tempo de tratamento.

Figura 46 - Visão geral da amostra com 0,3%C tratada a 450°C por 10 minutos

Figura 47 - Amostra de 0,3%C tratada a 450°C por 10 minutos: a) região de 5%Ni, contendo bainita e um produto semelhante à perlita fina; b) blocos de ferrita na região com cerca de 7-7,5%Ni, c) placas de ferrita isentas de carboneto na região de alto níquel.

5.1.2.5 Austenitização a 900°C, tratamento isotérmico a 400°C por 10 minutos

A amostra tratada a 400°C por 10 minutos é mostrada na Figura 48. Ao contrário do que se observa na amostra de 0,3% de carbono tratada a 500°C, a transição observada ao longo da amostra é predominantemente (mas não apenas) cinética, sendo o produto de decomposição da austenita sendo principalmente bainita inferior. À medida em que se avança em direção aos teores mais altos de níquel, podem-se observar regiões não transformadas em bainita, que ficaram martensíticas após a têmpera em água.

Nas regiões de baixo níquel (mostradas nas Figuras 49 e 50), é possível observar contornos bem definidos, muito similares a contornos de grão (mostrados na Figura 50, que correspondem ao encontro de frentes de reação da bainita. É possível que, quando da interferência dos campos de difusão à frente da ferrita em avanço, a diminuição da velocidade de avanço da ferrita bainítica tenha permitido um certo grau de partição de solutos para a austenita, causando assim uma segregação que permite a identificação do ponto de encontro das frentes de reação, seguindo o mesmo princípio da segregação

de equilíbrio que permite a revelação de antigos contornos de grão austeníticos em materiais temperados.

É possível observar, nas regiões com teor mais alto de níquel, formações similares às aquelas encontradas na amostra tratada a 500°C, compostas de placas paralelas, mas povoadas com carbonetos. A precipitação de carbonetos, neste caso, seria resultado de uma menor mobilidade do carbono em baixas temperaturas, impedindo sua difusão para dentro da austenita não transformada em tempo hábil para a supressão da precipitação dos carbonetos. Nas regiões de alto níquel também podem ser observadas formações maciças de ferrita e carbonetos, sendo que em alguns casos, há a projeção de partículas alongadas a partir das estruturas maciças. Essas regiões são mostradas na Figura 51.

Figura 48 - Visão geral da amostra com 0,3%C, tratada a 400°C por 10 minutos

Figura 49 – Região de baixo níquel do par de difusão tratado isotermicamente a 400°C por 10 minutos.

Figura 50 – Região de baixo níquel do par de difusão. Podem-se observar contornos demarcando os encontros de frentes de reação.

Figura 51 - Região de alto níquel. Em comparação com a Figura 50, é possível notar diminuição da quantidade de carbonetos na ferrita bainítica. Notam-se também formações de placas paralelas de ferrita mas, ao contrário do que se observou na amostra tratada a 500°C, povoadas de carbonetos.

5.1.3 Pares de difusão com 0,5%C

O diagrama de equilíbrio Fe-Ni para 0,5%C é mostrado na Figura 52. As quantidades de equilíbrio de ferrita, austenita e cementita são mostradas na Figura 53. É interessante notar que, a uma composição de cerca de 7%Ni a 500°C, existe um desvio no crescimento da quantidade de austenita estável à temperatura de tratamento. Esse desvio corresponde ao ponto eutetóide.

Figura 52 - Diagrama de equilíbrio Fe-Ni para 0,5%C. A região azul indica o par de difusão. Nota-se que há uma estreita faixa de temperaturas na qual existem ferrita proeutetóide e cementita proeutetóide.

Figura 53 - Frações molares de equilíbrio de ferrita, austenita e cementita ao longo do par de difusão para 0,5%C

5.1.3.1 Cinética de decomposição da região com 5%Ni

As curvas que descrevem o progresso da reação de decomposição da austenita em função do tempo são mostradas na Figura 54. As mesmas observações feitas nas amostras de 0,3%C se repetem nesta situação. O atraso da cinética a 400°C é mais acentuado do que na amostra de 0,3%C, o que fortalece a explicação da quantidade de carbono que precisa se difundir para longe da interface para que esta possa avançar.

Figura 54 - Progresso da decomposição da austenita na região com 5%Ni da amostra de 0,5%C em função do tempo

5.1.3.2 Austenitização a 900°C, tratamento isotérmico a 500°C por 10 minutos

Uma visão geral do par de difusão com 0,5% de carbono austemperado a 500°C por 10 minutos é mostrada na Figura 55. Essencialmente, as morfologias encontradas são bastante similares às aquelas encontradas no par com 0,3%C tratado nas mesmas condições, com a diferença que a formação da ferrita isenta de carbonetos parece acontecer para teores ligeiramente maiores de níquel.

Figura 55 – Gradiente de Ni da amostra com 0,5%C tratada a 500°C por 10 minutos

5.1.3.3 Austenitização a 900°C, tratamento isotérmico a 450°C por 10 minutos

O gradiente na amostra com 0,5%C tratada a 450°C é mostrado na Figura 56. Os produtos de reação são os mesmos formados na amostra tratada a 450°C. Nas regiões de baixo níquel, observa-se bainita superior e um produto que tem o aspecto de perlita fina quando observado no microscópio óptico. Mesmo em regiões de mais alto níquel, no entanto, a ferrita formada na decomposição da austenita é sempre formada em conjunto com carbonetos. Isso não foi observado nas amostras de 0,3%C tratadas nas mesmas condições, nem nas amostras de 0,5%C tratadas a 500°C. Os motivos para essa mudança são simplesmente a cinética da difusão de carbono a temperaturas mais baixas e a maior quantidade de carbono que precisa se difundir para dentro da austenita durante a formação da ferrita.

5.1.3.4 Austenitização a 900°C, tratamento isotérmico a 400°C por 10 minutos

A amostra com 0,5%C tratada a 400°C é mostrada na Figura 57. A transição observada, ao exemplo do que se viu na amostra com 0,3%C, é predominantemente cinética. Com o aumento do teor de níquel, ilhas de martensita começam a aparecer. Assim como se observou em todas as amostras com teor de carbono abaixo de 0,7%C tratadas nesta temperatura, mesmo para teores altos de níquel, a reação de decomposição eutetóide já havia começado ao fim do tratamento isotérmico. Nesta amostra, também se observou um aumento na escala da bainita, com o aumento dos carbonetos e mudança na sua distribuição. O bainita, no entanto, tem um aspecto bastante semelhante àquele encontrado nas amostras com 0,7%C (mostradas a seguir). Uma imagem de microscopia eletrônica de varredura do produto de decomposição eutetóide encontrado nesta amostra é apresentada na Figura 58.

Figura 56 - Gradiente de Ni na amostra com 0,5%C tratada a 450°C por 10 min

Figura 57 - Gradiente da amostra com 0,5%C tratada a 400°C por 10 minutos

Figura 58 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra com 0,5%C tratada a 400°C - a) região de baixo níquel - notam-se extensas formações de cementita na forma de placas e regiões com dispersão de carbonetos; b) região de alto níquel – Nota-se uma formação que parece ser um filme de cementita de contorno onde saem as colônias de produtos de decomposição eutetóide.

5.1.4 Pares de difusão com 0,7%C

O diagrama de equilíbrio Fe-Ni para 0,7%C é mostrado na Figura 59. As quantidades de equilíbrio de ferrita, austenita e cementita são mostradas na Figura 60. A fração de cementita, em todos os casos, é maior do que a encontrada em uma microestrutura totalmente perlítica. Nestas amostras, a fase proeutetóide será a cementita em qualquer região do par de difusão. Deve-se também esperar que haja formação de cementita independente dos produtos de decomposição eutetóide, ou seja: pode haver formação de cementita no contorno de grão ou até mesmo formação de blocos de cementita que não sejam parte de colônias de perlita ou bainita.

Figura 59 - Diagrama de equilíbrio Fe-Ni para 0,7%C. A região azul corresponde ao par de difusão

Figura 60 - Frações molares de equilíbrio de Ferrita, austenita e cementita em função do teor de níquel para as 3 temperaturas de tratamento térmico utilizadas neste trabalho

5.1.4.1 Cinética da decomposição da austenita na região de 5%Ni

As curvas que representam o progresso da decomposição da austenita na região de 5%Ni das amostras com 0,7%C são mostradas na Figura 61. O atraso da cinética no tratamento a 400°C é muito mais acentuado nesse teor de carbono do que nas amostras com 0,1%, 0,3% e 0,5%C. Como será mostrado nas seções 5.1.4.4 e 5.2.4, o produto de decomposição da austenita nessas condições é a bainita inversa, um microconstituente cujo crescimento é liderado pela cementita em vez da ferrita. O crescimento da cementita é muito mais lento do que o crescimento da ferrita, pois depende da difusão de carbono até a interface em avanço para que esta tenha à sua frente uma austenita com quase 7%C. Ou seja, é necessário um grande acúmulo de carbono próximo à interface, e a velocidade de formação

é consideravelmente menor. Nestas amostras, não resta dúvida de que a supressão da perlita seja a causa da grande discrepância entre a cinética a 400°C e aquela observada em temperaturas mais altas.

Figura 61 - Progresso da reação de decomposição da austenita na região de 5%Ni do par de difusão com 0,7%C

5.1.4.2 Austenitização a 900°C, tratamento isotérmico a 500°C por 10 minutos

Uma visão da zona de transição microestrutural da amostra tratada isotermicamente a 500°C é mostrada na Figura 62. Apesar de a zona de transição microestrutural ser bastante estreita, a análise por EDS mostra que o gradiente se estende por um comprimento consideravelmente maior do que a transição observada nas amostras.

Imagens de maior aumento das estruturas observadas são mostradas nas Figuras 63 e 64. Nas regiões de baixo níquel, a estrutura é composta na sua maioria de agregados eutetóides lamelares (uma estrutura que tem o aspecto de perlita fina olhada ao microscópio óptico) e agregados compostos do que parece ser um conjunto de partículas alongadas de cementita acompanhado de ferrita. A perlita é a microestrutura predominante na decomposição da austenita nestas regiões. A análise do constituinte composto de partículas alongadas de cementita mostra que este é bainita inversa. A bainita inversa é uma estrutura de decomposição eutetóide da austenita cujo crescimento é inicialmente liderado pela cementita.

Figura 62 – Região de transição microestrutural da amostra tratada a 500°C.

Figura 63 – Estrutura predominantemente perlítica com regiões de bainita inversa, observada na região com 5%Ni

Figura 64 – Colônias de bainita inversa em meio à estrutura predominantemente perlítica.

5.1.4.3 Austenitização a 900°C, tratamento isotérmico a 450°C por 10 minutos

A estrutura da amostra tratada isotermicamente a 450°C após austenitização a 900°C por 20 minutos é mostrada na Figura 65. Nas regiões de baixo níquel, observou-se copiosa formação de bainita inversa (com escala mais grosseira do que a observada na amostra tratada a 400°C, o que permite a identificação com maior certeza), e grandes nódulos do que parece ser perlita fina observada ao microscópio óptico. A perlita, no entanto, apresenta-se em menor quantidade do que na amostra tratada a 500°C. Uma vista mais detalhada da região de baixo níquel é mostrada na Figura 66. À medida em que se avança no par de difusão em direção à região de alto níquel, a formação de perlita é cada vez menos observada.

Figura 65 – visão geral do gradiente na amostra tratada ao 450°C.

Nas regiões de níquel mais alto, em que a transformação da austenita ainda está em estágios iniciais mesmo após 10 minutos, o principal produto de decomposição é a bainita inversa. De fato, a maior parte das colônias de decomposição da austenita são bainita inversa, sendo a formação da perlita muito raramente encontrada e, mesmo assim sempre na vizinhança de uma colônia de bainita inversa. Essa observação pode ser racionalizada em termos de curvas TTT. À temperatura de 450°C, é provável que o avanço da reação cruze o nariz da curva TTT da bainita inversa, e que o nariz da curva da perlita esteja mais acima (a temperaturas mais altas) ou a curva esteja mais afastada no eixo do tempo de reação. Além disso, os resultados observados também permitem supor que, com o aumento do teor de níquel, a curva da perlita afaste-se mais rapidamente no eixo do tempo do que a curva da bainita. Não é razoável supor que o aumento do teor de níquel faça que a curva TTT da perlita suba, deslocando seu nariz para temperaturas mais altas, pois o aumento do teor de níquel causa uma maior estabilidade da austenita, baixando assim a temperatura máxima à qual a decomposição desta possa ocorrer.

