HÉLIO GOLDENSTEIN

CINÉTICA GLOBAL E MORFOLOGIA DA DECOMPOSIÇÃO DA AUSTENITA EM UMA LIGA Fe-Cr-C HIPOEUTETÓIDE

TESE APRESENTADA PELO PROF. DR. HÉLIO GOLDENSTEIN PARA INSCRIÇÃO EM CONCURSO DE PROFESSOR LIVRE DOCENTE DO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

e german cionen e

Ao Chain e seus discos de arado austemperados em banho de sal

AGRADECIMENTOS

Ao Mario Shiroma, pela ajuda concreta e experiência.

Ao João, meu filho.

Ao Humberto N. Yoshimura que deu o gás indispensável na reta final.

A Hub Aaronson por ter me recebido no *N & G group* e por tudo que me ensinou.

Ao Bill Reynolds por mostrar o caminho das pedras.

Ao CNPq pelos auxílios nº 20.0128/87.6 e nº 300288/80-8.

RESUMO

A decomposição da austenita em uma liga Fe-0.13%C-2,99%Cr foi estudada nas temperaturas entre o cotovelo e a baía da curva TTT usando microscopia ótica e microscopia eletrônica de transmissão de réplicas e lâminas finas.

Nas temperaturas abaixo da baía caracterizou-se o fenômeno da transformação rápida para ferrita sem carbonetos seguida da estase da transformação e finalmente da precipitação de agregados de ferrita e carbonetos.

Foram caracterizadas as morfologias da ferrita pró-eutetoide e dos agregados de ferrita e carbonetos nas diferentes temperaturas.

Observou-se que a morfologia da ferrita pró-eutetoide é fortemente influenciada pelo fenômeno da nucleação simpática.

Em todas as temperaturas observou-se a precipitação de carbonetos na forma de fitas e fibras, carbonetos equiaxiais precipitados em discordâncias e em contornos de grão e carbonetos de interface alinhados.

Os resultados cinéticos e microestruturais encontrados podem ser explicados por um efeito de arraste de soluto do Cr e pela tendência à formação de carbonetos ricos em Cr.

1 ORIGEM DESTE TRABALHO

Como professor de Metalografia sempre utilizei, para fins didáticos, aços de baixa liga para construção mecânica (8640, 5160 e 4340) tratados isotermicamente. As microestruturas dos aços tratados em temperaturas próximas à baía da curva TTT me surpreendiam a cada ano, deixando claro que o modelo da perlita fina e bainita superior, apresentado nos livros texto e nas aulas, era insuficiente para descrever a complexidade destas estruturas. As bonitas fotomicrografias de réplicas em Microscopia Eletrônica de Transmissão de Schrader e Rose no Vol. II de DeFerri Metallographia (Schrader and Rose, 1966) reforçavam essa convicção.

Em meados dos anos 80, coordenando uma pesquisa sobre ferros fundidos brancos de alto cromo, FFAC, senti novamente a insuficiência de conhecimento sobre as estruturas dos produtos de decomposição da austenita nestes materiais; em particular, sobre a perlita fina, com características marcadamente dendríticas que precipita no recozimento subcrítico dos FFAC.

Orientando um mestrado sobre a decomposição da austenita em aços com 12%Cr e 0,1%C (Pinedo, 1990), conheci os trabalhos de Mannerskorsky (Mannerkorsky, 1964), Reilander (Relander,), Honeycombe (Honeycombe, Bee et al., 1979), Bee e Howell (Bee, Howell et al., 1979) e a riqueza e variedade dos modos de decomposição da austenita em agregados de ferrita e carbonetos dos aços de alta liga. Na época, esse estudo de aço de 12%Cr foi realizado utilizando Microscopia Ótica e Difração de Raios-X (Pinedo, 1990). As limitações dessas ferramentas e a necessidade de investigação por Microscopia Eletrônica ficaram claras.

A necessidade de estudar, mais profundamente, os produtos da

decomposição da austenita em aços de baixa liga, utilizando Microscopia Eletrônica de Transmissão, deu origem a esta tese, cujo trabalho experimental foi realizado durante estágio de pós-doutoramento na Carnegie Mellon University com o grupo do Prof. Hubert Aaronson.

A motivação inicial deste projeto era estudar, no sistema Fe-C-Cr, a transformação da austenita em temperaturas próximas à baía da curva TTT, comparando-a com estudos semelhantes realizados em ligas ternárias, em particular com Fe-C-Mo. O comportamento cinético a ser estudado era o fenômeno da transformação interrompida da austenita em temperaturas logo abaixo da baía da curva TTT. Este comportamento é a base de uma das três definições conflitantes da bainita, a definição cinética.

Devido a interesses pessoais, o trabalho não se limitou às intenções iniciais do projeto, tendo se aprofundado no estudo das morfologias dos produtos da transformação, tanto acima como abaixo da baía, usando principalmente Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Alguns dos resultados mais relevantes foram publicados¹ na forma de um artigo na Metallurgical Transaction A em 1990, em co-autoria com o Prof. Aaronson (Goldenstein and Aaronson, 1990) Estes resultados têm sido utilizados na comparação com modelos termodinâmicos e cinéticos para a obtenção de argumentos nas controvérsias sobre o mecanismo do fenômeno da estase.

¹ A publicação destes resultados foi autorizada pelo Conselho do Departamento de Engenharia Metalúrgica da EPUSP

2 INTRODUÇÃO

2.1 Considerações gerais

Steels form perhaps the most complex group of alloys in common use

R. W. K. Honeycombe

As transformações de fase nos aços caracterizam-se pela sua complexidade. A existência da transformação alotrópica precedida pela transição ferro magnética, a presença de solutos substitucionais e intersticiais e a interação de seus efeitos fazem com que a maioria dos fenômenos conhecidos em transformação de fase dos metais apareça no estudo das ligas ferrosas.

Além disso, os aços são de longe os materiais metálicos de maior utilização, representando mais de 80% em peso das ligas de utilização industrial (Honeycombe and Bhadeshia, 1995). Por estes motivos há uma vasta literatura sobre todos os aspectos das transformações nos aços.

A revisão apresentada nesta introdução é, assim, necessariamente dirigida e não completa. Serão evitados os tópicos que se encontram descritos de forma satisfatória nos bons livros texto de uso corrente.

2.2 Quadro de referência

No decorrer deste trabalho são utilizados alguns conceitos e modelos de uso corrente na Metalurgia Física dos Aços. Não aprofundaremos estes conceitos aqui, uma vez que estão descritos em livros textos, como o do Porter

e Easterling, *Phase Transformation in Metals*, e o de Honeycombe, *Steels - microstructure and properties*.

Assim assume-se familiaridade com os conceitos de:

- a) A classificação de Dube, Mehl e Aaronson para precipitados pró-eutetóide de ferrita na austenita (Aaronson, 1962):
 - -alotriomorfos de contorno de grão;
 - -plaquetas laterais (ou agulhas) de Widmanstätten;
 - -dentes de serra de Widmanstätten;
 - -idiomorfos (cristais equiaxiais);
 - -plaquetas e agulhas de Widmanstätten intragranulares;
- b) As idéias básicas sobre mobilidade de interfaces semi-coerentes de ferrita-austenita em estruturas de Widmanstätten:
 - -as interfaces são formadas por terraços semi-coerentes imóveis e se movem na direção normal à interface apenas pela propagação de degraus de crescimento (Aaronson, 1962)
 - -havendo uma barreira para a propagação ou limitação do número de degraus pode ocorrer novo evento de nucleação heterogênea da ferrita com a interface imóvel como substrato;
 - -este tipo de nucleação heterogênea sobre a mesma fase e que mantém epitaxia é chamada de nucleação simpática (Aaronson and Wells, 1956);
 - -um fenômeno semelhante ocorre em reações envolvendo cisalhamento (martensita), onde os campos elásticos na austenita gerados pelo crescimento de uma plaqueta auxiliam a nucleação de uma nova plaqueta de forma a relaxar a tensão elástica; este tipo de nucleação é chamado de nucleação auto-catalítica (Aaronson, Russel et al., 1977);

- c) A idéia clássica sobre crescimento da perlita baseada nos resultados de Zener (Zener, 1946) e nas explicações de Hillert (Hillert, 1962):
 - -a perlita seria o resultado do crescimento cooperativo de lamelas de ferrita e cementita com uma interface incoerente em relação à austenita².

2.3 As três definições da bainita

Em um trabalho histórico, escrito a maneira de um diálogo, Heheman, Kinsman e Aaronson (Aaronson, Hehemann et al., 1972) conseguem mostrar que boa parte da confusão existente na literatura sobre a bainita advém do fato de estarem sendo chamadas com o mesmo nome transformações diferentes. Basicamente existem três definições conflitantes do que seja a bainita:

1) A definição baseada na cinética global da reação, devido a Heheman (Heheman, 1968), dá ênfase ao fenômeno da estase e define a reação bainítica pela presença de uma curva em C separada na curva TTT. Nenhuma bainita poderia se formar acima da temperatura mais alta da curva em C, chamada de Bs cinético (bainite start). Em reações isotérmicas, em temperaturas próximas da Bs cinética, a transformação é incompleta. A proporção da matriz que pode ser transformada para bainita aumenta de zero em Bs até 100% em Bf (bainite finish). O fato de normalmente não se observar um Bf cinético nem o fenômeno da estase ou transformação incompleta em ligas Fe-C puras e em muitos aços de

² Esta visão vem sendo revisada à luz de novos resultados como os de Hackney e Shiflet (Hackney and Shiflet, 1987) (Hackney and Shiflet, 1987) que estudando a formação de perlita em Fe-Mn-C observaram a existência de relações de orientação que levam a menores energias na interface da ferrita e da cementita com a austenita e à presença de degraus de crescimento compartilhados entre ambas as fases produto.

baixa liga é explicado pela sobreposição da curva em C da perlita, sobre a da bainita.

- 2) A definição baseada na existência de um relevo de forma considera a bainita uma fase formada por cisalhamento, mas com uma velocidade controlada por difusão. Em diferentes versões desta definição ocorre a difusão de intersticiais, seja antes, seja depois da formação de uma fase produto única. Nesta definição, em algum instante do processo, interfaces avançam por cisalhamento sem mudança de composição em velocidades muito acima das permitidas por processos difusionais e em temperaturas acima de Ms, para depois esperar a relaxação da supersaturação por difusão, antes de novo salto da interface. Em algumas variantes desta definição não é uma interface única que avança, mas são subunidades que se formam por cisalhamento e param, quando ocorre a relaxação da supersaturação de C. Novas subunidades nucleiam auto-cataliticamente, em um processo reiterativo.
- 3) A definição microestrutural generalizada considera a bainita como o produto de uma decomposição eutetóide não lamelar e mais genericamente não cooperativo. As duas fases produto diferem em estrutura e composição da matriz e entre si. Ambos se formam por nucleação, crescimento difusional e podem ter qualquer morfologia, desde que se desenvolvam em contato e não cresçam sincronizadamente ou cooperativamente. Perlita é a contraparte lamelar ou cooperativa (ou acoplada) da bainita. Na bainita, a segunda fase produto (a fase minoritária) pode se precipitar dentro da primeira fase produto ou na interface entre a fase majoritária e a austenita. Dentro desta definição cabem todos os microconstituintes não perlíticos formados por ferrita e

carbonetos, encontrados nos aços carbono e nos aços ligados. Em particular, ferrita com fileiras de carbonetos precipitados em interfaces, estrutura típica de aços ARBL microligados também deveria ser chamada de bainita. Em compensação, os feixes de ripas de ferrita entremeados de austenita metaestável dos ferros fundidos nodulares austemperados (ADI) não podem ser chamados de bainita, mas na nomenclatura de Hultgren "ferrita pró-bainítica" ou na nomenclatura dos periódicos de fundição, "ausferrita".

É fácil perceber que existem contradições irreconciliáveis entre as duas primeiras definições e a terceira.

2.4 Transformação por difusão versus transformação por cisalhamento

A pesquisa sobre a natureza das reações bainíticas tem despendido esforços e recursos em uma controvérsia em grande parte estéril sobre a natureza da transformação. De modo geral, os modelos explicativos caem em dois campos: o campo das transformações displacivas, um mecanismo para a reação análogo ao da transformação martensítica, envolvendo cisalhamento pelo menos dos átomos substitucionais e muitas vezes tanto dos substitucionais como dos intersticiais; e o campo das transformações difusionais. As três definições diferentes que aparecem na literatura para a bainita caem de alguma forma dentro de um ou outro modelo. Distinguir experimentalmente entre um mecanismo de transformação por cisalhamento ou por difusão exige cuidado. Historicamente uma transformação é considerada martensítica se obedecer aos requisitos da teoria fenomenológica

da cristalografia martensítica ou teoria W.R.L. (Wayman, 1981) que podem ser resumidos abaixo:

- precipitado formado por um mecanismo martensítico ter morfologia de ripas ou plaquetas e apresentar um efeito de relevo de superfície com um plano invariante;
- 2) a fase matriz e a fase produto estarem relacionadas por uma correspondência atômica;
- o plano de hábito entre a matriz e o produto ser irracional exceto para o caso das transformações cfc/hc;
- 4) as relações de orientação entre a fase matriz e o produto serem irracionais exceto para cfc/hc;
- 5) existirem heterogeneidades internas capazes de produzir uma deformação com reticulado invariante (exceto para cfc/hc);
- 6) não existirem diferenças de composição entre o precipitado e a matriz;
- 7) não existirem diferenças em ordem a longa distancia entre a fase produto e a fase matriz.

Para uma transformação ser martensítica todos esses requisitos são necessários, mas muitas transformações por difusão preenchem alguns destes requisitos. Muitas transformações por difusão produzem relevo de superfície seja do tipo com plano invariante como relevos mais complexos. Muitos precipitados formados por difusão exibem planos de hábito e relações de orientação que podem ser previstos pelo modelo da linha invariante, uma teoria geometricamente semelhante à teoria fenomenológica. Para determinar sem ambigüidade o mecanismo da transformação é necessário caracterizar a estrutura do contorno entre fase entre a matriz e o produto. Para que a transformação ocorra por um mecanismo de cisalhamento a interface deve ser

glíssil e capaz de se movimentar conservativamente. Precipitados formados por difusão podem ter interfaces sésseis ou glísseis. Se a interface for glíssil e os outros requisitos da teoria fenomenológica também forem obedecidos só então pode se afirmar que o mecanismo é por cisalhamento. E, em princípio, a caracterização dos contornos como sendo séssil prova que a transformação se dá por um mecanismo de difusão.

Na literatura referente à reação bainítica abundam exemplos em que a teoria fenomenológica não foi capaz de explicar a cristalografia e os planos de hábito da bainita. Entre os trabalhos mais cuidadosos está o de Hoeskra (Hoeskra, 1980) que conclui que a teoria fenomenológica não dá conta (não prevê) os planos de hábito e as relações de orientação entre a bainita e a austenita de um aço DIN 35NiCr18.

Esta discussão foi o objeto de três simpósios recentes: o *International*Conference on Bainite at the World Material Congress 1988 publicado em 1990

na Met Trans; o Special Issue on the Bainite Transformation publicado em 1991

no Mat Transf JIM; e mais recentemente o Pacific Rim Conference on the

Roles of Shear and Diffusion in the Formation of Plato Shaped Transformation

Products em 1992 publicado em 1994 na Met Trans.

Existe uma outra interpretação para o relativo sucesso da teoria fenomenológica da martensita quando aplicada a reações que envolvem difusão: Dahmen (Dahmen, 1981) observou que é possível utilizar os métodos geométricos que envolvem um cisalhamento teórico do reticulado para a análise de produtos de reação por difusão.

Muitos pesquisadores familiarizados com os métodos de análise cristalográfica da teoria fenomenológica da transformação martensítica os aplicam a qualquer produto de precipitação em forma de plaqueta.

Surpreendentemente estes estudos têm sucesso relativo na previsão de planos de hábito e de relações de orientação, independente do mecanismo verdadeiro de formação, mesmo quando o mecanismo é comprovadamente por difusão. Isto é explicado pelo fato dos pressupostos da teoria fenomenológica serem geometricamente equivalentes a outros modelos geométricos para encontrar o melhor ajuste entre reticulados e as interfaces de menor energia, como o modelo *o-lattice* e o modelo de linha invariante. Em outro artigo de Dahmen (Dahmen, 1994) são desenvolvidos os princípios cristalográficos comuns a estas ferramentas teóricas.

Uma outra visão menos antagônica entre os dois campos desta controvérsia é a desenvolvida por Hillert e Purdy (Purdy and Hillert, 1984) que enxerga uma série contínua entre a ferrita de Widmanstätten, bainita superior e martensita em ripas. Eles levantam a hipótese de que interfaces ccc/cfc com relação de orientação K-S (Kurdjomov-Sachs), que normalmente se movimentam apenas pela migração lateral de degraus, possam com superesfriamentos suficientemente altos se mover não conservativamente na direção normal à interface. Este modo de migração normal à interface estaria ligado à alta densidade de defeitos na fase produto, como as observadas por Purdy na ferrita enrugada. Esta movimentação seria extremamente anisotrópica, o que explicaria a forma das ripas de ferrita na bainita. Uma outra hipótese, instigante, levantada por Tadashi Furuhara³, antigo aluno de Aaronson, é que com grandes superesfriamentos existiriam degraus de crescimento (unindo terraços ou regiões semi-coerentes imóveis da interface) nos quais os "espelhos" dos degraus ou vincos (kinks), fossem formados por

³ Comunicação pessoal

discordâncias glísseis, de forma a permitir a movimentação dos degraus na direção paralela à interface por um mecanismo de cisalhamento.

2.5 Supersaturação em carbono de plaquetas de ferrita e de bainita e a difusão do carbono

Hillert em ensaio sobre o problema de difusão no crescimento de bainita (Hillert, 1994) lembra que, até o fim da década de 20, a visão preponderante sobre a decomposição da austenita era de que a sequência de transformações seguia obrigatoriamente a seqüência de reações austenita martensita martensita a sorbita perlita e que a estrutura final da amostra dependia de quão longe a série de reações tinha prosseguido.

Esta convicção começou a ser abalada por Hultgren, em 1920, (Hultgren A. *A metallography study on tungsten steels*, citado por Hillert) que realizou ensaios de resfriamento contínuo em diferentes velocidades interrompidos por têmpera em água, ou por transferência para um forno em temperatura inferior, onde observou precipitação rápida, "ferrita secundária" com estrutura de Widmanstätten (bainita isenta de carbonetos) que explicou com base na extensão das linhas A₃ do diagrama de fases para temperaturas baixas. Apesar disso, Hultgren afirma, em outros artigos da época, que o produto em temperaturas mais baixas (bainita inferior) e "agulhas de trostita" seriam formados pelo revenido de agulhas de martensita.

Em 1929, Robertson realizou tratamento isotérmico (sem ainda interromper o tratamento por têmpera) em um aço eutetóide. Estudando detalhadamente a transformação entre 480°C e 380°C, mostrou que o produto

não era martensita revenida, mas formava-se por uma decomposição da austenita, iniciada pela reação γ→α. Robertson explicou a formação da bainita em temperaturas inferiores a da perlita postulando um aumento da solubilidade de C na ferrita com o abaixamento da temperatura, portanto diminuindo a necessidade de difusão do C. Ele propôs que a ferrita poderia herdar todo o C da austenita em temperaturas suficientemente baixas eliminando a necessidade de precipitação de cementita.

Em 1930, Davenport e Bain (Davenport and Bain, 1930) utilizaram banhos de metal líquido para realizar tratamentos isotérmicos interrompidos, como discutido antes, e unindo as técnicas de Hultgren e Robertson. Na discussão eles afirmam que "suspeitam que o constituinte final, designado martensita-trostita, se forme inicialmente como martensita e subseqüentemente é mais ou menos revenido".

Wever e Lange (1932) (Wever and Lange, 1932) utilizaram aproximadamente o mesmo argumento de Robertson, inclusive propondo um diagrama Fe-C esquemático onde a linha $\alpha/\alpha+\gamma$ (ferrita em equilíbrio com a austenita) extrapolada para 130°C alcançava 1%C.

A literatura subseqüente, da década de 30, faz confusões sobre a suposta supersaturação em carbono da ferrita formada em baixas temperaturas, não deixando claro se se referia ao aumento da solubilidade de C em equilíbrio com a austenita, respeitando a linha A_3 ($\alpha/\alpha+\gamma$) que se acreditava iria para altos teores de C em baixas temperaturas, ou se estaria se referindo a uma supersaturação de carbono em relação à austenita, como a que ocorre na transformação para martensita.

Zener em 1946 (Zener, 1946) explicitou esta segunda hipótese propondo um modelo de reação com composição invariante, seguida de precipitação do excesso de carbono, desta forma trazendo alguma racionalidade científica à idéia da reação bainítica como uma seqüência de uma transformação com caráter martensítico seguido de uma espécie de revenido.

Na década seguinte foram desenvolvidas equações cinéticas para o crescimento de plaquetas de ferrita e bainita na direção das arestas (edgewise growth) a partir da equação proposta por Zener no mesmo artigo de 1946. Estas equações prevêem uma velocidade constante de crescimento, dependente da temperatura, fração molar de C na liga, difusividade do C, energia de interface e das linhas do diagrama de fase. Uma forma de verificar se a ferrita acicular e a bainita se formam com supersaturação de carbono ou não é calcular a velocidade de crescimento na direção das arestas usando estes modelos e comparar com os resultados experimentais.

Os resultados destas comparações realizadas por Hillert (Hillert and Agren, 1988) Kaufman e Cohen (Kaufman, Radcliffe et al., 1962)⁴, (Hillert, 1994) e muitos outros, mostraram que de modo geral, os resultados experimentais revelavam uma cinética mais lenta do que o modelo de crescimento por difusão. O aperfeiçoamento da equação cinética por Trivedi (Met Trans 1970, vol 1, p.921) seguida por novos testes (Simonen, Aaronson e Trivedi, Met Trans 1973, vol 4 p. 1239) confirmaram que tanto a ferrita de Widmanstätten como a ferrita bainítica crescem em direção das arestas, com

⁴ Cohen em artigo clássico que deu origem ao que é hoje o protocolo Calphed e o thermocalc

uma taxa baixa o suficiente para permitir a difusão do carbono e permitir a formação de ferrita sem supersaturação de carbono.

Data desta época o debate entre Aaronson, Kinsman e Heheman (Aaronson, Hehemann et al., 1972) onde este último defende um mecanismo de cisalhamento, através do qual o crescimento das arestas de plaquetas cresceria não continuamente, mas por saltos, formando pequenas subunidades, sem partição de carbono para a austenita (martensiticamente). Os outros autores defendiam um mecanismo de crescimento baseado na propagação por difusão por degraus, formados por platôs incoerentes e móveis, unidos por espelhos dos degraus.

Estes degraus ligariam regiões semi-coerentes e imóveis da interface e se propagariam a partir da incorporação de átomos nos espelhos ou em vincos (*kinks*) incoerentes. As idéias de Aaronson foram qualitativamente confirmadas sempre que foram realizadas observações diretas (*in situ*) da transformação em lâminas finas Nemoto (Nemoto, 1974) e Purdy (Purdy, 1977) (Purdy, 1978).

Na opinião de Hillert (Hillert, 1994) não há nenhuma evidência experimental na literatura confirmando que a ferrita bainítica cresce com supersaturação de carbono em relação à austenita ou sem difusão de carbono. Por isso ele considera surpreendente que alguns pesquisadores ainda defendam esta suposição. Assim, as afirmações como as de Bhadeshia e Christian (Bhadeshia and Christian, 1990) de que a única característica chave que distingue bainita de martensita é que a difusão de C tem algum papel na nucleação da primeira mas não da segunda baseiam-se apenas em indícios indiretos, principalmente na observação de efeito de relevo de forma nas superfícies previamente polidas de amostras quando transformadas.

2.6 A Cinética do crescimento da ferrita em ligas Fe-C-Cr

2.6.1 Modelos

Todos os tratamentos para a cinética do crescimento de precipitados por difusão baseiam-se nos modelos propostos por Zener (Zener, 1946).

Além da taxa de crescimento de agulhas ou plaquetas na direção das pontas ou das arestas (edgewise growth rate), que é constante para cada temperatura, existe um tratamento para a taxa de espessamento de alotriomorfos de contornos de grão (thickening rate), também desenvolvido originalmente por Zener, que resulta em uma taxa parabólica de espessamento.

Muitos autores introduziram refinamentos nas equações originais de Zener, mas a idéia básica é a de que o crescimento de um precipitado com composição diferente da matriz se dá com uma velocidade controlada pela difusão do soluto na direção ou para longe do precipitado. Assim, a equação cinética é obtida igualando o fluxo de soluto necessário para produzir uma mudança da composição na região do precipitado que cresceu com este mesmo fluxo de soluto na matriz.

Em ligas ternárias Fe-C-M, onde M é um soluto substitucional, o problema maior é o balanceamento dos fluxos do C e de M, sabendo-se que as difusividades do C e dos solutos substitucionais diferem por fatores de 10⁴ a 10⁵ nas temperaturas de interesse para a decomposição da austenita. Em particular o coeficiente de difusão do Cr perto de 700°C é aproximadamente 10⁵ vezes o coeficiente de difusão do C, tanto na ferrita como na austenita. Para obter equações cinéticas para o crescimento de α a partir de γ em Fe-C-M

são necessárias hipóteses adicionais, de forma a levar em conta estas diferenças em difusividade.

O modelo inicial, proposto por Hillert e Kirkaldy (Hillert, 1957) foi refinado por Coates (Coates, 1973) e revisado recentemente por De Hoff (DeHoff, 1981) e por Van der Ven (Van der Ven and Delaey, 1996) ; é chamado de modelo do equilíbrio local (LE).

Este modelo impõe que as composições de ferrita e de austenita que estão em contato em um contorno incoerente α / γ estejam unidas por uma *tieline* que corta o campo de orto-equilíbrio $\alpha + \gamma$ do diagrama de fases..

A tie-line para uma dada composição média C₀ é aquela que produz fluxos de C e de M, de forma a compensar (off set) a disparidade entre os coeficientes da difusão. Este balanço dos fluxos é imposto pela condição de que a taxa de crescimento da ferrita calculada a partir da equação para difusão de C seja igual à taxa calculada a partir de M. Um fato importante é que esta tie-line não necessita passar pela composição média C₀ (e geralmente não passa, a não ser no fim da transformação).

No entanto, como o $D_C >>> D_M$, dois comportamentos distintos podem ser descritos:

- 1) Com pequenos superesfriamentos, o crescimento se dá com partição tanto de C como de M entre os produtos; a *tie-line* de equilíbrio será tal que o gradiente do C na austenita é praticamente zero e a velocidade da interface é controlada pela difusão volumétrica do substitucional M. Esta condição é chamada de equilíbrio local com partição (LE-P);
- 2) Com grandes superresfriamentos, o crescimento ocorre através da partição de C apenas. A *tie-line* resulta então, em uma crista ou pico agudo

(spike) na concentração do M à frente da interface ferrita/austenita que está em movimento. Embora M não sofra partição entre as fases, a crista é necessária para manter o equilíbrio local. Este comportamento é chamado de equilíbrio local não partição (ou partição negligível) e é denominado pela sigla LE-NP.

A linha que separa as regiões dos dois comportamentos descritos acima é chamada de "envelope de não-partição" por Purdy (Purdy and Brechet, 1995). Quando D_C>>>D_M a linha de não-partição pode ser determinada graficamente sobre um diagrama ternário isotérmico como o da figura 2.1.

A penetração Δs da crista (*spike*) para dentro da fase matriz pode ser aproximada pela expressão Δs α $2D_{22}/v$, onde D_{22} é o coeficiente de autodifusão de M na austenita e v é a velocidade da interface. Quando Δs fica da ordem de grandeza do parâmetro de rede, este modelo deixa de ser realista e sua extensão natural é supor equilíbrio parcial em relação ao carbono apenas. Este é o pressuposto do para-equilíbrio.

Um outro modelo para o crescimento pode ser obtido da hipótese do para-equilíbrio: para temperaturas baixas (ou abaixo de certo limite), é termodinamicamente possível para a austenita se decompor em ferrita com baixa concentração de C mas com a mesma composição de M (a mesma fração molar X_M/X_{Fe}). Este modelo difere do LE-NP pela ausência da crista de concentração de M à frente da interface $\alpha J \gamma$.

Neste modelo $G_c^{\alpha} = G_c^{\gamma} e G_M^{\gamma} - G_M^{\alpha} = - (G_{Fe}^{\gamma} - G_{Fe}^{\alpha}) X_{Fe}/X_M$, onde G_i é a energia livre molar parcial do componente i e Xi é a fração atômica de i.

