

FORMAÇÃO DE PRODUTOS DE DECOMPOSIÇÃO EUTETÓIDE DA AUSTENITA A PARTIR DA FERRITA PROEUTETÓIDE¹

Eduardo Franco de Monlevade²

Arthur Seiji Nishikawa³

Hélio Goldenstein⁴

Resumo

A decomposição da austenita foi estudada em um par de difusão 5%Ni-10%Ni com 0,1%C. A amostra foi austenitizada a 900°C por 20 minutos, submetida a um tratamento intercrítico a 660°C por 1 minuto para formação de ferrita proeutetóide nos contornos de grão e, em seguida, tratada isotermicamente a 500°C por 10 minutos. A formação de ferrita proeutetóide só foi observada nas regiões de teores de níquel mais baixos. Foram observadas a formação de perlita degenerada e de bainita superior a partir de grãos de ferrita proeutetóide. Verificou-se, por meio de análises de EBSD, que a perlita degenerada cresce a partir da ferrita sem que haja diferenças significativas de orientação, ao passo que o crescimento da bainita a partir da ferrita de contorno de grão é acompanhada de um ajuste de orientação cristalográfica, que ocorre por nucleação simpática. Foi observado um desvio de 3° entre a ferrita proeutetóide e a ferrita que compõe a bainita superior.

Palavras-chave: Decomposição da austenita; Bainita; Ferrita proeutetóide; Perlita degenerada

FORMATION OF EUTECTOID AUSTENITE DECOMPOSITION PRODUCTS FROM PROEUTECTOID FERRITE

Abstract

Austenite decomposition was studied in a Fe-5%Ni-Fe-10%Ni diffusion couple with 0.1%C. The sample was austenitized at 900°C for 20 minutes, submitted to an intercritical treatment at 660°C for 1 minute to allow for formation of proeutectoid ferrite in austenite grain boundaries, and finally isothermally treated at 500°C for 10 minutes. Proeutectoid ferrite was only observed in low-nickel regions. Degenerate pearlite and upper bainite were seen to form from grain boundary proeutectoid ferrite. It was observed, by means of EBSD analyses, that degenerate pearlite grows from proeutectoid ferrite without significant differences in crystallographic orientation, while bainite growth from grain boundary ferrite is accompanied by a crystallographic adjustment that takes place by sympathetic nucleation. A 3° deviation was observed between proeutectoid ferrite and bainitic ferrite.

Keywords: Austenite decomposition; Bainite; Proeutectoid ferrite; Degenerate pearlite.

¹ *Contribuição técnica ao 68º Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

² *Engenheiro de Materiais. Dr. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, SP, Brasil;*

³ *Engenheiro de Materiais. Aluno de mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo*

⁴ *Engenheiro Metalurgista. Dr. Professor Titular. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, SP, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

Durante uma transformação de fase, é possível que uma fase produto nucleie heterogeneamente na interface entre um cristal recém formado e o cristal pré-existente da matriz. A um evento dessa natureza dá-se o nome de nucleação simpática. Esse evento foi descrito pela primeira vez por Aaronson e Wells,⁽¹⁾ em 1956. Aaronson et al.⁽²⁾ fizeram uma revisão do assunto em 1995. Durante a formação de uma fase α a partir de uma fase mãe β , a composição da interface $\alpha:\beta$ é próxima daquela dada pelo diagrama de equilíbrio na fronteira dos campos de $\beta/\alpha+\beta$, $\alpha/\alpha+\beta$, ou sua extrapolação em uma outra região do diagrama (como, por exemplo, a extrapolação da linha *solvus* $\alpha+\gamma$ no campo de $\alpha+\text{Fe}_3\text{C}$ no diagrama Fe-C). Nessa condição, como a interface encontra-se sob equilíbrio local, a força motriz para a nucleação de um novo cristal da fase produto deveria ser próxima de zero, e a taxa de nucleação deveria ser efetivamente nula. Entretanto, nucleação simpática é um evento que ocorre com uma frequência considerável.