A observação ao microscópio eletrônico de varredura revela que a estrutura perlítica observada na Figura 66, apesar da característica lamelar, nem sempre apresenta as lamelas bem definidas como as encontradas classicamente na perlita. Trata-se provavelmente de uma estrutura de transição entre a perlita e a bainita inversa. Esta estrutura também não apresenta claramente as mesmas características morfológicas da perlita degenerada descrita por Furuhashi et al. [117], encontrada neste trabalho nas amostras com 0,1%C, 0,3%C e 0,5%C tratadas a 500°C e 450°C. No entanto, a fragmentação das lamelas de cementita e a divisão em subunidades é visível de maneira inequívoca na Figura 67.

Uma área com teor de níquel de cerca de 8% é mostrada na Figura 68. Nesta região, em que a reação de decomposição da austenita ainda está longe de se completar, salta aos olhos a quase total ausência de colônias de perlita. As poucas regiões de perlita ocorrem sempre na vizinhança de uma colônia de bainita inversa. Essa característica é ainda mais acentuada na região mostrada na Figura 69. Nas regiões de mais alto níquel, é possível observar regiões em estágios iniciais de decomposição da austenita, nas quais se observa a formação de cementita no contorno de grão, cercada por regiões ferríticas cuja formação foi facilitada pelo empobrecimento da austenita em carbono após a formação dos carbonetos no contorno de grão. Pode-se ver também nas Figuras 68 e 69 que a ferrita da bainita inversa é bem mais ampla nas regiões de alto níquel do que nas regiões de baixo níquel. Essa observação também pode ser explicada pelo efeito do níquel na estabilidade da austenita, em um mecanismo análogo ao proposto para a escala da ferrita na bainita formada nas amostras de baixo carbono, mas com um passo anterior. A formação da cementita causa empobrecimento da matriz em carbono, possibilitando a formação da ferrita. Esse empobrecimento tem a forma de um gradiente, que avança suavemente de quase 0 até os 0,7%C. Em um certo ponto deste gradiente, a formação da

ferrita passa a ser acompanhada por uma expulsão do carbono de volta à austenita. Uma vez que a austenita de alto níquel absorve uma quantidade maior de carbono particionada da ferrita, esta pode avançar mais durante sua formação até que se forme uma nova partícula de cementita à frente da ferrita que avança, e o processo recomeça, com uma certa quantidade de carbono sendo retirada da austenita até que se forme novamente uma região suficientemente empobrecida em carbono para que a ferrita volte a se formar. Na Figura 69, pode-se observar uma partícula de ferrita cuja morfologia é obviamente não alongada. Essa característica morfológica é provavelmente resultado da interferência de campos de difusão de carbono nas vizinhanças da cementita contida dentro desta ferrita. É possível ver duas partículas alongadas de cementita quase perpendiculares ao contorno de grão, e uma outra oblíqua ao contorno em ângulo rasante. A combinação das zonas empobrecidas de carbono decorrentes dessas partículas de cementita é a provável responsável por favorecer a aparição de um bloco maciço de ferrita como visto na Figura 70. Nas Figuras 71 e 72, são mostrados produtos aciculares da decomposição eutetóide e produtos não aciculares.

Figura 66 - Bainita inversa e uma estrutura que aparenta ser perlita fina, formada na região do par de difusão com 5%Ni.

Figura 67 – Perlita degenerada formada em regiões de baixo níquel do par de difusão. Nota-se grande fragmentação das lamelas de perlita, vizinha a regiões em que a perlita parece ter a morfologia clássica.

Figura 68 – Região de alto níquel do par de difusão (cerca de 8%Ni). O produto de decomposição da austenita é predominantemente a bainita inversa.

Figura 69 – Região de alto níquel (cerca de 9%Ni) do par de difusão, em que ocorre predominantemente a formação de bainita inversa. A região destacada pela elipse apresenta uma partícula de ferrita marcadamente não alongada.

Figura 70 – Regiões em que ocorre a decomposição eutetóide da austenita; Em (a), é possível ver a formação cementita no contorno de grão austenítico, seguida da formação de ferrita possibilitada pelo empobrecimento da matriz em carbono. Em (b), nota-se a cementita de contorno de grão e a evolução da cementita formando aglomerados de ferrita e carbonetos nos dos lados do contorno.

Figura 71 – Produtos aciculares de decomposição da austenita na amostra tratada a 450°C.

Figura 72 – Diferenças de morfologia e distribuição da cementita na decomposição eutetóide a 450°C

Em algumas regiões do par de difusão, é possível observar agulhas de cementita crescendo alinhadas, em uma direção concorrente com o plano de polimento. As morfologias de cementita encontradas

nesta amostra assemelham-se à cementita degenerada descrita por Aaronson^[11]. Essa idéia de que tanto a ferrita quanto a cementita podem apresentar morfologias degeneradas está de acordo com a idéia da simetria de decomposição da austenita em torno do ponto eutetóide defendida por Hillert e colaboradores^[118].

5.1.4.4 Austenitização a 900°C, tratamento isotérmico a 400°C por 10 minutos

A microestrutura da amostra tratada isotermicamente a 400°C é mostrada na Figura 73. Pode-se notar que a decomposição eutetóide da austenita é copiosa nas regiões de teores mais baixos de níquel, cessando rapidamente à medida em que se avança na amostra em direção às regiões de teores mais altos. Mesmo nas regiões com teor de níquel próximo de 5%, há ocorrência de áreas de austenita retida, parcialmente transformadas para martensita maclada durante a têmpera. Em teores mais altos, a microestrutura é composta de martensita maclada e austenita retida. O teor de níquel para o qual não se observa mais a decomposição eutetóide foi determinado em 8,9%, considerando-se que a liga seja apenas Fe-Ni. O valor corrigido para a liga Fe-Ni-C (considerando-se 0,7%C) é de 8,8%Ni. A martensita formada apresenta, especialmente na região em que não houve decomposição eutetóide apresenta freqüentemente a morfologia descrita como “borboleta”. A região de alto níquel, na qual não houve decomposição da austenita durante o tratamento isotérmico, é mostrada na Figura 74.

5.1.5 Considerações sobre a visão geral dos pares de difusão

É interessante notar que, à medida em que o teor de carbono dos pares de difusão aumenta, a zona de transição morfológica ao longo do gradiente nos pares tratados a 500°C e 450°C fica cada vez mais estreita (dando inicialmente a falsa impressão de que o gradiente em si está concentrado em uma área muito pequena. Essa diferença não é apenas questão cinética, pois mesmo em regiões em que se observou que a reação está mais completa, as diferenças morfológicas são perceptíveis. No par com 0,7%C tratado a 500°C, essa zona é extremamente estreita, e a transição morfológica praticamente se resume ao desaparecimento da perlita. Essa transição é mais difícil de se observar nas amostras tratadas a 400°C porque a principal transição observada nestas amostras é cinética, não havendo transições marcantes como a supressão da formação de perlita ou a formação de produtos marcadamente diferentes entre si (como os blocos de ferrita isenta de carbonetos em relação à perlita). Nas amostras com 0,5%Ni e 0,7%Ni, observou-se a formação de martensita maclada. Nas amostras com 0,5%Ni, no entanto, a martensita é predominantemente escorregada. A martensita maclada foi observada apenas na amostra com 0,7%C. A martensita formada nas amostras com 0,1%C e 0,3%C é

do tipo escorregada. Nas amostras com menos de 0,5%C, mesmo em regiões em que tenha havido partição de carbono para a austenita durante a formação da ferrita, não se observou, nas imediações da ferrita, uma alteração na morfologia da martensita. A martensita formada nas regiões de alto níquel nas amostras com 4 teores de carbono é mostrada na Figura 75 .

Figura 73 – Vista geral do par de difusão tratado a 400°C por 10 minutos

Figura 74 - Região de 10%Ni do par de difusão com 0,7%C tratado a 400°C por 10 minutos. A estrutura é composta de martensita maclada do tipo borboleta

Figura 75 - Morfologias da martensita formada nas regiões de alto níquel – a) 0,1%C; b) 0,3%C; c) 0,5%; d) 0,7%Ni

5.2 Morfologias da decomposição eutetóide

5.2.1 Ferrita alotriomórfica e de Widmanstätten

Na região de baixo níquel da amostra com 0,1%C tratada a 500°C, observou-se copiosa formação de ferrita alotriomórfica, mostrada na Figura 76. Essa estrutura é caracterizada pela interface não facetada, e seu crescimento já foi largamente descrito na literatura [11], [89]. O crescimento se dá pelo avanço de interfaces incoerentes, e sua cinética é controlada pela difusão do carbono para dentro da austenita ainda não transformada, e pode sofrer atrasos por conta da presença de elementos de liga substitucionais. Com o aumento do teor de níquel, essa estrutura rapidamente passa a ser substituída pela perlita degenerada e bainita superior (que serão descritas mais à frente).

Figura 76 - Ferrita alotriomorfa formada na região com 5%Ni do par de difusão com 0,1%C tratado a 500°C por 10 minutos.

Em regiões de mais alto níquel, observa-se a formação de ferrita de morfologia alongada, sendo que esta pode tanto se formar diretamente do contorno de grão, como se formar a partir de alotriomorfos de contorno de grão (como mostrado na . Podem ser observadas formações de ferrita de Widmanstätten em regiões com o teor de níquel mais próximo dos 10% do extremo do par de difusão. Nas amostras abaixo de 0,7%C tratadas a 500°C e 450°C, pode-se identificar claramente uma faixa de teores de níquel, situada entre 7,0 e 8,5% Ni, em que a ferrita apresenta morfologia acicular, mas é desprovida de carbonetos, sendo que as regiões não transformadas tornaram-se martensíticas após o resfriamento. Um exemplo da estrutura encontrada nesta região é mostrado nas Figuras 78 e 79. Nas regiões bastante próximas ao extremo de alto níquel do par de difusão, em que a formação de ferrita é bastante esparsa, pode-se notar uma certa predominância do que parece ser uma morfologia acicular ou placóide, composta de placas paralelas ou mesmo de estruturas do tipo “dente de serra”.

Figura 77 - Ferrita acicular ou placóide desenvolvendo-se a partir de partículas do contorno de grão.

Figura 78 – partículas formadas nos contornos de grão austeníticos; setas pretas: alotriomorfos; seta vermelha: partículas alongadas

Figura 79 - Região do par de difusão com 0,1%C tratado a 500°C por 10 minutos contendo ferrita de morfologia alongada e grandes blocos de ferrita isenta de carbonetos

5.2.2 Bainita inferior e bainita superior

As amostras com menos de 0,7%C austenitizadas a 900°C e tratadas isotermicamente a 400°C apresentaram principalmente uma variação cinética da decomposição da austenita ao longo do gradiente de níquel. A estrutura resultante do tratamento térmico é composta de bainita inferior, com uma dispersão bastante fina de carbonetos. Alguns aglomerados de bainita aparentemente um pouco mais grossa do que a encontrada ao longo da amostra podem ser encontrados de maneira esparsa. Essa diferença pode ser devida à solubilidade do carbono na austenita à frente da ferrita que acaba de se formar.

As amostras com teores de carbono abaixo de 0,7% são mostradas nas Figuras 80 a 83. Na amostra de 0,1%C tratada a 400°C, a decomposição da austenita resultou apenas em bainita inferior, com a cinética sendo influenciada pelo teor de níquel. Na amostras com 0,3%C, foi observado um outro produto de decomposição, discutido mais adiante. Com o aumento do teor de níquel, nota-se que o povoamento de carbonetos na ferrita bainítica muda, tornando-se mais esparsos. O tamanho médio dos carbonetos também fica maior com o aumento do níquel. Essa mudança de tamanho e distribuição caracteriza, com a mudança do aumento do teor de níquel, uma transição de bainita inferior para superior, fortemente marcada por placas ou agulhas mais espessas de ferrita, com carbonetos dispersos nas interfaces entre placas.

Essa característica é provavelmente decorrente da tendência do níquel de estabilizar a austenita. O aumento do campo da austenita leva a uma maior solubilidade de carbono na austenita rica em níquel, que retarda a formação de carbonetos durante o crescimento da ferrita bainítica em regiões de alto níquel. A partição de carbono da ferrita para a austenita ocorre por tempos mais longos antes que se atinja uma concentração de carbono junto à interface que cause a precipitação da cementita. Além disso, a linha *solvus* entre o campo $\alpha + \gamma$ e o campo de α também deve ser extrapolada para dentro do campo de três fases. Assim, a ferrita formada nessas condições terá uma solubilidade maior de carbono, o que também contribui para o atraso da precipitação de carbonetos. A variação na quantidade e densidade de carbonetos pode ser observada na Figura 83.

A transição entre as duas variedades da bainita ocorre de forma gradual, sem transições bruscas na distribuição dos carbonetos. Essa transição suave pode ser tomada como indicativo de que, ao contrário do que foi inicialmente postulado por Zener [64], não há uma mudança de mecanismo envolvida nesta transição. Havendo mudança de mecanismo, seriam vistas colônias de características distintas na distribuição de carbonetos, com um ponto de transição marcado, correspondente à barreira de ativação a partir da qual se observaria a reação sem difusão.