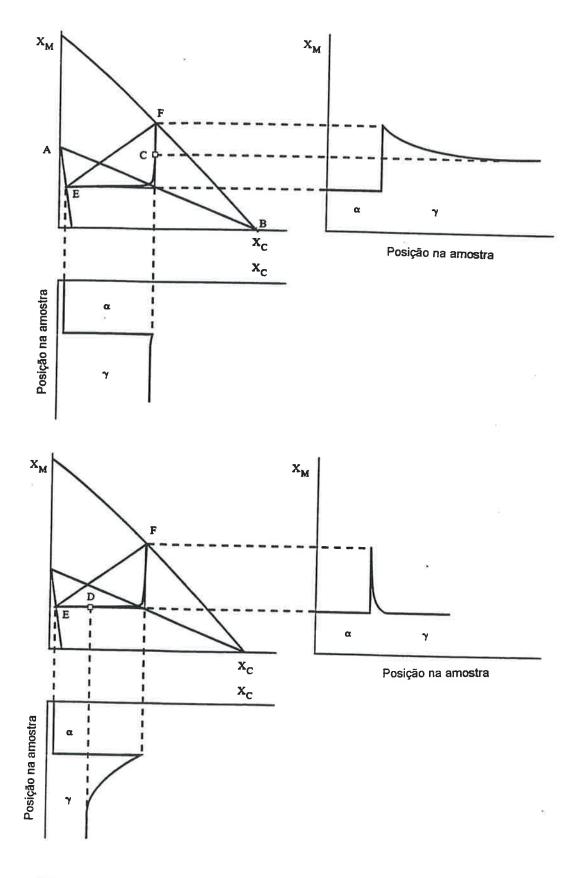


Figura 2.1 Diagramas ternários Fe-M-C, quando $D_{\text{C}} >>>> D_{\text{M}}\,$. A linha AB é a linha de não partição.

- a. Composição na região de baixa supersaturação, LE-P;
 b. Composição na região de grande supersaturação, LE-NP

A cinética para o para-equilíbrio pode ser calculada como no caso de uma liga binária Fe-C com a diferença que as solubilidades de C são modificadas para levar em conta a presença do componente M.

Isto leva a um novo diagrama de fases de para-equilíbrio, como esquematizado no corte isotérmico da figura 2.2, para o caso em que M é gamagênico. Os contornos de para-equilíbrio convergem para os contornos de equilíbrio no eixo do C e para a concentração correspondente à T₀ no eixo do M.

Aaronson e Domian (Aaronson and Domian, 1966) estudaram a partição de M entre a austenita e a ferrita alotriomorfa de contorno de grão para uma série de elementos M (Si, Mo, Co, Al, Cr, Cu, Mn, Ni e Pt). Verificaram que para o Si, Mo, Co, Al, Cr e Cu a linha $\alpha/(\alpha+\gamma)$ de orto-equilíbrio estava tão perto da linha do para-equilíbrio que não ocorria partição de soluto detectável. Para ligas contendo Mn, Ni e Pt, no entanto, observou-se partição acima de uma temperatura crítica.

Em particular para uma liga Fe-0,13%C-2,99%Cr, provavelmente parte do mesmo lingote estudado no presente trabalho, foi encontrada alteração significativa do teor de Cr apenas acima de 805°C.

Anteriormente Aaronson (Aaronson, 1962) já havia estudado a partição de Cr entre a ferrita e a austenita em uma liga Fe-0,17%C-2,92%Cr entre 800°C e 500°C, utilizando uma microsonda eletrônica, sem encontrar evidências de partição.

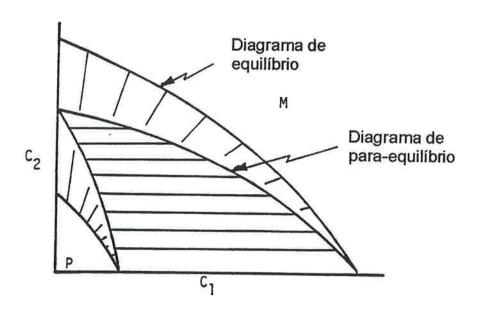


Figura 2.2 Diagrama ternário Fe-C₂-C₁ onde C₁ é o C. Contomos de orto e para equilíbrio para um elemento substitucional C₂ gamagênico.

Apesar de ter sido verificada a partição do Mn até temperaturas relativamente baixas (cerca de 600°C em uma liga Fe-0,37%C-3,14%Mn) verificou-se que, em baixas temperaturas, esta partição não ocorria exatamente segundo o modelo de orto-equilíbrio, por difusão volumétrica para o interior da austenita, mas na verdade, ocorria por difusão de Mn através de contornos ferrita/austenita e continuava através de contorno austenita/austenita, para os grãos adjacentes. Este mecanismo chamado de *rejector plate mechanism* é que permitia a partição de Mn até temperaturas muito abaixo das calculadas para a transição de orto -> para-equilíbrio, onde a distância de penetração calculada de Ni e de Mn na austenita é menor do que o parâmetro de rede.

2.6.2 Comparação com resultados experimentais

Os modelos do tipo Zener para crescimento de alotriomorfos do contorno de grão prevêem comportamento parabólico com velocidade de espessamento dos alotriomorfos variando com t^{-1/2}. Uma forma usual de representar a cinética é pela constante de proporcionalidade da taxa parabólica de crescimento.

Bradley e Aaronson (Bradley, 1981) determinaram experimentalmente a constante de proporcionalidade da taxa de crescimento parabólica β (constante de crescimento parabólico, daqui para frente), para alotriomorfos de ferrita de cinco diferentes ligas Fe-C-M (Mn, Ni, Si e Cr). A liga Fe-Cr-C era a liga Fe-0,13%C-2,99%Cr, provavelmente correspondente ao mesmo lingote utilizado neste trabalho.

Eles compararam estes valores com as constantes de crescimento parabólico calculadas assumindo equilíbrio local L.E (figura 2.3) e também paraequilíbrio (figura 2.4).

Os valores experimentais foram corrigidos para a influência na cinética de crescimento de facetas parcialmente coerentes através de um fator de correção empírico determinado a partir da cinética de crescimento de ligas Fe-C com teores de C e superesfriamentos equivalentes. Assumindo equilíbrio local, os valores previstos para β eram 10^{-2} e 10^{-4} vezes menores do que o experimental para as ligas Fe-C-Mn. Para liga com 3,28% Ni o previsto era 10^{-3} menor e para a liga com 7,51%Ni 10^{-5} vezes menor.

De modo geral as constantes obtidas experimentalmente estavam dentro da mesma ordem de grandeza que o valor calculado para o para-equilíbrio. A concordância para Fe-C-Ni e Fe-C-Si é aceitável mas para Fe-C-Mn e Fe-C-Cr é maior do que o esperado. Idênticos resultados foram encontrados com a mesma metodologia para cinética de uma série de ligas Fe-C contendo 2%Mo (Boswell, Kinsman et al., 1986). Nestas ligas pode-se caracterizar um mínimo na constante de crescimento parabólico para o engrossamento da ferrita de contorno de grão. Este mínimo coincide com a baía da curva TTT como pode-se ver na figura 29 de Reynolds et al. (Reynolds, Enomoto et al., 1988).

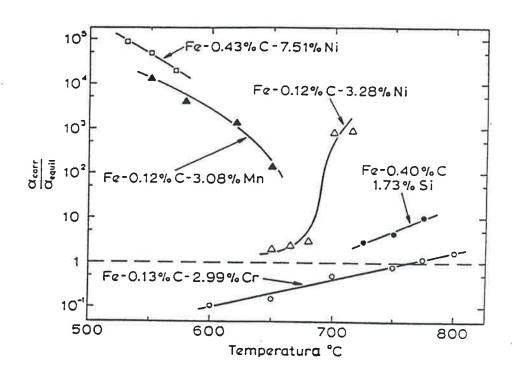


Figura 2.3 A constante da taxa de engrossamento parabólica de alotriomorfos medida experimentalmente e corrigida, dividida pela calculada com base no modelo de equilíbrio local para cinco ligas Fe-C-X (Bradley and Aaronson, 1981)

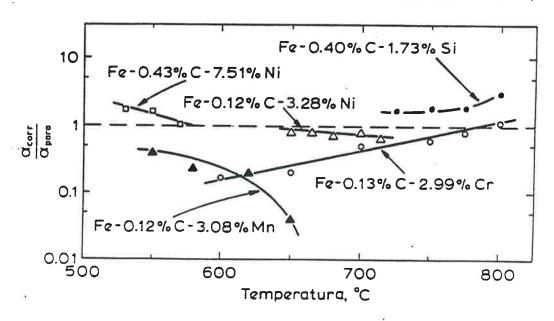


Figura 2.4 A constante da taxa de engrossamento parabólica de alotriomorfos medida experimentalmente e corrigida, dividida pela calculada com base no modelo de equilíbrio local para cinco ligas Fe-C-X (Bradley and Aaronson, 1981)

A seguir algumas possíveis origens deste desacordo são discutidas:

- 1) A observação por MET tem mostrado que as interfaces α/γ de alotriomorfos de ferrita são sempre complexas com regiões semi-coerentes, degraus e facetas. O mecanismo de movimentação das interfaces, em muitos casos, está relacionado à movimentação de múltiplos degraus (ledges) que estão ligados a facetas semi-coerentes. No entanto simulações do crescimento baseado em degraus (Enomoto, 1987) indicam que para pequenos espaçamento entre degraus (interledge spacings) e grandes supersaturações para crescer, obtém-se crescimento parabólico comparável ao de uma interface incoerente.
- 2) As interfaces podem ter sua mobilidade modificada pela precipitação de carbonetos. Dois tipos de precipitação de carbonetos em interfaces ferrita/austenita têm sido descritas em ligas Fe-C-M (Honeycombe, Berry et al., 1968): a precipitação de fileiras de carbonetos em sucessivas linhas paralelas à direção de avanço da interface, chamadas de carbonetos de interface (de interfase carbide precipitation); e a precipitação de carbonetos fibrosos formando uma espécie de perlita fibrosa. No entanto ambos os tipos de carbonetos estão associados a interfaces em movimento. Análises teóricas baseadas no tempo necessário para a nucleação sugerem que os carbonetos precipitam-se em regiões imóveis das interfaces; no caso dos carbonetos de interface a morfologia em fileiras é explicada pela passagem sucessiva de degraus de crescimento "enterrando" a fileira de precipitados sobre o terraço imóvel; no caso de carbonetos fibrosos algum tipo de crescimento cooperativo se estabelece. A precipitação de carbonetos na

interface desloca a composição da austenita adjacente à interface para a linha α/α+carboneto do diagrama de fases, extrapolada para a temperatura; com isto o potencial termodinâmico para crescimento da ferrita aumenta. Estão em ação dois efeitos contraditórios, o efeito de *pinning* ou ancoramento da interface que atrasa o crescimento e a relaxação da supersaturação da austenita à frente da interface, que aumenta o potencial termodinâmico. De qualquer forma nos tempos e nas temperaturas correspondentes aos das figuras 2.3 e 2.4 não havia ainda precipitação de carbonetos, com exceção da liga Fe-C-Si (Bradley, 1981) e a precipitação de carbonetos não pode ser responsabilizada pelas discrepâncias entre o para-equilíbrio e os resultados experimentais.

3) (Efeito de arraste de soluto) Para explicar a diminuição da cinética da precipitação de ferrita em ligas Fe-C-M, que dá origem à baía, Kinsman e Aronson (Kinsman and Aaronson, 1967) e em seguida Hillert e Condon propuseram a existência de um efeito de arraste de soluto atuando nas interfaces ferrita/austenita nesta faixa de temperatura, análogo ao efeito de arraste de soluto atuante na recristalização e no crescimento de grão (Lücke and Detert, 1957) e Cahn (Cahn, 1962).

Na versão inicial de Aaronson os solutos substitucionais que possuem uma interface negativa com os contornos α/γ exercem uma força de arraste nos contornos ao serem varridos e capturados pelo contorno em movimento. A origem da força de arraste foi subseqüentemente modificada por Bradley e Aaronson (Bradley, 1981). Eles assumiram que a difusão de substitucional é lenta demais para ter um efeito de arraste nas temperaturas de interesse (comparada com a difusão na recristalização) e propuseram um mecanismo ao

qual deram o nome de "efeito análogo ao de arraste de soluto" (solute drag like effect - SDLE). Nesta versão solutos substitucionais que têm forte atração pelo carbono e também tendem a segregar para interfaces ferrita/austenita são varridos pela interface até atingir uma concentração correspondente a um regime estacionário. Estes solutos então abaixam a atividade de C na austenita em contato com a interface, reduzindo o gradiente de atividade de C que é a força motriz para o crescimento. Este efeito se tornaria mais atuante em temperaturas baixas graças à redução da contribuição da entropia e ao aumento do potencial de carbono correspondente à linha $\alpha/\alpha+\gamma$ extrapolada do diagrama de fases.

Purdy e Brechet (Purdy and Brechet, 1995) em 1995 publicaram uma análise detalhada do efeito de arraste de soluto. Eles mostraram que existem duas definições diferentes do solute drag, a de Cahn (Cahn, 1962) e a de Hillert. Cahn define uma força no contorno cuja origem está na atração entre átomos de soluto e o contorno e que surge de uma distribuição de soluto assimétrica no interior da interface (ou contorno). Hillert, por outro lado, descreve uma função de dissipação de energia livre devida à difusão na região próxima da interface.

Tanto para Purdy quanto para Hillert, a transição de LE-NP (equilíbrio local — não partição) para para-equilíbrio verdadeiro se dá quando a profundidade de penetração da crista de soluto substitucional em frente da interface em movimento (Δ s α D/ ν) cai para valores menores do que as distâncias interatômicas .

Hillert em uma revisão (assessment) do efeito de elementos de liga no crescimento da perlita (Hillert and Uhrenius, 1972) verificou que este pode ser

descrito assumindo LE-NP com uma crista menor do que 1Å. A interpretação para este aparente contra senso é que uma vez que a crista tenha se movido para o interior da interface ela poder ter o mesmo efeito que a frente da interface (Hillert- Diffusion in Bainite) só que a difusividade, tanto de M quanto de C no interior da interface, são muitas ordens de grandeza maiores do que no reticulado.5.

Uma vez assumido que existe uma crista no interior da interface, o problema do arraste de soluto pode copiar o tratamento de J. Cahn para arraste de soluto em contornos de grão e passa a depender de difusão na interface. Nos casos extremos de crescimento sem partição EL-NP e para-equilíbrio (sem crista) o potencial químico do carbono varia lentamente através da interface. Nos casos intermediários em que existe uma crista, vai existir uma força de arraste de soluto devido à presença do soluto substitucional a qual terá que ser compensada por uma diferença de energia livre da interface devido ao C. Esta concentração de C modificada pela presença da crista é que determina a taxa de crescimento. Assim, no tratamento de Purdy, todas as condições de uma transformação controlada pela difusão de carbono se mantém, só que a concentração de carbono na interface é modificada pela força de arraste de soluto (reproduzindo essencialmente a hipótese do SDLE de Bradley e Aaronson).

A figura 2.5 ilustra um resultado de simulações realizadas por Purdy demonstrando que EAS (efeito de arraste de soluto) pode dar origem a uma curva cinética com baía pronunciada.

⁵ I.Kaur, W.Gust e C.Kozma Handbook of grain and interphase boundary diffusion, vol. I p.538. Zeigler Press, Stuttgart(1989)] a difusividade em uma interface desordenada α/γ deve ser da ordem de tamanho da

2.7 Estase

2.7.1 A baía nas curvas TTT e o fenômeno da transformação incompleta

O primeiro trabalho a propor o tratamento isotérmico, como metodologia para o estudo da decomposição da austenita nos aços, (Davenport & Bain 1930) já mostrava que em um aço com 0,35%C e 12%Cr a austenita não se transforma completamente entre 250°C e 400°C. Em seguida Wever e Lange (1932) (Wever and Lange, 1932) no Kaiser William Institute fur Einsenforshung mostravam que a decomposição da austenita, estudada usando um sensor magnético, parava completamente por uma a duas horas a 500°C em um aço Cr-Ni. Este fenômeno da transformação interrompida, chamada recentemente de estase, foi depois estudado por dilatometria, calorimetria, resistividade e metalografia ótica.

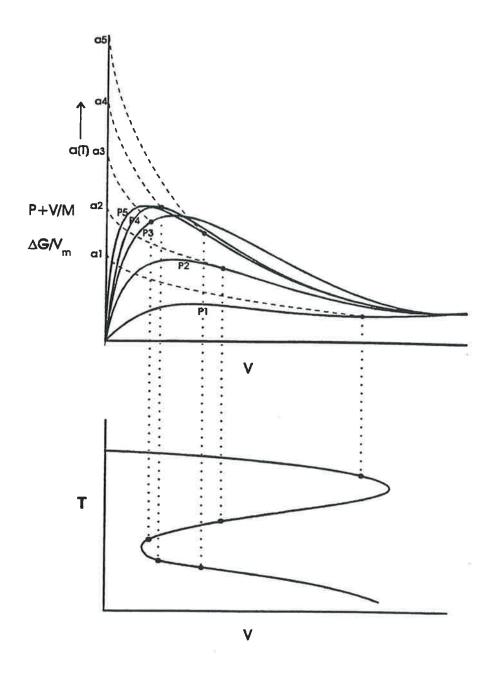


Figura 2.5 Efeito da temperatura no efeito de arraste de soluto modelado a partir da interação entre dois solutos. A curva inferior, correspondente à velocidade da interface, mostra que é possível ocorrer inibição do crescimento em temperaturas intermediárias (Purdy e Brechet, 1995)

O grupo de Wever realizou um grande número de trabalhos, (resenhados no trabalho de 1949 de F Wever (Stahl und Eisen 1949, vol. 39, p. 837) com diferentes aços ligados, principalmente com Cr, Ni, Mn e Mo. Muitos destes aços apresentaram o fenômeno da estase. Com base nestes resultados, este grupo propôs que a bainita e a perlita tinham suas próprias curvas em C em um diagrama TTT. Com a adição de elementos de liga, principalmente os fortes formadores de carboneto, as duas curvas podem se separar de forma a formarem baías profundas entre elas.

A estase é um fenômeno cinético que ocorre na porção superior da curva em C da bainita: a reação para totalmente e só se reinicia após longos períodos de manutenção na temperatura isotérmica, com velocidade de reação muito menor e formando produtos com outra morfologia, indicando mudança de mecanismo para a reação. A fração volumétrica transformada, antes da reação parar, diminui com o aumento da temperatura até ser zero na temperatura assintótica ao limite superior da curva em C da bainita. Esta temperatura é chamada de Bs (bainite start) por analogia com o Ms da reação martensítica. Extrapolando a curva em C da perlita, pode-se supor que o produto da decomposição da austenita após o reinício da transformação seja algum tipo de eutetóide, lamelar ou não.

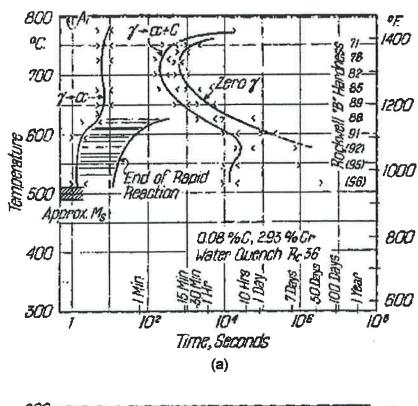
Shiflet e Aaronson (Shiflet, Aaronson et al., 1981) notaram que, embora exista grande número de evidências qualitativas corroborando para esta descrição da estase, existe, surpreendentemente, pouquíssimas informações quantitativas.

Boa parte dos trabalhos encontrados na literatura descreve resultados obtidos com aços comerciais contendo grande número de elementos de liga.

Para este trabalho, é particularmente relevante o estudo de Lyman e Troiano (Lyman and Troiano, 1945) que determinaram a cinética e a natureza dos produtos da decomposição de ligas puras de Fe-Cr-C com 3%Cr e carbono variando de 0,09% a 1,28%. Neste trabalho eles observaram que abaixo da baía da curva TTT formava-se ferrita por uma reação rápida, mas a reação não se completava, com a taxa de transformação caindo quase para zero. A quantidade de transformação aumenta com o aumento da temperatura. Com o aumento do teor de carbono a temperatura de inicio da martensita diminui, mas a temperatura abaixo da qual a "reação intermediária" (bainita) vai até o término sem interrupção não diminui. A figura 2.6 corresponde às curvas TTT obtidas por Lyman e Troiano para as ligas 0,08%C e 0,15%C, ambas com 2,9%Cr. Nestes aços eles notaram também aspectos interessantes, como a nucleação preferencial de ferrita em contornos de macla na temperatura da baía.

Recentemente os fenômenos relacionados à transformação interrompida foram explorados em detalhe por Aaronson e seus colaboradores (Shiflet&Aaronson; (Reynolds, Li et al., 1990); (Bradley, 1981).

Desde sua descoberta, a transformação incompleta em temperaturas abaixo da baía tem suscitado, em grande número, diversas explicações.



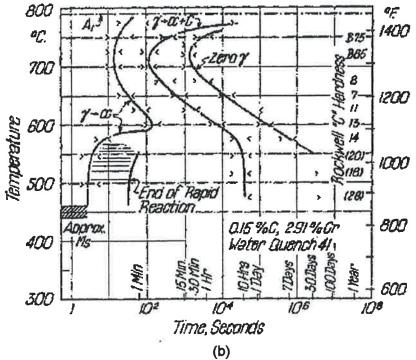


Figura 2.6 Curvas TTT para Fe-0,08%C - 2,93%Cr e Fe - 0,15%C - 2,91%Cr, (Lyman e Troiano, 1946)

Wever (Wever and Mathieu, 1940) e Wiester (Wiester, 1944) propuseram que a interrupção da transformação decorra da acumulação da energia de deformação associada à precipitação da bainita na austenita. Esta deformação iria se acumulando com o aumento da fração volumétrica de produtos até que a variação de energia livre volumétrica (o potencial termodinâmico), devido a transformação, não fosse mais capaz de manter a reação. Esta hipótese deriva da explicação clássica para a natureza atérmica da transformação martensítica.

Wiester (Wiester, 1944) e Klier (Klier and Lyman, 1944) propuseram que os átomos de C se redistribuem, espontaneamente, na austenita na temperatura de transformação, formando regiões empobrecidas de C e outras enriquecidas por um mecanismo tipo espinoidal.

A extensão da transformação vai então depender do volume de regiões de baixo carbono. No entanto, os dados e os modelos termodinâmicos existentes para a austenita, nesta faixa de temperatura, não prevêem esta separação (Kaufman, Radcliffe et al., 1962), (Aaronson, Domian et al., 1966).

Uma outra explicação, proposta por Heheman e Troiano (Heheman and Troiano, 1954), é de que embriões de ferrita existiriam desde a austenitização:

- -no resfriamento até a temperatura de transformação isotérmica os embriões maiores do que um dado tamanho crítico se transformariam em bainita por um mecanismo martensítico;
- -cresceriam até serem parados pela deformação plástica da transformação (transformation strain energy).

A maior dificuldade desta hipótese é a probabilidade de a elevada difusividade do C destruir os embriões antes deles chegarem à temperatura de tratamento.

Em seu trabalho clássico de 1946 Clarence Zener explicou a natureza incompleta da transformação bainítica em termos de uma reação com composição invariante. Para Zener, a bainita se formaria com a mesma composição da austenita e ocorreria a partição dos átomos de C para a austenita nas temperaturas da bainita superior; para temperaturas mais baixas o excesso de carbono precipitaria na ferrita como carboneto. Com a partição do C, a concentração do C na austenita aumentaria, provocando a diminuição da energia livre para a transformação até que esta energia livre ficasse zero e a transformação se interrompesse, ou seja, a austenita atingisse a linha To correspondente a $\Delta G^{\gamma \to \alpha}$ =0. Para levar em conta a energia de deformação necessária para a interface se propagar por cisalhamento, Zener propos que se calculassem linhas paralelas à To, incluindo a energia de deformação do reticulado Estas linhas paralelas à To, calculadas usando Thermocalc (Sundman, Janson et al., 1985) estão descritas na figura 2.7b, identificadas com a energia adicional em J/mol necessária para a transformação. Superpostas a estas linhas estão medidas experimentais das temperaturas Bs ligas Fe-C obtidas de duas diferentes fontes. Observa-se que as de temperaturas Bs não estão relacionadas à linha To ou a suas paralelas.

A temperatura T_0 corresponde, nesta teoria, ao limite superior da reação bainítica e coincide com a temperatura Bs cinética medida experimentalmente. Desta forma ele conseguiu dar uma explicação qualitativa para a transformação interrompida.

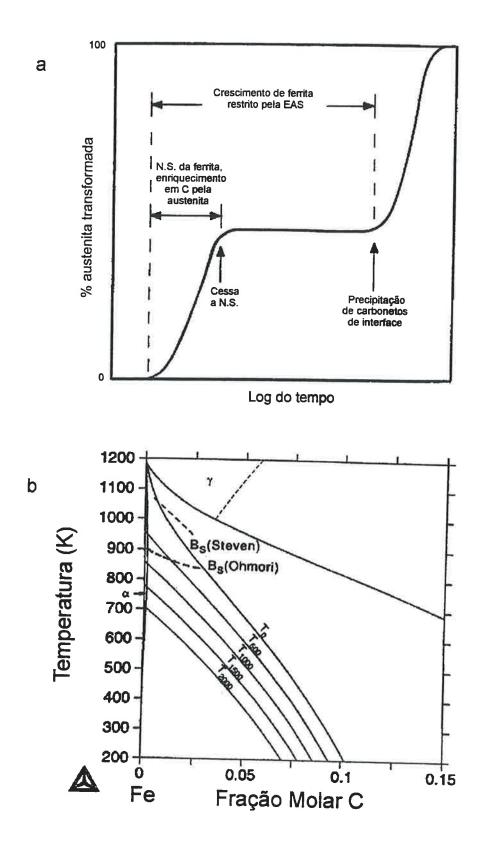


Figura 2.7 (a) Esquema da cinética global de transformação na presença do fenômeno da estase (Reynolds e Aaronson, 1990).

(b) Curvas T_0 e T_0 incluindo energias de deformação em J/mol e as temperaturas Bs no binário Fe-C (Hillert, 1994).

Zener propôs ainda (embora sem muita convicção) um outro mecanismo para a interrupção da reação: a precipitação de um filme de cementita envolvendo a bainita e bloqueando a difusão de carbono. No entanto, nunca foi observado filme de cementita deste tipo. Pelo contrário os resultados de Reynolds (Reynolds, Li et al., 1990) e Goldenstein (Goldenstein and Aaronson, 1990) mostram que quando precipitam carbonetos a reação recomeça.

Ko e Cottrell (Ko and Cottrell, 1952), em outro trabalho clássico, partiram da observação de efeitos de relevo associados à transformação bainítica, em amostras com superfície previamente polida, para concluir que a transformação ocorre por uma reação martensítica, mas com velocidade controlada pela difusão de carbono da bainita para a austenita. O enriquecimento da austenita em carbono, durante a transformação, seria responsável por reduzir gradativamente o potencial termodinâmico para a reação, retardando-a. A transformação se interrompe quando precipitam carbonetos na interface ferrita/austenita móvel (glissil) destruindo uma coerência e a possibilidade de migrar martensiticamente.

Ko e Cottrell observaram ainda que não existe diferença fundamental entre os modos de formação da ferrita de Widmanstätten, bainita superior e bainita inferior.

No entanto, estudos detalhados das interfaces ferrita/austenita em plaquetas de bainita, em geral, observam estruturas de discordâncias de desajuste (*misfit dislocations*) imóveis (Li, Perovic et al., 1987) (Purdy, 1987).

2.7.2 Transformação incompleta ou estase

Aaronson (Aaronson, Laird et al., 1968) e Aaronson, Laird e Kinsman, (Aaronson, 1969) propuseram que o fenômeno da transformação incompleta não fosse interpretado como um fenômeno geral nos aços, mas como manifestação idiossincrática do efeito de alguns elementos de liga substitucionais. Estes elementos agiriam através de um efeito de arraste de soluto (EAS) na migração das partes desordenadas dos contornos α/γ .

Na sua primeira versão do EAS, solutos substitucionais que têm uma energia de interação negativa com os contornos α/γ exerceriam uma força de arraste ao serem capturados e retidos pelo contorno em movimento (Kinsman and Aaronson, 1967), em uma analogia direta com o fenômeno de arraste de soluto durante o crescimento de grão (Lücke and Detert, 1957) (Cahn, 1962).

Para Aaronson a transformação incompleta resultaria da diminuição da velocidade de crescimento da ferrita resultante do arraste de soluto e de uma interferência análoga no crescimento dos embriões durante a nucleação.

Dez anos depois este conceito foi modificado por Bradley e Aaronson (Met. Trans 83) que reconheceram que a difusão de solutos substitucionais é lenta demais nas temperaturas de interesse para causar um arraste de soluto substancial. Propuseram então uma outra hipótese que chamaram de "efeito análogo ao arraste de soluto" (solute drag like effect - SDLE) em que elementos de liga substitucionais, que têm atração pelo carbono (reduzem a atividade do C em solução) e tendem a segregar em contomos, são recolhidos pelo contorno durante o crescimento até chegar a uma concentração correspondente a um regime estacionário. Os solutos adsorvidos na interface reduzem a atividade do C na austenita em contato com o contorno, reduzindo o

gradiente de atividade do C que, por sua vez, é o potencial termodinâmico para a difusão de C durante o crescimento. O efeito aumenta com a diminuição da temperatura devido à menor contribuição da entropia e também devido ao maior teor de C na austenita em equilíbrio com a ferrita (linha $\gamma/\alpha+\gamma$ extrapolada para baixas temperaturas).