A nucleação simpática, quando envolve produtos alongados, pode ocorrer de três formas: face a face (*face-to-face*), borda a face (*edge-to-face*) e borda a borda (*edge-to-edge*). Quando se trata de partículas equiaxiais, esta distinção não se aplica, uma vez que essas partículas não têm faces ou bordas distintas como um produto acicular ou placóide.

Furuhara et al.⁽³⁾ realizaram um estudo da decomposição da austenita em aços Fe-C, e observou estruturas que classificou como perlita degenerada. Nesta estrutura, a típica disposição da cementita em forma de lamelas não se observa em toda sua magnitude. A cementita apresenta-se fragmentada, como se as lamelas houvessem “quebrado”. As colônias de perlita degenerada são formadas de subunidades com pequenas diferenças de orientação, sendo que pode haver diferenças de orientação dentro de cada subunidade. Essa característica foi apontada por Furuhara et al. Segundo eles, a perlita degenerada apresenta-se em “blocos”, separados por filmes de cementita formados durante o encontro das frentes de reação, e que têm entre si diferenças de orientação características de contornos de alto ângulo. Dentro desses blocos, encontram-se as supracitadas subunidades.

No que diz respeito a partículas alongadas (placas ou agulhas, o que normalmente não é possível diferenciar em seções planares) nas ligas ferrosas, há três estruturas possíveis que podem ser formadas: ferrita de Widmanstätten, ferrita acicular e bainita. Ferrita de Widmanstätten é o nome normalmente atribuído a partículas alongadas de ferrita, isentas de carbonetos, com algum grau de conectividade com o contorno de grão (primário ou secundário). Bainita é um nome normalmente associado com ferrita acicular ou em placas, contendo carbonetos dispersos, apesar de uma das definições de bainita claramente não fazer nenhuma restrição morfológica além da exclusão de agregados lamelares de ferrita e carbonetos. Ferrita acicular é o nome normalmente dado à ferrita alongada formada no interior dos grãos.

Apesar da existência de uma famosa controvérsia quanto ao mecanismo de formação da bainita, Bhadeshia e Hillert concordam que a bainita e a ferrita de Widmanstätten têm o mesmo mecanismo de crescimento,^(4,5) independente de qual seja o mecanismo defendido por cada parte. Uma evidência importante de que o mesmo mecanismo é operante durante diversas formas de decomposição da austenita, conforme apontado por Purdy e Hillert,⁽⁶⁾ é que uma “têmpera inversa” (ou seja, para uma temperatura mais alta) em uma amostra na qual esteja ocorrendo a formação de bainita causa a continuação do crescimento da fase produto como

ferrita de Widmanstätten. Hillert⁽⁴⁾ também sugere que bainita isenta de carbonetos deve ser reconhecida como ferrita de Widmanstätten