Figura 80 - Bainita inferior formada na amostra com 0,1%C tratada a 400°C por 10 minutos

Figura 81 - Amostra com 0,3%C tratada a 400°C - a) bainita inferior formada na área de baixo níquel; b) bainita formada na área de cerca de 6,5%Ni, com distribuição mais esparsa dos carbonetos

Figura 82 - Bainita superior formada na amostra com 0,3%C tratada a 500°C por 10 minutos

Figura 83 - Bainita formada na amostra de 0,1%C tratada por 10 minutos a 400°C. a) região com 5%Ni; b) região com cerca de 7,8%Ni. Nota-se uma mudança na escala e povoamento dos carbonetos com o aumento do teor de níquel.

5.2.3 Ferrita Degenerada

Blocos de ferrita isentos de carbonetos são mostrados nas Figuras 84 e 85. Com o aumento do teor de níquel até próximo de 9%, a formação destas grandes placas fica bastante mais esparsa, e uma grande quantidade de martensita é observada, resultante do resfriamento brusco da austenita não transformada durante o tratamento isotérmico. À medida em que a formação de ferrita é mais escassa, torna-se possível identificar partículas ferríticas alotriomórficas formadas nos contornos de grão austeníticos, bem como partículas alongadas, também formadas diretamente dos contornos ou a partir de alotriomorfos. Nestas regiões é possível observar, juntamente com algumas partículas alongadas, partículas que se formaram nos contornos de grão da austenita, algumas delas desenvolvendo morfologias de Widmanstätten e outras (para teores de níquel mais próximos de 10%) com evidente característica alotriomórfica. Aaronson ^[11] aponta em seu trabalho que a temperatura de formação desta morfologia nas ligas Fe-C é entre 700°C e 625°C. Porém, no caso estudado aqui, é bastante provável que a formação desta estrutura em uma temperatura consideravelmente mais baixa seja devida à influência do níquel na estabilidade da austenita e na temperabilidade da liga. É quase certo que essas morfologias sejam encontradas nas regiões de baixo níquel em temperaturas mais altas do que as utilizadas neste trabalho. Podem ser vistas também formações de placas degeneradas oriundas dos contornos de grão. Degenerações de tipos diferentes, descritas por Aaronson podem ser identificadas.

Figura 84 – blocos de ferrita isenta de carbonetos

Nas Figuras 86 e 87, pode-se observar uma formação de placas paralelas interconectadas, muito semelhante à ferrita de contorno de grão degenerada descrita por Aaronson^[11]. É interessante notar, na estrutura mostrada na Figura 86, que se pode traçar uma linha reta em um dos lados (indicada na Figura 86-b), que evidencia que o crescimento desta estrutura provavelmente se dá a partir de um contorno de macla de recozimento. Em situações como esta, nem sempre é possível determinar de onde se originou a partícula estudada. Dada a irregularidade da dimensão das placas no lado oposto ao do antigo contorno de macla, as possibilidades de que o contorno de macla tenha parado o crescimento desta colônia de ferrita (ao invés de servir como sítio de nucleação) estariam ligadas à nucleação em um sítio situado fora do plano de polimento. No entanto, a partícula apontada pela seta na Figura 86-b claramente se formou no contorno de macla, crescendo para dentro do grão, o que reforça a idéia de que a colônia placóide de ferrita tenha também se originado de partículas formadas no contorno de macla. Outra evidência forte de que a nucleação se deu no contorno de macla é obtida pela observação desta mesma estrutura após novo polimento (Figura 87), que revela seu aspecto pouco abaixo da superfície mostrada anteriormente. Neste plano inferior, nota-se claramente que ocorre crescimento de ferrita ao longo do contorno de macla. Essa ferrita parece até ter um plano de hábito diferente daquele da colônia maior de ferrita degenerada. O crescimento subsequente destas partículas ocorre por nucleação simpática, conforme ilustrado na Figura 88, extraída da referência [11]. Na Figura 89, é mostrada uma região do par de difusão com teor de níquel mais alto do que o mostrado na Figura 89. Pode-se notar claramente a ocorrência de partículas nucleadas em contorno de grão (destacada na figura com uma seta preta). Uma das partículas apresenta o crescimento ao longo do contorno, bem como o crescimento para dentro do grão austenítico, na forma de ferrita de Widmanstätten. Não há interface discernível por microscopia óptica entre essas duas regiões da mesma partícula de ferrita, mas isso não pode ser tomado como evidência da não ocorrência de nucleação simpática. Logo acima destas partículas de contorno de grão, observam-se partículas de

ferrita paralelas e com ângulos recorrentes, mas não tão intensamente conectadas como aquelas mostradas na Figura 86. Uma região de teor de níquel próximo a 9,5% é mostrada na Figura 89. Neta região, observa-se mais uma vez uma estrutura de placas paralelas de ferrita, ainda menos conectadas entre si (ao menos no plano de polimento) do que a ferrita mostrada na Figura 86. Essa ocorrência de ferrita degenerada com conectividade cada vez menor é indício de que a estrutura mostrada na Figura 86 provavelmente apresenta intensos encontros de frentes de reação entre partículas de ferrita ou copiosa ocorrência de nucleação simpática, sendo a ocorrência de cada uma das estruturas mostradas uma questão provavelmente ditada pela cinética de formação de ferrita, ao invés de restrições cristalográficas. A ausência de carbonetos em regiões de alto níquel pode estar em parte relacionada ao efeito gamagênico deste elemento. A formação da ferrita é acompanhada de partição de carbono para dentro da austenita, que está estabilizada pelo alto teor de níquel e apresenta elevada solubilidade de carbono. Desta forma, a supersaturação da austenita necessária para a formação de carbonetos não é atingida, e os carbonetos não se formam.

Figura 85 – Formação de ferrita degenerada isenta de carbonetos

Na Figura 90, é mostrada a região de alto níquel da amostra com 0,3%C tratada a 500°C por 10 minutos. Podem-se observar placas de ferrita aparentemente dispersas. Essas formações ferríticas também são formações de ferrita degenerada, mas “congeladas” em estágios anteriores da reação, pois sua cinética é atrasada pelo maior teor de níquel. O mecanismo proposto por Aaronson^[11] para a formação de ferrita degenerada é mostrado na Figura 91.

Figura 86 – Formação caracterizada por placas de ferrita, isenta de carbonetos; a) vista geral; b) As linhas vermelhas indicam a posição de um provável antigo contorno de macla, no qual se deu a nucleação destas partículas. As setas pretas indicam partículas nucleadas no contorno.

Figura 87 – Mesma estrutura mostrada na Figura 86 após novo polimento (alguns micrometros abaixo do plano de polimento anterior). A morfologia é marcadamente similar àquela descrita por Aaronson [11], mostrada na Figura 88.

Figura 88 – Formação de placas degeneradas de ferrita em aço com 0,18%C, transformado a 550°C. O resultado é de Modin (*Jernkontorets Annaler*, vol. 42, pag. 371, 1958) *apud* Aaronson [11].

Figura 89 – Região com cerca de 9%Ni do par de difusão de 0,3%C tratado a 500°C. É possível observar partículas formadas no contorno de grão austenítico. A partícula destacada pela seta preta apresenta uma seção que acompanha o contorno (como um filme de contorno de grão) e um crescimento para dentro do grão austenítico na forma de ferrita de Widmanstätten. A região destacada pelo retângulo é uma formação de ferrita degenerada.

Figura 90 – Regiões de alto níquel do par de difusão com 0,3%C tratado a 500°C por 10 minutos. Nota-se a ocorrência de placas esparsas de ferrita, sem conexão aparente entre elas. É provável que haja conexões fora do plano de polimento.

Figura 91 – Mecanismo de formação de colônias de ferrita degenerada (segundo Aaronson [11]).

Uma análise de EBSD de uma colônia de ferrita degenerada é mostrada na Figura 92. Nesta figura, são mostradas a região onde se fez a análise (uma colônia de ferrita degenerada), a mesma região com o mapa de orientações sobreposto e, por fim, o mapa de orientações isolado, aliado ao mapa de qualidade da imagem. A fase escura no mapa de orientações é martensita, que tradicionalmente apresenta má qualidade da análise de EBSD. É possível notar, diferenças de tonalidade entre diferentes placas de ferrita, indicando leves diferenças de orientação cristalográfica. Essas observações corroboram a hipótese de que cada placa de ferrita é resultado de um evento isolado de nucleação, e não ocorre ramificação de um único cristal ferrítico. As diferenças de orientação medidas entre diferentes placas de ferrita dentro de um mesmo agrupamento não excedem os 10 graus. Outra coisa interessante de se notar na Figura 92 é a diferença de orientação entre colônias próximas, representadas pela diferença no código de cores do EBSD. A colônia mostrada em verde na Figura 92 provavelmente evoluiu do contorno de grão próximo a um ponto triplo de contornos de austenita. A colônia representada em azul foi formada a partir do contorno de grão em um cristal diferente de austenita. Uma outra colônia de ferrita degenerada formada na amostra com 0,3%C tratada a 500°C é mostrada na Figura 93. A Figura 94 contém o mapa de fases e o mapa de orientações cristalográficas desta colônia, aliado ao mapa de qualidade de imagem. No mapa de fases, a ferrita foi pintada de vermelho, e qualquer partícula de austenita teria sido pintada de amarelo. Não foram identificadas partículas de austenita, indicando que qualquer partição de carbono que ocorra durante a formação da austenita não é suficiente para que esta permaneça retida ou estável após o fim do tratamento isotérmico. A análise por EBSD da região mostrada na Figura 94 deixa claro que a orientação de todas as placas é bastante próxima. Medidas de diferença de orientação ao longo da colônia mostraram que existem pequenas diferenças, que podem chegar a 10 graus entre placas distantes entre si na colônia de ferrita degenerada. É importante lembrar que o código de cores do mapeamento de orientações indica o plano paralelo à superfície, mas não distingue rotações deste plano em torno da direção

normal à superfície da amostra. Assim, como foi medida uma desorientação de até 10 graus ao longo da colônia mostrada na Figura 94, esta desorientação é muito provavelmente uma rotação em torno da direção [110], que é a direção paralela à superfície. O leitor observador notará que não há um paralelismo exato entre as placas que compõem a colônia de ferrita degenerada, de forma que essa desorientação observada ao longo da colônia possivelmente tem como finalidade um ajuste do plano de hábito da interface da ferrita durante a sua formação. Não se evidenciou a presença de austenita na amostra com 0,3% C. As regiões claras nas bordas das lamelas, visíveis na Figura 92, são provavelmente efeitos das arestas causadas pelo ataque metalográfico usado para delineação da microestrutura.

Figura 92 – Análise por EBSD de uma região onde houve formação de ferrita degenerada na amostra com 0,3%C. a) imagem de MEV da região de interesse; b) mapeamento de orientações sobreposto às imagem de MEV; c) mapeamento de orientações aliado ao mapa de qualidade de imagem da análise de EBSD.

Figura 93 - Colônia de ferrita degenerada formada na amostra com 0,3%C tratada a 500°C por 10 minutos

Figura 94 – Análise por EBSD da região mostrada na Figura 93. a) mapa de fases, indicando que não há austenita nas adjacências da ferrita; b) mapeamento de orientações

Uma visão geral do par de difusão com 0,5% de carbono austemperado a 500°C por 10 minutos é mostrada na Figura 95. A amostra foi atacada com o reagente de LePera (solução saturada de metabissulfato de potássio), e fica bastante evidente um gradiente de coloração na martensita formada no resfriamento brusco. Essa diferença de coloração pode ser um indicativo de variação do teor de carbono nessas regiões, indicando a partição de carbono para a austenita durante a formação da ferrita.

A análise de EBSD de uma colônia de ferrita degenerada formada na amostra de 0,5%C tratada a 500°C é mostrada na Figura 96. Nesta análise, pode-se observar claramente que a colônia de ferrita degenerada é rodeada por regiões de austenita, estabilizada pelo provável alto teor de carbono decorrente da partição deste durante a decomposição da austenita. O aparecimento da austenita para teores mais altos de carbono sugere que o enriquecimento da austenita adjacente à ferrita é mais facilmente absorvido pela austenita não transformada quando o teor global de carbono é mais baixo. Deve-se notar que a austenita está presente mesmo nas adjacências da ferrita em que há bastante espaço para o carbono se difundir, e não apenas nas regiões em que a austenita ficou aprisionada entre placas de ferrita. Não é absurdo imaginar que, dado tempo suficiente para que a reação se complete (deve-se lembrar que, mesmo para tratamentos de 1 hora de duração, a reação ainda não estava terminada, tendo aparentemente sido interrompida no mesmo estágio observado após 10 minutos de tratamento), a microestrutura resultante para essa combinação de teores de níquel e carbono deverá ser de placas de ferrita entremeada de placas de austenita.