A baía ocorre quando os contornos ferrita/austenita se saturam com o soluto substitucional. O efeito análogo ao arraste de soluto SDLE aí é máximo. Com superresfriamentos maiores o maior potencial termodinâmico se manifesta permitindo a retomada do crescimento da ferrita.

A hipótese do SDLE também foi considerada responsável pela ausência da morfologia de Widmanstätten em liga Fe-C-M entre o cotovelo e a baía da curva TTT.

A adsorção preferencial de Mo em áreas desordenadas do contorno alfa/gama causa o SDLE mais forte nas regiões mais móveis diminuindo assim a anisotropia do crescimento, justificando a ausência de plaquetas de ferrita acima do Bs em Fe-C-Mo.

Em 1990, Reynolds e Aaronson (Reynolds, Li et al., 1990) propuseram uma explicação substancialmente diferente para a transformação interrompida. Segundo Reynolds, quando a temperatura da reação fica baixa o suficiente, para o SDLE reduzir drasticamente a cinética de crescimento da ferrita, entra em ação o mecanismo de nucleação simpática (Aaronson and Wells, 1956), (Menon and Aaronson,) de novos cristais de ferrita nas interfaces ferrita/austenita. A nucleação simpática aumenta rapidamente com reduções crescentes da temperatura.

A temperatura em que a nucleação simpática torna-se significativa é a temperatura Bs cinética, que marca o fim da baía.

Uma vez que um cristal de ferrita seja nucleado, sua velocidade de crescimento diminui com o tempo à medida em que segrega carbono para a austenita a sua frente.

Uma outra razão para diminuir a velocidade é que esteja operando um efeito de arraste de soluto ou efeito tipo arraste. Quando o crescimento é controlado pela propagação de degrau, uma menor velocidade de crescimento implica em um aumento na vida média de um terraço semi-coerente antes de ser varrido pelo campo de difusão de carbono dos espelhos dos degraus que lhe sucedem na interface. Estes campos de difusão foram mostrados em simulação por Enomoto (Enomoto, 1987).

A supersaturação em C da austenita junto aos terraços semi-coerentes decresce com o tempo até o nível necessário para nova nucleação de ferrita de forma simpática (nucleação heterogênea α/α). Este processo reiterado inúmeras vezes, pode impor um grande aumento da velocidade de crescimento e continuar operando até que a concentração do carbono na austenita não transformada reduza o potencial termodinâmico para níveis menores do que os necessários para nucleação simpática, mesmo em terraços bem espaçados entre si. A degeneração da ferrita abaixo da Bs deriva também da nucleação simpática extensiva. Na verdade, as "subunidades" vistas inicialmente por Oblak e Heheman (Oblak and Hehemann, 1967) e depois por todos os que estudaram a bainita de ligas Fe-C-Cr e Fe-C-Mo correspondem a plaquetas nucleadas simpaticamente umas sobre as outras.

Esta é a explicação de Reynolds para o crescimento rápido da ferrita seguido de estase da transformação em temperaturas abaixo da baía. A estase ocorre quando a SDLE for forte suficiente para produzir estase de crescimento de cristais individuais nucleados simpaticamente e a concentração local de C na austenita a frente das porções estacionárias dos contornos ferrita austenita permanecer alta o suficiente para inibir nova nucleação simpática. Esta condição depende do volume de ferrita que tenha se formado e da temperatura de reação. Com pequenos superresfriamentos (abaixo de Bs) a perda de supersaturação nas porções imóveis dos contornos α/γ que acompanha a formação de pequena quantidade de ferrita é suficiente para interromper a nucleação simpática. Em temperaturas de transformação mais baixas o potencial para formação de ferrita é maior e um maior volume de ferrita se forma antes de parar a nucleação simpática, o que explica a fração volumétrica crescente de ferrita de crescimento rápido que precipita quando a temperatura de tratamento isotérmico decresce. Quando não existe estase é porque o segundo estágio da transformação, (figura 2.7a) precipitação de ferrita e carbonetos junto, tem uma velocidade não zero, devido ao SDLE não ser forte o suficiente para produzir estase de crescimento.

Experimentalmente a estase da transformação está associada a formação da ferrita bainítica, isenta de carboneto, e portanto não ocorre associada a bainita clássica, seja bainita superior, seja bainita inferior.

Em ligas Fe-C-Mo, Reynolds observou que o fim da estase da transformação está associado ao início da precipitação de carbonetos. Os contornos ferrita/austenita aparentemente são libertados da estase de crescimento pela precipitação de carbonetos. Este efeito dos carbonetos tem

dupla origem: a diminuição local do C na matriz austenítica aumenta localmente o potencial termodinâmico para precipitar a ferrita (e no caso do Mo e também provavelmente de outros elementos fortes formadores de carboneto), os carbonetos formados tem um efeito de *getterer* recolhendo o excesso de elemento de liga dos contornos de interface.

Apesar da baixa temperatura, como os carbonetos estão em contato com a interface, estes elementos podem se difundir através da interface funcionando um "efeito de calha" (collector plate). Ambos os efeitos resultam na aceleração da cinética global de transformação.

Este mecanismo proposto por Reynolds e Aaronson (Reynolds, Li et al., 1990) tem a vantagem de explicar também porque nas ligas Fe-C-Mo não aparecem estrutura de Widmanstätten logo acima da temperatura Bs da curva TTT e a nucleação de ferrita limita-se aos contornos de grão austeníticos e contornos de macla. Plaquetas desenvolvem-se quando existe uma forte anisotropia da mobilidade da interface e como resultado apresentam faces planas com regiões semi-coerentes de baixa mobilidade. Nestas regiões no entanto, como estão paradas, dá tempo de nuclear carbonetos. Os carbonetos precipitados nas facetas e faces planas trazem uma vantagem competitiva para estas interfaces em relação às interfaces que se movimentam rápidamente, por dois motivos: em primeiro lugar diminui a concentração de C local da austenita, aumentando o superesfriamento e, em segundo lugar, os pontos triplos ferrita/austenita/carbonetos devem funcionar como sítios para a nucleação de novos degraus de crescimento para a ferrita (Lee, Spanos et al., 1988).

Desta forma a precipitação de carbonetos nos contornos α/γ diminui a anisotropia de crescimento da ferrita e favorece a morfologia de alotriomorfos

de contorno de grão. Esta é, provavelmente, a explicação para a formação da ferrita enrugada, wrinkled ferrite (Hultgren, 1953), (Purdy, Brown et al., 1983). Este tipo de produto da transformação também prevalece em temperaturas abaixo da Bs, no terceiro estágio da transformação após a estase (figura 7a). A ferrita nuclearia inicialmente nos contornos de grão e a nucleação simpática provoca o crescimento em direção ao interior dos grãos, ao invés de ao longo dos contornos de grão (como acima da Bs). Neste caso não ocorre a saturação dos sítios de nucleação em contornos de grão, uma vez que a formação de novos cristais de ferrita aumenta espantosamente a área ferrita/austenita disponível para novas nucleações.

A cinética de nucleação varia exponencialmente com a temperatura; daí uma pequena diminuição da temperatura abaixo de Bs mudar radicalmente a cinética e a morfologia. A nucleação repetida abaixo de Bs resulta, na média, em uma cinética global de crescimento muito maior (antes da estase) do que acima da baía, onde a nucleação é escassa e a velocidade da interface ferrita/austenita sempre decresce com o tempo. É possível explicar como este mecanismo dá origem a morfologia degenerada, formada de subunidades como pequenos blocos de lego unidas por contorno do baixo ângulo formado por discordâncias. Estas unidades nucleiam e crescem pela passagem de sucessivos degraus de crescimento pela interface, não dando tempo para a nucleação de carbonetos. A movimentação local das interfaces vai diminuindo de velocidade devido ao acúmulo de elementos de liga no contorno e aumento da concentração local de C na austenita. Quando o crescimento cessa, ocorre nucleação simpática de nova subunidade de ferrita sobre a interface parada, até ocorrer uma sobreposição (interferência) dos campos de difusão de carbono

de plaquetas de ferrita adjacentes, provocando o fim da nucleação simpática e o início do segundo estágio da transformação com cinética lenta.

Após o início da nucleação de carbonetos crescem aglomerados de ferrita e carbonetos. No caso do Fe-C-Mo, descrito por Reynolds, cresce um produto mais equiaxial parecido com o produto da transformação acima da baía. Nas ligas Fe-C-Mo e, como veremos neste trabalho, no Fe-C-Cr, o crescimento inicial rápido da ferrita nucleada simpaticamente abaixo da Tb é que inibe a precipitação de carbonetos no primeiro estágio da transformação. A necessidade de partição de soluto, em baixas temperaturas, para formar carbonetos de elementos de liga, acentua esta dificuldade. Em ligas comerciais ocorre um segundo efeito - a interação sinergística entre elementos que produzem o efeito de arraste do soluto (EAS) como Mo, Cr e Mn e elementos que inibem ou atrasam a precipitação de carbonetos como o Si (e provavelmente Ni e Co, em menor escala).

Esta é, provavelmente, a explicação para o fortíssimo fenômeno da estase em ferros fundidos que permite o desenvolvimento das estruturas de ferrita + austenita metaestável em ferros fundidos nodulares austemperados ADIs (austempered ductile irons).

Reynolds (Reynolds, Li et al., 1990) verificou que para ocorrer a estase ou o segundo estágio da figura 7a é necessário um valor mínimo de Mo e C. O mesmo acontece, provavelmente, com as ligas de Cr.

Os trabalhos clássicos de bainita (Jolivet and Portevin, ; Jolivet, 1939) (Robertson, Greninger, Troiano 1940) descrevem um eutetóide não lamelar que precipita no fim da transformação em ligas Fe-C-Mo e em ligas Fe-C-Cr como sendo "bainita granular".

No fim da transformação, as últimas ilhas de austenita retidas a se transformarem aparecem por microscopia ótica como regiões que ficam fortemente atacadas e crescem com morfologia nodular.

A observação com microscopia eletrônica de transmissão identifica o produto como sendo composto de cementita equiaxial ou parcialmente alongada em uma matriz contínua de ferrita. A morfologia final do agregado é determinada pela forma da "poça" de austenita em que ela cresce. A alta densidade de carbonetos neste produto decorre do elevado teor de C da austenita em que precipita. Esta estrutura é mais frequente em aços hipereutetóides.

Reynolds preferiu rebatizar esta estrutura de *bainita nodular* após observá-la em uma ampla faixa de ligas Fe-C-Mo. Curiosamente, os carbonetos deste microconstituinte são sempre cementita, mesmo em ligas em que os carbonetos de etapas anteriores são predominantemente Mo₂C.

Justifica-se não usar o termo *granular bainite* para evitar confusão com o microconstituinte bainita granular, descrito por Habraken, microestrutura típica de resfriamento contínuo de aços ARBL formado por uma mistura de ferrita ou bainita, martensita e austenita (Habraken and Economopoulos, 1967).

Uma explicação para a morfologia da bainita nodular pode ser dada pelo modelo de Lee, Spanos, Shiflet e Aaronson (LSSA) para a morfologia do microconstituinte eutetóide (Lee, Spanos et al., 1988). Neste modelo a morfologia é determinada por duas grandezas: a relação entre as taxas de crescimento das duas fases produto $G\alpha/G\beta$ e a taxa de nucleação da fase que cresce mais lentamente no contorno da interface da que cresce mais rápido α/γ J β .

No modelo LSSA, perlita forma-se quando $G\alpha/G\beta=1$, isto é, o crescimento é acoplado segundo o modelo de Hillert (Hillert, 1962) ou o crescimento se dá por um mecanismo de degraus compartilhados (Hackney and Shiflet, 1987) . Quando $G\alpha$ começa a exceder $G\beta$, a ferrita "fecha" periodicamente o carboneto, isolando-o da fase austenita, obrigando-o a se desenvolver como plaquetas ou bastonetes truncados. Com valores mais elevados de $G\alpha/G\beta$ os carbonetos ficam equiaxiais. Aumentando a taxa de nucleação para um dado valor do $G\alpha/G\beta$ reduz-se o espaçamento médio entre carbonetos.

A bainita nodular observada por Reynolds em Fe-C-Mo parece cair entre as microestruturas produzidas por valores altos ou intermediários da taxa de nucleação e elevados valores de $G\alpha/G\beta$. Os carbonetos são quase equiaxiais ou ligeiramente alongados, a ferrita é contínua e o diâmetro dos grãos ferríticos é maior do que o dos carbonetos.

2.7.3 Ferrita enrugada

Hultgren em um trabalho clássico, de 1953, em que estudou a decomposição isotérmica de uma série de ligas puras ternárias Fe-C-M (Hultgren, 1953) observou que em ligas hipoeutetóides de Cr, W, V e principalmente Mo aparecia um microconstituinte característico, que ele chamou de ferrita enrugada. Este microconstituinte forma-se entre 675°C e 550°C (entre o cotovelo e a baía) e é facilmente distinguível por M.O. da ferrita "limpa", que Hultgren chamou de ferrita pró-bainítica, pelo relevo peculiar da sua superfície, por ficar escuro quando atacado, por sua interface irregular com a austenita.

Ferrita enrugada não foi observada nas ligas de Co, Ni, Mn, Si e Al. Hultgren observou ainda o que ele chamou de veias em relevo (*veins*) na ferrita enrugada, e também a presença de protuberâncias saindo da interface ferrita austenita, que ele chamou de brotos (*shoots*) associados às veias.

Para Hultgren a precipitação de ferrita enrugada era sempre precedida pela precipitação de ferrita pró-bainítica, que não ataca fácil, com interfaces lisa ou com facetas. Com longos períodos de manutenção na temperatura de transformação a ferrita enrugada fica lisa também. A explicação levantada por Hultgren é que a ferrita limpa, pro-banitica seria para-ferrita e a enrugada orto-ferrita.

Pitch e Schrader em trabalho não publicado, analisaram as amostras de Hultgren por MET (mas as micrografias estão nas páginas 367, 368 do DeFerri Metallographia, Vol2 (Schrader and Rose, 1966)) e Purdy (Purdy, 1977; Purdy, 1978) confirmam os resultados de Hultgren usando microscopia eletrônica de transmissão.

Purdy utilizando MET de alta voltagem e alta temperatura (estágio aquecido), observou em ligas hipoeutetóide contendo 1% Mo que, em altas temperaturas a ferrita pró-eutetóide forma-se como um produto limpo (com poucas discordâncias e sem precipitações).

Com a diminuição da temperatura uma variedade de produtos complexos é formada: "ferrita carbídica" ou com carbonetos de interface (entre as fases), onde carbonetos formam-se em trechos imóveis de interfaces semicoerentes e são encobertos por degraus de crescimento de centenas de Å de altura; novos carbonetos ou carbonetos fibrosos, em interfaces de baixa energia, dependendo provavelmente da orientação exata e da mobilidade da interface; um constituinte ferrítico com alta densidade de discordâncias que

estavam decoradas por precipitados . Este produto ele associou à ferrita enrugada observada por Hultgren por microscopia ótica.

A observação por MO da liga com 0,43%C e 1%Mo parcialmente transformada a 650°C mostrou a presença de ferrita enrugada em contornos de grão crescendo com uma interface ∞/γ irregular (*ragged*) para um grão enquanto frequentemente observava ferrita limpa , com interfaces retas e facetadas crescendo do mesmo contorno para o grão adjacente. Curiosamente os contornos de macla estão todos decorados pela precipitação de ferrita limpa que cresce, em geral, para os dois lados da macla.

A observação por MET mostrou que ferrita enrugada tem uma pesada subestrutura com densidade de discordâncias semelhante à ferrita encruada, contendo grande quantidade de carbonetos decorando as discordâncias. De modo geral não restava austenita retida, e não foi encontrado enriquecimento de carbono `a frente da ferrita implicando que o produto é um agregado de ferrita e carbonetos. Curiosamente não foi encontrada uma subestrutura de discordâncias e nem grande quantidade de carbonetos em nenhum dos dois lados da ferrita precipitada em maclas.

Ao realizar experimentos de re-aquecimento das amostras, Purdy observou que a ferrita enrugada dissolve-se antes da ferrita limpa.

A ferrita de contorno de grão sempre apresentava uma relação de orientação do tipo Kurdjumov Sachs (K-S) ou Nishiyama-Wasserman (N-W) [(111)_γ // (110)_α] com um dos grãos de austenita do contorno em que nucleia. No caso da nucleação de macla é possível ter relações de orientação tipo K-S ou N-W com ambos os lados. A interpretação, segundo Purdy, é de que a ferrita de contorno de grão se desenvolve com ferrita limpa na direção do grão

com o qual tem relações de orientação tipo K-S. Com tempos longos esta interface, de baixa energia, começa a desenvolver precipitação de carbonetos de interface em fileiras ou crescimento de fibras, ao passo que o lado que não tem orientação de K-S cresce com uma subestrutura de discordâncias. Estas discordâncias estão sempre associadas à precipitação de carbonetos de elementos de liga.

A ferrita enrugada seria portanto um produto do crescimento das interfaces mais irregulares e menos coerentes dos alotriomorfos de contorno de grão. A precipitação de carbonetos ocorreria na passagem da interface ou posteriormente e é a responsável por estabilizar a estrutura de discordâncias.

Incidentalmente este trabalho de Purdy resolveu um mistério levantado anteriormente por Lyman e Troiano para as ligas com 3% Cr (Lyman and Troiano, 1945): porque nucleia ferrita em contornos de macla nesta faixa de temperatura acima da baía. Cálculos simples sobre a probabilidade de nucleação em contornos de macla sugerem que esta seja pouco provável , já que a energia de interface de uma macla de austenita é de cerca de 0,2 J/m², energia muito baixa para a nucleação heterogênea. Purdy, microscópio do estágio quente e alta voltagem, observou que os contornos coerentes de macla eram interrompidos (cortados) por empilhamentos de discordâncias de maclação móveis. Estes empilhamentos de discordâncias formavam degraus móveis de alta energia na interface contorno baixa energia das maclas, altos o suficiente para servir de sítio para a nucleação heterogênea da ferrita. Resta a dúvida de por que só nestas temperaturas isto acontece.

2.7.4 Estrutura Arborescente

estruturas eutetóides em ligas Fe-Cr-C têm características peculiares. Já em 1939, Jolivet (Jolivet, 1939) observou diferenças em relação à perlita clássica de Fe-C ao realizar tratamento isotérmicos em ligas eutetóides, contendo niquel-cromo, molibdênio e cromo-molibdênio. Com pequenos superesfriamentos (em altas temperaturas) Jolivet mostrou que a perlita é lamelar e cresce de forma nodular, com interfaces lisas, mas com o aumento do superesfriamento entre o cotovelo e a baía da curva TTT aparece um eutetóide que ele caracterizou como "granular", onde os carbonetos são pequenos glóbulos ou bastonetes em uma matriz de ferrita, facilmente atacável por reativos metalográficos . Estas estruturas coexistem nas temperaturas mais altas com estruturas lamelares. Perto do cotovelo da curva TTT o eutetóide granular é convexo, formando nódulos irregulares; à medida em que a temperatura diminui as formas convexas são substituídas por formações com ângulos reentrantes que se desenvolvem em direções preferenciais lembrando estruturas dendríticas. A este eutetóide Jolivet deu o nome de "formas arborescentes".

Observações semelhantes foram feitas por Lyman e Troiano em 1946 (Lyman and Troiano, 1945) que estudaram o efeito do C em ligas com 3% Cr. Lyman e Troiano observaram basicamente dois tipos de eutetóides: em materiais de baixo C, um produto semelhante à perlita nodular formada no cotovelo da curva TTT, em materiais de alto C uma estrutura granular ou arborescente, semelhante à observada por Jolivet. A transição se dava para 0,38%C, esta liga apresentava os dois tipos de eutetóide.

Em 1954, Wever e Koch (Wever and Koch, 1954) e Schrader (Schrader, 1954) publicaram as primeiras observações por microscopia eletronica da

perlita de uma liga com 0,43%C e 3,52%Cr. Schrader caracterizou a estrutura arborescente na transformação isotérmica entre o cotovelo e a baía da curva TTT, usando réplicas em MET, mostrando a evolução contínua de nódulos para uma estrutura acicular ramificada de carbonetos mais ferrita.

Schrader associou a transição morfológica à precipitação in situ de M_7C_3 a partir da cementita. Wever e Koch mostraram através da MET de carbonetos, extraídos das amostras de Schrader, que bastonetes e agulhas de M_7C_3 nucleiam heterogeneamente e crescem em contato com lamelas de cementita, deixando grandes buracos nas lamelas . Claramente a morfologia do M_7C_3 é de bastonetes, agulhas ou fibras enquanto o M_3C é de lamelas ou fitas. Para os alemães, a perlita perto do cotovelo da curva TTT é chamada de perlita superior (*ubere perlitstuffe*) enquanto a estrutura arborescente é perlita inferior (*untere perlitstuffe*).

Cahn e Hagel (Hagel and Cahn, 1960)I em trabalho clássico de 1962 realizaram um estudo cinético e mostram fotomicrografias da perlita de Fe-9%Cr–1%C transformado a 750°C, 700°C, 675°C, 625°C e 575°C. A forma externa das colônias passa de nódulo a folhas (*leaf-like*) e depois a dendritas a 575°C. Réplicas de carbono da interface perlita/austenita a 675°C e 625°C mostram ao mesmo tempo aspectos dendríticos e trechos facetados, planos. A 625°C Cahn mostra os carbonetos orientados em direções cristalográficas e liderando a interface.

Srinivasan e Wayman (Srinivasan and Wayman, 1968)) estudaram a decomposição de liga 1,1%C - 7,9 Cr, mas passaram ao largo da morfologia da perlita, apenas comentando que as colônias eutetóides tem o formato de folhas (*leaf-like*).

Chance e Ridley (Chance and Ridley, 1981) e Ridley (Ridley, 1984) chamaram esta estrutura de *spiky-perlite*, perlita com pontas e relataram partição preferencial de Cromo para região das pontas. Bee, Howell e Honeycombe (Bee, Howell et al., 1979) observaram estruturas semelhantes abaixo da baía em ligas com 12%Cr e as descreveram como perlita bainítica.

Em 1998, Kaya e Edmonds (Kaya and Edmonds, 1998) descreveram novamente a estrutura arborescente como "non-classical decompositions products of austenite in Fe-C-Cr alloys"

Os resultados deste trabalho (Goldenstein and Aaronson, 1990) e também Kaya e Edmonds mostraram o crescimento de pontas isoladas (*shots*) compostas por um carboneto central envolto em ferrita. A estrutura arborescente parece ser formada pela nucleação e crescimento sucessivo destas pontas.

2.8 O Diagrama Fe-Cr-C

O sistema Fe-Cr-C, do lado rico em Fe, é a base de um grande número de ligas comerciais. Aços para construção mecânica, aços ferramenta para trabalho a quente e a frio, aços inoxidáveis ferríticos e martensíticos, ferros fundidos resistentes a corrosão, podem ser dados como exemplos. O Cr está, junto com o Mn e o Si, entre os solutos substitucionais mais utilizados adicionados propositalmente ao Fe-C. O estudo da decomposição da austenita no resfriamento de ligas deste sistema é assim de grande importância tecnológica.

Uma das características marcantes do diagrama de fases Fe-C-Cr é que, dependendo da relação entre o teor de Cr e de C (relação Cr/C em peso),

diferentes carbonetos estão em equilíbrio com a ferrita em baixas temperaturas. Assim, a 700°C, (Rivlin, 1984) para relações Cr/C entre O e 3,5 o carboneto em equilíbrio com a ferrita é M₃C (a cementita dissolve até 17%Cr em seu reticulado). Em ferros fundidos é possível ainda observar grafita. Quando as relações Cr/C estão entre 3,5 e 5 observamos uma mistura de M₃C e M₇C₃. Entre 5 e 12 temos apenas M₇C₃ ao passo que para teores maiores do que 5% Cr e relações Cr/C entre 12% e 18% temos uma mistura de M₇C₃ com M₂₃C₆. Para relações Cr/C acima de 18 (e teores acima de 5%Cr) o único carboneto de equilíbrio é o M₂₃C₆. A figura 2.8b corresponde a uma seção do ternário com 3% de Cr.

O Cr afeta as linhas do diagrama Fe-C elevando as temperaturas A₃ e A₁ e deslocando a composição eutetóide para menores teores de C. Assim o aço AISI 5160 com 1%Cr e 0,6% de C é um aço eutetóide. A figura 2.8a corresponde a uma seção isotérmica no diagrama Fe-Cr-C a 700°C, mostrando os campos de coexistência da ferrita com os diferentes carbonetos. As seções do diagrama foram calculados pelo programa Thermo-Calc v. L, (Sundman, B. Janson, B e Andersson, J.O., The thermo-calc databank system, CALPHAD, vol. 9, pp. 153-190, 1985) usando a base de dados SSOL.

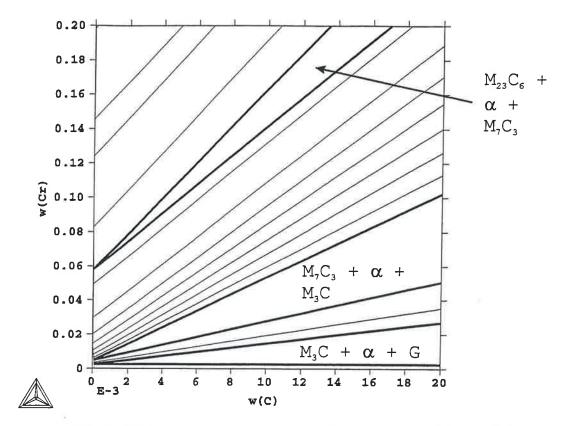


Figura 2.8 a Diagrama Fe-Cr-C. Corte isotérmico a 700oC (973K) calculado pelo programa Thermo-Calc.

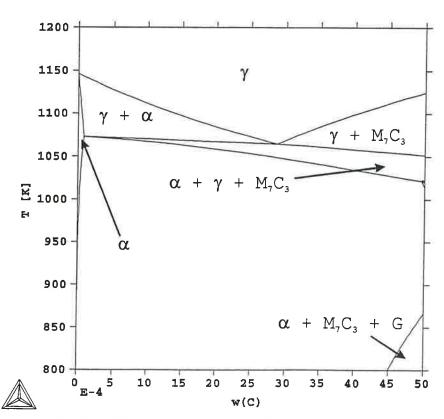


Figura 2.8 b Diagrama Fe-Cr-C. Secção correspondente a 3%Cr calculado pelo programa Thermo-Calc

No equilíbrio termodinâmico o Cr tem solubilidade distinta na austenita e na ferrita e portanto a transformação $\gamma{
ightarrow}\alpha$ abaixo da temperatura A_3 é acompanhada de partição de soluto. Esta partição é lenta por depender de difusão de soluto substitucional e experimentalmente só é observada acima de 790°C (Aaronson, Domian & Pound;). Na decomposição eutetóide existe outro problema, a partição de Cr entre a fase ferrita e os carbonetos. Mesmo para baixas relações Cr/C, (menor do que 3) em aços de baixa liga onde o carboneto de equilíbrio é a cementita, ocorre partição de Cr para a cementita (M₃C) durante a transformação eutetóide. Em aços de alta liga os produtos da transformação eutetóide já não são ferrita e cementita. Novamente este efeito depende da relação Cr/C: para relações Cr/C elevadas como as que se utilizam nos aços inoxidáveis martensiticos (20:1 até 90:1) a decomposição da austenita produz agregados de ferrita mais carbonetos altamente ligadas principalmente M₂₃C₆. Os produtos de transformação são eutetóides fibrosos (rod perlite) ou ferrita com precipitação na interface. Estas estruturas foram descritas em detalhe por Manneskorsky (Mannerkorsky, 1964), Honeycombe (Honeycombe, Bee et al., 1979), Bee&Howell(Bee, Howell et al., 1979), e revisadas em detalhe na dissertação de mestrado de C.E. Pinedo (Pinedo, 1990)

Como consequência do efeito do Cr no diagrama de fases, da sua alta afinidade pelo C e da existência de um potencial termodinâmico para partição, o Cr tem efeito considerável na cinética da decomposição da austenita atrasando todas as reações de decomposição (i.é. aumentando a temperabilidade das ligas). O efeito do Cr na cinética da decomposição da austenita ocorre em todas as temperaturas, mas é mais intenso em temperaturas intermediárias onde provoca a formação de uma baía na curva TTT

Para ligas com relações Cr/C menores do que 12:1 e tipicamente 10:1 como nos aços da série AISI H e D, e de 5:1 até 1:1 como nos aços da série 51XX o carboneto de equilíbrio é o M₇C₃, mas frequentemente o carboneto que se forma é o M₃C. Com a manutenção por tempos prolongados na temperatura de transformação gradualmente ocorre um enriquecimento do M₃C em Cr e finalmente a substituição deste por M₇C₃. Existem na literatura evidências tanto de que o M₇C₃ nucleia e cresce in situ heterogeneamente sobre o M₃C como de nucleação e crescimentos em sítios independentes (Wever and Koch, 1954).

3 OBJETIVOS DESTE TRABALHO

A revisão bibliográfica feita na introdução mostrou que existe um grande número de trabalhos experimentais em ligas Fe-C-M realizados recentemente visando conseguir uma melhor compreensão do fenômeno da transformação incompleta ou estase da transformação durante a decomposição da austenita na região bainítica.