Phelan e Dipenaar^(7,8) e Phelan, Stanford e Dipenaar⁽⁹⁾ realizaram observações in-situ do crescimento de ferrita de Widmanstätten por meio de microscopia confocal a laser. Os autores destes trabalhos identificaram uma diferença de orientação de até 6,5° entre alotriomorfos de contornos de grão e as partículas de Widmanstätten que se desenvolvem a partir dali. Esse ângulo foi considerado pelos autores uma evidência clara da ocorrência de nucleação simpática. Spanos, Wilson e Kral⁽¹⁰⁾ também mostraram evidências de nucleação simpática, com base em análises de EBSD de estágios iniciais da formação de ferrita de Widmanstätten formada nos contornos de grão e a partir de alotriomorfos formados nos contornos, e apontaram que esse fenômeno pode ter uma papel importante mesmo na formação de placas de Widmanstätten primárias. Eles também mencionam que partículas de Widmanstätten secundárias são compostas de diversos cristais diferentes, como pequenas desorientações entre si, contendo interfaces ferrita:ferrita, e que parecem aproximar-se de uma orientação comum à medida em que se estendem para dentro do grão de austenita. Quanto a este aspecto, Shek et al.,⁽¹¹⁾ em um estudo de estágios iniciais de formação de ferrita de Widmanstätten em aços inoxidáveis dúplex, relataram que a ferrita nucleia nos contornos de grão mantendo relações de orientação próximas às de Young-Kurdjumov-Sachs e Nishiyama-Wasserman. Os precipitados tendem a apresentar uma relação de orientação cada vez mais próxima da exata a cada evento de nucleação simpática.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O par de difusão foi produzido por co-laminação a quente, em um procedimento já descrito por Monlevade, Pinedo e Goldstein.⁽¹²⁾ O tratamento de difusão foi feito por 36 horas a 1350°C. Mesmo depois de um tratamento longo a temperaturas tão elevadas, o campo de difusão esperado é de apenas 200-300 µm. Esse campo de difusão é muito estreito, considerando a escala esperada das partículas de Widmanstätten que serão formadas durante os tratamentos (cada partícula acabaria por se estender por um gradiente de composição química significativo). Para contornar esse problema, as amostras tiradas dos pares de difusão, medindo 10x10x20 mm, com o gradiente de composição paralelo à dimensão maior, foram laminadas a frio, em diversos passes de pequena redução. A redução final foi de 90%, de tal forma que o campo de difusão foi estendido por um fator de 10x. Dessa forma, o campo de difusão resultante é de cerca de 2-3 mm. A seguir, as amostras laminadas foram tratadas em alta temperatura (1300°C por 72 horas) para eliminar instabilidades no gradiente de composição causadas pelo eventual aparecimento de bandas de cisalhamento durante a laminação. Para este tratamento, as amostras foram novamente encapsuladas em tubos de quartzo sob vácuo, para evitar a oxidação, e também submetidas a testes de estanqueidade. As amostras foram carburadas, para obtenção do teor de carbono de 0,1%C. A amostra foi submetida a austenitização a 900°C por 20 minutos. Em seguida, a amostra foi submetida a um tratamento intercrítico a 660°C por 1 minuto, e finalmente submetida a tratamento isotérmico a 500°C por 10 minutos em banho de sal. A amostra foi então resfriada em água. A amostra foi submetida a preparação metalográfica padrão, com polimento em suspensão de alumina de 1 e 0,5 µm. Para realização da

análise de Difração de Elétrons Retroespalhados, a amostra foi submetida a polimento final com solução de sílica coloidal.

3 RESULTADOS

Uma região de baixo níquel do par de difusão na qual se observa a formação de ferrita proeutetóide é mostrada na Figura 1. Um aspecto interessante dessa região é que as regiões de ferrita proeutetóide se conectam com uma colônia de perlita degenerada (região A na Figura 1) e com uma colônia de bainita superior (região B na Figura 1). Essas duas regiões, mostradas em maior aumento na Figura 2, foram submetidas a análises de EBSD para avaliar como se dá a transição da ferrita proeutetóide para os produtos de decomposição característicos da temperatura do segundo estágio do tratamento (500°C). A análise de EBSD da transição da ferrita proeutetóide para bainita é mostrada na Figura 3. Pode-se notar claramente uma diferença significativa na tonalidade do mapa de orientação delimitando a ferrita proeutetóide. Uma medida de diferença de orientação foi realizada ao longo uma linha, indicada no mesmo mapa na Figura 4-a. O gráfico da diferença de orientação acumulada com relação ao ponto inicial de medida é mostrado na Figura 4-b. Exatamente onde se nota a mudança na tonalidade do mapa de orientação, pode-se ler no gráfico uma súbita diferença de orientação de cerca de 3,2°. Essa diferença de orientação é um indicativo claro da ocorrência de nucleação simpática.