Figura 95 - Ferrita degenerada formada na amostra com 0,5%C tratada a 500°C por 10 minutos

Figura 96 - a) região de ferrita degenerada formada na amostra com 0,5%C tratada a 500°C por 10 minutos; b) sobreposição do mapeamento de orientações à imagem de MEV; c) mapa de fases da região analisada (vermelho: ferrita; amarelo: austenita), mostrando filmes de austenita nas adjacências da ferrita; d) mapa de orientações da região de interesse.

5.2.4 Perlita degenerada

A região de baixo níquel da amostra com 0,3%C tratada a 500°C é mostrada na Figura 97. Imagens das regiões de baixo níquel feitas por microscopia eletrônica de varredura são mostradas na Figura 98. Pode-se notar, nestas imagens, que há regiões em se observam carbonetos placóides, com ângulos característicos. A restrição cristalográfica apresentada por Dubé e Mehl *apud* Aaronson [24] (mencionada na seção sobre nucleação simpática da revisão da literatura deste trabalho) é argumento forte contra a hipótese de que o produto de decomposição seja todo composto de perlita. No entanto, há regiões em que é possível ver as lamelas paralelas de cementita que se encontram em ângulo rasante com relação à superfície.

Spanos [119] descreveu, em algumas ocasiões e em conjunto com diferentes colaboradores, uma morfologia chamada de bainita nodular, caracterizada por um crescimento não cooperativo da

cementita e da ferrita, mas sem que a ferrita se formasse com a morfologia acicular ou placóide comumente encontrada na bainita. No entanto, microestruturas semelhantes às observadas neste trabalho foram relatadas por Yi ^[120] como perlita. Contra a classificação desta estrutura como perlita pesa a ocorrência de partículas de carbonetos de interfaces planas, com ângulos característicos e aparentemente recorrentes (A região mostrada na Figura 99 tem uma formação de carbonetos com clara disposição de duas retas paralelas cortadas por duas transversais, o que é indicativo de que, naquela região, a cementita foi a fase a se formar inicialmente). Um eventual encontro destas partículas fora do plano de polimento não caracterizaria ramificação, mas sim uma de duas possibilidades: a) nucleação simpática do tipo borda-a-face ou b) o encontro da frente de avanço de uma partícula com uma outra placa ou agulha de carboneto já crescida.

Furuhara ^[117] realizou um estudo da decomposição da austenita em aços Fe-C, e observou estruturas idênticas às observadas neste trabalho, as quais classificou como perlita degenerada. As regiões mostradas na Figura 99, em que houve precipitação de placas de cementita, possivelmente foram formadas em estágios bastante avançados da transformação da austenita. A partição de carbono para a austenita durante sua decomposição pode ter dado origem a regiões em que a liga é localmente eutetóide ou até hipereutetóide, e a cementita passa então a ser a fase que lidera a decomposição da austenita. A situação do crescimento liderado pela cementita será descrita em mais detalhes no capítulo dedicado às amostras com 0,7%C.

Destas observações, conclui-se que os produtos de decomposição eutetóide na região de baixo níquel são perlita, bainita superior, e perlita degenerada. A presença de perlita e bainita observada nas regiões de baixo níquel pode ser explicada pela sobreposição das curvas TTT para os dois microconstituintes. À medida em que o teor de níquel aumenta, as curvas se separam, sendo que a curva da perlita “sobe” ou se afasta do eixo vertical, o que é corroborado pela ausência desta estrutura. O fator que determina qual das duas microestruturas vai se desenvolver pode estar ligado à configuração cristalográfica dos produtos de decomposição da austenita. Se a ferrita formada no contorno de grão apresentar uma orientação que favoreça o crescimento de partículas alongadas em direção ao meio do grão, provavelmente a estrutura se desenvolverá na forma bainítica. Por outro lado, se a orientação da ferrita for tal que o crescimento de placas ou agulhas não seja favorecido, haverá tempo para a formação de cementita após a partição de carbono para fora da ferrita recém formada, dando início a uma colônia de perlita. Isso é evidenciado, por exemplo, por regiões transformadas nas quais é possível identificar o encontro de frentes de reação de dois produtos de decomposição eutetóide diferentes, como a mostrada na Figura 99.

Uma análise de EBSD dessa microestrutura é mostrada na Figura 100. Pode-se ver na Figura 100-c que as colônias de perlita degenerada são formadas de subunidades com pequenas diferenças de

orientação, sendo que pode haver diferenças de orientação dentro de cada subunidade. Essa característica foi apontada por Furuhashi. Segundo ele, a perlita degenerada apresenta-se em “blocos”, separados por filmes de cementita formados durante o encontro das frentes de reação, e que têm entre si diferenças de orientação características de contornos de alto ângulo. Dentro desses blocos, encontram-se as supracitadas subunidades. O filme de cementita que separa blocos é apontado na Figura 100-a

Figura 97 – Região de 5%Ni do par de difusão com 0,3%C tratado a 500°C por 10 minutos. A estrutura é composta de bainita superior e um aglomerado com aspecto de perlita fina.

Figura 98 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura mostrando regiões de bainita superior, perlita e perlita degenerada; a) vista geral; b) aumento da região destacada em (a). A mudança de direção das partículas de carboneto é indicativa de que, nesta região, a cementita pode ter sido a fase a liderar a decomposição da austenita.

Figura 99 – Encontro de frentes de reação de colônias de produtos de decomposição eutetóide de diferentes naturezas.

Nas amostras com teor de carbono mais alto, a densidade da distribuição de carbonetos na perlita degenerada aumenta consideravelmente. Isso pode ser visto na Figura 101. É curioso observar que a perlita “clássica”, com lamelas contínuas de cementita, só foi observada em pequenas regiões isoladas.

Quando o produto de decomposição não é a bainita, o mais comum é o aparecimento de formações com lamelas altamente fragmentadas. Possivelmente, essa estrutura degenerada permite que a decomposição da austenita ocorra sem a restrição estequiométrica da perlita, necessária ao crescimento cooperativo.

Figura 100 - a) região de perlita degenerada formada na amostra com 0,3%C tratada a 500°C por 10 minutos; a seta indica fronteiras entre “blocos”, marcadas pela formação de cementita; b) sobreposição do mapa de orientações à imagem de MEV; c) mapa de orientações da região de interesse. Pode-se notar que “blocos” de perlita degenerada, separados por filmes de cementita, apresentam orientações marcadamente distintas.

Figura 101 - Perlita degenerada formada nas amostras tratadas a 500°C: a) 0,3%C; b) 0,5%C; c) 0,7%C. Nota-se que a densidade de carbonetos é substancialmente aumentada com o aumento do teor de carbono

5.2.5 Formação da Bainita superior e da perlita degenerada a partir da ferrita proeutetóide

Uma região de baixo níquel do par de difusão na qual se observa a formação de ferrita proeutetóide é mostrada na Figura 102. Um aspecto interessante dessa região é que, as regiões de ferrita proeutetóide se conectam com uma colônia de perlita degenerada (região A na Figura 102) e com uma

colônia de bainita superior (região B na Figura 102). Essas duas regiões, mostradas em maior aumento na Figura 103, foram submetidas a análises de EBSD para avaliar como se dá a transição da ferrita proeutetóide para os produtos de decomposição característicos da temperatura do segundo estágio do tratamento (500°C). A análise de EBSD da transição da ferrita proeutetóide para bainita é mostrada na Figura 104. Pode-se notar claramente uma diferença significativa na tonalidade do mapa de orientação delimitando a ferrita proeutetóide. Uma medida de diferença de orientação foi realizada ao longo uma linha, indicada no mesmo mapa na Figura 105-a. O gráfico da diferença de orientação acumulada com relação ao ponto inicial de medida é mostrado na Figura 105-b. Exatamente onde se nota a mudança na tonalidade do mapa de orientação, pode-se ler no gráfico uma súbita diferença de orientação de cerca de 3,2°. Essa diferença de orientação é um indicativo claro da ocorrência de nucleação simpática. Diferenças de orientação foram descritas anteriormente por Shek et al. [83], estudando a formação de austenita de Widmanstätten a partir da ferrita δ . Porém, como pode ser visto na Figura 105, ao contrário do observado por Shek, não se detectou um ajuste sucessivo. Pelo contrário, há regiões da agulha de bainita em que parece haver uma volta a uma diferença de orientação menor em relação à ferrita proeutetóide. Algumas explicações possíveis para essa observação são que a linha de medida cruzou uma agulha diferente de ferrita, ou até mesmo um pequeno desvio de indexação do padrão de EBSD devido à presença de carbonetos naquela região.

Figura 102 - Região de baixo níquel em que se observam partículas de ferrita proeutetóide das quais evoluíram colônias de perlita degenerada (A) e bainita (B).

Figura 103 - Micrografias de maior aumento das regiões A (a) e B (b) indicadas na Figura 102

Figura 104 - Mapeamento de orientação da região mostrada na Figura 103-b

A análise de EBSD da região na qual se formou perlita degenerada é mostrada nas Figuras 106 e 107. Assim como foi feito para a bainita formada a partir da ferrita proeutetóide, foi realizada uma análise de diferença de orientação ao longo de uma linha (mostrada na Figura 108), compreendendo a ferrita proeutetóide e o produto de decomposição eutetóide. A diferença orientação na região de transição é da ordem de $0,5^\circ$

Figura 105 - Diferença de orientação medida entre a ferrita proeutetóide e a bainita; a) Mapeamento de orientações indicando a linha ao longo da qual foram realizadas as medidas; b) Diferença de orientação acumulada a partir do primeiro ponto da linha.

A diferença de orientação encontrada na transição entre a ferrita proeutetóide e a perlita degenerada foi menor do que 1° . Entre partículas vizinhas de ferrita proeutetóide, foi encontrada uma diferença de orientação da ordem de 2° . Na região mostrada na Figura 107-a, não foi possível identificar um ponto de transição, mas sim uma faixa, indicando que não ocorre nucleação simpática na transição da ferrita proeutetóide para a perlita degenerada.

O fator que determina qual das duas microestruturas vai se desenvolver pode estar ligado à configuração cristalográfica dos produtos de decomposição da austenita. Se a ferrita formada no contorno de grão apresentar uma orientação que favoreça o crescimento de partículas alongadas em direção ao meio do grão, provavelmente a estrutura se desenvolverá na forma bainítica. Por outro lado, se a orientação da ferrita for tal que o crescimento de placas ou agulhas não seja favorecido, haverá tempo para a formação de cementita após a partição de carbono para fora da ferrita recém formada,

dando início a uma colônia de perlita. A evolução da perlita degenerada a partir da ferrita proeutetóide não depende de um evento de nucleação simpática para acontecer. Isso porque não há necessidade de um ajuste de orientação para o crescimento seguindo uma direção cristalográfica preferencial. Basta, para que o crescimento de uma colônia de perlita degenerada seja deflagrado, que a interface incoerente continue seu avanço, acompanhado apenas da precipitação de carbonetos. A formação de bainita seria então estimulada pela necessidade de um ajuste pequeno de orientação para crescimento de partículas alongadas.

Figura 106 - Mapeamento de orientação da região A mostrada na Figura 102

Figura 107 - Linhas ao longo das quais foi feita a análise de orientação da transição de ferrita proeutetóide para perlita degenerada; As setas horizontais brancas indicam o sentido da medida; a) O retângulo A é o local onde se dá a transição entre a ferrita proeutetóide e a perlita degenerada; b) o ponto B é onde se dá a transição da ferrita proeutetóide para a perlita degenerada; o ponto C é uma interface entre subunidades da perlita degenerada.

Figura 108 - Diferenças de orientação ao longo das linhas mostradas na Figura 107. a) Na região analisada na a, não há um ponto marcado de transição entre a ferrita proeutetóide e a perlita degenerada, mas uma transição suave de orientação, variando de 0,423° a 0,959°. B) O ponto de transição foi identificado com uma diferença de orientação de 0,694°. A subunidade de perlita degenerada adjacente apresenta diferença de orientação significativamente maior com relação à ferrita proeutetóide.