Estudos realizados em ligas Fe-C-Mo mostram que os fenômenos que ocorrem na e abaixo da baía podem ser explicados com base na existência de um efeito de arraste de soluto e na predominância da nucleação simpática de subunidades.

Estudos anteriores mostraram que o espessamento de alotriomorfos de contornos de grão na região da baía, em uma liga Fe-C-Cr com 0,13%C e 2,99%Cr ocorre com velocidades menores do que os valores calculados pelo modelo de para-equilíbrio. Simultaneamente observaram-se alterações drásticas na morfologia da ferrita pró-eutetóide.

O objetivo deste trabalho é determinar a cinética global da transformação da austenita nesta liga e correlacionar estes resultados com a morfologia dos produtos da transformação caracterizados por microscopia ótica e eletrônica de transmissão. Estes serão comparados com resultados de estudos semelhantes realizados principalmente com ligas Fe-C-Mo contribuindo, desta forma, no debate sobre os mecanismos básicos que levam à formação de uma baía na curva TTT e à estase da transformação.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A liga empregada nesta pesquisa continha 0,13% C, 2,99% Cr, 0,002% Mn, 0,001%Si, 0,001% P e 0,006% S (% em peso). A liga foi preparada no Laboratório Científico da Ford Motor Company em Dearborn - Michigan, na forma de um lingote fundido e vazado sob vácuo. Este material foi forjado a quente e laminado para obter barras de seção quadrada de 25mm de lado.

As amostras utilizadas neste trabalho foram cortadas em pedaços de 12x12x100mm³, esmerilhadas, lavadas com tricloroetileno e encapsuladas em ampolas de quartzo contendo argônio purificado sob uma pressão de 1/3 de atmosfera. Em seguida foram homogeneizadas a 1300°C por três dias e resfriadas lentamente. Antes e depois deste tratamento as amostras foram retiradas para análise química do carbono, para verificar uma possível descarbonetação.

Após a homogeneização foram cortadas fatias da barra de 10mm de espessura que foram em seguida laminadas a frio até a espessura de 0,5 a 0,4mm e cortadas na forma de cupons (corpos de prova) de 10x10mm².

4.1 Tratamentos isotérmicos

Para a realização dos tratamentos térmicos, os cupons foram furados e presos a barras de aço doce, retificadas com 2mm de diâmetro.

A etapa mais delicada do tratamento térmico é a austenitização que, neste trabalho, foi realizada em banho de sal a 1300°C por 15 minutos. Para evitar a descarbonetação utilizou-se um aparato experimental descrito por

Bradley, Abe e Aaronson (Bradley, Abe et al., 1982) que foi um desenvolvimento do aparato originalmente utilizado por Mehl, Dube e Aaronson.

A austenitização foi realizada em um banho de BaCl₂ em um forno poço de resistências de SiC ("Globar"). O sal era contido por um cadinho de mulita que, por segurança, estava colocado no interior de um segundo cadinho de mulita (ou tubo fechado em uma extremidade), como esquematizado na figura 4.1. O sal era constantemente agitado por argônio borbulhado através de um tubo de mulita, imerso no sal, ao mesmo tempo que se garantia atmosfera inerte no interior do tubo. Um termopar de Pt/Pt-Rd ficava também imerso no tubo. O banho de sal foi dividido em quatro câmaras comunicantes por uma peça cruciforme de mulita (figura 4.2). Em uma das câmaras foi colocado um bastão de grafita de alta pureza (nuclear grade), tendo sido possível austenitizar até três amostras ao mesmo tempo nas três câmaras remanescentes.

Análises químicas repetidas mostraram que, com este aparato, ligas Fe-C e Fe-C-X, mantiveram o teor de C dentro da faixa de 0,01% em peso mesmo após 30 minutos a 1300°C. Embora funcionasse extremamente bem, o aparato era suscetível a choques térmicos e mecânicos. O forno era aquecido lentamente (40°C/hora) até a temperatura de operação e mantido nesta temperatura até o fim da sua vida útil (em média, 11 a 12 meses). No entanto, uma queda no fornecimento de energia, por alguns minutos, poderia provocar um resfriamento brusco o suficiente para trincar o tubo de mulita.

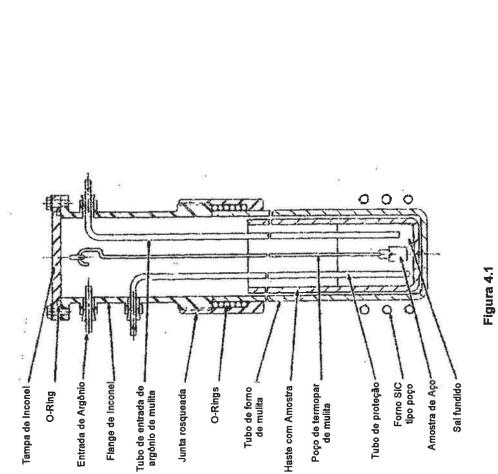


Figura 4.1: Esquema do forno de austenitização. Figura 4.2: Peça cruciforme de mulita no forno.

Figura 4.2

Após a austenitização, as amostras foram rapidamente transferidas para um banho de chumbo desoxidado, coberto de pó de grafita e agitadas mecanicamente. Após tempos variados de transformação, as amostras foram temperadas em salmoura gelada. Os tempos de permanência, nos banhos de chumbo, foram escolhidos de forma a se obter quatro pontos experimentais, por ciclo da escala logarítmica, em segundos.

4.2 Microscopia ótica

As amostras foram lixadas para se retirar aproximadamente 0,15mm de um dos lados e montadas horizontalmente, de forma a apresentar a maior área possível para observação.

As amostras foram em seguida polidas com pastas de diamante de 6, 3 e 1µm e com polimento final com sílica coloidal e atacadas com reativo de LePera (Le Pera, 1979) Este reativo é particularmente indicado para distinguir bainita e ferrita da martensita (austenita na temperatura de tratamento isotérmico). O tratamento de austenitização resultou em grãos austeníticos variando de ASTM 2 a menor do que 1.

Em amostras em que a fração volumétrica de bainita foi igual ou maior do que 50%, um ataque adicional com metabissulfito de sódio permitiu revelar melhor a estrutura.

4.3 Medidas quantitativas

A cinética global de transformação foi acompanhada por medidas da

fração volumétrica dos produtos da decomposição da austenita através de metalografia quantitativa.

As medidas foram realizadas na tela de projeção de um microscópio ótico Reichert, usando um retículo de 72 (8x9) pontos. Para cada amostra foi realizada a medida em 25 campos diferentes. Nas amostras em que o desvio padrão da média de 25 medidas foi muito elevado, foram medidos 25 campos adicionais. Durante as medidas procurou-se manter a restrição, sugerida por Hilliard e Cahn e (Hilliard and Cahn, 1961) de que a fase a ser medida devesse ser interceptada somente por um dos pontos da grade. Em amostras tratadas em temperaturas abaixo da baía da curva TTT, no entanto, devido à morfologia de Widmanstätten degenerada da ferrita bainítica, tornou-se necessário utilizar o maior aumento possível para se evitar contar a austenita retida no interior da estrutura degenerada e, mesmo assim, nem sempre foi possível o uso da restrição de Hilliard. Procurou-se ainda seguir os critérios da norma ASTM para medida de fração volumétrica e as recomendações de Gladman e Woodhead (Gladman and Woodhead, 1960).

Todas as amostras foram observadas por microscopia ótica. Fotomicrografias foram obtidas utilizando filme TriX Kodak na forma de chapas rígidas de 5X6" no mesmo microscópio.

4.4 Microscopia eletrônica de transmissão

As amostras selecionadas foram preparadas para observação por microscopia eletrônica de transmissão (MET) utilizando procedimentos descritos por Russell e Edington.

Para exame de réplicas por MET as amostras metalográficas embutidas

eram polidas, atacadas com Nital, sombreadas com uma camada de Pt depositada a um ângulo de 15º e recobertas com uma camada de carbono de aproximadamente 100µm de espessura, usando um evaporador Edwards. Sobre a camada depositada foram feitas incisões, usando um estilete ou bisturi, dividindo a superfície em segmentos de 2x2mm²; em seguida as amostras foram mergulhadas em uma solução de Nital 10% até dissolver o metal e liberar a réplica de C. As réplicas foram então sucessivamente lavadas em etanol PA e água destilada e montadas em retículos de cobre de 3mm de diâmetro.

Para preparar lâminas finas as amostras foram lixadas, de ambos os lados, até se obter uma espessura menor do que 0,2mm. Em seguida, tinham suas bordas pintadas com uma laca protetora e desbastadas (afinadas) por polimento químico em uma solução de HF e $\rm H_2O_2$, até uma espessura menor do que 0,08mm (80µm).

Nesta etapa foram estampados discos de 3mm de diâmetro, que em seguida foram afinados em uma politriz eletrolítica Fischione, de jato duplo, até se obter um furo. Apenas uma em cada três amostras, aproximadamente, apresentava suficiente área fina, ao redor do furo, para permitir observação por MET. O eletrólito que apresentou melhores resultados foi um reagente de cromato de sódio anidro em ácido acético glacial, na relação 1:5, utilizado à temperatura ambiente com tensão de 40 a 60 V.

A MET foi realizada em um microscópio Jeol 120 CX operado a 120 kV.

5 RESULTADOS

5.1 Cinética global da transformação

A figura 5.1 mostra a curva TTT que resume os resultados cinéticos obtidos experimentalmente para a liga investigada, nas temperaturas estudadas.

Observa-se uma baía bem definida, com uma temperatura da baía T_B entre 600°C e 585°C. Há um aumento considerável da diferença de tempos entre as curvas de 50% e de 99% de transformação nas temperaturas logo abaixo da baía. Esta diferença é uma evidência indireta da presença da transformação incompleta .

As figuras 5.2 (a) a 5.2 (j) correspondem à porcentagem da austenita transformada isotermicamente, em função do tempo de reação isotérmico a: a) 700°C; b) 675°C; c) 650°C; d) 625°C; e) 610°C; f) 600°C; g) 585°C; h) 570°C; i) 555°C e j) 525°C. A figura 5.2 (l) corresponde aos diferentes tipos de curva de reação isotérmica encontrados na literatura para a transformação da temperatura abaixo da baía.

Nesta figura, o tipo IV corresponde ao comportamento cinético descrito como transformação interrompida ou estável da reação bainítica (Goldenstein and Aaronson, 1990)(Reynolds, Enomoto et al., 1988) O tipo I corresponde a curvas sigmoidais ou do tipo Johnson-Mehl, comportamento cinético clássico de transformações de fase envolvendo nucleação e crescimento termicamente ativados. Os tipos II e III correspondem a comportamentos intermediários

encontrados por Reynolds em aços com menores teores de elementos de liga do que o necessário para causar a estase da transformação.

Verificou-se que as curvas das figuras 5.2 (a) a 5.2 (g) correspondentes às temperaturas de 700°C a 585°C (pouco abaixo da T_B), correspondem ao tipo I. As figuras 5.2 (h), 5.2 (i) e 5.2 (j) correspondentes à cinética global de transformação nas temperaturas 570°C, 555°C e 525°C correspondem à descrição clássica de Wever e Heheman(Heheman, 1968) do comportamento da transformação bainítica, de onde foi extraída a definição da bainita baseada na cinética global da reação. A porcentagem de transformação na qual ocorre a interrupção da reação (estase da transformação) cresce continuamente abaixo de T_B, sendo de 12% a 570°C 42% a 555°C e 90% a 525°C.

Note-se que em trabalho publicado anteriormente (Goldenstein and Aaronson, 1990) os dados experimentais da transformação a 585°C foram interpretados como sugerindo um curto patamar de estase correspondente a 25% de transformação. Este resultado é de difícil explicação, pois todos os resultados anteriores (Lyman and Troiano, 1945) sugerem que a fração volumétrica na estase cresce monotonicamente com a diminuição da temperatura. Neste trabalho optou-se por considerar "patamar de estase" apenas as interrupções no crescimento da fração transformada por intervalos iguais ou maiores do que um ciclo da escala logarítmica (em segundos). Ainda assim o comportamento da cinética a 585°C poderia ser interpretado como sendo do tipo II ou III, não fosse o fato da microestrutura dos produtos de transformação corresponder ao que foi encontrado bem depois do fim da estase da transformação.

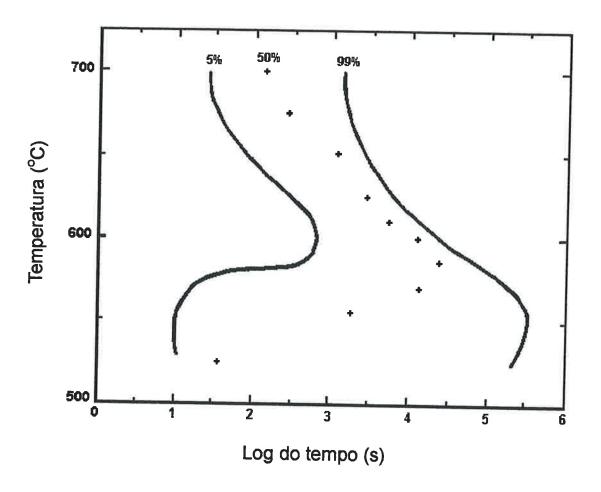


Figura 5.1: Curva TTT para as temperaturas abaixo do cotovelo superior (aproximadamente 700°C) e a M_s (aproximadamente 600°C) para a liga Fe - 0,13%C - 2,99%Cr.

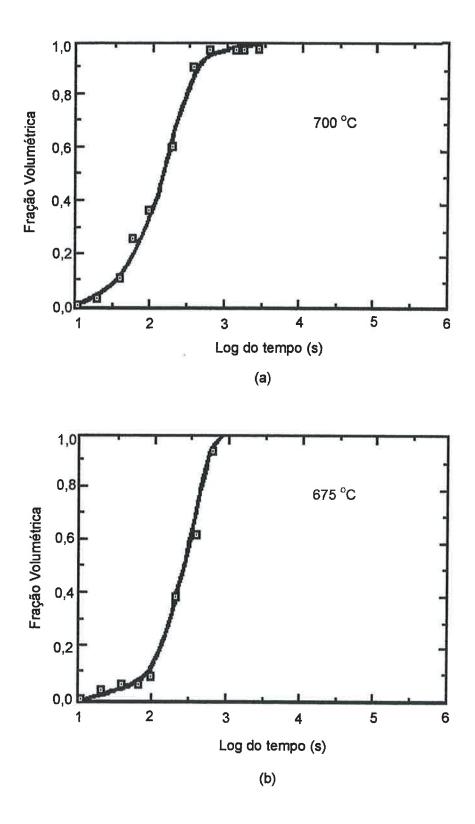
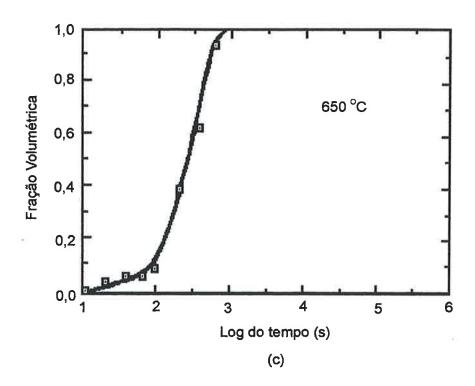


Figura 5.2: Cinética global da reação de transformação - fração volumétrica de austenita transformada isotermicamente em função do tempo de reação a:

(a) 700 °C; (b) 675 °C.



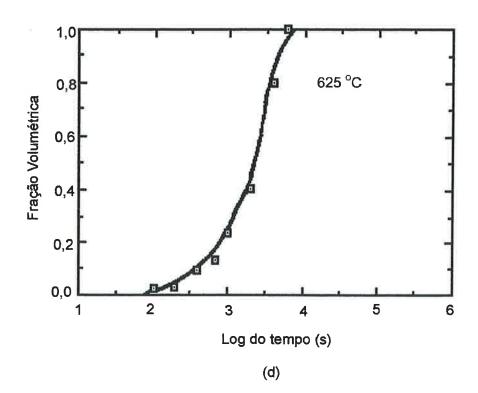


Figura 5.2: Cinética global da reação de transformação - fração volumétrica de austenita transformada isotermicamente em função do tempo de reação a: (c) 650 °C; (d) 625 °C.

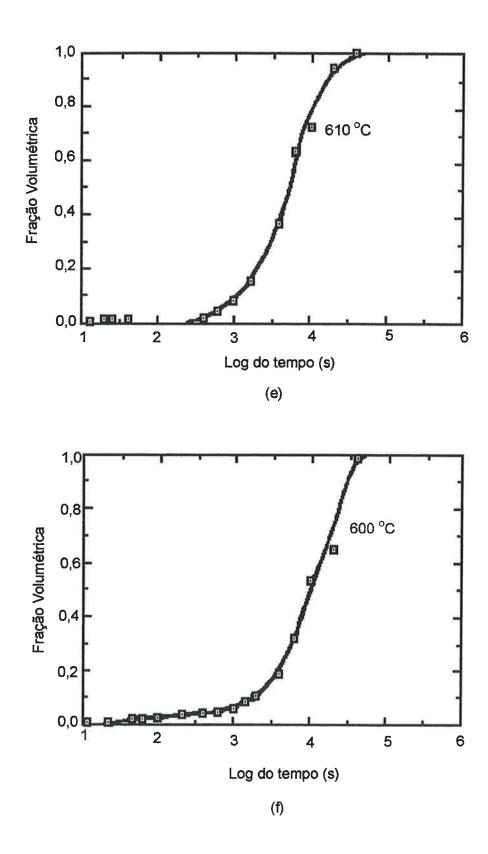


Figura 5.2: Cinética global da reação de transformação - fração volumétrica de austenita transformada isotermicamente em função do tempo de reação a: (e) 610 °C; (f) 600 °C.

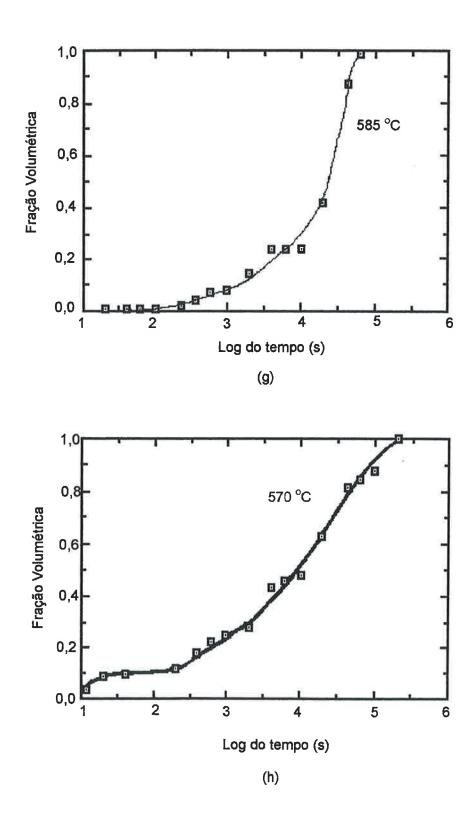


Figura 5.2: Cinética global da reação de transformação - fração volumétrica de austenita transformada isotermicamente em função do tempo de reação a: (g) 585 °C; (h) 570 °C.

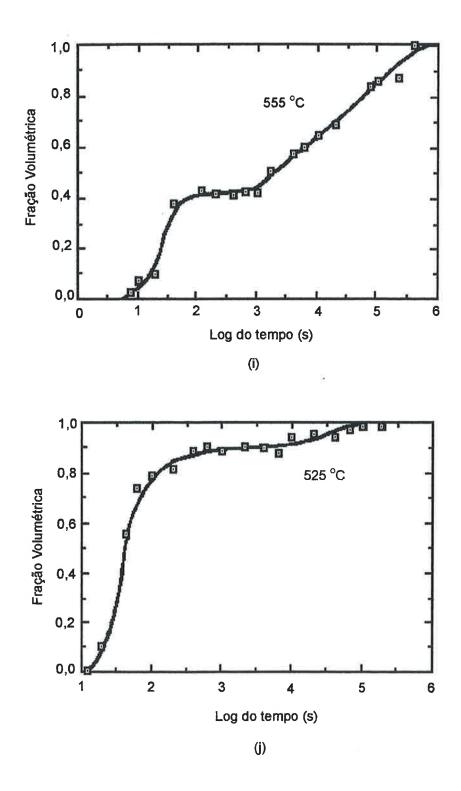


Figura 5.2: Cinética global da reação de transformação - fração volumétrica de austenita transformada isotermicamente em função do tempo de reação a:

(i) 555 °C; (j) 525 °C.

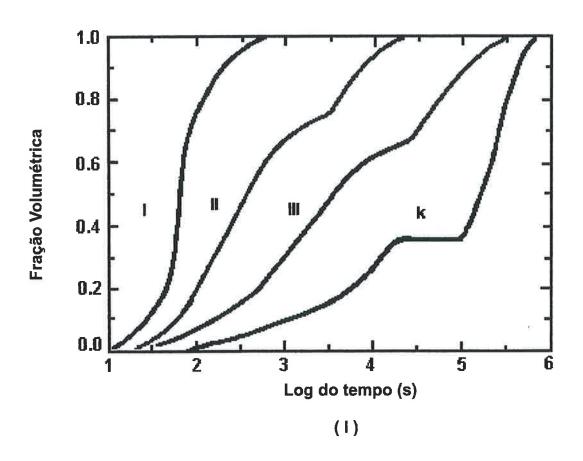


Figura 5.2 (I): Corresponde aos diferentes tipos de curva de reação isotérmica encontrados na literatura.

5.2 Descrição geral da morfologia da transformação

5.2.1 Observação por Microscopia Ótica

A transformação isotérmica a 700°C, próxima ao cotovelo superior da curva TTT para o início da transformação se dá, inicialmente, pela precipitação de alotriomorfos de contorno de grão, seguido de precipitação de ferrita de Widmanstätten e finalmente da decomposição eutetóide. Esta ferrita de Widmanstätten difere da ferrita de ligas Fe-C pelo fato das interfaces ferrita/austenita não serem retas mas sim quebradas ou facetadas (figuras 5.3(a) e 5.3(b)). Este tipo de plaquetas laterais de ferrita foi descrito e classificado por Aaronson (Aaronson, 1962) como sendo uma estrutura de Widmanstätten com "degeneração" do tipo A. O motivo para esta irregularidade da interface fica aparente na observação por MET. Existem ainda outros dois tipos de degeneração descritos por Aaronson, tipos B e C. presentes em estruturas de Widmanstätten em temperaturas elevadas (figuras 46 e 47 da ref.(Aaronson, 1962), mas não presentes na liga estudada. Estes três tipos correspondem a plaquetas de ferrita em que a forma é determinada, em larga escala, pela cristalografia, podendo ser chamadas de "estruturas baseadas na cristalografia".

Em ligas Fe-C-Mo e Fe-C-Cr , como vimos no capítulo 2, a partir de determinados teores mínimos de Mo ou Cr ocorre um tipo de degeneração, próximo da T_B, em que a ferrita passa a apresentar uma estrutura quase aleatória (não cristalográfica) com interfaces rendilhadas, aparência

O termo "degenerado" é aplicado por Aaronson às morfologias que são contrapartes de formas irregulares das estruturas encontradas normalmente. Como exemplo, plaquetas laterais de Widmanstatten degeneradas são estruturas que exibem a direcionalidade e os planos de hábito macroscópico típico das estruturas de Widmanstatten, mas com

fragmentada e frequentemente pequenas ilhas de austenita em seu interior. Assim a figura 5.4 mostra este outro tipo de degeneração na transformação próxima à baía da curva TTT (600°C).

Abaixo do cotovelo da curva TTT a formação de plaquetas de Widmanstätten quase desaparece da transformação, embora para longos períodos de transformação, algumas plaquetas de Widmanstätten tornam-se aparentes em contraste com a matriz eutetóide escura. Nestas temperaturas não há evidências de nucleação de produtos da decomposição em contorno de macla e são raros os eventos de instabilidade ou crescimento de plaquetas laterais nos alotriomorfos de contorno de grão. A transformação se dá principalmente pelo crescimento de nódulos de ferrita enrugada a partir dos alotriomorfos. Esta precipitação é seguida da precipitação de um microconstituinte eutetóide que fica escuro sob ataque. Entre 675° e 650°C a transformação ocorre pela formação de um filme de ferrita nos contornos de grão (alotriomorfos de contorno de grão) seguida do crescimento de nódulos de ferrita enrugada e de microconstituinte escuro, produto de decomposição eutetóide. As figuras 5.5a e 5.5b mostram a evolução da microestrutura logo abaixo do cotovelo da curva TTT, a 675°C. O microconstituinte escuro ainda se apresenta como nódulos, como na trostita clássica das ligas Fe-C (perlita fina), mas as bordas dos nódulos não são lisas, têm interfaces "rasgadas" (ragged), irregulares.

A figura 5.6 mostra detalhes do microconstituinte eutetóide não lamelar que se desenvolve a partir dos alotriomorfos nesta temperatura, examinado por MEV com elétrons secundários.

lados muito irregulares, ao invés de terem a forma ideal de triângulos isósceles com um pequeno angulo no ápice

A seqüência de figuras 5.7(a) até 5.7(h) mostra a evolução do aspecto geral da microestrutura em etapas avançadas da transformação (quando precipita microconstituinte eutetóide) entre as temperaturas de 700° e 555°C. Observa-se que as estruturas de Widmanstätten predominantes a 700°C desaparecem abaixo do cotovelo da curva TTT para surgir novamente de forma degenerada pouco acima da baía. Nas figuras 5.7(a) e 5.7(b) pode-se notar a forma externa nodular do eutetóide a 700°C e 675°C. A 650°C (figura 5.7c) as estruturas arborescentes descritas por Jolivet (Jolivet and Portevin,) revelamse como verdadeiras dendritas eutetóides. A 610°C (figura 5.7d) observa-se que em amostra quase totalmente transformada é possível detectar algumas plaquetas de ferrita limpa (provavelmente seção transversal de plaquetas longas), envolvidas por ferrita carbídica e pelo microconstituinte eutetóide. Na baía e abaixo desta o microconstituinte eutetóide nucleia e cresce na austenita retida, presumivelmente enriquecida em C entre as plaquetas de ferrita, no estágio final da transformação, com morfologia externa grosseiramente nodular como a bainita nodular descrita por Reynolds em Fe-C-Mo (embora com interfaces rugosas, não lisas). Em algumas raras regiões das amostras tratadas a 555°C e 525°C o eutetóide apresenta uma morfologia acicular acentuada, como se observa na figura 5.7(h). Esta morfologia do eutetóide em baixas temperaturas nas ligas Fe-C-Cr foi descrita por Bee e Howell como bainitic pearlite (). Nas amostras tratadas a 600°C e abaixo, já é possível observar também que as plaquetas de ferrita são formadas por subunidades mais claras (sem carbonetos) unidas por ferrita enrugada ou ferrita "carbídica"

A precipitação da ferrita pró-eutetóide a 610°C já tem características diferentes da reação a 675°C e 650°C. Nesta temperatura os contornos de grão

não ficam imediatamente cobertos de alotriomorfos. Na figura 5.8a observa-se novamente o surgimento de plaquetas de Widmanstätten, isto é, o crescimento de plaquetas laterais e intragranulares, fragmentadas em subunidades, e inicialmente limpa de carbonetos. Com tempos crescentes esta mesma ferrita passa a crescer como ferrita enrugada. Na figura 5.8b observa-se ainda a precipitação em contornos de macla, como descrito por Lyman e Troiano. Ao contrário do observado por Purdy em Fe-C-Mo, a ferrita precipitada nas maclas também é enrugada. A figura 5.8c, correspondente a uma amostra super atacada com metabissulfito de sódio, revela diferentes orientações cristalográficas na ferrita enrugada.

As figuras 5.9(a) a 5.9(d) mostram a sequência da reação a 600°C; a transformação ocorre pelo crescimento de estrutura de Widmanstätten perto da T_B. A ferrita inicialmente degenerada e enrugada, nucleia diretamente em contornos de grão e contornos de macla, sem a interveniência de alotriomorfos. Com longos períodos a reação se completa pela precipitação de eutetóide extremamente fino (microconstituinte escuro nas figuras 5.9(b), 5.9(c) e 5.9(d)).

A ferrita que precipita inicialmente a 585°C (aproximadamente T_B) não contém carbonetos. Nesta temperatura, algumas regiões de contornos de grão (CG) não são imediatamente decoradas por precipitados, como se pode ver na figura 5.10(a) e 5.10(b), ou seja, não há saturação instantânea dos contornos de grão como ocorre nas temperaturas mais elevadas. Quando finalmente se formam plaquetas laterais ou estrutura de Widmanstätten é de forma degenerada, como se observa na figura 5.11.

As figuras 5.12(a) até 5.12(e) mostram a seqüência de transformação a 585°C com tempos crescentes. Com longos períodos de tratamento, plaquetas

ou agulhas tornam-se aparentes (figura 5.12e), mas uma observação cuidadosa destas plaquetas mostra losangos de ferrita isenta de carbonetos unidas por um microconstituinte cinzento e finalmente nódulos ou dendritas (estrutura arborescente) de microconstituinte eutetóide que, sob ataque, fica escuro.