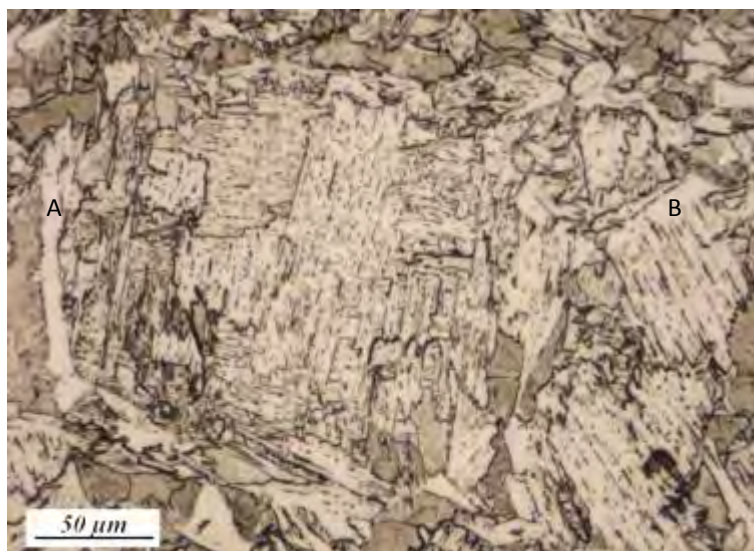


Figura 1 -Região de baixo níquel em que se observam partículas de ferrita proeutetóide das quais evoluíram colônias de perlita degenerada (A) e bainita (B).

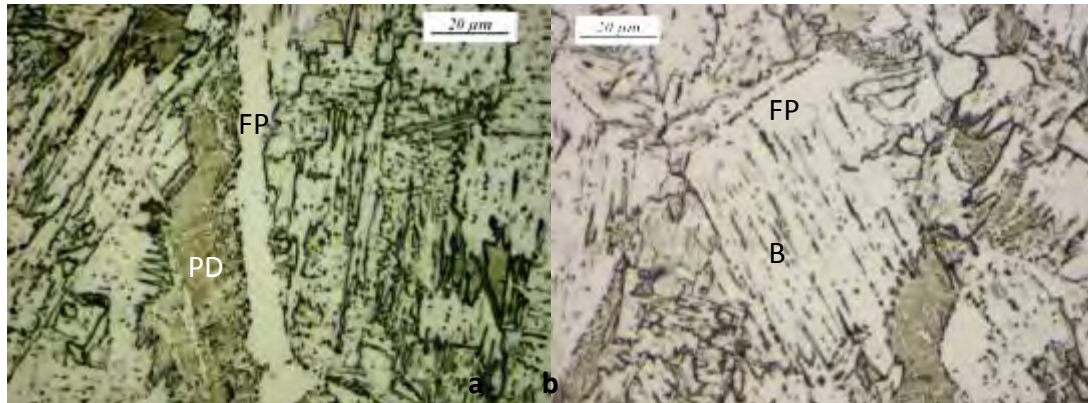


Figura 2 - Micrografias de maior aumento das regiões A (a) e B (b) indicadas na Figura 1.

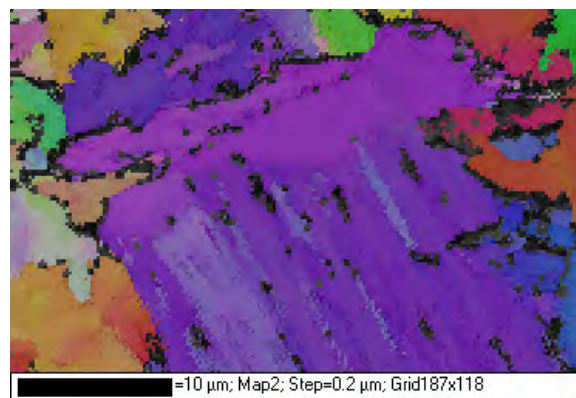


Figura 3 - Mapeamento de orientação da região mostrada na Figura 2-b.

A análise de EBSD da região na qual se formou perlita degenerada é mostrada nas Figuras 5 e 6. Assim como foi feito para a bainita formada a partir da ferrita proeutetóide, foi realizada uma análise de diferença de orientação ao longo de uma linha (mostrada na Figura 7), compreendendo a ferrita proeutetóide e o produto de decomposição eutetóide. A diferença orientação na região de transição é da ordem de $0,5^\circ$.