5.2.5 Aglomerados eutetóides nodulares

A observação ao microscópio óptico da estrutura das amostras com 0,3%C tratadas a 400°C não revela fielmente todos os detalhes da decomposição da austenita ocorrida durante o tratamento térmico. Uma visão da região em que a reação começa a não ser completa nas amostras com 0,3%C é mostrada na Figura 109. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra de 0,3%C são apresentadas nas Figuras 110 a 112. A vista geral da região próxima de 6,5%Ni é mostrada na Figura 110. A microestrutura é composta de bainita inferior e grandes blocos de aglomerados nodulares oriundos da decomposição eutetóide. Esses blocos de aglomerados nodulares encaixam-se muito bem na definição de bainita nodular proposta por Spanos *et al.* [119]. A bainita nodular não tem sua

morfologia determinada pela fase proeutetóide, e as morfologias de cada fase que a compõe são determinadas pela diferença de taxa de crescimento entre elas, e pela anisotropia do crescimento da ferrita e dos carbonetos que compõem a bainita. Segundo os autores, quando a bainita nodular se forma a partir da austenita não transformada após a formação da bainita inferior ou superior, o formato macroscópico dos seus “blocos” será o da austenita não transformada. Isso é exatamente o que se observa nas Figuras 110 a 112. A ferrita, nestas situações, cresce mais rápido que os carbonetos, e acaba por englobá-los, cortando o acesso à austenita de onde vem o carbono necessário ao seu crescimento. Assim, a cinética de nucleação dos carbonetos desempenha um papel importante na definição da morfologia da bainita nodular ^[119]. Frequentemente, os carbonetos parecem alinhados, com uma característica muito próxima à do fenômeno de precipitação interfase (interphase precipitation), que se assemelha a curvas de nível indicando o avanço das frentes de reação. Spanos et al. ^[119] argumentam que a formação da bainita nodular ocorre quando a cinética de crescimento de cementita é comparável à da ferrita. Eles montaram um mapa das morfologias de decomposição eutetóide da austenita em ligas Fe-2%Mn com diversos teores de carbono, e apenas relataram a ocorrência de bainita nodular em ligas hipereutetóides. Com base nas observações de Spanos et al. ^[119], pode-se supor que a formação de bainita nodular pode ser indicativa do enriquecimento da austenita em carbono durante o crescimento da bainita. Devido ao “atraso” na deflagração da formação de bainita nodular, isso não pode, entretanto, ser tomado como evidência de partição de carbono durante o crescimento da ferrita bainítica. O enriquecimento gradual da austenita em carbono é consistente com qualquer hipótese que o leitor preferir para a quantidade de carbono na ferrita durante a sua formação.

A região contendo 7% de níquel é mostrada na Figura 111. Além da bainita inferior, pode-se observar, no lado esquerdo da imagem, um aglomerado de bainita nodular, similar àqueles mostrados na Figura 110. O aspecto mais importante a se notar é que, nestes aglomerados, a ferrita não apresenta morfologia alongada, mas sim característica do avanço de uma grande interface incoerente, povoada com carbonetos finamente dispersos e aparentemente alinhados. Uma região com um aglomerado similar é mostrada na Figura 112. Observadas ao microscópio óptico, essas regiões têm um aspecto levemente similar ao de ilhas martensíticas decorrentes de austenita não transformada durante o tratamento térmico.

Figura 109 – Transição entre produtos de decomposição eutetóide no tratamento realizado a 400°C. Antes da região onde a reação não se completou e ocorre a formação de martensita, há um produto de decomposição de morfologia marcadamente diferente da bainita inferior observada nas regiões de baixo níquel.

Figura 110 – Estrutura composta de bainita inferior e agregados eutetóides nodulares

Figura 111 – Estrutura composta de bainita inferior e aglomerados eutetóides nodulares (indicados pelas setas)

Figura 112 – Interface entre a colônia de bainita inferior e o aglomerado nodular. Essa formação constitui evidência de que o aglomerado nodular se forma após decorrida certa porcentagem da formação de bainita. Esta região corresponde a um teor de níquel de 6,39%

As regiões não aciculares parecem ser formadas em estágios mais avançados de reação, e ocorrem em teores de níquel acima de 6%. Uma evidência de que a formação desta estrutura ocorre após uma grande parte da reação ter acontecido é dada na Figura 112. Nesta imagem, é possível observar que a formação do aglomerado não acicular ocorre à frente das regiões bainíticas. A austenita não transformada durante o tratamento térmico é transformada em martensita durante o resfriamento. A primeira região efetivamente não transformada durante a austêmpera foi identificada na região contendo 7,5%Ni.

Na Figura 113 é mostrada uma região do par de difusão na qual ocorre a formação da bainita nodular, visível entre regiões de bainita inferior. O mapeamento de orientações cristalográficas é mostrando nas Figuras 113-b e c. Apesar de a região bainítica da qual provavelmente se originou a região nodular estar com o mapeamento prejudicado pela sua escala reduzida (há uma quantidade razoável de pontos nos quais a análise de EBSD não obteve solução, devido à largura da agulha e ao passo da análise), pode-se ver que o plano paralelo à superfície nas agulhas de bainita em questão é intermediário entre planos da família $\{110\}$ e da família $\{111\}$, enquanto o plano paralelo à superfície na região de bainita nodular é da família $\{110\}$ ou próximo. De fato, a região identificada como bainita nodular não tem a orientação cristalográfica próxima à de nenhuma das regiões de bainita inferior na sua vizinhança, o que é indicativo claro de um novo evento de nucleação. A região de bainita nodular, assim como a perlita degenerada, é caracterizada por subunidades com pequenas diferenças de orientação. No entanto, nas imagens obtidas das amostras com 0,3%C, observa-se que a distribuição e a morfologia dos carbonetos são marcadamente diferentes. Além disso, essa morfologia de decomposição eutetóide foi observada com evidências de que se forme em estágios avançados da reação, ao passo que a perlita degenerada observada nas amostras tratadas a 500°C não tem esse tempo de incubação como

característica, e chega a se desenvolver diretamente do contorno de grão ou de áreas de ferrita proeutetóide. Ainda assim, uma dúvida bastante pertinente com relação a este produto de decomposição eutetóide é se ele não é, na verdade, uma formação tardia da perlita degenerada, possibilitada por uma estase na formação da bainita inferior. A favor desta visão está o fato de este produto só ter sido identificado em uma única composição e uma única temperatura de tratamento. A diferença observada na morfologia entre este produto e a perlita degenerada identificada nas amostras tratadas a 450°C e 500°C não pode ser explicada por uma eventual partição de carbono que causasse o enriquecimento da austenita, simplesmente porque a bainita formada anteriormente apresenta carbonetos em quantidade suficiente para que um enriquecimento substancial da austenita ainda não transformada não ocorra. Além disso, a perlita degenerada identificada nas amostras de alto carbono e mesmo nas próprias amostras com 0,3%C tratadas a 450°C e 500°C apresenta povoamento de carbonetos muito mais denso do que o observado nessas regiões de aglomerados eutetóides nodulares. Além disso, uma característica comumente relatada associada à perlita degenerada e não encontrada neste caso é a formação de filmes de cementita nas regiões fronteiriças entre subunidades da perlita degenerada.

Na Figura 114, pode-se ver uma colônia desta estrutura de decomposição eutetóide cuja formação foi interrompida. Um esquema simplificado da provável sequência de transformação que leva a este aglomerado nodular é mostrado na Figura 115.

Figura 113 – a) região em que se observa formação de bainita nodular; b) sobreposição do mapeamento de orientações por EBSD à imagem mostrada em (a); c) mapeamento de orientações cristalográficas.

Figura 114 – Estrutura composta de bainita, aglomerado eutetóide nodular e martensita, formada na têmpera em água. As setas pretas indicam a direção de avanço da interface do aglomerado nodular com a austenita não transformada (convertida em martensita)

Figura 115 – Esquema da seqüência de transformação, dando origem à microestrutura composta de bainita, aglomerados nodulares e martensita. Para melhorar a clareza e compreensão do desenho, a bainita formada nos outros contornos de grão não foi desenhada.

5.2.4 Bainita Inversa

A região de baixo níquel do par de difusão com 0,7%C tratado a 400°C é mostrada na Figura 116. Pode-se notar que houve impingimento expressivo de várias colônias de produto de decomposição eutetóide. A região de teor mais alto de níquel (próximo de 8%) é mostrada na Figura 117. Nesta região, a decomposição eutetóide foi substancialmente retardada, e várias colônias isoladas podem ser vistas. A grande vantagem de se observar esta região é a possibilidade de analisar a interface entre o

produto de decomposição eutetóide e a austenita ainda não transformada a 400°C (parcialmente convertida em austenita durante o resfriamento final após o tratamento isotérmico). A exata natureza deste produto de decomposição eutetóide não pode ser determinada apenas por meio de análises por microscopia óptica. Nos aumentos obtidos por esta técnica, o aspecto do produto de decomposição é bastante similar ao da bainita inferior observada em aços baixo carbono. A observação ao microscópio óptico não revela diferenças detectáveis entre a decomposição eutetóide ocorrida nas regiões de baixo níquel e de alto níquel, salvo a diferença na cinética de reação. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das regiões de alto e baixo níquel são mostradas nas Figuras 118 a 124 (exceto figura 122), sendo que a região de baixo níquel é mostrada nas Figuras 118 e 119, e as regiões de alto níquel são mostradas nas Figuras 120 a 124 (exceto a figura 122). Pode-se notar nestas imagens que, tanto nas regiões de baixo níquel como nas de alto níquel a estrutura do produto de decomposição é a mesma, composta de extensas formações de carbonetos (provavelmente cementita, em branco nas imagens de MEV). As características mais importantes desta microestrutura são duas. A primeira é que há partículas alongadas de carbonetos, formando uma “espinha central” da estrutura de decomposição. Nas proximidades destas linhas centrais, há partículas alongadas de carbonetos em direções oblíquas. A segunda característica importante é a ocorrência de ângulos repetitivos em colônias diferentes e regiões distintas das mesmas colônias. Essa ocorrência de ângulos repetitivos é uma indicação de relações de orientação entre a austenita e o carboneto. Deve-se sempre suspeitar que os ângulos recorrentes sejam indicativos de que todos os carbonetos observados em uma única colônia sejam na verdade uma única partícula, e que as ramificações estão fora do plano de polimento. No entanto, o ataque foi suficientemente profundo para evidenciar que várias destas partículas parecem de fato estar isoladas entre si (por exemplo, as partículas mostradas na Figura 124). Dado o número de partículas observadas, a possibilidade de a esmagadora maioria das partículas aparentemente isoladas estar conectada fora do plano de polimento parece remota. A possível ocorrência de relações de orientação é um indicativo de que o carboneto pode ser a primeira fase a se formar, sendo então seguido pela ferrita. É possível realizar uma análise mais precisa da seqüência de transformação que caracteriza a decomposição eutetóide por meio da observação das colônias formadas em regiões de alto níquel. As colônias formadas nestas regiões são esparsas o suficiente para que não haja nem o encontro físico de frentes de reação nem sinais da interferência de campos de difusão de colônias diferentes (chamada de “*soft impingement*”, que poderia ser traduzido para o português como “impingimento brando ou fraco”).

As colônias eutetóides mostradas nas Figuras 120 a 124 apresentam características microestruturais bastante particulares. A “espinha central” é mais evidente nessas colônias. As frentes de reação têm uma similaridade marcante com desenhos esquemáticos da microestrutura da bainita inversa

apresentados por Kinsman e Aaronson^[121], mostrados na Figura 122. Essa morfologia característica da ponta da colônia de bainita inversa pode ser claramente observada na Figura 121, que é uma ampliação da uma das colônias mostradas na Figura 120. Uma colônia formada próxima àquela mostrada na Figura 120 é mostrada na Figura 123. Na vista geral desta colônia, deve-se notar particularmente o ângulo formado entre as partículas de carbonetos que a compõem, que é o mesmo encontrado nas regiões de baixo níquel. Uma vista ampliada da frente de reação desta colônia é mostrada da Figura 124. Nesta figura, notam-se claramente partículas de carbonetos avançando para dentro do que era a austenita ainda não transformada a 400°C, indicando que o carboneto é a fase que lidera a transformação, sendo seguido pela ferrita. Esta observação permite determinar com bastante precisão que o produto de decomposição eutetóide observado ao longo desta amostra é bainita inversa. Essa microestrutura foi descrita originalmente por Hillert^[122], em 1957. A bainita inversa foi descrita como um produto de decomposição formado em aços hipereutetóides. Desde então, pouca atenção foi dada a esta estrutura, provavelmente por dois motivos principais: 1) a limitada aplicação prática desta microestrutura e 2) a ferrenha discussão sobre o mecanismo de formação da bainita. Considerando a definição microestrutural proposta e defendida como a mais correta por Aaronson et al.^[100], segundo a qual a bainita é qualquer produto de decomposição eutetóide não cooperativa, a bainita inversa seria simplesmente classificada como bainita. A ocorrência da bainita inversa é apontada por Hillert como sinal de uma simetria supostamente existente na decomposição eutetóide da austenita, tendo como eixo o próprio ponto eutetóide, e tendo como microestrutura central a perlita. Em um estudo recente, Borgenstam et al.^[118] discutem extensamente a simetria da decomposição, e utilizam a existência desta característica para afirmar que o mesmo mecanismo de reação deve operar nos dois lados do eixo de simetria. Devido às severas restrições impostas pela composição química e pela estrutura cristalina da cementita, um mecanismo cisalhante para formação da cementita é inconcebível. Portanto, segundo estes autores, a possibilidade de um mecanismo martensítico de formação da bainita é automaticamente descartada. Estruturas bastante parecidas com estas descritas neste trabalho foram relatadas por Goldenstein e Cifuentes^[123] em ligas Fe-Cr-C. No caso, os autores relataram estruturas arborescentes de ferrita e carbonetos, nas quais o carboneto é a fase em avanço. O cromo é um forte formador de carbonetos, e segundo Goldenstein e Cifuentes, a formação de carbonetos (provavelmente Cr_{23}C_6) leva ao empobrecimento da matriz em cromo, diminuindo assim o arraste de soluto e favorecendo cineticamente a transformação. No entanto, Kaya e Edmonds^[124] chamam a atenção para o fato de estes “produtos não-clássicos de decomposição da austenita” observados em ligas Fe-Cr-C serem substancialmente distintos da bainita inversa no que tange à escala das partículas (muito mais finas no caso das Ligas Fe-Cr-C), não sendo assim chamados de bainita inversa. Nas ligas ternárias ferro-cromo-carbono, a forte afinidade do cromo com o carbono faz

que este seja rapidamente consumido na formação de carbonetos. Além disso, a presença do cromo causa o arraste de soluto na interface entre a ferrita e a austenita não decomposta. Esses dois fatores contribuem para a formação da estrutura extremamente fina. Já no caso das ligas em que o elemento de liga substitucional não tem afinidade com o carbono, a interface entre a ferrita e a austenita move-se com velocidade consideravelmente maior do que nas ligas em que se observa o arraste de soluto, permitindo assim que a ferrita da bainita inversa seja uma ordem de grandeza maior do que aquela encontrada nas estruturas arborescentes descritas por Goldenstein e Cifuentes.