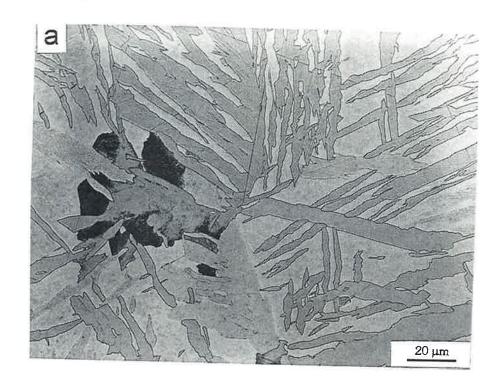
Abaixo da baía, a 570°, 555° e 525°C, a estrutura de Widmanstätten, isto é, a existência de estruturas intragranulares e de plaquetas laterais com planos de hábito em direções cristalográficas de baixo índice na ferrita, retorna gradativamente com o mesmo tipo de característica degenerada descrita por outros autores (Reynolds, Li et al., 1990) para ligas Fe-C-Mo. A interface α/γ é rendilhada, extremamente complexa, com ilhas de austenita retidas, como se pode ver nas figuras 5.13(a) e 5.13(b). Após o fim da estase o crescimento retoma como ferrita enrugada ou ferrita carbídica, como se vê na figura 5.14. Observa-se, nas figuras 5.15(a) e 5.15(b), o início de precipitação de carbonetos mais grosseiros e na figura 5.16 o início da decomposição eutetóide.

Com a redução da temperatura para 555°C e 525°C as estruturas ferríticas ficam cada vez mais alinhadas retomando gradativamente a característica das estruturas clássicas de Widmanstätten. As figuras 5.17(a) e 5.17(b) mostram o início da transformação a 555°C. Abaixo de 570°C a nucleação deixa de ocorrer preferencialmente nos contornos de macla, isto é, eles não são mais decorados por alotriomorfos, como na transformação perto da T_B, embora contornos de macla sejam claramente barreira para o crescimento da ferrita, como se observa na figura 5.18(d).

Com a diminuição da temperatura a ferrita torna-se mais fina e, embora ainda degenerada, retorna gradativamente a um aspecto acicular

(Widmanstätten), onde a morfologia externa é determinada pela cinética de crescimento e pelos mecanismos de crescimento da fase ferrita. A figura 5.18(b) a 555° C mostra este aspecto, em que a forma é menos nodular e sugere mais interfaces retas entre α e γ . Caracteristicamente as plaquetas possuem uma interface lisa e outra rendilhada, contendo ilhas de austenita retida (martensita a temperatura ambiente).

A comparação das medidas cinéticas com a microestrutura mostra que até o fim do platô de estase da transformação, o produto é apenas ferrita que permanece branca após ataque. O surgimento de microconstituinte "cinza" ou de franjas de eutetóide nos contornos de grão de austenita coincide com o reinicio da transformação. As interfaces α/γ são nítidas e bem atacadas até o fim da estase, após o que, ficam "borradas" e imprecisas, sinalizando uma mudança de mecanismo de crescimento, que é melhor compreendida na observação por MET. Com tempos longos de transformação (bem após o final da estase) observam-se nódulos ou agulhas de um microconstituinte que atacados ficam muito escuros (figuras 5.7a a 5.7j) e que correspondem ao que Reynolds (Reynolds, Li et al., 1990)) chamou de bainita nodular em ligas Fe-C-Mo e Bee (Bee, Howell et al., 1979) chamou de perlita bainítica em uma liga Fe-10%Cr-0,22%C.



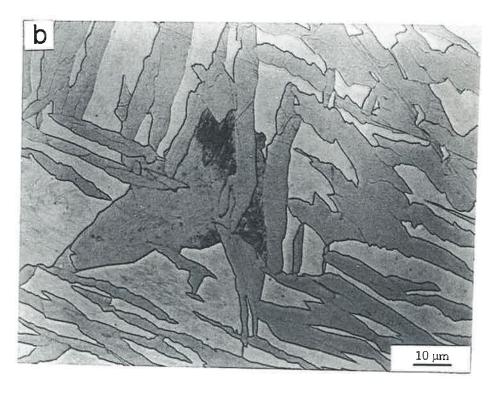


Figura 5.3: (a) Ferrita de Widmanstätten com degeneração cristalográfica. Início da decomposição eutetóide em fundo de martensita não atacada. Reagida após 200 s a 700°C. (b) Detalhe do constituinte eutetóide da microestrutura mostrada em (a). Reagida após 200 s a 700°C. Microscopia Óptica.

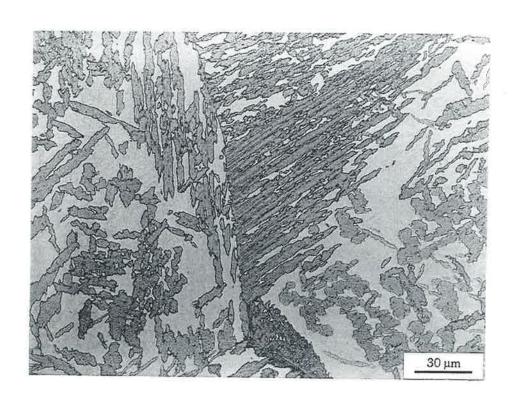
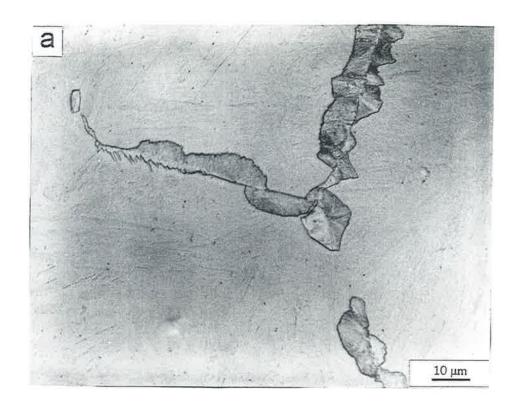


Figura 5.4: (a) Estrutura de Widmanstätten mais degenerada na transformação próximo à baía. Reagida após 4.020 s a 600°C. Microscopia Óptica.



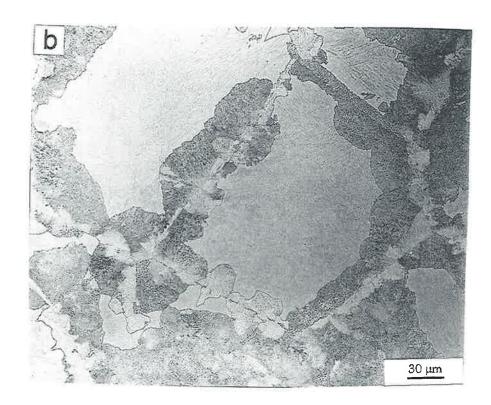


Figura 5.5: (a) Ferrita em contorno de grão; pouquíssimas plaquetas laterais e crescimento de nódulos de ferrita enrugada e ferrita + carbonetos. Reagida a 675°C por 100 s. (b) Ferrita enrugada e microconstituinte eutetóide granular. Reagida a 575°C por 400 s. Microscopia Óptica.

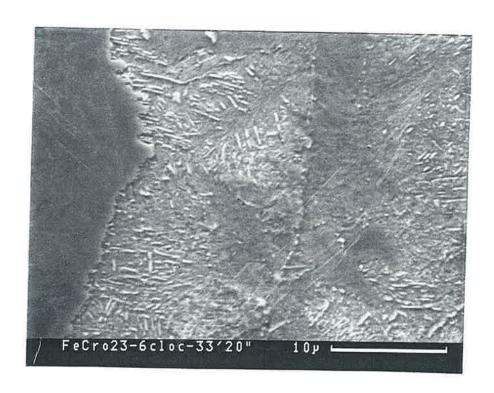


Figura 5.6: Ferrita enrugada e eutetóides precipitados em um contorno de grão. Reagida a 675°C por 2.010 s. Imagem de elétrons secundários. Microscopia Eletrônica de Varredura.



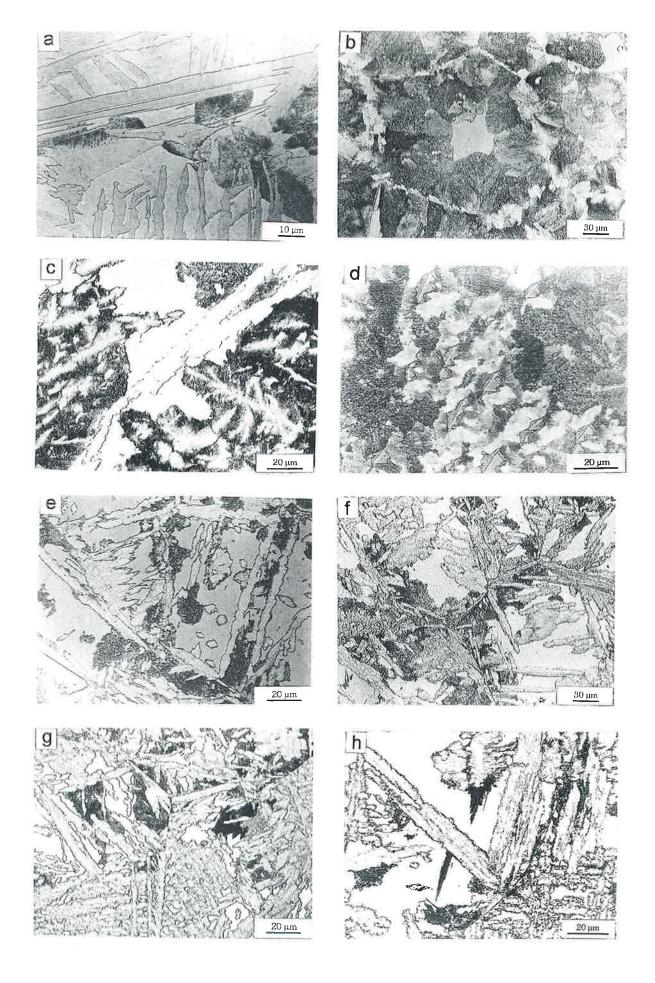


Figura 5.7: Microscopia Óptica do aspecto geral das estruturas obtidas em temperaturas sucessivamente menores: (a) 700° C, 200 s; (b) 675° C, 630 s; (c) 650° C, 1.980 s; (d) 610° C, 20.040 s; (e) 600° C, 10.080 s; (f) 585° C, 42.000 s; (g) 570° C, 20.220 s; (h) 555° C, 108.300 s.

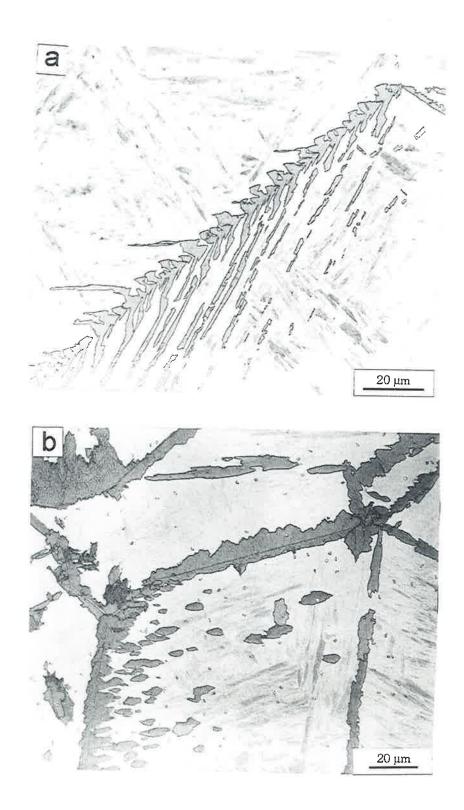


Figura 5.8: (a) Ferrita em contorno de grão e estrutura de Widmanstätten degenerada. Reagida a 610°C por 41 s. (b) Ferrita enrugada e nucleação em contornos de grão e de macla. Reagida a 610°C por 1.665 s. Vide também a Figura 8 (c). Microscopia Óptica.

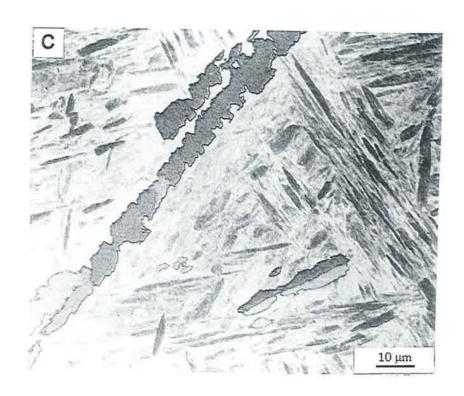


Figura 5.8: (c) mesma amostra da Figura 8 (b), ou seja, 610°C por 1.665 s, porém atacada com metabissulfito, revelando variantes cristalográficas na ferrita enrugada. Microscopia Óptica.

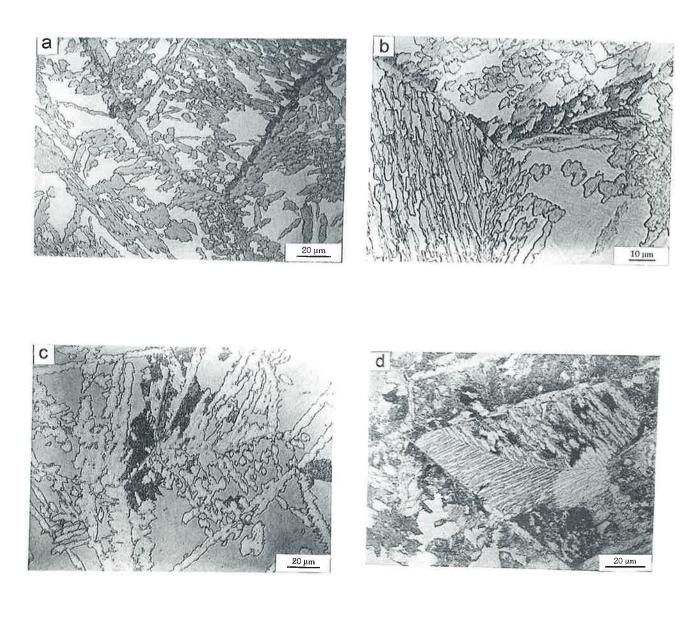
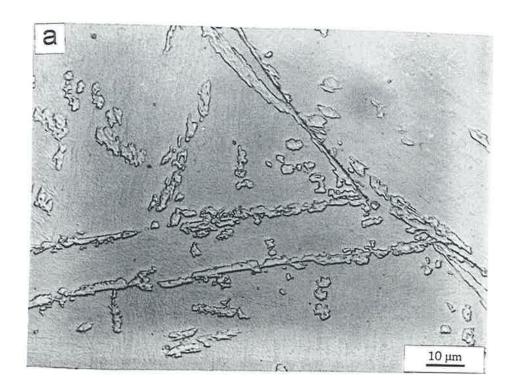


Figura 5.9: Seqüência de reação a 600°C. Estrutura de Widmanstätten degenerada e enrugada, nucleada em contornos de grão e de macla. (a) 4.020 s; (b) 6.720 s; (c) 10.080 s e (d) 21.120 s: microconstituinte escuro correspondendo ao eutetóide. Microscopia Óptica.



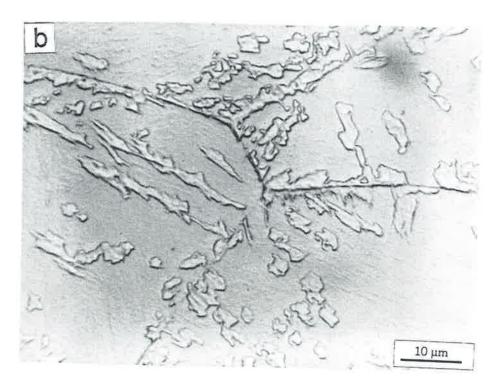


Figura 5.10: (a) Início da precipitação na temperatura da baía. Ferrita ainda sem carbonetos, precipitando em contornos de grão e de macla. Não há saturação imediata dos contornos. Reagido a 585°C por 200 s. (b) Mesma amostra de (a), porém com maior aumento. É possível perceber que a ferrita é formada por subunidades e incorpora ilhas de austenita não transformada. Microscopia Óptica.

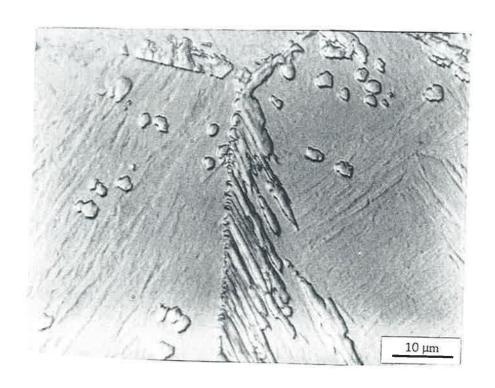


Figura 5.11: Estrutura de Widmanstätten degenerada. Reagida a 585°C por 360 s. Microscopia Óptica.

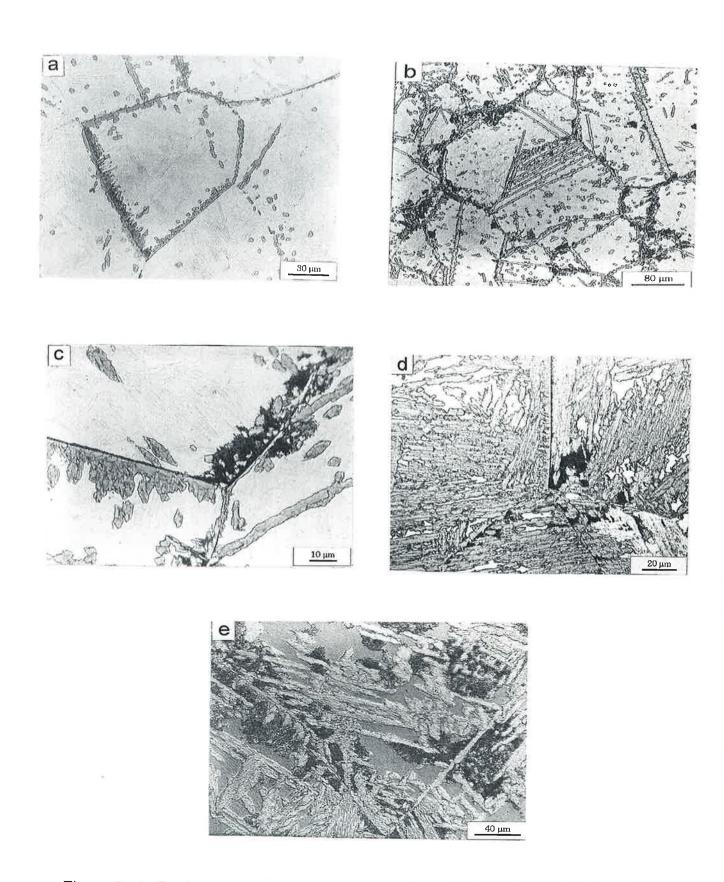
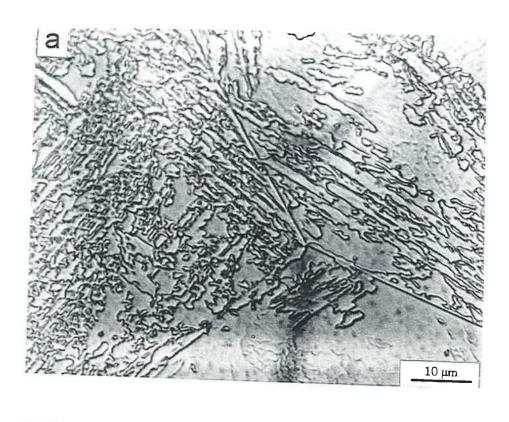


Figura 5.12: Ferrita com carbonetos em contornos de grão e de macla. Reagida a 585°C por (a) 1.020 s; (b) 6.300 s; (c) 10.020 s; início da precipitação do eutetóide; (d) 20.220 s e (e) 42.720 s. Microscopia Óptica.



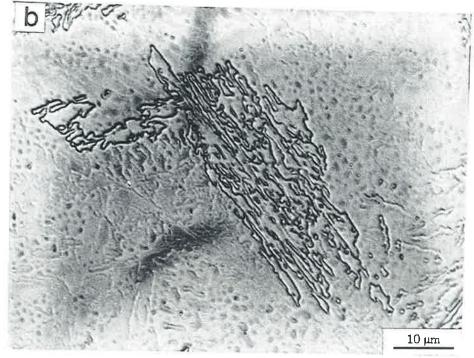


Figura 5.13: (a) Estrutura de Widmanstätten degenerada. Ferrita ainda isenta de carbonetos no fim da stasis. Reagido a 570°C por 270 s. (b) Mesma amostra de (a), porém em outra região. Microscopia Óptica.

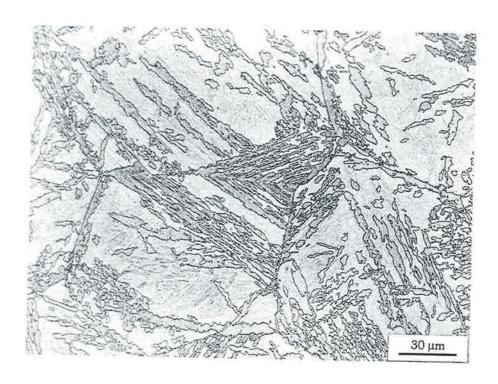


Figura 5.14: Após o fim da stasis, crescimento de ferrita enrugada ou ferrita carbídica. Reagido a 570°C por 1.020 s. Microscopia Óptica.

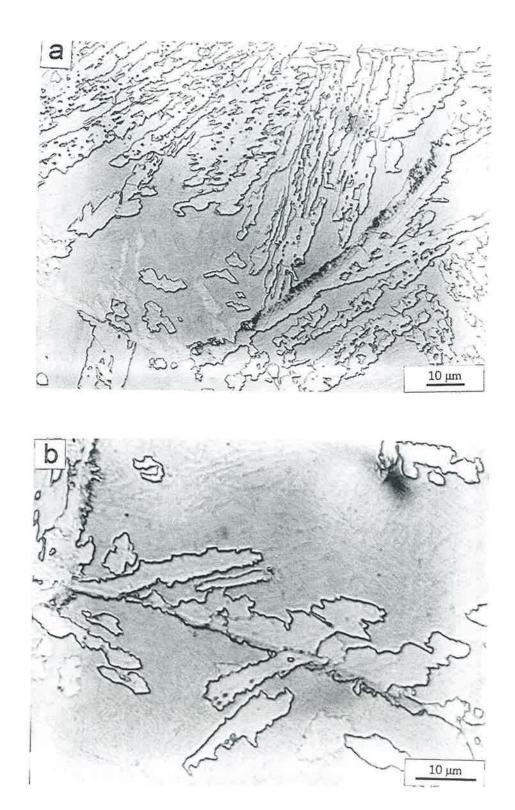


Figura 5.15: (a) Início da precipitação eutetóide em contornos de grão, após o fim da stasis. Reagido a 570°C por 2.820 s. (b) Detalhe da mesma amostra mostrada em (a). Microscopia Óptica.

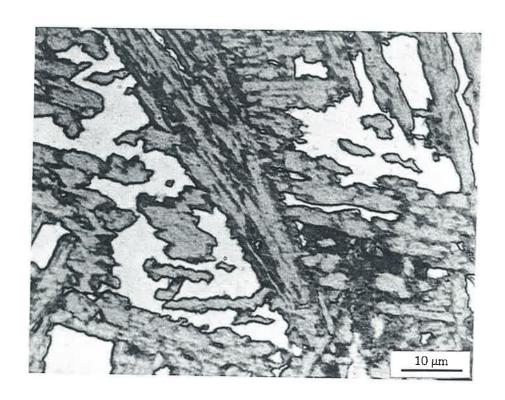
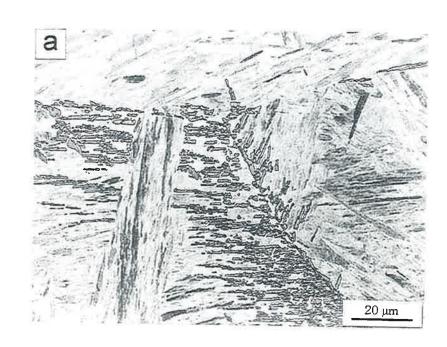


Figura 5.16: Precipitação de microconstituinte eutetóide entre as plaquetas de ferrita enrugada. Reagido a 570°C por 20.220 s. Microscopia Óptica.



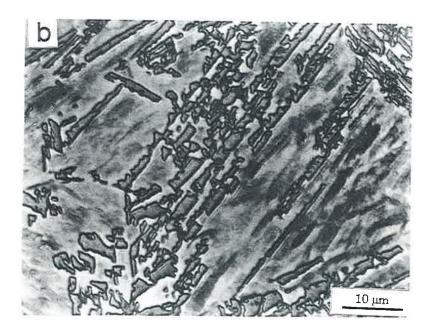
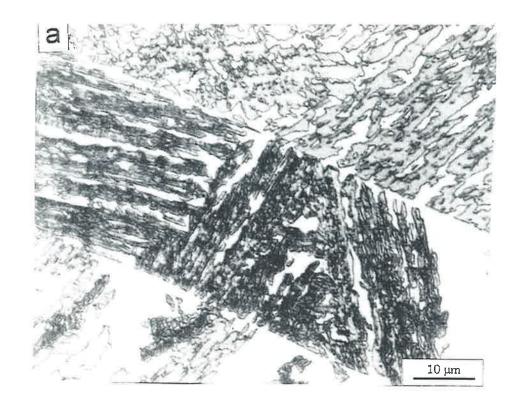


Figura 5.17: (a) Precipitação de ferrita sem carboneto antes da stasis. Reagido por 8 s a 555°C. (b) Subunidades de ferrita nucleadas simpaticamente acabam por formar plaquetas com lados aproximadamente lineares. Reagido por 11 s a 555°C. Microscopia Óptica.



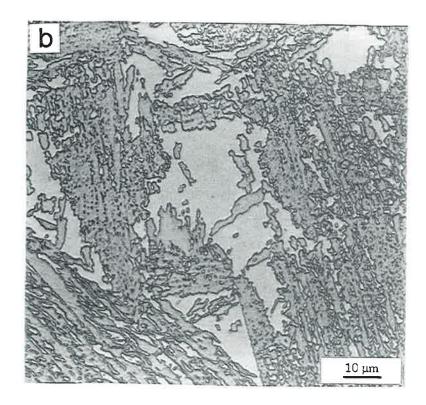


Figura 5.18: (a) A 555°C, ferrita nucleia em contornos de macla sem saturar os locais de nucleação. Reagido a 555°C por 4.050 s. (b) A ferrita com carbonetos une as subunidades, deixando pequenas ilhas de austenita retida entre as plaquetas nucleadas face a face. Reagido a 555°C por 10.200 s. Microscopia Óptica.

5.2.2 Observação por Microscopia Eletrônica de Transmissão

A observação por MET de lâminas finas das amostras tratadas a 700°C revelaram a origem da estrutura degenerada do tipo A descrita por Aaronson. As plaquetas de Widmanstätten, mesmo em temperaturas elevadas, são um mosaico de subunidades correspondentes à mesma variante cristalográfica (e portanto nucleadas simpaticamente), separadas por contornos de baixo ângulo. Na figura 5.19c a formação de uma cúspide sugere que o contorno entre os dois alotriomorfos seja um contorno de grande ângulo.

Na temperatura da baía a 585°C a degenerescência da estrutura de Widmanstätten é mais complexa, mas na figura 5.20 pode se ver também uma plaqueta formada por um mosaico de subunidades separadas por contorno de baixo ângulo.

Abaixo da baía a 570°C, 555°C e 525°C a ferrita que se forma antes da estase precipita diretamente na forma de plaquetas laterais, muitas vezes sem a prévia precipitação de alotriomorfos de contorno de grão. Estas plaquetas são formadas por blocos ou subunidades com faces paralelas aos planos de hábito e separadas por contornos de pequeno ângulo. No entanto, apenas com pequeno aumento (M.O.) é que fica evidente a existência de uma acicularidade do agregado de subunidades. Com grande aumento, a estrutura parece ser aleatória. A medida que a transformação prossegue, mesmo durante a estase, ocorre coalescimento e engrossamento destas estruturas com recuperação das discordâncias que formam os contornos entre as subunidades. A observação por réplicas e lâminas finas desta ferrita mostra então que:

-a ferrita é completamente livre de carbonetos;

-a ferrita é formada por pequenos blocos ou subunidades, que se interconectam (como em estrutura montada com o jogo infantil Lego) deixando frequentemente ilhas de austenita retida entre as subunidades;

-muitos dos degraus (*superledges*) que foram identificados no limite de resolução da M.O. correspondem, na verdade, aos contornos de subunidades nucleadas umas sobre as outras.

As figuras 5.21a e 5.21b mostram a estrutura toda fragmentada em subunidades a 570°C. Fica claro que a degenerescência da estrutura de Widmanstätten está relacionada a este crescimento na forma de subunidades.

As figuras 5.22a e 5.22b mostram como a 555°C começa a diminuir a degenerescência da estrutura de Widmanstätten: plaquetas alongadas começam a se formar pelo encadeamento de subunidades, algumas vezes restando "poças" alongadas de austenita entre as subunidades, outras vezes criando degraus na interface α/γ .