A diferença de orientação encontrada na transição entre a ferrita proeutetóide e a perlita degenerada foi menor do que 1° . Entre partículas vizinhas de ferrita proeutetóide, foi encontrada uma diferença de orientação da ordem de 2° . Na região mostrada na Figura 6-a, não foi possível identificar um ponto de transição, mas sim uma faixa, indicando que não ocorre nucleação simpática na transição da ferrita proeutetóide para a perlita degenerada.

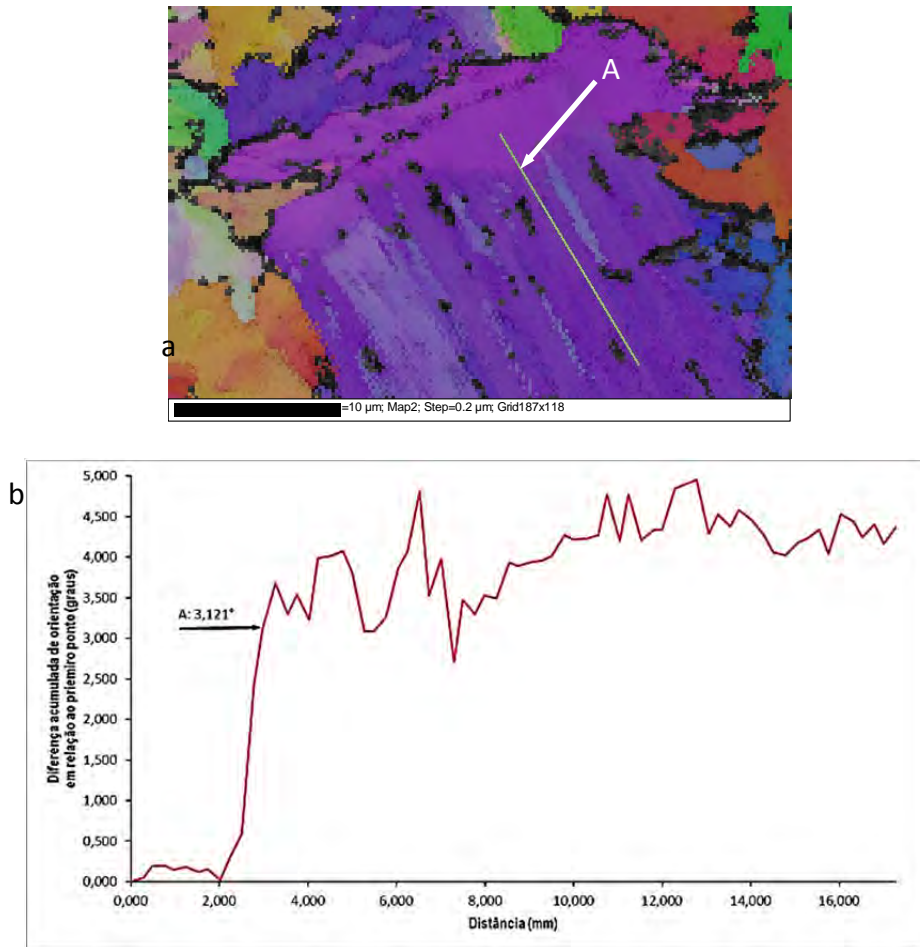


Figura 4 - Diferença de orientação medida entre a ferrita proeutetóide e a bainita; a) Mapeamento de orientações indicando a linha ao longo da qual foram realizadas as medidas; b) Diferença de orientação acumulada a partir do primeiro ponto da linha.

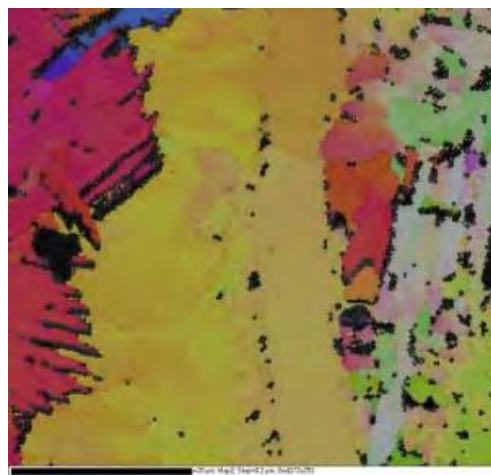


Figura 5 - Mapeamento de orientação da região A mostrada na Figura 1.