Figura 116 – Região de baixo níquel do par de difusão transformado isotermicamente a 400°C por 10 minutos.

Figura 117 – região de alto níquel do par de difusão transformado isotermicamente a 400°C por 10 minutos. As colônias eutetóides estão bastante esparsas.

Figura 118 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura de colônias eutetóides na região de baixo níquel do par de difusão

Figura 119 – Vista ampliada das colônias mostradas na Figura 118.

Figura 120 – Colônia eutetóide (bainita inversa) formada na região com cerca de 8%Ni

Figura 121 – Detalhe da colônia destacada na Figura 120.

Figura 122 - modelo de desenvolvimento da bainita inversa. extraído da referência [121]. A estrutura mostrada na Figura 121 apresenta marcante similaridade com a representação do estágio mais avançado da formação da bainita inversa.

Figura 123 – Colônia eutetóide formada próxima àquela mostrada na Figura 120.

Figura 124 – Ampliação da Figura 123. As setas indicam partículas de cementita crescendo para dentro da austenita que não estava transformada a 400°C, indicando ser a cementita a fase em avanço.

Na amostra contendo 0,5%C tratada a 400°C, foi identificado também um produto de decomposição eutetóide cujas características morfológicas indicam provavelmente tratar-se de bainita inversa. Um exemplo desta estrutura é mostrado na. Algumas características da estrutura servem de base para essa classificação. A região apontada pela seta na Figura 120 apresenta uma estrutura que parece ser uma espinha central de cementita, apesar de não ser uma única agulha contínua. Kinsman e Aaronson apontam, em um de seus resultados, que a espinha central que compõe a bainita inversa pode, em alguns casos, ser composta até de alotriomorfos de contorno de grão. Nessa amostra, a identificação de partículas de cementita avançando para dentro da austenita não transformada não é tão fácil como acontece nas amostras com 0,7%C, mas essa característica ainda pode ser encontrada. Um exemplo é mostrado na Figura 125. A identificação da cementita como fase em avanço nessa estrutura é sutil. A região apontada pela seta na Figura 126 é um exemplo do quanto esse avanço da cementita é difícil de identificar. No entanto, a característica morfológica mostrada na Figura 122 ainda é perceptível claramente em diversas estruturas, como a mostrada na Figura 125. Nessa mesma colônia eutetóide, é possível ver a espinha central de cementita, e placas aproximadamente paralelas de cementita partindo da espinha central na direção do crescimento da colônia. Essas características fundamentam a classificação do produto de decomposição eutetóide da austenita no par com 0,5%C como sendo bainita inversa.

Figura 125 – Produto acicular de decomposição da austenita na amostra com 0,5%C tratada a 400°C por 10 minutos. A distribuição dos carbonetos é similar à apresentada no esquema da figura 125.

Figura 126 - Partículas de cementita avançando para dentro da austenita não transformada (martensítica após interrupção do tratamento térmico) na amostra com 0,5%C tratada a 400°C por 10 minutos.

A bainita inversa tem uma característica morfológica muito marcante, no que tange à disposição da cementita. Uma vez que a cementita é a fase em avanço, seguida pela formação de ferrita induzida pelo empobrecimento da matriz austenítica, a cementita tende a se apresentar no centro das agulhas de ferrita, na forma de placas ou de partículas discretas. Essa característica permite que ela seja diferenciada da bainita superior formada nos aços de baixo carbono, em que a cementita se apresenta alinhada com as cúspides formadas entre as agulhas de ferrita. Uma representação esquemática desta diferença é dada na Figura 127. Essa diferença é bem visível na Figura 128. Na Figura 128-a, observa-se uma colônia de bainita superior formada na amostra de 0,3%C. Já na Figura 128-b, observa-se a bainita inversa formada na amostra de 0,7%C.

Figura 127 – Representação esquemática da diferença de morfologia entre a bainita inversa, formada em aços hipereutetóides, e a bainita superior formada em aços hipoeutetóides.

Figura 128- a) Bainita superior formada na amostra com 0,3%C austemperada a 500°C; b) Bainita inversa formada na amostra com 0,7%C austemperada a 500°C

5.3 Mapeamento de estruturas de decomposição eutetóide da austenita

Com base nos resultados obtidos, foram montados “mapas morfológicos” da decomposição da austenita nas amostras estudadas, mostrados nas Figuras 129 a 131. Esses mapas representam as morfologias e estágios de reação obtidos após 10 minutos de tratamento térmico.

Figura 129 - Mapeamento de morfologias obtidas na decomposição da austenita após 10 minutos a 400°C.

Figura 130 - Mapeamento de morfologias obtidas na decomposição da austenita após 10 minutos a 450°C.

Figura 131 - Mapeamento de morfologias obtidas na decomposição da austenita após 10 minutos a 500°C.

5.4 *Supressão da reação para teores mais altos de níquel*

Em todas as amostras, foi observada uma diferença cinética (às vezes bastante drástica) entre as regiões de alto e baixo níquel, em todas as temperaturas. Essa diferença cinética é provavelmente devida a uma transição entre o regime de equilíbrio local com partição desprezível e o regime de equilíbrio local com partição de soluto.

Foi realizado um teste de comparação da cinética de transformação do par de difusão com a cinética de transformação da ponta com 5%Ni, na amostra com 0,5%C, como forma de mostrar a existência de uma transição cinética. A curva dilatométrica da amostra de 5%Ni-0,5%C é mostrada na Figura 132-a, e a do par de difusão é mostrada na Figura 132-b. Foi verificado metalograficamente que a reação da amostra com 5%Ni foi completa, já ao fim de cerca de 4 minutos. Pode-se ver claramente uma inflexão na curva da transformação do par, indicando uma mudança na cinética global de transformação da amostra. A sobreposição das duas curvas é mostrada na Figura 133. Nota-se que a inflexão da curva cinética do par de difusão ocorre bastante próxima do ponto em que a reação da ponta com 5%Ni-0,5%C se completa. Essa inflexão é causada pelo fim da contribuição da região de baixo níquel, no qual o regime cinético é diferente, para a curva global de transformação do par de difusão. Deve-se lembrar que, no caso da amostra com 5%Ni, a amostra toda corresponde a esta condição, de modo que a variação linear relativa à decomposição da austenita ocorre em toda a amostra. Já no caso do par de difusão, a variação linear é restrita às regiões em que a decomposição da austenita ocorre rapidamente, mas o restante da amostra não apresenta variação. Desta forma, a variação global resultante da amostra vai ser significativamente menor do que o observado quando a amostra inteira sofre a transformação, e uma comparação direta de valores é irrelevante. Assim sendo, para efeito da comparação que se pretende fazer, é mais ilustrativo medir a cinética da amostra com 5%Ni em porcentagem da reação (calculada pela razão entre a variação linear no ponto e a variação linear máxima durante a transformação), deixando a medida da cinética do par de difusão em função da variação linear medida na amostra. Observa-se também, no início dos dois gráficos, uma leve dilatação seguida de contração da amostra. Essa dilatação, em ambas as amostras, é da ordem de 1,0 μm , e é atribuída a uma homogeneização de temperatura entre o núcleo e a superfície do corpo de prova de dilatometria. Isso ocorre porque o termopar é soldado com os dois fios lado a lado na superfícies da amostra. Em alguns modelos de dilatômetro, o termopar tem os fios soldados em lados opostos da amostra, de modo que a espessura completa do corpo de prova é a ponta quente do termopar, reduzindo esse tipo artefato.

Figura 132 - Variação linear em função do tempo durante a austêmpera a) amostra c com 5,0%Ni-0,5%C; b) par de difusão com 0,5%C

Figura 133 - Comparação da variação linear em função do tempo do par de difusão e da amostra contendo 5%Ni; Nota-se que a inflexão na curva cinética do par coincide com a desaceleração e o fim da reação de decomposição da austenita na amostra de 5%Ni.

As curvas cinéticas da parte de alto níquel e da parte de baixo níquel podem ser separadas. Isso pode ser feito ajustando-se uma equação à parte da curva do par após a inflexão e calculando-se os seus valores até o tempo zero. Desta equação, subtrai-se o coeficiente linear, que é onde a curva cruzaria o eixo y. Assim obtêm-se os gráficos mostrados na Figura 134. A parte do gráfico relativa à homogeneização entre superfície e núcleo não foi incluída na curva ajustada da parte de alto níquel, e está inteiramente contida na curva da parte de baixo níquel do par de difusão.

Figura 134 - Desconvolução das cinéticas das regiões de alto níquel e baixo níquel no par de difusão

Uma vez determinada que existe uma transição cinética no par de difusão, é interessante comparar (no presente estudo, qualitativamente, uma vez que não foi feita uma medida cinética em vários tempos) essa cinética com regimes com a cinética de decomposição da austenita em paraequilíbrio. Para fazer essa comparação, utilizou-se apenas o conjunto de dados dos tratamentos a 450°C. Na Figura 135, é mostrada uma sobreposição de uma linha traçada utilizando as composições de níquel para a qual não ocorre mais a decomposição da austenita após 10 minutos. É interessante ter em mente que também foram feitos tratamentos de 2 horas, nos quais se observou a mesma supressão da decomposição em altos teores de níquel. Os teores nos quais a decomposição da austenita deixa de ocorrer nas amostras tratadas por 10 minutos podem ser vistos já como um ponto de transição cinética. Pode-se observar claramente que a linha identificada como sendo uma transição cinética está dentro do campo calculado $\alpha+\gamma$ de paraequilíbrio, e bastante distante da linha que o delimita. Isso pode ser tomado como indicativo de que a decomposição da austenita nas faixas de temperatura estudadas possivelmente ocorre em outro regime cinético que não o paraequilíbrio, sendo este possivelmente o regime de equilíbrio local com partição desprezível de soluto, havendo nesta região uma transição para o equilíbrio local com partição de soluto.

Figura 135 – Isoterma de 450°C do diagrama Fe-C-Ni indicando o campo de paraequilíbrio α - γ e as composições nas quais se observou uma transição cinética na decomposição da austenita no par de difusão, indicando que o regime cinético que rege a reação possivelmente não é o paraequilíbrio.

6. Conclusões

- Em todas as ligas estudadas, para teores de níquel próximos de 5%, a 450°C 500°C ocorre extensa formação de perlita degenerada. A perlita degenerada tem uma densidade crescente de carbonetos com o aumento do teor de carbono. A perlita degenerada não é o único produto de decomposição nas regiões de baixo níquel, havendo a formação de produtos eutetóides aciculares. Nas ligas com 0,5%C e 0,7%C, o produto acicular foi caracterizado como bainita inversa, liderada pela formação de cementita. Nas demais ligas, o produto de decomposição eutetóide acicular é bainita superior.
- Nas ligas com até 0,5%Ni, para teores de níquel próximos de 7%, ocorre a formação de ferrita degenerada, cessando a formação da bainita superior e da perlita degenerada. Esta estrutura é oriunda de múltiplos eventos sucessivos de nucleação, ocorrendo nucleação simpática, e com diferenças de orientação cristalográfica de até 8° entre partículas de ferrita.
- Nas ligas com teor de carbono abaixo de 0,5%C, na transformação a 400°C, o produto de decomposição é predominantemente bainita inferior, que tem sua escala sucessivamente maior à medida em que se aumenta o teor de níquel.
- Existe uma transição morfológica entre bainita inferior e um aglomerado caracterizado como bainita nodular nas amostras com 0,3%C. Esta transição é observada para teores de níquel acima de 6%, e ocorre em estágios avançados de reação. Em comparação com a perlita degenerada, esse produto de decomposição apresenta carbonetos menos alongados e com distribuição mais esparsa do que os observados na perlita degenerada, além de não apresentar filmes de carbonetos delimitando blocos com orientações diferentes ou a própria interface com as partículas que restringem seu crescimento. Esse produto de decomposição apresenta a forma da austenita ainda não transformada quando do início de sua formação.
- Quando ocorre a formação de ferrita proeutetóide nos contornos de grão, a formação subsequente de bainita é deflagrada por eventos de nucleação simpática, com uma diferença de orientação de cerca de 3° entre a ferrita bainítica e a ferrita proeutetóide.
- A evolução da perlita degenerada a partir da ferrita proeutetóide não é acompanhada de nucleação simpática. Essa diferença com relação à bainita é derivada do fato de não haver restrições cristalográficas para a formação da perlita proeutetóide, enquanto a bainita requer interfaces de baixa energia e com planos de hábito determinados para que ocorra seu crescimento.