No cotovelo da curva TTT a 700°C a perlita nucleia diretamente sobre interfaces α/γ como pode-se ver nas figuras 5.23a, 5.23b e 5.23c. A técnica de preparação de réplicas teve um efeito inesperado: como os carbonetos ficam em relevo, com o ataque utilizado, os carbonetos ficam presos à réplica e são extraídos. Na figura 5.24 pode-se observar que a cementita da perlita tem morfologia de fitas (*ribbons type carbide*). Na figura 5.25 é possível perceber que fitas e fibras de carbonetos crescem a partir de carbonetos equiaxiais nucleados em contornos α/γ . Tanto a 700°C como a 675°C coexistem bastonetes, fibras e lamelas no eutetóide. A difração de elétrons das fibras de carbonetos extraídos, embora difícil de indexar, mostra sempre *streaks* que a

literatura associa a M_7C_3 . Em algumas áreas, fibras extremamente regulares predominam como se pode ver na figura 5.26.

Na figura 5.27 é possível observar regiões de ferrita sem carbonetos em seu interior, mas com carbonetos equiaxiais no contorno e o microconstituinte que parece cinza na observação por M.O. (ferrita enrugada), contendo fileiras de carbonetos muito finos indicadas pelas flechas. Estes carbonetos, resultantes da precipitação em contornos entre fases, algumas vezes são chamados simplesmente de carbonetos de interface (*interphase boundary carbides*), descritos na literatura sobre aços ligados. Os carbonetos nesta região são muito mais finos do que o microconstituinte eutetóide propriamente dito, que fica escuro quando observado por M.O.

Na figura 5.28 observa-se o engrossamento de carbonetos equiaxiais nucleados na interface da ferrita limpa, criando uma "zona empobrecida" (depleted zone) em fibras e carbonetos pequenos à sua frente na austenita.

A microestrutura da figura 5.29, obtida próxima à baía (600°C), corresponde a um antigo contorno de grão de austenita mostrando, de um lado o crescimento de ferrita limpa de carbonetos e do outro, um agregado de ferrita e carbonetos com características de "carbonetos de interface" (fileiras alinhadas de carbonetos). Do lado da ferrita limpa de carbonetos, por sua vez, começam a precipitar carbonetos e a interface α/γ se instabiliza formando brotos ou pontas de ferrita, como as descritas por Hultgren como *shoots* (Hultgren 54).

Em geral, quase simultaneamente com a precipitação da ferrita enrugada e no outro lado do contorno de grão, começa a precipitação de carbonetos que crescem como pequenas fitas ou bastões. A precipitação de carbonetos é acompanhada pela precipitação de ferrita, que envolve as fitas ou bastões de

carbonetos formando pequenas protuberâncias ou tentáculos. Este agregado de ferrita mais carboneto é que dá o aspecto de "franjas" ou aspecto rasgado (ragged) às interfaces observadas ao microscópio ótico.

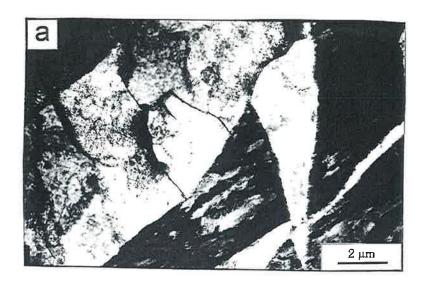
A figura 5.30 mostra alguns detalhes desta instabilização da interface α/γ associada à precipitação de carbonetos. As figuras 5.31a e 5.31b mostram uma região típica de ferrita enrugada. A imagem de campo claro, figura 5.31a, revela os contornos de baixo ângulo entre as subunidades de ferrita formados por emaranhados de discordâncias. A figura 5.31b corresponde a imagem de campo escuro usando uma reflexão do carboneto (no caso cementita). Observa-se que os contornos estão decorados por carbonetos, que apresentam-se em fileiras como os carbonetos de interface (*interface boundaries carbides*), embora o mecanismo possa não ser necessariamente igual.

A figura 5.32 mostra detalhes da estrutura do microconstituinte eutetóide que se forma no fim da transformação. Mesmo abaixo da baía observa-se uma estrutura quase lamelar formada por fitas de cementita ramificadas em contato com a fase matriz (indicadas por flechas). A mesma região apresenta também fibras muito finas, provavelmente M₇C₃. Fica clara ainda a irregularidade da interface entre o produto e a austenita.

As figuras 5.33a e 5.33b (amostra reagida a 585°C por 20.040s) mostra a separação nítida entre a região formada inicialmente, de ferrita sem carbonetos e com baixa densidade de discordâncias e a ferrita enrugada com grande número de discordâncias e carbonetos de interface decorando os contornos de pequeno ângulo entre as subunidades.

A figura 5.34 mostra o microconstituinte eutetóide formado entre duas plaquetas de ferrita, com carbonetos equiaxiais e bastonetes curtos. A figura 5.35 ilustra um dos mecanismos comuns no início da formação de microconstituinte eutetóide. As figuras 5.35a, 5.35b e 5.35c (campo escuro) mostram em lâminas finas o crescimento de carbonetos envoltos em ferrita em todos os lados, como se fossem uma colônia de perlita com uma lamela só de carboneto.

A figura 5.36 mostra como este tipo de precipitação está associado ao crescimento de plaquetas laterais de ferrita semelhantes aos brotos (shoots) descritos por Hultgren ou as antenes descritas por Habraken (Habraken and Economopoulos, 1967) Esta formação de pontas ou espículas de ferrita, contendo em seu interior carbonetos alongados, fibras ou fileiras de carbonetos curtos, uma vez caracterizada, passa a ser identificada em diversas temperaturas e tempos de tratamento: a 600° C na figura 5.30, a 570° C nas figuras 5.37 e 5.38, que mostram em um antigo contorno γ/γ o crescimento de alotriomorfos de ferrita sem carboneto de um lado e ferrita com carbonetos do outro, na forma de finas plaquetas laterais (espículas) de ferrita, após o término da estase.



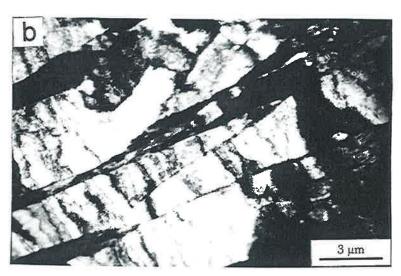




Figura 5.19: (**a** e **b**) As plaquetas de Widmanstätten degeneradas do tipo A revelam-se formados por um mosaico de subunidades nucleadas simpaticamente, unidas por contornos de baixo ângulo. Em (**c**) revela-se um contorno de grande ângulo entre dois alotriomorfos de contornos de grão. Reagida a 700°C por 400 s. Microscopia Eletrônica de Transmissão, lâmina fina.

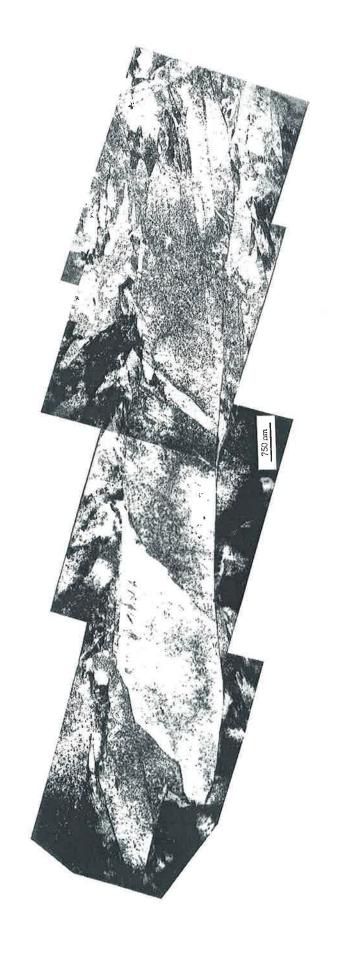
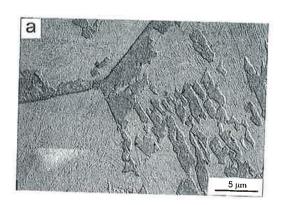


Figura 5.20: Ferrita de Widmanstätten sem carbonetos, formada por subunidades. Reagida a 585°C por 20.040 s. Microscopia Eletrônica de Transmissão, lâmina fina.



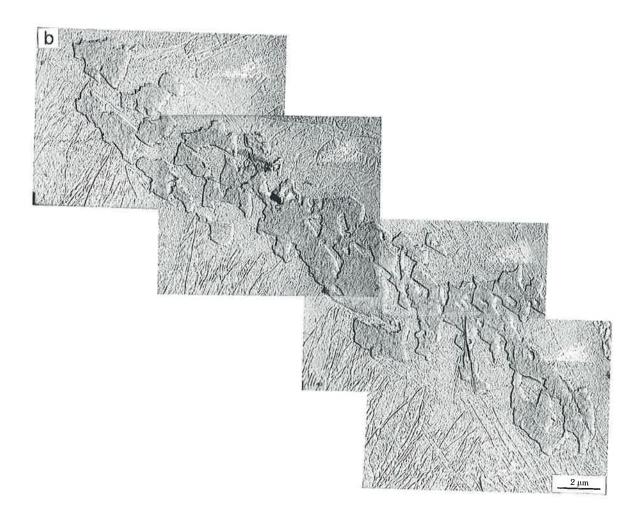
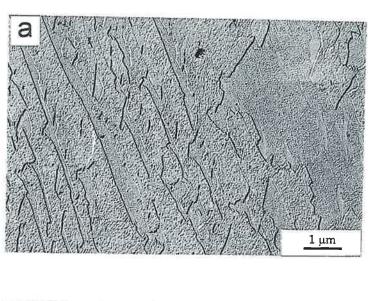


Figura 5.21: (a) Ferrita sem carbonetos fragmentada em subunidades. (b) Detalhe da mesma amostra em (a). Reagido a 700°C por 100 s. Microscopia Eletrônica de Transmissão, réplicas.



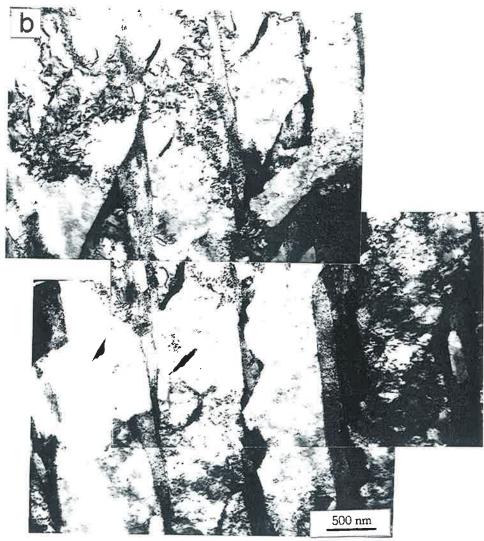
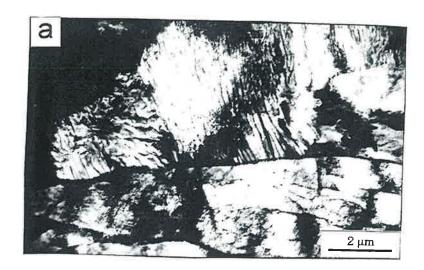
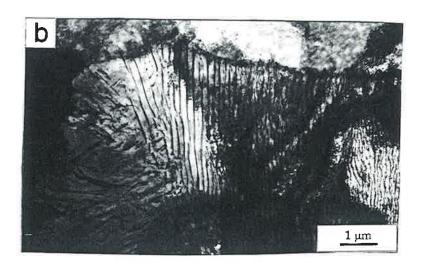


Figura 5.22: (a) Plaquetas de Widmanstätten alongadas formadas por subunidades. Reagida a 555°C por 20 s. (b) Observação semelhante usando lâmina fina. /reagida a 570°C por 1.050 s. Microscopia Eletrônica de Transmissão, usando (a) réplica e (b) lâmina fina.





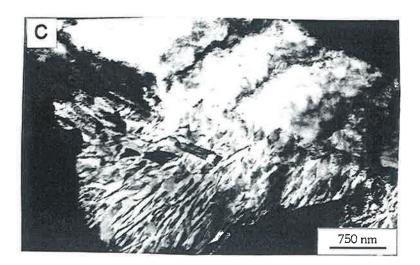


Figura 5.23: Observação da precipitação de eutetóide perlítico a partir das plaquetas de Widmanstätten de ferrita em três aumentos diferentes (a, b e c). Reagida a 700°C por 400 s. Microscopia Eletrônica de Transmissão, lâmina fina.

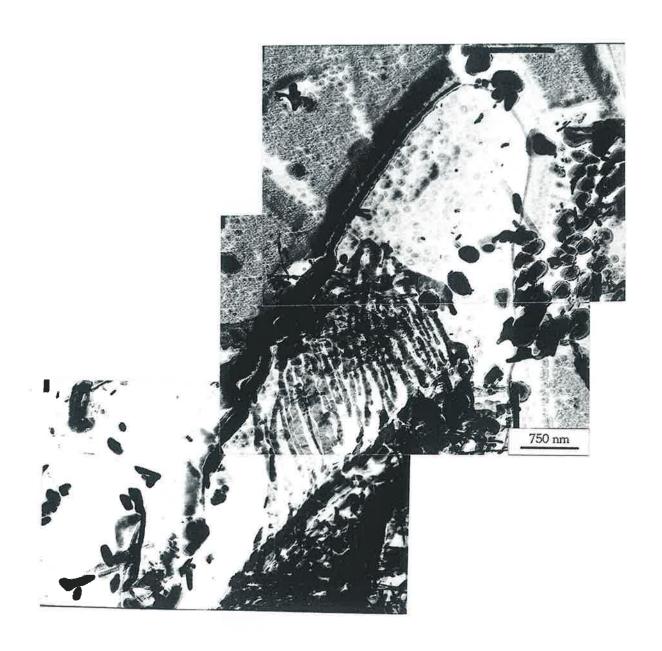


Figura 5.24: Perlita com carbonetos (cementita) em forma de fitas. Reagido a 700°C por 200 s. Microscopia Eletrônica de Transmissão, réplica com extração.



Figura 5.25: Réplica de extração do contorno entre ferrita e microconstituinte eutetóide. Fibras se desenvolvendo a partir de carbonetos nucleados em contorno $\alpha l \gamma$. Reagido por 200 s a 700°C. Microscopia Eletrônica de Transmissão.

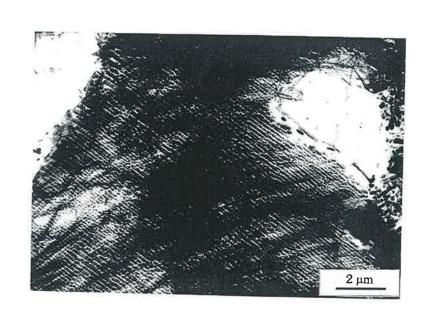


Figura 5.26: Réplica de extração de fibras regulares de M_7C_3 . Reagido a $700^{\circ}C$ por 200 s. Microscopia Eletrônica de Transmissão.

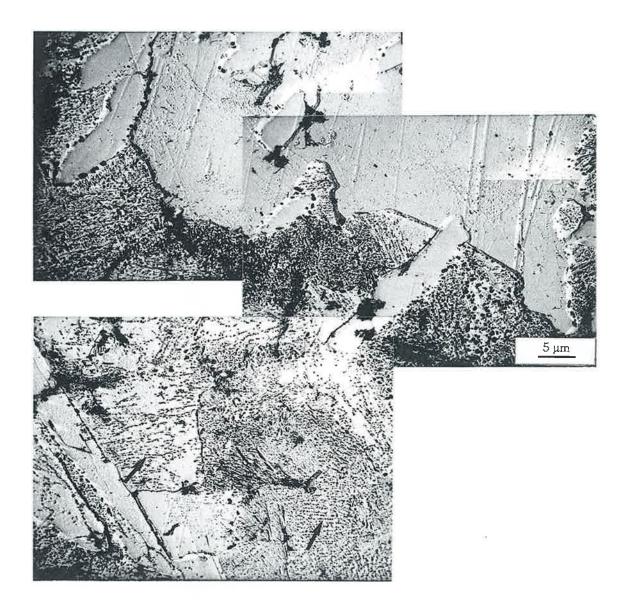


Figura 5.27: Ferrita enrugada ou carbídica contendo fileiras de carbonetos de interface finos (flechas). Reagida a 675°C por 15.900 s. Microscopia Eletrônica de Transmissão, réplica.

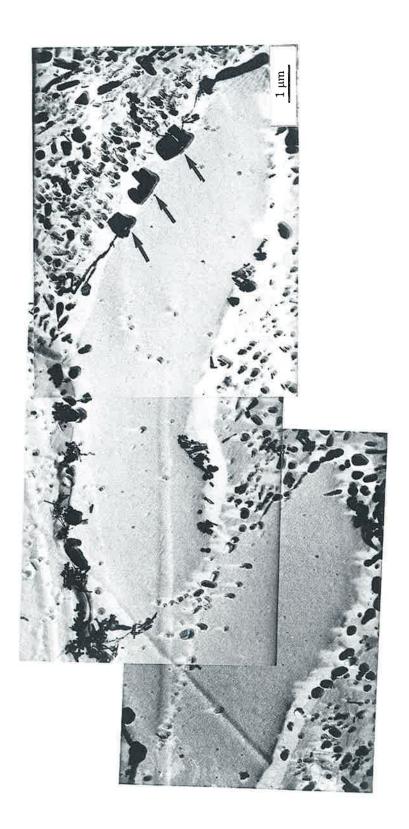


Figura 5.28: As flechas indicam carbonetos equiaxiais que engrossam criando uma faixa "empobrecida" em fibras de carbonetos à sua frente. Reagida a 675°C por 15.900 s. Microscopia Eletrônica de Transmissão, réplica.

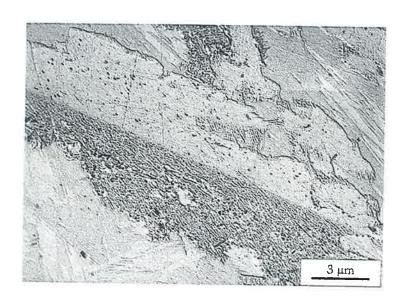


Figura 5.29: Antigo contorno de grão de austenita, com ferrita carbídica de um lado e ferrita sem carbonetos do outro. A interface de ferrita sem carboneto começa a instabilizar-se formando um microconstituinte análogo ao formado do outro lado do grão. Reagido a 600°C por 4.020 s. Microscopia Eletrônica de Transmissão, réplica.

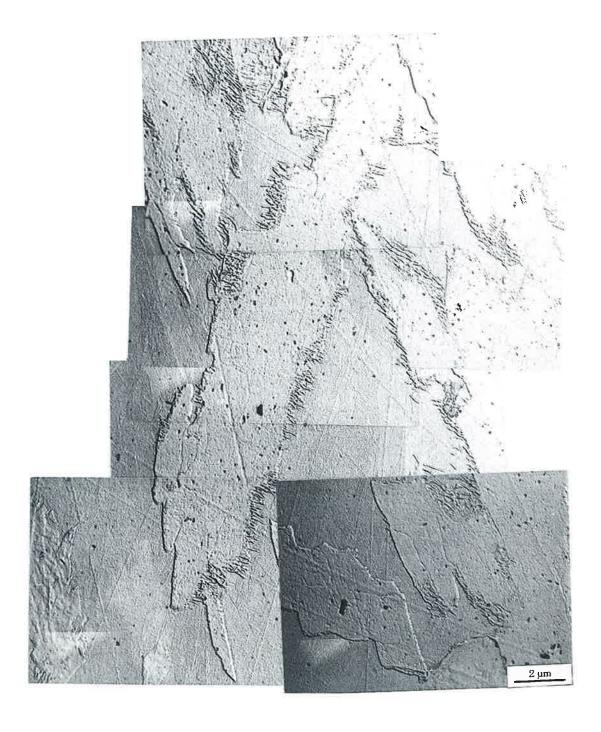


Figura 5.30: Instabilização da interface ferrita/austenita, associada à precipitação de carbonetos. Reagida a 600°C por 4.020 s. Microscopia Eletrônica de Transmissão, réplica.

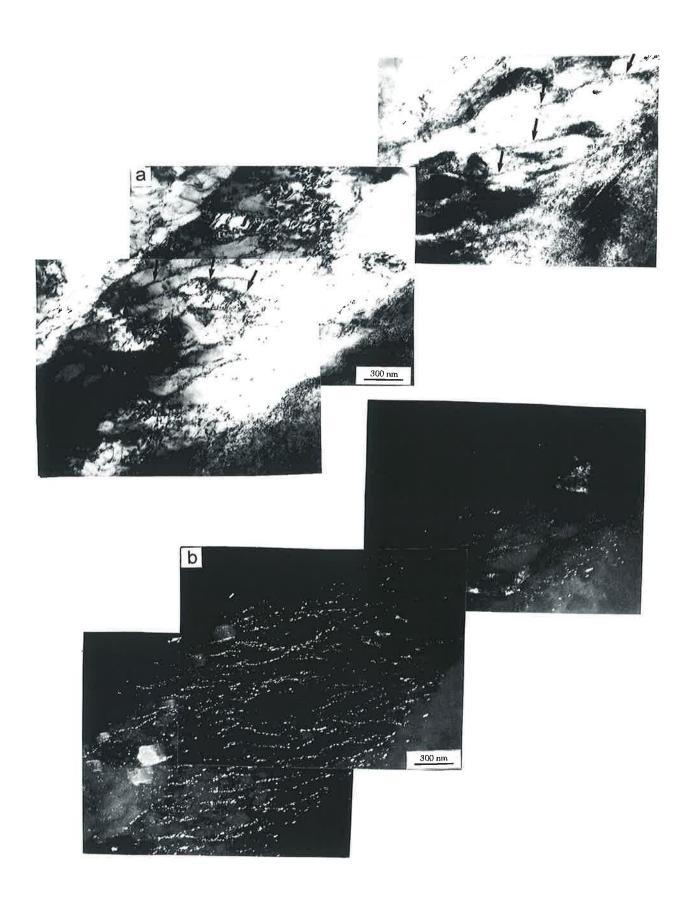


Figura 5.31: (a) Imagem de campo claro de ferrita enrugada mostrando os contornos formados nos emaranhados de discordâncias, entre as subunidades. (flechas) (b) Imagem de campo escuro formada a partir de reflexão de carboneto. Observa-se a precipitação de carbonetos nas interfaces. Reagido a 585°C por 10.020 s. Microscopia Eletrônica de Transmissão, lâmina fina.

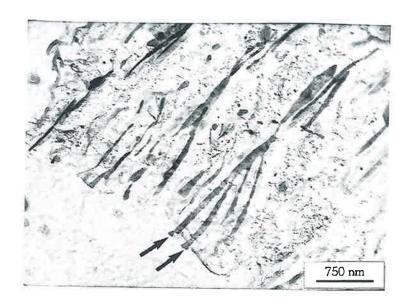


Figura 5.32: Microconstituinte eutetóide formado por fitas de cementita, que se ramificam e estão em contato com a austenita não transformada. (flechas) A ferrita contém ainda grande número de pequenas fibras, provavelmente de M₇C₃. Reagido a 585°C por 20.040 s. Microscopia Eletrônica de Transmissão, réplica.

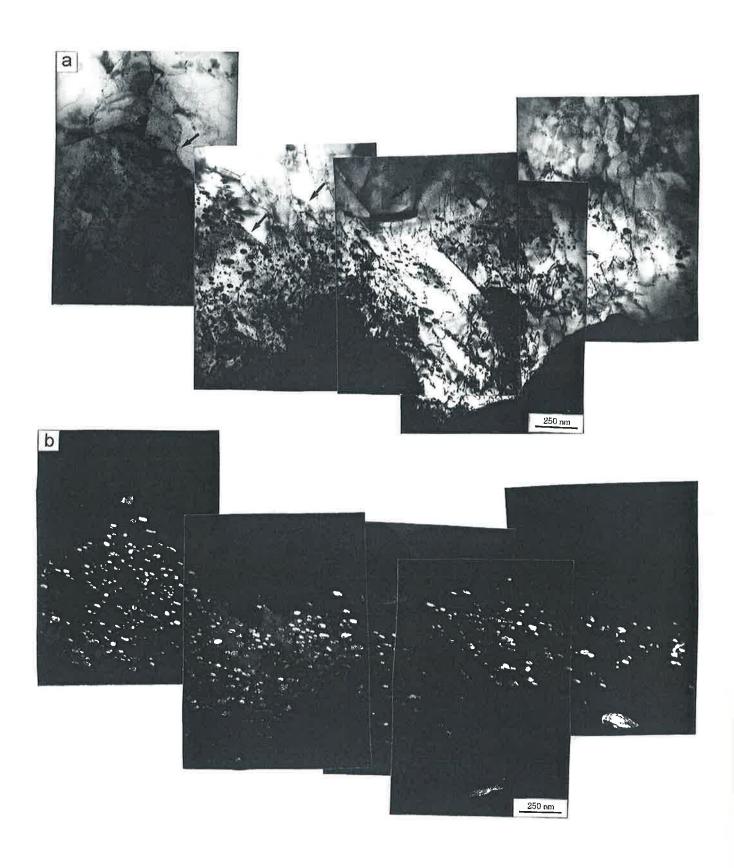


Figura 5.33: (a) Imagem de campo claro. Na parte superior pode ser vista ferrita isenta de carbonetos. Na parte inferior, detalhes da ferrita enrugada formada por subunidades separadas por contornos de discordâncias e carbonetos precipitados nas interfaces. (b) A mesma região que (a), porém com imagem de campo escuro formada pela reflexão de carboneto. Reagido a 585°C por 20.040 s. Microscopia Eletrônica de Transmissão, lâmina fina.



Figura 5.34: Microconstituinte eutetóide entre duas plaquetas de ferrita, mostrando carbonetos equiaxiais e na forma de bastões curtos, aproximadamente alinhados. Reagido a 570°C por 20.040 s. Microscopia Eletrônica de Transmissão, lâmina fina.

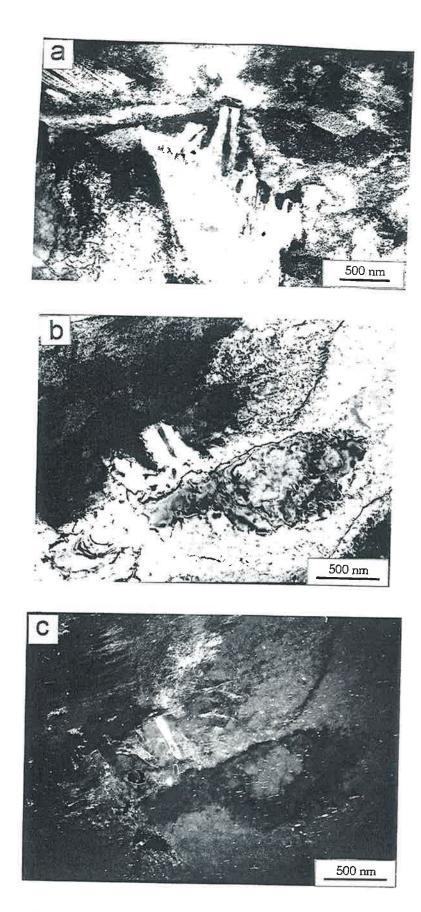


Figura 5.35: (a) Crescimento de carboneto envolto em ferrita de dois lados. (b) Mesmo tipo de crescimento de carboneto envolto em ferrita, porém em campo claro e (c) em campo escuro, utilizando uma reflexão de carboneto. Reagido a 570°C por 20.040 s. Microscopia Eletrônica de Transmissão, lâmina fina.

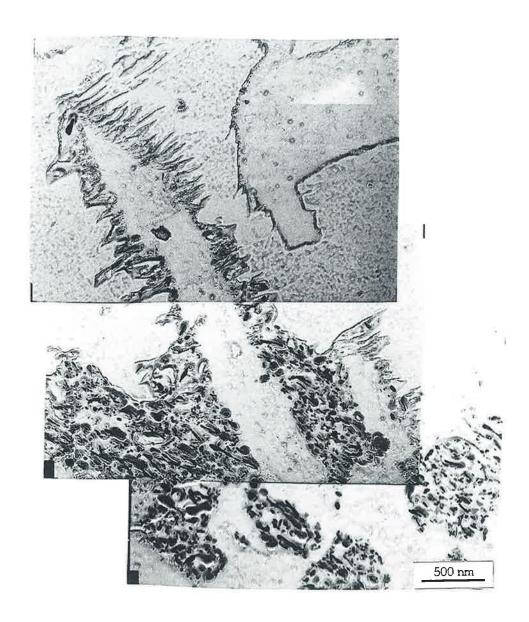


Figura 5.36: Plaqueta de ferrita mostrando o crescimento de plaquetas laterais ("side plates") associadas à precipitação de carbonetos após a stasis. Reagido a 555°C por 10.200 s. Microscopia Eletrônica de Transmissão, réplica.