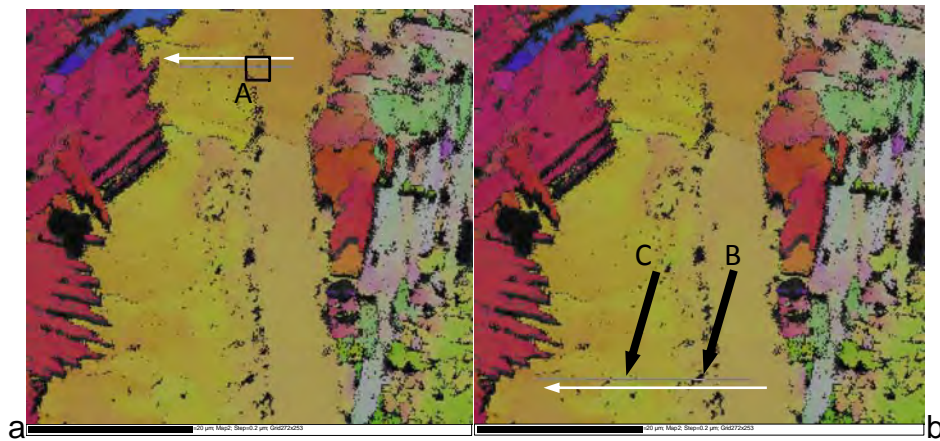


Figura 6 - Linhas ao longo das quais foi feita a análise de orientação da transição de ferrita proeutetóide para perlita degenerada; As setas horizontais brancas indicam o sentido da medida; a) O retângulo A é o local onde se dá a transição entre a ferrita proeutetóide e a perlita degenerada; b) o ponto B é onde se dá a transição da ferrita proeutetóide para a perlita degenerada; o ponto C é uma interface entre subunidades da perlita degenerada.