- A transformação a 400°C nas ligas com 0,7%C resulta apenas em bainita inversa, sendo que o aumento do teor de níquel tem um efeito apenas cinético
- Foi observada uma evidente transição cinética na decomposição da austenita em todas as amostras. Essa transição aparece em teores de níquel tanto menores quanto maior o teor de carbono, podendo variar entre 7,5%Ni e 8,5%Ni (teores para os quais se observam ilhas não transformadas).
- As observações da formação de bainita inversa a 400°C nas amostras com 0,5%C e 0,7%C, em contraste com a formação de bainita superior e inferior nas amostras com 0,1%C e 0,3%C, constituem importante evidência metalográfica da simetria da decomposição da austenita em torno do ponto eutetóide proposta por Hillert e colaboradores [122], [118].
- As observações da formação de bainita nodular e da variação da escala da bainita com o aumento do teor de níquel não podem ser tomadas como evidência metalográfica de partição de carbono durante o crescimento da ferrita, devido à ausência de tratamentos em tempos de tratamento menores do que 10 minutos. Porém, o fato de a variação de escala ser gradual e não brusca indica que não há variação no mecanismo de formação entre a bainita inferior e a bainita superior.

7. Referências Bibliográficas

1. SMITH, C. S. I. Sources for the history of the making of steel - 1532-1786. Cambridge , The Society for the History of Technology e The M.I.T. Press, 1968.
2. _____. A history of metallography - The development of ideas on the structure of metals before 1890. 2. ed. Cambridge , The MIT Press, 1988. p. 150 - 157.
3. ARNOLD, J. O. e McWILLIAM, A. On the occurrence of Widmanstätten's figures in steel castings. Nature, v. 71, p. 32, 1904.
4. SAUVEUR, A. The microstructure of steel and the current theories of hardening. Transactions of the AIME, v. 26, 1896
5. _____. The current theories of the hardening of steel - Thirty years later. Transactions of the AIME, v. 73, P. 859-908, 1926.
6. HOWE, H. M. The heat treatment of steel. Transactions of the AIME, v. 23, p. 466-541, 1893.
7. SAUVEUR, A. The austenite-pearlite transformation and the transition constituents. Transactions of the AIME, v. 95, p. 20-27, 1930.
8. BAIN, E. C. The nature of martensite. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, v. 70, p. 25-46, 1924.
9. DAVENPORT, E. S. ; BAIN, E. C. Transformation of austenite at constant subcritical temperatures. Metallurgical Transactions, v. 1, n.12, p. 3503-3530, 1970.
10. DUBÉ, C. A., AARONSON, H. I. ; MEHL, R. F. La formation de la ferrite proeutectoïde dans les aciers au carbone. Revue de Metalurgie, v. 55, p. 201-210, 1958.
11. AARONSON, H. I. The proeutectoid ferrite and the proeutectoid cementite reactions. In: ZACKAY, V.;AARONSON, H. I. Decomposition of austenite by diffusional processes. New York, Interscience Publishers, 1962, p. 387-546.
12. KRAL, M. V. ; SPANOS, G. Three dimensional morphology of cementite precipitates. Scripta Materialia, v. 36, p. 875-882, 1997.
13. _____. Three-Dimensional analysis of proeutectoid cementite precipitates. Acta Materialia, v. 47, p. 711-724, 1999.
14. KRAL, M. V., et al. Three-dimensional analysis of microstructures. Materials Characterization. v. 45, p. 17-23, 2000.

15. HILLERT, M. Growth of pearlite: discussion. In: ZACKAY, V. ; AARONSON, H.I. Decomposition of austenite by diffusional processes. New York, Interscience Publishers, 1962. p. 289-294
16. DeGRAEF, M.; KRAL, M. V. ; HILLERT, M. A modern 3-D view of an "Old" pearlite colony. JOM, v. 58, n.12, p. 25-28, 2006.
17. KRAL, M. V. ; SPANOS, G. Three dimensional analysis and classification of grain-boundary nucleated proeutectoid ferrite precipitates. Metallurgical and Materials Transactions A. v. 36A, p. 1209-1218, 2005.
18. HACKENBERG, R. E.; NORDSTROM, D. P. ; SHIFLET, G. J. Morphology and three-dimensional structure of ferrite formed below the bay in an Fe-C-W alloy. Scripta Materialia., v. 47, n. 6, p. 357-361, 2002.
19. WU, K. M. ; ENOMOTO, M. Three-dimensional morphology of degenerate ferrite in an Fe-C-Mo alloy. Scripta Materialia. V. 46, n. 8, p. 569-574, 2002.
20. WU, K. M., KAGAYAMA, M. ; ENOMOTO, M. Kinetics of ferrite transformation in an Fe-0.28 mass%C-3mass%Mo alloy. Materials Science and Engineering A, v. 343, n. 1-2, p. 143-150, 2003.
21. YOKOMISO, T., et al. Three-dimensional distribution, morphology, and nucleation site of intragranular ferrite formed in association with inclusions. Materials Science and Engineering A, v. 344, n. 1-2, p. 261-267, 2003.
22. KOBAYASHI, R. ; WARREN, J. A. Extending phase field models of grain boundaries to three dimensions. TMS Letters, v. 2, n. 1, p. 1-2, 2005.
23. MILITZER, M., et al. Three-dimensional phase field modelling of the austenite to ferrite transformation. Acta Materialia., v. 54, p. 3961-3972, 2006.
24. AARONSON, H. I. ; WELLS, C. Sympathetic nucleation of ferrite. Transactions of the Metallurgical Society of AIME. , v. 206, p. 1216-1223, 1956.
25. AARONSON, H. I., et al., Sympathetic nucleation: an Overview. Materials Science and Engineering B. , v. 32, p. 107-123, 1995.
26. YOUNG, J. The Crystal structure of meteoric iron as determined by X-ray analysis. Proceedings of the Royal Society of London, Series A: Containing Papers of a Mathematical and Physical Character. , v. 112, p. 630-642, 1926.
27. KURDJUMOV, G. ; SACHS, G. Über den Mechanismus der Stahlhärtung. Zeitschrift für Physik. , v. 64, p. 325-343, 1939.

28. GRENINGER, A.; TROIANO, A. The mechanism of martensite formation. *Metals Transactions*, v. 185, p. 590-598, 1949.
29. HEADLEY, T. J. ; BROOKS, J. A. A new BCC-FCC orientation relationship observed between ferrite and austenite in solidification structures of steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 33A, p. 5-15, 2002.
30. DAHMEN, U. Orientation relationships in precipitation systems. *Acta Metallurgica*, v. 30, p. 63-73, 1982.
31. PETCH, N. J. The orientation relationships between cementite and alpha-iron . *Acta Crystallographica*. v. 6, n.1, p. 96, 1953.
32. PITSCH, W. Die orientierungszusammenhang zwischen ferrit und zementit in perlit. *Acta Metallurgica*, v. 10, p. 79-80, 1962.
33. DIPENAAR, R. J. ; HONEYCOMBE, R. W. K. Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Contianing Papers of Mathematical and Physica Character., v. 333, p. 455-467, 1973.
34. MANGAN, M. A. ; SHIFLET, G. J. The Pitsch-Petch orientation relationship in ferrous pearlite at small undercooling. *Metallurgical and Materials Transactions*, v. 30A, p. 2767-2781, 1999.
35. ZHANG, M. -X.; KELLY, P. M. Accurate orientation relationships between ferrite and cementite in pearlite. *Scripta Materialia*, v. 37, p. 2009-2015, 1997.
36. KALLEND, J. S.; MORRIS, P. P. ; DAVIES, G. J. Texture transformations - The misorientation distribution function. *Acta Metallurgica*, v. 24, n. 4, p. 361-370, 1976.
37. DAVIES, G. J.; KALLEND, J. S. ; MORRIS, P. P. The quantitative prediction of transformation textures. *Acta Metalurgica*, v. 24, p. 159-172, 1976.
38. BUNGE, H. J. The basic concepts of texture investigation in polycrystalline materials. *Steel Research*, v. 62, p. 530-541, 1991.
39. KING, A. D. ; BELL, T. Cristallography of grain boundary proeutectoid ferrite. *Metallurgical Transactions A*, v. 6A, p. 1419-1429, 1975.
40. MONLEVADE, E. F. ; FALLEIROS, I. G. S. Orientation relationships associated with austenite formation from ferrite in a coarse-grained duplex stainless steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 37A, p. 939-949, 2006.
41. FUJIWARA, H., MAEDA, T. ; AMEYAMA, K. Morphology and crystallography of precipitates nucleated at grain boundary triple points in a two phase stainless steel and a β titanium alloy. *Journal of the Japan Institute of Metals*, v. 63, p. 1165-1174, 1999.

42. FORSYTHE, P. J. E.; et al. Grain boundaries in metals. *Nature*, .v. 158, p. 875–876. 1946.
43. UNWIN, P. N. T. ; NICHOLSON, R. B. The nucleation and initial stages of growth of grain boundary precipitates in Al-Zn-Mg and Al-Mg alloys. *Acta Metallurgica*,v. 17, p. 1379-1393, 1969.
44. TONEY, S. ; AARONSON, H. I. ; GJOSTEIN, N. A. Effects of grain boundary structure on precipitate morphology in an Fe-1.55 pct Si alloy. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v. 221, p. 909-917, 1961.
45. FURUHARA, T. ; MAKI, T. Variant selection in heterogeneous nucleation on defects in diffusional phase transformation and precipitation. *Materials Science and Engineering A*, v. 312, p. 145-154, 2001.
46. BUTRÓN-GUILLEN, M. P.; VIANA, C. S. C. ; JONAS, J. J. Variant selection model for predicting the transformation texture of deformed austenite. *Metallurgical and Materials Transactions*, v. 28A, n. 9, p. 1755-1768, 1997.
47. BRÜCKNER, G.; et al. Orientation correlation during diffusional $\alpha \rightarrow \gamma$ phase transformation in a ferritic low carbon steel . *Scripta Materialia*, v. 44, p. 2635-2640, 2001.
48. PINTO, A. L. ; LOPES, A. M. A utilização da técnica de EBSD em estudos de microtextura e mesotextura. In: *WORKSHOP SOBRE TEXTURA E RELAÇÕES DE ORIENTAÇÃO*, 2., São Paulo, 2003. São Paulo, IPEN, 2003. cap. 20, p. 441-459.
49. WAS, G. S.; THAVEEPRUNGSRIPIORN, V. ; CROWFORD, D. C. Grain boundary misorientation effects on creep and cracking in Ni-based alloys. *JOM*, v.50, n.2, p. 44-49, 1998.
50. MORITO, S.; et al. The morphology and crystallography of lath martensite in Fe-C alloys. *Acta Materialia*, v. 51, n. 6, p. 1789-1799, 2003.
51. MIYAMOTO, G.; et al. Crystallography of intragranular ferrite formed on (Mns + V(C, N) complex precipitate in austenite. *Scripta Materialia*, v. 48, n.4, p. 371-377, 2003.
52. ACHTER, M. R.; SMOLUCHOWSKI, R. Diffusion in grain boundaries and their structure. *Journal of Applied Physics*,, v. 22, n. 10, p. 1260-1264, 1951.
53. _____. Diffusion in grain boundaries. *Journal of Applied Physics*, v.23, n. 3, p. 373-374, 1952.
54. DAWSON, M. H. Diffusion in grain boundaries. *Journal of Applied Physics*, v. 23, n. 3, p.373, 1952.
55. FLANAGAN, R. ; SMOLUCHOWSKI, R. Grain Boundary Diffusion of Zinc in Copper. *Journal of Applied Physics*, v. 23, p. 785-787, 1952.