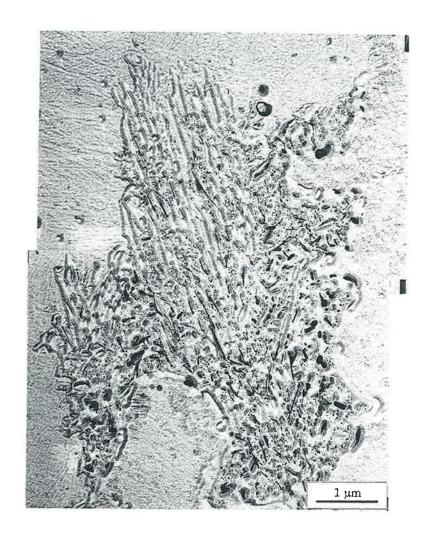


Figura 5.37: Agregado de ferrita + carbonetos com espículas de ferrita na interface com a austenita. Reagido a 570°C por 9.600 s. Microscopia Eletrônica de Transmissão, réplica.

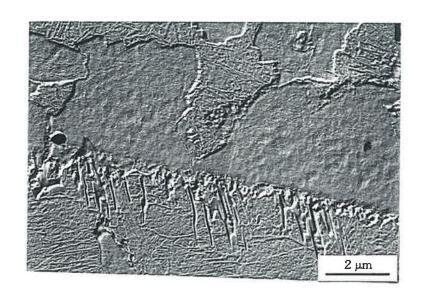


Figura 5.38: Antigo contorno de grão de austenita com ferrita sem carbonetos em um lado e espículas de ferrita com carbonetos do outro. Reagido a 570°C por 1.020 s. Microscopia Eletrônica de Transmissão, réplica.

5.3 Sumário dos resultados obtidos

5.3.1 Cinética global da transformação

- 1. Observou-se uma baía com T_B aproximadamente a 585°C.
- 2. Acima da baía as curvas da fração transformada versus tempo são sigmoidais.
- 3. Abaixo da baía a transformação é muito rápida até uma certa fração volumétrica, dependente da temperatura em que a transformação se interrompe, voltando a ocorrer crescimento apenas após um platô de estase da transformação. A fração volumétrica correspondente ao fim da transformação rápida e início da estase é pequena em temperaturas elevadas perto da baía e cresce com o superesfriamento até cerca de 90% a 525°C.

5.3.2 Descrição morfológica da transformação

a) Reação na temperatura do cotovelo da curva TTT

Na temperatura do cotovelo da curva TTT a 700°C a transformação se dá inicialmente pelo crescimento de ferrita de Widmanstätten e depois de eutetóide perlítico. A observação por MET mostra que as plaquetas de Widmanstätten são compostas de um mosaico de subgrãos separados por contornos de baixo ângulo, o que explica a aparência "quebrada" (degenerescência do tipo A de Aaronson).

A perlita observada por MET revela a presença simultânea de carbonetos equiaxiais na interface com as plaquetas de ferrita, lamelas, fitas e fibras de cementita e de M_7C_3 .

b) Reação abaixo do cotovelo da curva TTT

Logo abaixo do cotovelo da curva TTT, a 675° e 650°C, praticamente desaparecem as estruturas de Widmanstätten, restando alotriomorfos de ferrita que cobrem todos os contornos de grão e que rapidamente passam a crescer como microconstituinte cinza que chamamos de ferrita enrugada seguindo Purdy e Hultgren. Com tempos maiores aparecem regiões microconstituinte eutetóide granular em que se distingue carbonetos equiaxiais ou bastonetes curtos em matriz ferrítica. A observação por MET mostra ferrita limpa, carbonetos equiaxiais em contorno e eutetóides em que coexistem fitas. bastonetes e fibras de carbonetos. A interface entre o eutetóide e a austenita é rasgada, irregular, sempre com carbonetos em contato com a austenita, às vezes em avanço em relação à interface.

c) Reação próxima da baía entre 610° e 585°C

Pouco acima da baía volta a precipitação de estruturas de Widmanstätten, mas, nestas temperaturas, muito fragmentadas, degeneradas, com interface rendilhadas e sem planos de hábito retos. A ferrita nuclea e cresce também em contornos de macla que ficam recobertos. A transformação prossegue pela precipitação de ferrita enrugada, facilmente atacável ou regiões do que Hultgren chamava de ferrita esfumaçada (*smoky ferrite*). Finalmente precipita microconstituinte escuro, nodular, mas com interfaces "rasgada", presumivelmente eutetóide.

Com MET pode-se ver que tanto a ferrita enrugada como a esfumaçada contém fileiras de carbonetos alinhados. Outras regiões contém fibras finas de carbonetos, carbonetos equiaxiais e fitas de cementita ramificadas.

d) Abaixo da baía

Reação antes da estase

Observa-se que até o início da estase ocorre a precipitação de ferrita sem carbonetos ferrita de crescimento rápido (rapid growth ferrite). Sua principal característica é ser formada de plaquetas poligonais nucleadas umas sobre as outras (nucleação simpática) produzindo estruturas com interface rendilhadas e complexas no microscópico ótico, mas revelando facetas planas na escala da microscopia eletrônica. Logo abaixo da baía a 570°C é mais fragmentada. A 555° e 525°C começa a retomar uma certa organização alongada, recuperando a estrutura de Widmanstätten.

Reação após o fim da estase

Durante a estase cessa o crescimento macroscópico mas começa a precipitação de carbonetos nas interfaces. Após a estase o crescimento lento se dá por diversos mecanismos. Dois deles, a precipitação em contornos entre fases (ou precipitação na interface) de um lado e a formação de plaquetas laterais contendo carbonetos entre elas, seja por instabilidade da interface, seja por nucleação simpática, produzem a mesma microestrutura final: carbonetos alinhados entre camadas (subunidades ou subgrãos) de ferrita. A ferrita que se forma com carbonetos sempre apresenta grande quantidade de discordâncias quando analisada por MET.

Em outras regiões como em contorno de grão do lado em que não se desenvolveram alotriomorfos, ou a partir de carbonetos equiaxiais que decoram um contorno estacionário de ferrita, desenvolvem-se carbonetos fibrosos ou bastonetes curtos de carbonetos ou fitas ramificadas de cementita que crescem junto com a ferrita formando nódulos com interfaces rasgadas, irregulares, como a estrutura arborescente de Jolivet. No início desta precipitação observase a presença de bastonetes de carbonetos isolados revestidos por ferrita de todos os lados, crescendo como uma "perlita monolamelar".

No final da transformação as poças de austenita retida transformam-se em eutetóide não lamelar com carbonetos grosseiros, equiaxiais ou bastonetes curtos, distribuídos aleatoriamente. Este microconstituinte que fica preto no microscópio ótico é análogo à bainita nodular descrita por Reynolds para o Fe-C-Mo.

e) Os tipos de agregados de ferrita mais carbonetos que precipitam perto da baía

Em temperaturas pouco acima da baía e abaixo desta, pode-se caracterizar quatro tipos principais de agregados de ferrita mais carboneto formando-se:

- i os primeiros carbonetos a aparecerem, em todas as temperaturas, são partículas equiaxiais de cementita, nucleadas em contornos de grão γ/γ do lado em que a ferrita não cresceu e em contornos α/γ estacionários;
- ii em temperaturas abaixo da baía, observa-se a precipitação de pequenos carbonetos equiaxiais decorando a subestrutura de discordâncias e as interfaces α/α entre as subunidades;

- iii tanto acima como abaixo da baía, observa-se o crescimento de agregados de ferrita mais carbonetos nucleados na interface entre a austenita e a ferrita pro-eutetoide (sem carbonetos); abaixo da baía esta precipitação marca o fim da estase. Estes agregados de ferrita mais carbonetos aparecem com três morfologias distintas, sugerindo diferentes mecanismos de crescimento:
 - -a primeira morfologia caracteriza-se pelos carbonetos equiaxiais alinhados, que correspondem carbonetos precipitados em patamares imóveis de degraus de crescimento, os clássicos *interface carbides*;
 - -a segunda morfologia corresponde a bastões de carbonetos nucleados em uma interface α/γ, crescendo em contato com a austenita e ladeados por ferrita, como descrito anteriormente. Este agregado de ferrita mais carboneto pouco a pouco ocupa os espaços entre as subunidades de ferrita. A observação por réplica começa a mostrar algumas fibras finas misturadas a este produto. O agregado de ferrita mais carbonetos entre as subunidades é bem mais fino do que o nucleado em contornos de grão de austenita;
 - -a terceira morfologia encontrada refere-se a fibras muito finas e paralelas de M_7C_3 formando uma espécie de perlita fibrosa, semelhante à descrita em Fe-C-Mo e em ligas mais ricas em Cr (Pinedo and Goldenstein, 1991)
- iv nas últimas regiões a se transformarem, em temperaturas abaixo da baía, crescem agregados de carbonetos grosseiros, equiaxiais, misturado com fibras curtas, que aparecem como nódulos escuros na observação por M.O.

6 DISCUSSÃO

6.1 A cinética global da transformação

A cinética global da transformação confirmou os resultados da literatura, de que o Cr apresenta efeitos análogos aos do Mo. A curva TTT encontrada pode ser comparada com as curvas obtidas por Lyman e Troiano para aços semelhantes (figura 2.6). A temperatura da baía encontrada está entre 585°C e 600°C; as curvas de fração transformada versus tempo para os tratamentos isotérmicos de decomposição da austenita acima da baía são curvas sigmoidais enquanto para temperaturas abaixo da baía apareceram manifestações da transformação interrompida: transformação para ferrita de crescimento rápido até uma dada fração volumétrica que depende da temperatura, seguida de uma interrupção da cinética global da transformação por um período e finalmente retomada da transformação com velocidades ordens de grandeza mais lenta. As frações máximas de ferrita de crescimento rápido transformadas antes da estase aumentam com a diminuição da temperatura, até o desaparecimento do fenômeno em temperaturas mais baixas. A temperatura T_B da baía, 585°C, é bem menor do que a temperatura T₀ calculada por Enomoto e Tsubakino (Enomoto and Tsubakino, 1991), com base em modelos termodinâmicos, que é de 740°C.

A decisão de não considerar a existência de estase na curva de cinética global a 585°C, como havia sido feito em publicação anterior, tem uma justificativa microestrutural: embora a fração volumétrica aparente (medida) fosse a mesma em três pontos sucessivos da curva (10.020s, 6300s e 4020s),

as microestruturas eram bem diferentes. A 585°C, com 1020s já se iniciava a precipitação de carbonetos junto à ferrita, como se vê na figura 5.12a. Nas temperaturas de 570°C, 555°C e 525°C pelo contrário, não foi detectada precipitação de carbonetos antes do fim da estase, que durou, pelo menos, quatro pontos da curva logarítmica. Com 4020s, embora já houvesse começado a precipitação de carbonetos, a estrutura degenerada tinha ainda uma extrema complexidade, levando a contagem a incluir como ferrita as pequenas ilhas de austenita retida entre as subunidades que apresentavam dimensões próximas ao limite de definição, mesmo realizando a contagem com aumento de 1600X. Com o avanço da transformação e a precipitação de ferrita mais carbonetos, a estrutura fica mais compacta e esta austenita retida praticamente desaparece mas a fração volumétrica permanece constante, provavelmente devido à incerteza da medida da fração. Com 6300s e 10.020s a estrutura muda, ficando mais compacta pela precipitação de agregado de ferrita mais carbonetos.

Os resultados cinéticos deste trabalho permitem verificar a explicação dada por Zener (Zener, 1946) para a estase, defendida por Bhadeshia⁶, de que o crescimento rápido corresponderia a uma reação por cisalhamento com características martensíticas e seria interrompida quando a concentração de carbono da austenita atingisse a concentração T_o na temperatura de tratamento.

Para isto os resultados devem ser comparados com as frações volumétricas de ferrita correspondentes a uma austenita com a composição da linha T₀ na temperatura de reação isotérmica que chamaremos de f_t, calculadas por um modelo termodinâmico confiável. Supondo ainda que a transformação

se dê por um mecanismo envolvendo cisalhamento, é preciso incorporar à linha T_0 a energia de deformação necessária para a movimentação martensítica da interface da ferrita, seguindo a proposta de Zener para derivação de Ms a partir de T_0 . Cálculo análogo pode ser feito em relação à fração de ferrita correspondente a regra da alavanca aplicada à linha $\gamma/(\alpha+\gamma)$ do diagrama de para-equilíbrio (sem partição) extrapolado para cada temperatura, que chamaremos f_p .

Os valores de f_p e f_t para a liga Fe-0,13%C e 2,99% Cr foram calculados por Enomoto e Tsubakino (Enomoto and Tsubakino, 1991) e por Enomoto (Enomoto and Tsubakino, 1991) com base na expressão para a energia livre do ferro proposta por Agren J. (Agren, 1979). Se fossem calculados com base nos dados termodinamicos sugeridos por Kaufman (Kaufman, Clougherty et al., 1963), seriam cerca de 200 a 300 J/mol menores.

Os resultados destes cálculos, bem como os valores experimentais da fração de ferrita na estase obtidos neste trabalho, estão nas figuras 6.1a e 6.1b.

As figuras consideram os cálculos de Enomoto incorporando energias de deformação de 0, 300, 600 e 900 J/mol. Só para comparação, Hillert (Hillert, 1994)calcula que a linha Ms corresponda a um potencial de 1500 a 2000 J/mol em relação ao T₀.

Em ambas as figuras retirou-se o valor correspondente a 585°C e introduziu-se o valor correspondente a 570°C, não utilizado na figura original do artigo de Enomoto.

⁶Por ocasião de dois encontros em 1988 no International Bainite Conference em Chicago e no Darwin College em Cambridge em 1991

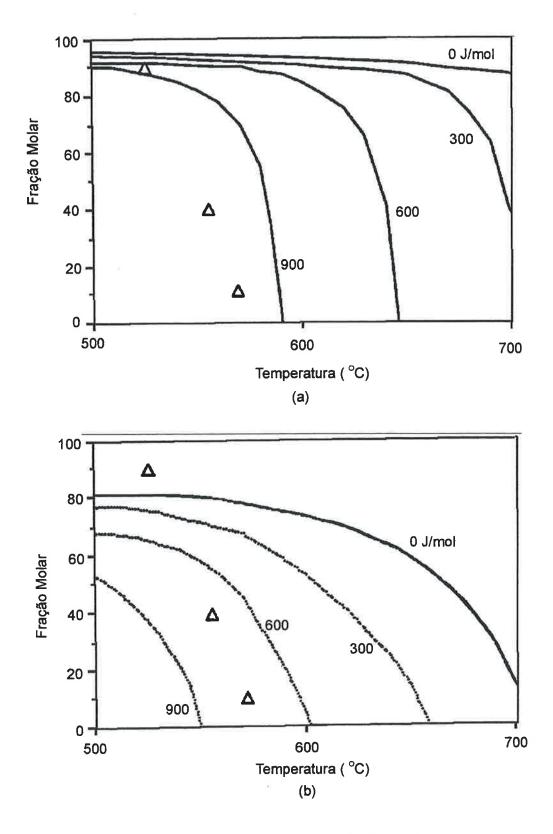


Figura 6.1: Comparação da fração de ferrita formada na estase da transformação e as frações calculadas de ferrita: (a) f_p, fração de paraequilíbrio metaestável e (b) f_t, fração de ferrita em equilíbrio com austenita de composição T_o (Enomoto, M., 1994).

Observa-se que os valores experimentais correspondem a uma energia de deformação entre 600 e 900 J/mol para 570°C e 555°C, mas acima da To sem deformação para 525°C. Com relação a fração de para-equilíbrio ocorre o mesmo, só que para energias de deformação maiores que 900 J/mol.

No entanto a 525°C continua a precipitar ferrita sem carboneto antes da estase (não precipita ainda bainita inferior). Este resultado indica que não há correlação entre o f_p, f_t e a fração na estase. Resultados semelhantes foram encontrados por Enomoto (Enomoto, 1994) para uma liga Fe-0,064%C-1,8%Mo, estudada experimentalmente por Reynolds.

Existe um outro argumento contra a hipótese de Zener: a estase da transformação não acontece em vários sistemas de ligas e mesmo em ligas diluídas Fe-Cr-C e Fe-Mo-C; portanto, mesmo que a energia de deformação tenha um papel importante na transformação da ferrita abaixo da baía, ela não deve ser a responsável pela estase. Efeitos dos elementos de liga, como retardamento da precipitação de carbonetos nas interfaces ferrita/austenita e /ou um possível efeito de arraste do soluto são mais provavelmente os responsáveis pelo fenômeno.

6.2 Caracterização microestrutural dos produtos de transformação

6.2.1 A comparação com as ligas Fe-C-Mo

As observações microestruturais deste trabalho em alguns aspectos são semelhantes aos resultados descritos por Boswell et al (Boswell, Kinsman et al., 1986) e por Tsubakino e Aaronson (Tsubakino and Aaronson, 1987)para ligas Fe-C-Mo. A supressão da estrutura de Widmanstätten, a ausência de

plaquetas laterais e intragranulares abaixo do cotovelo da curva TTT acompanhada da precipitação em contornos de macla, a volta das plaquetas laterais e intergranulares de forma degenerada e fragmentada abaixo da baia e a gradual recuperação da estrutura de Widmanstätten para temperaturas sucessivamente mais baixas, são características comuns aos dois sistemas.

Este resultado pode ser tomado como uma confirmação para o sistema Fe-Cr-C da explicação de Reynolds para o crescimento rápido de ferrita seguido de estase da transformação, como descrito na Introdução: resumidamente, é um modo de transformação para ferrita em que, ao invés do crescimento de uma plaqueta se dar pela migração de uma interface α/γ individual, a ferrita nucleia, cresce até acumular soluto substitucional na interface e para (estase do crescimento). Para continuar a transformação, nova nucleação sobre a interface é necessária. O ciclo é repetido até que os campos de difusão de carbono à frente da plaqueta se sobreponham e impeçam novas nucleações de ferrita (estase da transformação). A transformação só recomeça após a precipitação de carbonetos.

As diferenças mais marcantes com o Fe-C-Mo estão na morfologia dos carbonetos. Neste trabalho, observou-se a precipitação de fibras de M_7C_3 em todas as temperaturas, acima e abaixo da baia, associado a fitas e lamelas de cementitas, a carbonetos equiaxiais em interfaces α/α . Encontrou-se também fileiras de carbonetos de precipitação em contorno entre fases e bastonetes de carboneto isolados revestidos com ferrita.

O Mo, nos teores em que forma uma baía pronunciada, inibe a precipitação de cementita que só passa a se formar em temperaturas muito abaixo da baía. O Cr por sua vez, não impediu a formação de M₃C em

nenhuma temperatura e apresentou com frequência nucleação simpática de carbonetos sobre carbonetos ou *in situ* de uma fase carboneto sobre a outra.

Acima da baía Tsubakino observou principalmente estruturas de carbonetos fibrosos (Mo₂C) e precipitação em contornos entre fases. Com tempos prolongados ele observou ripas de Mo₂C no interior da ferrita (semelhante a estrutura de revenido da martensita de Fe-C-Mo) e M₆C grosseiro em antigos contornos de austenita. No entanto, abaixo da baia ele não observou mais a presença de fibras, apenas ripas espaçadas de Mo₂C, associadas as facetas planas de ferrita e aos degraus altos (>150nm) encontrados nestas facetas.. Esta diferença deve estar relacionada à característica do Mo de ser um formador de carbonetos mais forte do que o Cr.

Esta diferença é encontrada na literatura de revenido de aços : o trabalho clássico de revenido de aços ligados de Kehsin Kuo (Kuo, 1956) explica a ausência de endurecimento secundário em ligas Fe-Cr-C pela propensão dos carbonetos ricos em Cr de nuclearem *in situ*, em cascata $(M_3C\longrightarrow M_7C_3\longrightarrow M_{23}C_6)$.

6.2.2 Caracterização da natureza dos carbonetos precipitados

Não foi realizado um estudo aprofundado da estrutura dos carbonetos precipitados, que exigiria a indexação de figuras de difração de elétrons em áreas selecionadas (SAED). As figuras de difração obtidas das réplicas com extração, frequentemente produziam múltiplos pontos provenientes de carbonetos muito finos em diferentes orientações e frequentemente de misturas de M₃C e M₇C₃.

Nas amostras correspondentes a tratamentos longos ou contendo fibras alongadas aparece sistematicamente uma figura de difração formada por

segmentos de linha (*streaks*). Beech e Warrington (Beech and Warrington, 1966) e mostraram que o carboneto M₇C₃ quando precipitado em aços e ferros fundidos apresenta longos *streaks* (linhas contínuas ao invés de pontos na SAED) na figura de difração. Estes *streaks* resultam de uma estrutura contendo falha nos planos perpendiculares ao plano basal com uma periodicidade igual a metade da célula unitária (Morniroli, Bauer-Grosse et al., 1983). Esta característica permitiu distinguir figuras de difração de M₃C (que não apresentam *streaks*) do M₇C₃.

A literatura sobre o M_7C_3 , infelizmente, só foi localizada a posteriori, fazendo com que se perdessem oportunidades de se identificar positivamente as espécies de carboneto, durante as sessões de MET. Em alguns poucos casos ficou um registro da figura de difração (nos casos em que foi utilizado campo escuro).

6.2.3 A ferrita enrugada

A comparação dos resultados do presente trabalho com a descrição da ferrita enrugada em Fe-Mo-C feita por Purdy (Purdy, Brown et al., 1983) também mostra diferenças: no presente trabalho observou-se a formação de ferrita enrugada em contornos de macla, bem como em alguns casos, dos dois lados de contornos de grão, como se vê na figura 5.12b, entre outras. Purdy observou que a ferrita nucleada em contornos de macla é limpa (de carbonetos) dos dois lados ao passo que a ferrita nucleada em contorno de grão é enrugada de um lado e limpa de outro. Partindo da hipótese do C.S.Smith sobre a nucleação em contornos ele conclui que a ferrita é limpa do lado que tem relações de orientação de Kurdjumov-Sachs (K-S) no caso da nucleação em contorno de macla é possível ter esta relação dos dois lados.

Se a observação de Purdy estiver valendo também para Fe-Cr-C, a ferrita enrugada, nesta liga, deveria apresentar contornos de grande ângulo (contornos de grão) com a ferrita sem carbonetos precipitados inicialmente nas maclas. Vimos nas micrografías de MET de lâminas finas (figuras 5.31 e 5.33) que estes contornos em geral são de baixo ângulo, formados por discordâncias. Uma explicação alternativa é que quando ocorre a estase do crescimento (*growth stasis*) em um grão de ferrita, devido ao efeito de elementos de liga em contornos, a ferrita limpa pára de crescer. Na retomada do crescimento depois da estase e abaixo da baía a ferrita enrugada cresce com a presença das plaquetas laterais (*shoots* e *spikes*) e com interface rasgada (*ragged*) como na estrutura arborescente. Acima da baía o processo seria semelhante, sem chegar a ocorrer estase da transformação.

Na verdade, Purdy faz outra afirmação interessante na discussão de seu trabalho, descrevendo a observação com estágio quente em MET de alta voltagem: ele observou que se formam alotriomorfos de ferrita com muitos tipos diferentes de R.O. α/γ , não só K-S, sugerindo que existe uma rica complexidade no diagrama polar de energias de interface (γ -plot) α/γ , com muitas cúspides. Em particular ele registrou a presença de cristais de α com relação cubo/cubo $(001)_{cco}//(001)_{cfc}$.

6.2.4 As estruturas arborescentes

Um resultado publicado em abril de 1999 permite desenvolver uma outra explicação para a estrutura arborescente.

Shtansky et al (Shtansky, Nakai et al., 1999) determinaram as relações de orientação (R.O.) entre os reticulados de lamelas de M₇C₃ e de ferrita em

perlita de Fe0.96%- C8,24%Cr. Determinaram a presença de dois tipos de orientação aproximadamente equivalentes, uma nova relação que provavelmente virá a ser chamada Shtansky-Ohmory e a já conhecida relação de Andrews-Dyson. Eles demonstraram que, se a ferrita tiver relação de Kurdjumov-Sachs com a austenita à frente da interface, aplicando qualquer uma das duas relações de orientação determinadas por eles para o carboneto, o M_7C_3 automaticamente fica com uma relação de orientação análoga à relação de Pitsch com a austenita. Isto significa que é possível as três fases serem parcialmente coerentes entre si. Para que uma perlita deste tipo exista é necessário que o seu crescimento se dê pelo mecanismo proposto por Hackney e Shiflet, o que precisa ser comprovado para a perlita de α + M_7C_3 .

Independentemente de suas implicações para o caso da perlita, este resultado pode explicar as morfologias encontradas na precipitação de ferrita com carbonetos nas interfaces imóveis da ferrita, após a estase.

Se as interfaces de ferrita pararam de crescer devido a um efeito de arraste de soluto, a precipitação de carbonetos nestas interfaces imóveis pode eliminar estas barreiras para o crescimento, permitindo a formação das plaquetas laterais, os *shoots* ou *spikes*, como instabilidades da interface da ferrita ou mais provavelmente como novos cristais nucleados simpaticamente.

A precipitação de carbonetos M_7C_3 nas interfaces imóveis α/γ drena o Cr nelas segregado, graças à difusão ao longo da interface e diminui a concentração de C na austenita à frente da interface, além de criar pontos triplos onde a nucleação de degraus de crescimento ou de novos cristais de ferrita é facilitada. A anisotropia da mobilidade da interface α/γ pode então se manifestar localmente, levando à formação de plaquetas laterais. A

possibilidade das três fases apresentarem R.Os entre si, que garantam a existência de interfaces semicoerentes, é o que permite o crescimento de carbonetos alongados ou fibras simultaneamente com a ferrita, como observado por MET.

Um aspecto microestrutural original, descrito pela primeira vez neste trabalho, são os bastonetes de carbonetos envoltos em ferrita, como uma colônia de perlita com uma só lamela, que se formam a partir de interfaces imóveis $\alpha l \gamma$, como os da figura 35 e figura 15 de (Goldenstein and Aaronson, 1990).

Kaya e Edmonds, em trabalho publicado em dezembro de 1998, estudando a decomposição isotérmica da austenita de Fe0,4%C-3,5%Cr observaram a formação de microconstituinte macroscopicamente acicular (em forma de plaquetas), escuro sob ataque (Kaya and Edmonds, 1998). Este microconstituinte, observado por MET, revelou-se formado pela sucessiva nucleação de subunidades formadas por um cristal de ferrita e um de carboneto, ambos mantendo uma R.O. predominante com a austenita em que se formam. Eles propõem que estas estruturas se desenvolvem como resultado do crescimento acoplado orientado de segmentos de ferrita e carbonetos. Kaya e Edmonds citam como uma das referências que encontraram resultados semelhantes, este trabalho. Ele descreve as subunidades como uma espinha central de carboneto, que pode ser M₃C ou M₇C₃, envolto em uma bainha de ferrita. A forma macroscópica seria resultante da dominação de uma variante cristalográfica específica, acoplada à dificuldade da fase carboneto de se ramificar.

Na verdade, este mecanismo proposto não é novo, corresponde à bainita inversa observada por Hillert (Hillert, 1957), Kinsman (Kinsman and Aaronson, 1967) em aços hipereutetóides, em que o plano de hábito é determinado pela cementita ao contrário da bainita superior normal em que o plano de hábito é determinado pela ferrita. Kaya e Edmonds propõem o conceito de "crescimento acoplado orientado" (oriented coupled growth) para explicar tanto as interfaces rasgadas dos nódulos de perlita arborescente como a morfologia acicular do agregado de ferrita e carboneto (como na figura. 5.7h).

Este tipo de agregado eutetóide em ligas Fe-Cr-C explica os resultados obtidos por G.R. Srinivasan e C.M.Wayman (Srinivasan and Wayman, 1968) que, ao estudarem a bainita em Fe-7,9%Cr-1,1%C, encontraram uma estrutura formada por um carboneto não identificado precipitado em estrias paralelas ao plano de habito da ferrita. Depois de tentarem aplicar o ferramental de analise cristalográfica usado na interpretação de transformações martensiticas (teoria fenomenológica) para descrever os planos de hábito da ferrita, concluiram que o mecanismo de transformação não pode ser o mesmo da martensita na mesma liga, nem corresponde a martensitas de composições com menos carbono e "portanto o trabalho não apoia o ponto de vista que a bainita é uma martensita auto-temperada da mesma liga". Curiosamente, este artigo é citado, com frequência, por Bhadeshia e co-autores como evidência do caráter martensitico da transformação bainitica.

É possível propor uma explicação mais abrangente para os diferentes tipos de estruturas arborescentes propondo uma extensão para a teoria de Lee et al (Lee, Spanos et al., 1988) para a morfologia externa de microconstituintes eutetóides.

Em seu modelo as fases α majoritária e β minoritária crescem pela decomposição de γ respectivamente com as velocidades G_{α} e G_{β} . Quando $G_{\alpha} > G_{\beta}$ a fase α isola a fase β da frente de crescimento e torna-se necessário a renucleação de β na interface α/γ , com uma taxa de nucleação α/γ J* β . Quando se assume a generalidade dos resultados de Hackney e Shiflet de que a ferrita e a cementita da perlita em Fe-C-Mn crescem pela propagação de degraus de crescimento compartilhados, então $G_{\alpha} = h_{\alpha}/\lambda_{\alpha}$ e $G_{\beta} = h_{\beta}/\lambda_{\beta}$, onde h e λ são respectivamente a altura dos degraus e a distancia média entre degraus. A aplicação do modelo à bainita leva a conclusão de que a forma externa usualmente observada da bainita deriva da morfologia dos cristais proeutetóides que servem de "substrato" para a outra fase. A morfologia nodular seria a verdadeira ou intrínseca forma externa da bainita.