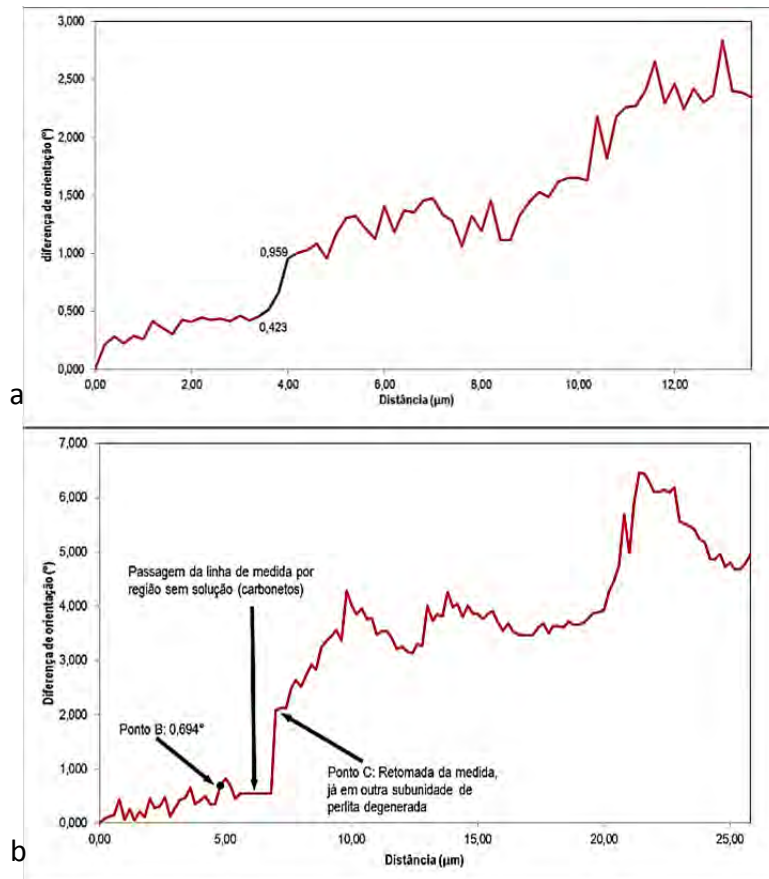


Figura 7 - Diferenças de orientação ao longo das linhas mostradas na Figura 6. a) Na região analisada na figura a, não há um ponto marcado de transição entre a ferrita proeutetóide e a perlita degenerada, mas uma transição suave de orientação, variando de 0,423° a 0,959°. a) O ponto de transição foi identificado com uma diferença de orientação de 0,694°. A subunidade de perlita degenerada adjacente apresenta diferença de orientação significativamente maior com relação à ferrita proeutetóide.

4 DISCUSSÃO

A diferença de orientação observada na formação da bainita é um indicativo claro da ocorrência de nucleação simpática. Oblak e Hehemann⁽¹³⁾ nos anos sessenta já haviam demonstrado que a bainita é formada por meio de sucessivos eventos de nucleação e crescimento de sub-unidades. Estas subunidades nucleiam simpaticamente e depois durante o crescimento se fundem ou coalescem, deixando contornos de pequeno ângulo.⁽¹⁴⁾ Diferenças de orientação foram descritas anteriormente por Shek et al.,⁽¹¹⁾ estudando a formação de austenita de Widmanstätten a partir da ferrita δ . Porém, como pode ser visto na Figura 3, ao contrário do observado por Shek, não se detectou um ajuste sucessivo inequívoco. Pelo contrário, há uma variação não sistemática em torno da orientação inicial, com regiões da bainita em que parece haver uma volta a uma diferença de orientação menor em relação à ferrita proeutetóide. Algumas explicações possíveis para essa observação são que a linha de medida cruzou uma agulha diferente de ferrita, ou até mesmo um pequeno desvio de indexação do padrão de EBSD devido à presença de carbonetos naquela região.

O fator que determina a seleção de microestruturas, bainita ou perlita degenerada, pode estar ligado à configuração cristalográfica dos produtos de decomposição da austenita. Se a ferrita formada no contorno de grão apresentar uma orientação que favoreça o crescimento de partículas alongadas em direção ao meio do grão, provavelmente a estrutura se desenvolverá na forma bainítica. Para isso, é necessário que o par de planos que compõe a relação de orientação entre ferrita e austenita esteja aproximadamente alinhado na matriz e no cristal recém-formado. Satisfeita essa condição, pode ocorrer um evento de nucleação simpática com um pequeno ajuste de orientação cristalográfica dando então prosseguimento ao crescimento da bainita por meio de eventos sucessivos de nucleação simpática da ferrita. Por outro lado, se a orientação da ferrita for tal que o crescimento de placas ou agulhas não seja favorecido, haverá tempo para a formação de cementita após a partição de carbono para fora da ferrita recém formada, dando início a uma colônia de perlita. A evolução da perlita degenerada a partir da ferrita proeutetóide não depende de um evento de nucleação simpática para acontecer. Isso porque não há necessidade de novo evento de nucleação da ferrita, uma vez que o crescimento de uma interface desordenada independe de ajuste de orientação para o crescimento seguindo uma direção cristalográfica preferencial. Basta, para que o crescimento de uma colônia de perlita degenerada seja deflagrado, que a interface incoerente continue seu avanço, acompanhado da precipitação de carbonetos. A formação de bainita (ou ferrita degenerada) pelo contrário, envolve a migração de interfaces semi-coerentes, de baixa mobilidade, com tempo necessário e suficiente para que ocorram novos eventos de nucleação heterogênea sobre as interfaces imobilizadas, inicialmente da ferrita proeutetóide e depois de sucessivas nucleação de subunidades de bainita sobre bainita, deixando a cada novo evento de nucleação simpática um pequeno desajuste compensado por discordâncias, formando paredes de pequeno ângulo, evidenciados pelos diferentes tons de azul da bainita na figura 3 ou mais quantitativamente, pelas oscilações de orientações descritas no gráfico da Figura 4.