56. SMIGELSKAS, A. D ; KIRKENDALL, E. O. Zinc Diffusion in a-Brass. Transactions of AIME, v.171, p. 130-142, 1947.
57. DA SILVA, L. C. C. ; MEHL, R. F. Interface and marker movements in diffusion in solid solutions of metals. Journal of Metals, v.3, n.2, p 155-173, 1951.
58. SMOLUCHOWSKI, R. Theory of grain boundary diffusion. Physical Review, v. 87, p. 482-487, 1954.
59. COULING, S. R. L. ; SMOLUCHOWSKI, R. Anisotropy of diffusion in grain boundaries. Journal of Applied Physics, v. 25, n. 12, p. 1538-1542, 1954.
60. HAYNES, C. W. ; SMOLUCHOWSKI, R. Grain boundary diffusion in a body-centered cubic lattice. Acta Metallurgica, v.3, p. 130-134, 1955.
61. AARON, H. B. ; AARONSON, H. I. Growth of grain boundary precipitates in Al-4%Cu by interfacial diffusion. Acta Metallurgica, v. 16, p. 789-798, 1968.
62. AARONSON, H. I. ; DOMIAN, H. A. Partition of alloying elements between austenite and proeutectoid ferrite or bainite. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, v. 236, p. 781-796, 1966.
63. BRAILSFORD, A. D. ; AARON, H. B. Growth of grain boundary precipitates. Journal of Applied Physics, v. 40, p. 1702-1710, 1969.
64. ZENER, C. Kinetics of the decomposition of austenite. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, v. 167, p. 550, 1946.
65. AARONSON, H. I.; LAIRD, C. ; KINSMAN, K.R. Mechanisms of diffusional growth of precipitate crystals. In: SEMINAR OF THE AMERICAN SOCIETY FOR METALS, 22., Metals Park, 1968. Metals Park, ASM, 1970. p. 313-390
66. HALL, M. G.; AARONSON, H. I.; KINSMAN, K. R. Structure of nearly coherent FCC-BCC boundaries in a Cu-Cr alloy. Surface Science, v. 31, n. 1, p. 257-274, 1972.
67. RIGSBEE, J. M. ; AARONSON, H. I. A Computer modelling study of partially coherent F.C.C.:B.C.C. boundaries. Acta Metallurgica, v. 27, p. 351-363, 1979.
68. _____. The interfacial structure of the broad faces of ferrite plates. Acta Metallurgica, v. 27, p. 365-376, 1979.
69. AARONSON, H. I., et al. Crystallographic and mechanistic aspects of growth by shear and by diffusional processes. Metallurgical Transactions A, v. 21A, p. 2369-2409, 1990.

70. PURDY, G. R. ; HILLERT, M. On the nature of the bainite transformation in steels. *Acta Metallurgica*, v. 32, p. 823-828, 1984.
71. KELLY, P. M.; ZHANG, M. Z. Crystallography and morphology of Windmanstätten cementite in austenite. *Acta Materialia*, v.46, n.13, p. 4617-4628, 1998.
72. NIE, J. -F. Crystallography and migration mechanisms of planar interphase boundaries. *Acta Materialia*, v.52, n.3, p. 795-807, 2004.
73. KELLY, P. M. ; ZHANG, M. -X. Edge-to-Edge matching – The fundamentals. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 37A, n. 3A, p. 833-839, 2006.
74. DETAVERNIER, C. ; LAVOIE, C. Edge-to-Edge matching in thin films. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 37a, n.3A, p. 851-855, 2006.
75. HULTGREN, A. Isothermal transformation of austenite. *Transactions of the American Society for Metals*, v. 39, p.915-1005, 1947.
76. HILLERT, M. Paraequilibrium (1953), In: AGREN, J. et al. *Thermodynamics and Phase Transformations, The Selected Works of Mats Hillert*. Les Ulis , EDP Sciences, 2007, p. 9-24.
77. _____. Nature of local equilibrium at the interface in the growth of ferrite from alloyed austenite. *Scripta Materialia*, v. 46, p. 447-453, 2002.
78. HUTCHINSON, C. R., FUCHSMAN, A. ; BRÉCHET, Y. The diffusional formation of ferrite from austenite in Fe-C-Ni alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 35A, p. 1211-1221, 2004.
79. PHELAN, D. ; DIPPENNAAR, R. In situ studies of Widmanstätten ferrite plate nucleation in Fe-C alloys. *TMS Letters*, v. 1, n. 7, p. 155-156, 2004.
80. _____. Widmanstätten ferrite plate formation in low carbon steels. *Metallurgical and Materials Transactions*, v. 35A, p. 3701-3706, 2004.
81. PHELAN, D.; STANFORD, N. ; DIPPENNAAR, R. In situ observations of Widmanstätten ferrite formation in a low-carbon steel. *Materials Science and Engineering A*, v. 407, p. 127-134, 2005.
82. SPANOS, G.; WILSON, A. W. ; KRAL, M. V. New insights into the Widmanstätten proeutectoid ferrite transformation: integration of crystallographic and three-dimensional morphological observations. *Metallurgical and Materials Transactions*, v. 36A, p. 1209-1218, 2005.
83. SHEK, C. H., et al. Early stages of decomposition of ferrite in duplex stainless steels. *Metallurgical and Materials Transactions* v. 31A, p. 15-19, 2000.

84. GOLDENSTEIN, H. Bainita nos aços. In: BOTT, I. Aços: Perspectivas para os próximos 10 anos. Rio de Janeiro, s.n., 2002.
85. HILLERT, M. ; PURDY, G. R. On the misuse of the term bainite. Scripta Materialia, v. 43, p. 831-833, 2000.
86. BHADESHIA, H. K. D. K. Bainite in Steels. London , The Institute of Materials, 2001.
87. HILLERT, M. Paradigm shift for bainite. Scripta Materialia, v.47, n.3, p. 175-180, 2002.
88. HILLERT, M. The Growth of ferrite, bainite and martensite (1960), reimpresso AGREN, J. et al. Thermodynamics and phase transformations - The selected works of Mats Hillert. Ls Ullis , EDP Sciences, 2007. p. 113-158.
89. BHADESHIA, H. K. D. K. Diffusional formation of ferrite in iron and its alloys . Progress in Materials Science, v. 29, p. 321-386, 1985.
90. QUIDORT, D. ; BRÉCHET, Y. The role of carbon on the kinetics of bainite transformation in steels. Scripta Materialia v. 47, p. 151-156, 2002.
91. KO, T. ; COTTRELL, A. S. The formation of bainite. Journal of the Iron and Steel Institute. v. 172, p. 307-313, 1952.
92. ENTIN, R. I. The elementary reactions in the austenite – pearlite and the austenite – bainite transformations. In: ZACKAY, V. F. ; AARONSON, H. I. Decomposition of Austenite by diffusional processes. New York, Interscience Publishers, 1962. p. 295- 311
93. FANG, H. -S., et al. The mechanism of bainite transformations in steels. Scripta Materialia. v.47, p.157-162, 2002.
94. SPEICH, G. R. Growth kinetics of bainite in a three per cent chromium steel. In: ZACKAY, V. ; AARONSON, H. I. Decomposition of Austenite by Diffusional Processes. New York, Interscience Publishers, 1962. p. 353-366
95. CHRISTIAN, J. W. Lattice correspondence, atomic site correspondence and shape change in "Diffusional-Displacive" Phase Transformations. Progress in Materials Science, v. 42, p. 101-108, 1997
96. ENOMOTO, M. Partition of carbon and alloying elements during the growth of ferrous bainite. Scripta Materialia, v. 47, p. 145-149, 2002.
97. MATSUDA, H. ; BHADESHIA, H. K. D. K. Kinetics of the bainite transformation. Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Containing Papers of Mathematical and Physical Character, v. 460, p. 1707-1722, 2004.

98. HEHEMANN, R. F., KINSMAN, K. R. ; AARONSON, H. I. A debate on the bainite reaction. *Metallurgical Transactions*, v. 3, p. 1077-1094, 1972.
99. AARONSON, H. I.; SPANOS, G. ; REYNOLDS Jr., W. T. A progress report on the definitions of bainite. *Scripta Materialia*, v. 47, p. 139-144, 2002.
100. _____. et al. Bainite viewed three different ways. *Metallurgical Transactions A*, v. 21A, p. 1343-1380, 1990.
101. _____ ; RORHER, G. S. Does the reconstructive mechanism of phase transformations exist? *Scripta Materialia*, v. 38, p. 675-680, 1998.
102. BHADSHIA, H. K. D. K. ; EDMONDS, D. V. The mechanism of bainite formation in steels. *Acta Metallurgica*, v. 28, p. 1265-1273, 1980.
103. RIGSBEE, J. M., et al. On the structure of the broad faces of ferrite plates. *Scripta Metallurgica*, v. 17, p. 1465-1473, 1983.
104. BHADSHIA, H. K. D. H. Comments on the paper "The structure of the broad faces of ferrite plates". *Scripta Metallurgica*, v. 17, p. 1475-1479, 1983.
105. FURUHARA, T., et al. Interphase boundary structures of lath martensite and bainite. *Journal de Physique IV*, v. 112, p. 319-322, 2003.
106. BHADSHIA, H. K. D. K. A rationalisation of shear transformations in steels. *Acta Metallurgica*, v. 29, p. 1117-1130, 1981.
107. KANG, M.; ZHANG, M. -X. ; ZHU, M. In situ observation of bainite growth during isothermal holding. *Acta Materialia*, v. 54, p. 2121-2129, 2006.
108. DIAZ-FUENTES, M. ; GUTIÉRREZ, I. Analysis if different acicular ferrite microstructures generated in a medium-carbon molybdenum steel. *Materials Science and Engineering A*, v. 363, p. 316-324, 2003.
109. MADARIAGA, I.; GUTIÉRREZ, I. ; BHADSHIA, H. K. D. K. Acicular ferrite morphologies in a medium carbon steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 32A, p. 2187-2197, 2001
110. BOUAZIZ, O.; MAUGIS, P. ; EMBURY, J. D. Bainite tip radius prediction by analogy with indentation. *Scripta Materialia*, v. 54, p. 1527-1529, 2006.
111. YANG, Z. -G., et al. Observation of bainite surface reliefs in Fe-C alloy atomic force microscopy. *Materials Letters*, v. 48, n. 5, p. 292-298, 2001.

112. HASE, K.; GARCIA-MATEO, C. ; BHADESHIA, H. K. D. K. Bimodal size-distribution of bainite plates. *Materials Science and Engineering A*, v. 438-440, p. 145-148, 2006.
113. CABALLERO, F. ; BHADESHIA, H. K. D. K. Very strong bainite. *Current opinion in solid state and materials science*, V. 8, p. 251-257, 2004.
114. HUTCHINSON, C. R., et al. A novel experimental approach to identifying kinetic transitions in solid state phase transformations. *Scripta Materialia*, v. 50, n. 2, p. 285-289, 2004.
115. SINCLAIR, C. W.; HUTCHINSON, C. R. ; BRÉCHET, Y. The effect of Nb on the recrystallization and grain growth of ultra-high-purity α -Fe: A combinatorial approach. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.38A, , n.4, p. 821-830, 2007.
116. ANDREWS, K. W. Empirical formulae for the calculation of some transformation temperatures. *Journal of the Iron and Steel Institute*, v. 203, p. 721-727, 1965.
117. FURUHARA, T., et al. Substructure and Crystallography of Degenerate Pearlite in an Fe-C Binary Alloy. *Materials Science Forum*, v. 539-543, p. 4832-4837, 2007.
118. BORGSTAM, A., et al. On the symmetry among the diffusional transformation products of austenite decomposition. *Metallurgical and Materials Transactions A*, . v. 42 A, p. 1558-1574, 2011.
119. SPANOS, G. et al. Influence of carbon concentration and reaction temperature upon bainite morphology in Fe-C-2 Pct Mn alloys. *Metallurgical Transactions A*, v. 21A, p. 1391-1411, 1990.
120. YI, H. L. Full pearlite obtained by slow cooling in medium carbon steel. *Materials Science and Engineering A*, v. 527, p. 7600-7604, 2010.
121. KINSMAN, K. R. ; AARONSON, H. I. The inverse bainite reaction in hypereutectoid Fe-C alloys. *Metallurgical Transactions*, v. 1, p. 1485-1488, 1970.
122. HILLERT, M. The role of interfacial energy during solid state phase transformations. *Jernkontorets Annaler*, V. 141, p. 757-789, 1957.
123. GOLDENSTEIN, H. ; CIFUENTES, J. A. Overall kinetics and morphology of the products of austenite decomposition in a Fe-0.46 Pct C-5.2 Pct Cr alloy transformed isothermally above the bay. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 37A, p. 1747-1755, 2006.
124. KAYA, A. A. ; Edmonds, D. V. Nonclassical decomposition products of austenite in Fe-C-Cr alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 29A, p. 2913-2924, 1998.