Pode-se explicar a estrutura arborescente e também os bastonetes de carboneto envoltos em ferrita, estendendo o modelo de Lee para o caso em que o carboneto cresce mais rápido do que a ferrita: com G_{α} / G_{β} < 1 , a fase em avanço passa a ser a fase com menor fração volumétrica (carboneto no caso) dando origem as interfaces como as encontradas no sistema Fe-Cr-C. A figura 6.2, adaptada da figura 1 do artigo de Lee, mostra como se obtém estruturas semelhantes às encontradas neste trabalho neste caso.

Para que o carboneto cresça mais rápido do que a ferrita é necessário haver algum mecanismo agindo contra seu crescimento, o que mais uma vez vem apoiar a hipótese do efeito de arraste de soluto - EAS.

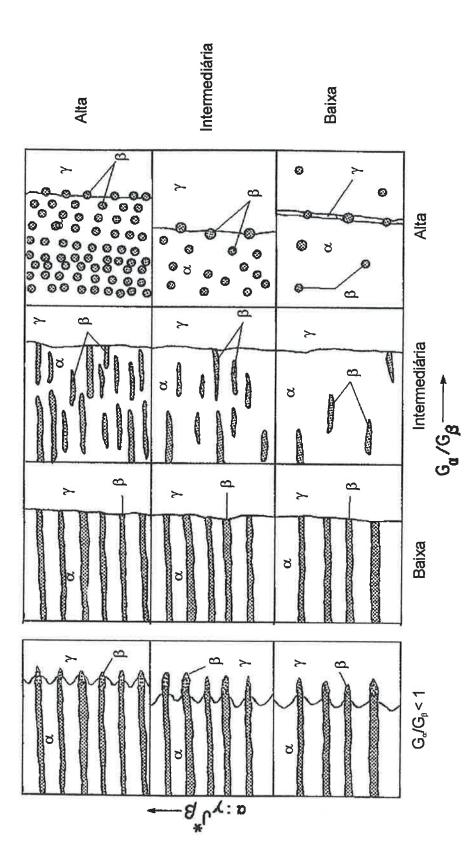


Figura 6.2: Variação da microestrutura eutetóide com G_{α}/G_{β} e $_{\alpha,\gamma}J^{*}_{\beta}.$

6.2.5 Transformação por difusão ou por cisalhamento

Os resultados deste trabalho, de modo geral, não necessitam da hipótese de transformação por cisalhamento para serem explicados. Os dados de cinética, comparados com as simulações de Enomoto (Enomoto, 1994) e Enomoto e Tsubakino (Enomoto and Tsubakino, 1991) funcionaram como contra exemplo em relação a hipótese de Zener para a estase.

A observação por MET da ferrita de crescimento rápido (isenta de carboneto) mostrou que esta tem uma densidade de discordâncias muito menor do que o agregado de ferrita mais carbonetos que se forma após a estase. No entanto, para Bhadeshia⁷, bainita é apenas a ferrita de crescimento rápido antes da estase; o produto que se forma após a estase é perlita ou perlita degenerada e o fim da estase corresponde a intersecção da curva em C da perlita com a temperatura de tratamento isotérmico. Por este raciocínio esperarse-ia encontrar uma maior densidade de discordâncias na ferrita formada inicialmente durante o crescimento rápido. A observação de lâminas finas porém é muito clara ao diferenciar a martensita da ferrita formada inicialmente.

Bhadeshia, em trabalho de 1981, descreveu uma liga Fe- 0,3%C-4,08%Cr, tratada isotermicamente a 471°C, cuja estrutura contém carbonetos alinhados em forma de pequenos bastonetes e instabilidades laterais do tipo shoots. Ele interpretou este resultado (semelhante ao deste trabalho), como sendo bainita inferior (embora 471° C seja a temperatura mais alta por ele estudada e a baixa fração volumétrica transformada antes da estase indique ser esta uma temperatura bem próxima à baía). Para Bhadeshia (Bhadeshia, 1981) esta estrutura é "bainita inferior cuja interface original com a austenita

Discussão pessoal sobre os resultados deste trabalho no Darwin College, Cambridge, 1991

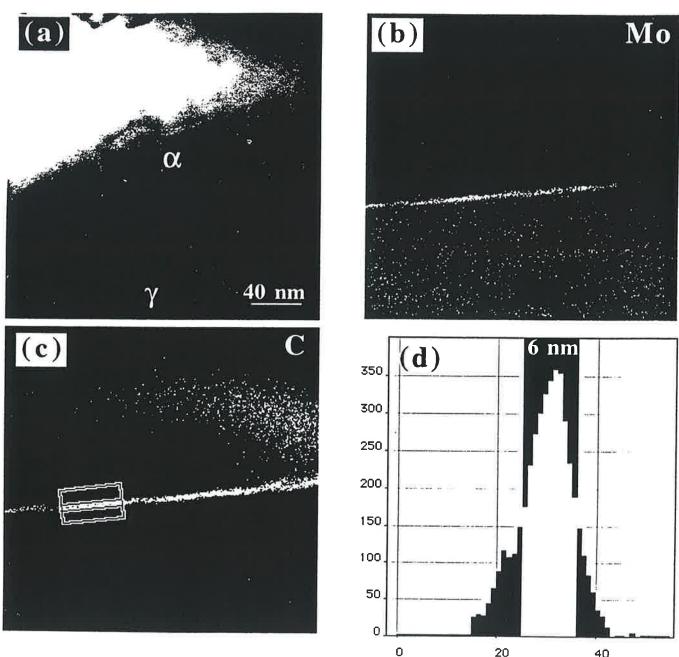
degenerou em perturbações" (figura.2a do trabalho, reproduzida também no livro *Bainite in steels* (Bhadeshia and Christian, 1990) na pag. 97 figura. 4.5. Estas perturbações aciculares tem exatamente a mesma orientação cristalográfica da bainita original e a mesma composição química. No entanto, as perturbações demoraram 43 dias para se formarem e a bainita original completou sua transformação em 100 segundos (início da estase). Bhadeshia não apresenta evidências de que o produto da transformação rápida já continha carbonetos ou fosse "bainita inferior" (a cinética foi acompanhada por dilatometria, não metalograficamente). O mais provável é supor, com base nas observações deste trabalho, que o produto da transformação rápida seja ferrita sem carboneto e que a precipitação dos bastonetes de carboneto após longos períodos é que permitiu o desenvolvimento das perturbações ou plaquetas laterais.

Para confirmar experimentalmente a hipótese de que os fenômenos relacionados à formação de baía e à transformação incompleta em aços ligados são causados por um efeito de arraste de soluto, seria necessário conseguir medir a segregação real de elementos de liga nos contornos α/γ . Na International Conference on Solid-Solid Phase Transformation, realizada em Kioto em maio de 1999, discutiu-se pelo menos duas tentativas já bem sucedidas, ainda não publicadas, de detectar uma crista ou pico de segregação de Mo em interfaces α/γ : W. Reynolds e K.. Hondo, utilizando o microscópio de campo iônico-sonda atômica (*atom probe field ion microscope*) do National Research Institute for Metals em Tsukuba e S. Menon, utilizando um MET analítico de alta resolução equipado com FEG (*field emmision gun*) do Naval Research Laboratory em Monterey, obtiveram imagens desta segregação. Em

amostras tratadas por Reynolds. A figura 6.3 é uma reprodução do resultado obtido por Menon.

Depois da comprovação do EAS para Fe-C-Mo, o próximo passo na demonstração da generalidade do efeito seria a obtenção dos mesmos resultados para Fe-Cr-C.

INCOMPLETE TRANSFORMATION IN A Fe-C-Mo ALLOY



Fe-0.24wt%C-0.93wt%Mo, austenitized at 1473 K and isothermally reacted at 903K for 2 minutes

Elemental maps showing C and Mo segregation at ferrite: martensite interfaces

Figura 6.3 Evidência experimental da segregação de Mo em interface α/γ em uma liga Fe-C-Mo (Menon e Reynolds, comunicação pessoal)

7. CONCLUSÕES

Cinética global da transformação

- a) Observou-se uma baía bem definida, com T_B aproximadamente a 585°C.
- b) Acima da baía as curvas da fração transformada versus tempo são sigmoidais.
- c) Abaixo da baía caracterizou-se o fenômeno da transformação interrompida ou estase. A transformação é rápida até uma certa fração volumétrica, dependendo da temperatura em que a transformação se interrompe, voltando a ocorrer crescimento apenas após um platô de estase da transformação.
- d) A fração volumétrica correspondente ao fim da transformação rápida e início da estase é pequena em temperaturas elevadas perto da baía e cresce com o superesfriamento .
- e) A comparação dos valores de fração volumétrica correspondente à estase com as frações volumétricas de ferrita em equilíbrio com austenita de composição T₀ nas temperaturas de tratamento, calculadas com base em modelos termodinâmicos que incluem energia de deformação, não apresentam correlação. Conclui-se que a reação *não* se interrompe na estase devido a composição da austenita atingir T₀.
- f) A comparação dos valores de fração volumétrica correspondentes à estase com as frações volumétricas de ferrita dadas pela regra das alavancas em relação à linha $\alpha/\alpha+\gamma$ do diagrama de para-equilíbrio (sem partição), incluindo uma correção para a energia de deformação, extrapolada para as

temperaturas de tratamento isotérmico, *não* apresentou correlação. Conclui-se que a reação *não* se interrompe na estase por atingir a fração volumétrica correspondente ao equilíbrio metaestavel.

Descrição morfológica da transformação

As estruturas de Widmanstätten

- g) Na temperatura do cotovelo da curva TTT (700°C) a transformação se dá inicialmente pelo crescimento de plaquetas de ferrita de Widmanstätten com aparência "quebrada" (degenerescência tipo A). A observação por MET mostra que estas quebras correspondem a subgrãos separados por contornos de baixo ângulo.
- h) Logo abaixo do cotovelo da curva TTT, a 675º e 650ºC praticamente desaparecem plaquetas laterais e intragranulares restando apenas alotriomorfos de contornos de grão.
- i) Próximo a baía, entre 610°C e 585°C a ferrita de Widmanstätten volta a aparecer fragmentada, com interfaces rendilhadas. Nestas temperaturas precipita tambem ferrita em contornos de macla.
- j) Abaixo da baía, ocorre a precipitação de ferrita de crescimento rápido sem carbonetos formada por subunidades poligonais nucleadas uma sobre as outras (nucleação simpática). A estrutura resultante, rendilhada e complexa ao microscópio ótico, revela-se formada por facetas retas na observação por microscopia eletrônica. Este produto permanece até o fim da estase da transformação.

Ferrita enrugada

k) Na região da baía e abaixo, após o fim da estase, precipita um microconstituinte cinza, com uma textura enrugada na observação por microscopia ótica. Esta ferrita enrugada tem uma estrutura com mais discordâncias do que a ferrita formada inicialmente, carbonetos equiaxiais decorando discordâncias e carbonetos precipitados em fileiras. Algumas destas fileiras correspondem a interfaces entre subunidades, outras ao mecanismo de precipitação de carbonetos em interfaces α/γ contendo patamares imóveis de degraus de crescimento.

Agregados de ferrita e carbonetos

- l) Na região da baía e abaixo, após o fim da estase precipitam pontas de ferrita contendo bastonetes ou fibras de carboneto em seu interior crescendo a partir das interfaces α/γ . Com MET foi possível observar a precipitação de bastonetes de carboneto envolvido em ferrita, como uma colônia de perlita com uma lamela só.
- m) Na região da baía e abaixo, há presença de fibras finas e paralelas de M_7C_3 formando uma perlita fibrosa.
- n) Na temperatura do cotovelo da curva TTT a 700°C precipita-se eutetóide perlítico. Ocorre, simultaneamente, precipitação de carbonetos equiaxiais na interface com as plaquetas de ferrita, lamelas, fitas e fibras de cementita e de M₇C₃, revelada por MET.
- o) Abaixo do cotovelo da curva TTT com temperaturas de tratamento isotérmico decrescentes, a morfologia externa do microconstituinte eutetóide apresenta pontas, formas dendríticas e arborescentes e formas aciculares. A estrutura lamelar é substituida gradativamente por fitas de cementita

ramificadas, bastonetes e fibras em contato com a fase matriz. A morfologia externa do agregado de ferrita e carbonetos é frequentemente determinada pelos carbonetos que crescem a frente desta interface, envoltos em ferrita, formando uma interface rasgada irregular.

p) As interfaces irregulares e a morfologia externa do microconstituinte eutetóide podem ser explicadas, com base no modelo de Lee, supondo que a velocidade do crescimento do carboneto é maior do que a da ferrita.

O efeito de arraste de soluto e a tendência à formação de carbonetos ricos em Cr fornecem uma explicação qualitativa para os resultados cinéticos e microestruturais.

8 BIBLIOGRAFIA

Aaronson, H. I. (1962). "On the Partition of Cr between Austenite and Proeutectoid Ferrite." <u>Transactions of the Metallurgical Society of AIME.</u>: 700-701.

Aaronson, H. I. (1962). The Proeutectoid Ferrite and the Proeutectoid Cementite Reactions. <u>Decomposition of Austenite by Diffusional Processes</u>. H. I. Aaronson. NY-London, TMS-AIME/ Interscience: 387-548.

Aaronson, H. I. (1969). "The mechanism of phase transformation in crystalline solids." <u>Journal of Metals</u>: 270-281.

Aaronson, H. I. and H. A. Domian (1966). "Partition of Alloying Elements between Austenite and Proeutectoid Ferrite and Bainite." <u>Transactions of teh Metallurgical Society of AIME</u> 236: 781.

Aaronson, H. I., H. A. Domian, et al. (1966). "Thermodynamics of the Austenite - Proeutectoid Ferrite Transformation. I, Fe-C Alloys." <u>Transactions of teh Metallurgical Society of AIME</u> **236**: 753.

Aaronson, H. I., R. F. Hehemann, et al. (1972). "A Debate on the Bainite Reaction." Metallurgical Transactions 3: 1077.

Aaronson, H. I., C. Laird, et al. (1968). <u>Mechanism of Diffusional Growth of Precipitate Crystals</u>. Phase Transformation Seminar, Ohio.

Aaronson, H. I., K. C. Russel, et al. (1977). "Strain Energy Interactions, the To Concept and Sympathetic Nucleation." 11: 485-490.

Aaronson, H. I. and C. Wells (1956). "Sympathetic Nucleation of Ferrite."

<u>Transactions of The Metallurgical Society of AIME</u>: 1216-1222.

Agren, J. (1979). "?" Metallurgical Transactions 10A: 1874-.

Bee, J. V., P. R. Howell, et al. (1979). "Isothermal Transformation in iron-chromium-carbon alloys." Metallurgical Transactions A 10(7): 1207-1212.

Beech, J. and D. H. Warrington (1966). " M_7C_3 to $M_{23}C_6$ transformation in chromium containing alloys." <u>Journal of the Iron and Steel Institute</u> **204**(May): 460-468.

Bhadeshia, H. K. D. (1981). <u>Bainite: The incomplete-reaction phenomena and the approach to equilibrium</u>. International Conference on Solid -Solid phase transformations, Pittsburgh-PA, USA, TMS - AIME.

Bhadeshia, H. K. D. H. and J. W. Christian (1990). "Bainite in Steels." Metallurgical Transactions A 21A: 767.

Boswell, P. G., K. R. Kinsman, et al. (1986). <u>Ferrite Morphology and Allotriomorph Thickening Kinetics Round the Bay Region, Mainly in Fe-C-2 W/O Mo Alloys, and the Three Definitions of Bainite</u>. Mechanical Properties and Phase Transformations in Engineering Materials, New Orleans, USA.

Bradley, J. R., T. Abe, et al. (1982). Rev. Sci. Instrum. 53: 98.

Cahn, J. (1962). Acta Met 10: 789-798.

Cahn, J. W. (1962). <u>Acta Metallurgica</u> **10**: 789.

Chance, J. and N. Ridley (1981). "Chromium Partitioning during Isothermal Transformation of Eutectoid Steel." <u>Metallurgical Transactions A</u> **12A**: 1205-1213.

Coates, D. E. (1973). "Diffusional Growth Limitation and Hardenability." Metallurgical Transactions 4.

Dahmen, V. (1981). "Further discussion of orientation relationships surface reliefs and fcc-bcc transformation in steels." <u>Scripta Metallurgica</u> **15**: 465-468.

Dahmen, V. (1994). "A composition between three simple crystalographic principles of precipitate morphology." <u>Metallurgical Transaction</u> **25A**(1857-1874). Davenport, E. S. and E. C. Bain (1930). "Transformation of Austenite at Constant Subcritical Temperatures." <u>Transactions of th AIME</u>.

DeHoff, R. T. (1981). <u>Diffusion Controlled Growth in Polycomponent System</u>. International Conference on Solid->Sollid Phase Transformations, Pittsburgh - PA, USA, The Metallurgical Society of AIME.

Enomoto, M. (1987). "Computer Modeling of the Growth Kinetics of Ledged Interphase Boundaries-I. Single Step and Infinite Train of Steps." Acta Metallurgica 35(4): 935-945.

Enomoto, M. (1994). "Thermodynamics and Kinetics of the Formation of Widmanstatten Ferrite Plates in Ferrous Alloys." <u>Metalurgical and Materials</u>

<u>Transactions</u> **25A**(Sptember): 1947-1955.

Enomoto, M. and H. Tsubakino (1991). Morphology and thermodynamics of Bainitc Transformation in Ferrous and Non-Ferrous Alloys. <u>Materials</u> <u>Transactions</u>, JIM. **32**: 642-657.

Gladman, T. and J. H. Woodhead (1960). "The accuracy of point counting in metallographic investigations." <u>Journal of The Iron and Steel Institute</u>(February): 189-193.

Goldenstein, H. and H. I. Aaronson (1990). "Overall Reaction Kinetics and morphology of Austenite Decomposition between the Upper Nose and the Ms of a Hypoeutectoid Fe-C-Cr Alloy." <u>Metallurgical Transactions A</u> **21A**(June): 1465, 1477.

Habraken, L. J. and M. Economopoulos (1967). <u>Bainitic Microstructures in Low-Carbon Alloy Steels and Their Mechanical Properties</u>. Transformation and Hardenability in Steels, Michigan.

Hackney, S. A. and G. J. Shiflet (1987). "Pearlite Growth Mechanism." <u>Acta Metallurgica</u> **35**(5): 1019-1028.

Hackney, S. A. and G. J. Shiflet (1987). "The Pearlite-Austenite Growth Interface in an Fe - 0.8 wt% C - 12 wt% Mn." Acta Metallurgica 35(5): 1007-1017.

Hagel, W. C. and J. W. Cahn (1960). Theory of the Pearlite Reaction. <u>The Decomposition of Austenite by Diffusional Process</u>, ASM: 131-192.

Heheman, R. F. (1968). <u>The Bainite Transformation</u>. Phase Transformation Seminar, Ohio, ASM.

Heheman, R. F. and Troiano (1954). "?" <u>Transaction of the AIME</u> **200**: 1272-1280.

Hillert (1957). Jerkontorets Anncler 141: 757.

Hillert, M. (1962). The formation of pearlite. <u>Decomposistion of Austenite by</u>

<u>Diffusional Processes</u>. H. I. Aaronson. N.Y/London, TMS-AIME: 197-247.

Hillert, M. (1994). "Diffusion in Growth of Bainite." <u>Metallurgical and Materials</u>

<u>Transaction</u> **25A**: 1957-1966.

Hillert, M. and J. Agren (1988). Diffusional Transformations Under Local Equilibrium in Fe-C-M Systems. <u>Advances in Phase Transitions</u>. J. D. Emburs & G.R. Purdy . Stockholm, Pergamom Press: 1-35.

Hillert, M. and B. Uhrenius (1972). "Eutectoid and Proeutectoid Reactions in Alloyed Steels." Scandinavian Journal of Metallurgy 1: 223-230.

Hilliard, H. E. and J. W. Cahn (1961). "An Evaluation Procedure in Qualitative Metallography for Volume Fraction Analysis." <u>Transactions AIME</u> **221**(4): 344-357.

Hoeskra, S. (1980). "A check of the IPS Theory with the aid if an accurate determination of habit planes and orientationship in bainite steels." Acta Metallurgica 28: 507-517.

Honeycombe, R. and H. K. D. H. Bhadeshia (1995). <u>Steels: Microstructure and Properties</u>. London, Edward Arnold.

Honeycombe, R. W. K., J. V. Bee, et al. (1979). "Isothermal Transformations in Iron-Chromium-Carbon Alloys." Metal Transactions A 10A: 1207-1222.

Honeycombe, R. W. K., F. G. Berry, et al. (1968). "The Isothermal Decomposition of Alloy Austenite.": 288-292.

Hultgren, A. (1953). "Isothemal Transformation of Austenite and Partitioning of Alloying Elements in Low Alloy Steels." <u>Kungl Svenska Vetenskapsakademiens</u>

<u>Handlingar</u> **4**(3): 3-44.

Jolivet, H. (1939). "Transformation of Austenite on Cooling, Morphology and Genesis of the Aggregates Formed." <u>Journal of Iron and Steel Institute.</u>: 391-419.

Jolivet, H. and A. Portevin "Contribution a l'Étude de la Décomposition Isotherme de l'Austénite au Refroidissement." Le Génie Civil 114(24): 5109-511. Kaufman, L., E. U. Clougherty, et al. (1963). "?" Acta Metallurgica 11: 323-335. Kaufman, L., S. V. Radcliffe, et al. (1962). Thermodynamics of the Bainite Reaction. Decomposition of Austenite by Diffusional Processes. H. I. Aaronson. NY/London: 313-352.

Kaya, A. A. and D. V. Edmonds (1998). "Nonclassical Decomposition Products of Austenite in Fe-C-Cr Alloys." <u>Metallurgical Materials Transactions</u>

29A(December): 2913-2924.

Kinsman, K. R. and H. I. Aaronson (1967). <u>Infuence of Molibdenum and Manganese on the Kinetics of the Proeutectoid Ferrite Reaction</u>. Transformation and Hardenability in Steels, Michigan, Climax Mo.Co.

Klier and Lyman (1944). "?" <u>Transactions AIME</u> **158**: 394-419.

Ko and Cottrell (1952). "?" Journal of the Iron and Steel Institute 172: 307.

Kuo, K. (1956). "Alloy Carbides Precipitaded during the Fourth Stage of Tempering." <u>Journal of the Iron and Steel Institute</u>(November): 258-268.

Le Pera, F. S. (1979). "Metallography." 12: 263.

Lee, H. J., G. Spanos, et al. (1988). "Mechanisms of the Bainite (non-lamellar eutectoid) reaction and a Fundamental Distinction between the Bainite and Pearlite (lamellar eutectoid) Reactions." Acta Metallurgica 36(4): 1129-1140.

Li, Perovic, et al. (1987). . International Conference on Solid-Solid Phase Transformation, London, Loriner Institute of Metal.

Lücke, K. and K. Detert (1957). "A Quantitative Theory of Grain-Boundary Motion and Recrystalization in Metals in Presence of Impurities." Acta Metallurgica 5: 628-637.

Lyman, T. and A. R. Troiano (1945). "Isothermal Transformation of Austenite in One Per Cent Carbon High-chromium Steels." <u>Metals Technology</u>(September): 196-220.

Mannerkorsky, M. (1964). "On the decomposition of austenite in a 13%Cr steel." Acta Polytechnia Scandinavia (26): 7-62.

Menon, S. and H. I. Aaronson <u>Acta Met</u> **87**(35): 549-563.

Morniroli, J. P., E. Bauer-Grosse, et al. (1983). "Crystalline defects in M₇C₃ carbides." Philosophical Magazine **48**(3): 311-327.

Nemoto (1974). High Voltage Microscopy. London, Academic Press.

Oblak, J. M. and R. F. Hehemann (1967). <u>Structure and Growth of Widmanstatten Ferrite and Bainite</u>. Transformation and Hardenability in Steels, Michigan.

Pinedo, C. E. (1990). Decomposição da austenita em um aço inoxidável martensítico do tipo AISI 410. <u>Departamento de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica</u>. São Paulo, Universidade de São Paulo: 133.

Pinedo, C. E. and H. Goldenstein (1991). <u>Isothermal Decomposition of Austenite of Type 410 Martensitic Stainless Steel</u>. International Conference on Stainless Steels, Chiba -Japan.

Purdy (1987). Scripta Metallurgica 21: 1035-1038.

Purdy, G. R. (1977). "The Dynamics of Transformation Interfaces in Steels - I.

The Ferrite-Austenite Interface in Fe-C-Mo Alloys." Acta Metallurgica: 477.

Purdy, G. R. (1978). "The Dynamics of Transformation Interfaces in Steels - II.

Transformations in Fe-C-Mo Alloys at Intermediate Temperatures." Acta

Metallurgica 26: 487-498.

Purdy, G. R. and Y. J. M. Brechet (1995). "A Solute Drag Treatment of the Effects of Alloying Elements on the Rate of the Proeutectoid Ferrite Transformation in Steels." Acta Metallurgica 43(10): 3765-3774.

Purdy, G. R., R. B. Brown, et al. (1983). "Metallographic Characterization of Wrinkled Ferrite." Metallography 16: 375-386.

Purdy, G. R. and M. Hillert (1984). "On the Nature of the Bainite Transformation in Steels." Acta Metallurgica 32(6): 823-828.

Relander, K. "Autenitzerfall eines 0,18% C - 2% Mo-Stahles im Temperaturbeich der Perlitstufe." Acta Polytechnica Scandinavica: 6-79.

Reynolds, J., W.T., F. Z. Li, et al. (1990). "The Incomplete Transformation Phenomenon in Fe-C-Mo Alloys." <u>Metallurgical Transactions</u> **21A**(June): 1433-1463.

Reynolds, W. T., Jr.,, M. Enomoto, et al. (1988). "The Proeutectoid Ferrite Reation." Phase Transformations in Ferrous Alloys (1988): 155-200.

Ridley, N. (1984). "A Review of the Data on the Interlamellar Spacing of Pearlite." Metallurgical Transactions A 15A: 1019-1036.

Rivlin, V. G. (1984). "Critical review of constitution of carbon-chromium-Iron and Carbon-Iron-Manganese Systems." <u>International Metals Reviews</u> **29**(4): 299-327.

Schrader, A. (1954). "Der Perlit in einem Chromstahl mit 0,4%C und 3,5%Cr."

<u>Archiv fur das Eisenhuttewesen</u> **25**(9/10): 465-474.

Schrader, A. and A. Rose (1966). <u>De Ferri Metallographia Metallographic Atlas of Iron</u>, Steels and Cast Irons. Dusseldorf, Verlag Stahleisen M.B.H.

Shiflet, G. J., H. I. Aaronson, et al. (1981). "On the Influence of Carbide Formation upon the Growth Kinetics of Proeutectoid Ferrite in Fe-C-X Alloys."

Metallurgical Transactions A 12A(October): 1743-1750.

Shtansky, D. V., K. Nakai, et al. (1999). "Crystallography and Interface Boundary Structure of Pearlite with M₇C₃ Carbide Lamellae." <u>Acta Materialia</u> **47**(4): 1105-1115.

Srinivasan, G. R. and C. M. Wayman (1968). "Transmission Electron Microscope study of the Bainite Transformation in Iron-Chromium-Carbon Alloys." Acta Metallurgica 16(May): 609.

Sundman, B., B. Janson, et al. (1985). "The Thermo-calc databank system." Calphad 9: 153-190.

Tsubakino, H. and H. I. Aaronson (1987). "Ferrite and carbide Morphologies in and below the bay region of an Fe-0,19%C-2,3%Mo Alloy." Metallurgical Transactions A 18A(Dec.): 2047.

Van der Ven, A. and L. Delaey (1996). Models for Precipitate Growth During the $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma$ Transformation in Fe-C and Fe-C-M Alloys. <u>Progress in Materials</u> Science. Pergamon. Great Britain, Elsevier Science Ltd. **40**: 181-264.

Wayman, C. M. (1981). <u>Martensitic Transformations: an overview</u>. International Conference on Solid->Solid Phase Transformations, PittsburghpPa, USA, TMS-AIME.

Wever, F. and W. Koch (1954). "Versuche zur Klarung des Umwandlungsverhaltens eines Sonderkarbid bildenden Chromstahles." Zeitschrift für das Deutsche Eisenhuttenwesen 76(16): 989-1002.

Wever, F. and H. Lange (1932). "Transformation Kinetics of Austenite - I. Magnetic Investigations of Austenite Desintegration." <u>Mitteilungen aüs dem Kaiser-Wilhelm Institute für Eisenforschung (tradução)</u> **14**: 71-83.

Wever, F. and K. Mathieu (1940). "On the Transformations of the Mn Steels."

<u>Mitteilungen aüs dem Kaiser-Wilhelm Institute für Eisenforschung</u> **22**(2): 9-18.

Wiester, H. J. (1944). "The Bainite Structures in Steel and Their Origin." <u>Archiv für das Eisenhüttenwesen (traduzido para inglês)</u> **18**(5-6): 97-112.

Zener, C. (1946). "Kinetics of the Decomposition of Austenite." <u>Transactions-AIME 167</u>: 550-595.