5 CONCLUSÕES

Quando ocorre a formação de ferrita proeutetóide nos contornos de grão, a formação subsequente de bainita é deflagrada por eventos de nucleação simpática, gerando diferenças de orientação de até 3° entre as subunidades de ferrita bainítica e a ferrita proeutetóide.

A evolução da perlita degenerada a partir da ferrita proeutetóide não é acompanhada de nucleação simpática. Essa diferença com relação à bainita é derivada do fato de não haver necessidade de novos eventos de nucleação para a formação da perlita proeutetóide, enquanto que bainita, com interfaces de baixa energia e planos de hábito determinados, necessita sucessivos eventos de nucleação de subunidades sobre a ferrita proeutetóide e sobre as próprias subunidades já formadas de bainita, deixando desajustes para que ocorra seu crescimento.

REFERÊNCIAS

- 1 AARONSON, H. I.; WELLS, C. Sympathetic Nucleation of Ferrite. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 206, 1956. 1216-1223.
- 2 AARONSON, H. I. et al. Sympathetic Nucleation: an Overview. Materials Science and Engineering B, 32, 1995. 107-123.
- 3 FURUHARA, T. et al. Substructure and Crystallography of Degenerate Pearlite in an Fe-C Binary Alloy. Materials Science Forum, 539-543, 2007. 4832-4837.
- 4 HILLERT, M. Paradigm shift for bainite. Scripta Materialia, 47, 2002. 175-180.
- 5 HILLERT, M. The Growth of Ferrite, Bainite and Martensite (1960), reimpresso em. In: ÅGREN, J., et al. Thermodynamics and Phase Transformations - The Selected Works of Mats Hillert. Ls Ulis: EDP Sciences, 2007. p. 113-158.
- 6 PURDY, G. R.; HILLERT, M. On the nature of the bainite transformation in steels. Acta Metallurgica, 32, 1984. 823-828.
- 7 PHELAN, D.; DIPENAAR, R. TMS Letters, 1. 155-156.
- 8 PHELAN, D.; DIPENAAR, R. Widmanstätten Ferrite Plate Formation in Low Carbon Steels. Metallurgical and Materials Transactions, 35A, 2004. 3701-3706.
- 9 PHELAN, D.; STANFORD, N.; DIPENAAR, R. In Situ Observations of Widmanstätten Ferrite Formation in a Low-Carbon Steel. Materials Science and Engineering A, 407, 2005. 127-134.
- 10 SPANOS, G.; WILSON, A. W.; KRAL, M. V. New Insights into the Widmanstätten Proeutectoid Ferrite Transformation: Integration of Crystallographic and Three-Dimensional Morphological Observations. Metallurgical and Materials Transactions, 36A, 2005. 1209-1218.
- 11 SHEK, C. H. et al. Early Stages of Decomposition of Ferrite in Duplex Stainless Steels. Metallurgical and Materials Transactions, 31A, 2000. 15-19.
- 12 MONLEVADE, E. F.; PINEDO, C. E.; GOLDENSTEIN, H. Morphological transition of martensite as related to ni content in a Fe-5%Ni/Fe-10%Ni diffusion couple. Anais do 66o. Congresso Internacional da ABM. São Paulo: ABM. 2011. p. 1805-1813.
- 13 OBLAK, J. M.; HEHEMANN, R. F. Structure and growth of Widmanstätten ferrite and bainite. Transformation and Hardenability in Steels. Ann Arbor: Climax Molybdenum Company of Michigan. 1967. p. 15-30.
- 14 GOLDENSTEIN, H.; AARONSON, H. I. Overall Reaction Kinetics and Morphology of Austenite Decomposition between the Upper Nose and the Ms of a Hypoeutectoid Fe-C-Cr Alloy. Metallurgical Transactions, Warrendale, 21A, 1990. 1465-1478.